

О.І. Кушнерьов¹, В.Ф. Башев², С.І. Рябцев¹, Т.В. Калініна², П.О. Галаган¹

Вплив швидкісного гартування з розплаву та іонно-плазмового осадження на формування пересичених твердих розчинів у сплавах Со–Сu

¹Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро, Україна, kushnrv@gmail.com;

²Дніпровський державний технічний університет, Дніпропетровська обл., Кам'янське, Україна

Сплави Со–Сu отримували методом швидкісного гартування краплі розплаву та модифікованого триелектродного іонно-плазмового осадження. Рентгеноструктурний аналіз виявив у досліджених зразках переважно метастабільні пересичені тверді розчини з ГЦК-структурою. Параметр ГЦК-гратки безперервно збільшувався зі зростанням вмісту Сu та демонстрував незначне систематичне від'ємне відхилення від закону Вегарда. Іонно-плазмове напilenня забезпечило збереження ГЦК-фази у плівках із вмістом 57–70 ат.% Сu, розширюючи таким чином концентраційний діапазон існування метастабільного твердого розчину порівняно зі швидкісним гартуванням краплі розплаву. У межах роздільної здатності та чутливості застосованих методів не виявлено окремо розділених дифракційних рефлексів, які можна було б віднести до кристалічних фаз, збагачених Со або Сu. Температурні залежності поверхневого електричного опору виявили незворотні зміни поблизу 430°C та в інтервалі 650–660°C, пов'язані зі структурною релаксацією і поетапним розпадом пересиченого стану. Одержані результати засвідчують ефективність іонно-плазмового напilenня для формування метастабільних твердих розчинів Со–Сu у розширеному концентраційному діапазоні.

Ключові слова: сплави Со–Сu, пересичені тверді розчини, швидкісне гартування краплі розплаву, іонно-плазмове осадження, швидкісна кристалізація, фазовий склад, метастабільні стани.

Подано до редакції 10.08.2025 р.; прийнято до друку 03.08.2026 р.; опубліковано 16.09.2026 р.

Вступ

Формування твердих розчинів зазвичай супроводжується зміною механічних і фізичних властивостей металевих матеріалів, які ілюструють сплави на основі Сu, зокрема бронзи й латуні. До чинників, які визначають утворення твердих розчинів, належать відомі критерії Юма–Ротері [1], передусім сумісність кристалічних структур і розмірна невідповідність атомів. Згідно з розмірним критерієм, протяжні тверді розчини заміщення утворюються, якщо різниця атомних радіусів розчинника та розчиненого елемента не перевищує приблизно 15 %. Більша різниця атомних розмірів зазвичай звужує рівноважний діапазон твердої розчинності.

Однак рівноважні критерії не повністю

визначають фазоутворення за сильно нерівноважних умов. Швидкісна кристалізація з розплаву може істотно розширювати діапазон твердої розчинності, оскільки збільшення швидкості фронту кристалізації пригнічує концентраційний перерозподіл між твердою та рідкою фазами. За цих умов швидкісно залежний коефіцієнт розподілу наближається до одиниці внаслідок захоплення розчиненого компонента, а склад швидкозростаючої твердої фази наближається до складу вихідного розплаву.

Останнім часом дедалі більше уваги приділяють матеріалам, утвореним елементами з укр. обмеженою взаємною розчинністю за рівноважних умов [2–4]. Такі системи часто характеризуються додатною ентальпією змішування, істотною відмінністю фізичних властивостей компонентів і

термодинамічною схильністю до фазового розділення. У деяких системах ці особливості можуть супроводжуватися незмішуваністю рідких фаз у широкому температурно-концентраційному інтервалі. Такі термодинамічні чинники ускладнюють отримання хімічно однорідних сплавів традиційними рівноважними методами охолодження.

Сильно нерівноважні методи отримання можуть кінетично пригнічувати концентраційний перерозподіл і фазове розділення, забезпечуючи збереження метастабільних хімічно змішаних станів у системах із додатною ентальпією змішування. За допомогою швидкісної кристалізації, іонної імплантації, осадження з парової фази та інших нерівноважних методів у номінально незмішуваних системах отримано однофазні кристалічні, нанокристалічні й аморфні сплави [2–10].

Рівноважна фазова діаграма Co–Cu [11–16] характеризується дуже обмеженою взаємною твердою розчинністю та наявністю метастабільної області незмішуваності рідких фаз у переохолодженому стані. Термодинамічна схильність до розділення пов'язана з додатною ентальпією змішування та майже горизонтальною лінією ліквідусу в значному концентраційному інтервалі. З боку Co максимальна розчинність Cu досягає приблизно 12 ат.% за 1100°C, тоді як з боку Cu розчинність Co зменшується приблизно від 5,5 ат.% за 1100°C до 0,1 ат.% за 500°C [11–16]. Попередні дослідження показали, що швидкісне гартування з розплаву може розширити діапазон метастабільного твердого розчину із ГЦК-структурою приблизно до 25 ат.% Cu з боку Co та до 10 ат.% Co з боку Cu [17].

Водночас залишається широкий проміжний концентраційний діапазон, в якому для сплавів, отриманих традиційними методами гартування з розплаву, не повідомлялося про переважно однофазні метастабільні тверді розчини Co–Cu. Модифіковане іонно-плазмове осадження характеризується значно меншими часовими та просторовими масштабами включення атомів і релаксації енергії, й тому може пригнічувати концентраційний перерозподіл, необхідний для утворення окремих фаз, збагачених Co та Cu.

Метою цієї роботи було порівняння формування й термічної стабільності сильно пересичених твердих розчинів Co–Cu, отриманих двома сильно нерівноважними способами: швидкісним гартуванням з розплаву та гартуванням під час конденсації з парової фази методом модифікованого триелектродного іонно-плазмowego осадження. Особливу увагу приділено концентраційній залежності параметра ГЦК-гратки, розширенню діапазону метастабільного твердого розчину та незворотним змінам електричного опору плівок, осаджених із парової фази, під час нагрівання.

I. Матеріали та методи

Досліджено дві серії сплавів Co–Cu із вмістом 12, 24, 57, 61, 70 і 90 ат.% Cu.

Першу серію сплавів Co–Cu отримували методом

швидкісного гартування краплі розплаву (splat-quenching) [18]. Краплю розплавленого сплаву спрямовували струменем аргону високого тиску на внутрішню поверхню порожнистого мідного циліндра з високою теплопровідністю, який обертався зі швидкістю, приблизно 8000 об/хв. Товщина отриманих швидкоохолоджених зразків становила приблизно 30 мкм. Оцінка швидкості охолодження становила не менше 10^6 K/c [18].

Другу серію становили плівки Co–Cu завтовшки приблизно 200 нм, які отримані модифікованим методом триелектродного іонно-плазмowego розпилення з використанням аргонного іонного прискорювача [19]. Надалі ці зразки називаються плівками, осадженими з парової фази. Перед розпиленням вакуумну камеру відкачували до початкового тиску приблизно 10^{-4} Па, а робочий тиск аргону під час осадження становив приблизно 10^{-2} Па. Складена мішень містила 16 незалежних джерел розпилення у формі паралелепіпедів із чистих Cu і Co розмірами $20 \times 20 \times 5$ мм, статистично рівномірно розподілених по поверхні розпилення. Стінки джерел виконували функцію електростатичних лінз. Унаслідок цього енергія розпилених частинок перед їх взаємодією з підкладкою збільшувалася приблизно у 5–7 разів порівняно з традиційним триелектродним іонно-плазмовим розпиленням. З-за відмінності у швидкостях і напрямках руху розпилених частинок Cu та Co атомні потоки від окремих елементів мішені перекривалися й суттєво перемішувалися під час руху елементів до підкладки. Зміна відносних площ розпилюваної поверхні, зайнятих квадратами Cu і Co, давала змогу отримувати плівки заданого складу сплавів у широкому концентраційному діапазоні.

Для конденсації з парової фази та розпилювального осадження повідомлялося про ефективні швидкості гартування атомного масштабу, приблизно 10^{12} K/c, які пов'язані з пікосекундною тепловою акомодациєю атомів, що конденсуються [20, 21]. Для розпилювального осадження також наведено істотно вище характерне значення – понад 10^{16} K/c [22, табл. 6.49, с. 494]. Ці літературні значення належать до різних характерних просторових і часових масштабів і використовуються тут лише, як оцінки порядку величини локальної акомодациї та релаксації енергії осаджуваних частинок, а не як макроскопічні швидкості охолодження плівок у цілому.

Плівки осаджували на ситалові підкладки та свіжосколоті монокристали NaCl. Для забезпечення відтворюваності геометрії мішені, робочий тиск аргону, розташування підкладок і схему осадження підтримували незмінними для всіх зразків. Плівки на ситалових підкладках використовували для електричних вимірювань. Плівки на свіжосколотих монокристалах NaCl відокремлювали від підкладок шляхом розчинення NaCl. Отримані вільні плівки використовували для рентгеноструктурних досліджень.

Через істотну різницю у товщині та дифрагуючому об'ємі дві серії зразків досліджували різними методами рентгенівської дифракції.

Зразки, отримані швидкісним гартуванням краплі розплаву, досліджували на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2.0 у монохроматизованому $\text{Cu K}\alpha$ -випромінюванні. Фазовий склад визначали за повним набором зареєстрованих дифракційних рефлексів. Параметр ГЦК-гратки визначали за кутовими положеннями всіх надійно зареєстрованих ГЦК-рефлексів із застосуванням екстраполяційного методу Нельсона–Райлі. Значення параметра гратки, розрахованого за окремими рефlekсами, екстраполювали до $\theta = 90^\circ$, що давало змогу зменшити систематичні похибки. Дифрактограми обробляли за допомогою програми QualX2 для якісного фазового аналізу [23].

Плівки, осаджені з парової фази, мали товщину приблизно 200 нм і дуже малу дифрагуювальну масу. За наявних експериментальних умов їхній дифракційний сигнал не вдавалося надійно зареєструвати на дифрактометрі ДРОН-2.0, а внесок підкладок ускладнював традиційні дифрактометричні вимірювання. Тому вільні плівки, які були відокремлені від підкладок NaCl , досліджували на рентгенівській установці УРС-2.0 за допомогою камери РКД, у $\text{Cu K}\alpha$ -випромінюванні. Початкові фотографічні записи сканували, а розподіли оптичної густини перетворювали на денситометричні профілі. Фазовий склад визначали за повним набором спостережуваних дифракційних рефлексів. Параметр ГЦК-гратки визначали за кутовими положеннями всіх надійно зареєстрованих ГЦК-рефлексів методом Нельсона–Райлі.

Електричний опір швидкоохолоджених зразків вимірювали чотиризондовим методом під час неперервного нагрівання у вакуумі. Температурні залежності опору використовували для характеристики незворотних структурних змін і термічної стабільності метастабільних станів, сформованих під час гартування з розплаву та осадження з парової фази.

II. Результати та їх обговорення

Репрезентативні рентгенограми сплавів Co-Cu , отриманих гартуванням з розплаву та осадженням із парової фази, наведено на рис. 1. Дифрактограми швидкозагартованих зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-2.0, тоді як фотографічні

дифракційні записи плівок, осаджених із парової фази, оцифровували та перетворювали на денситометричні профілі.

Усі надійно зареєстровані рефлекси проіндексовано у межах структурної моделі ГЦК. У межах кутової роздільної здатності та чутливості застосованих методів рентгенівської дифракції додаткових розділених рефлексів, які можна було б віднести до окремих кристалічних фаз, збагачених Co або Cu , не виявлено. Відсутність додаткових розділених рефлексів не виключає повністю незначної кількості вторинних фаз, сильного перекривання ГЦК-компонентів або наномасштабної концентраційної неоднорідності нижче межі виявлення. Зі збільшенням вмісту Cu рефлекси зміщуються до менших кутів 2θ , що вказує на збільшення параметра гратки a . Експериментально визначені параметри гратки, як функцію складу, наведено на рис. 2.

Суцільна лінія на рис. 2 відповідає залежності за законом Вегарда, розрахованій із використанням параметрів гратки чистих еталонних зразків ГЦК- Co та ГЦК- Cu , а штрихова лінія відображає концентраційну тенденцію експериментальних даних. Експериментальні параметри гратки демонструють неперервну концентраційну залежність, яка в цілому відповідає тенденції закону Вегарда, але має незначне систематичне від'ємне відхилення.

Неперервне зміщення дифракційних рефлексів і відповідна монотонна зміна параметра гратки узгоджуються з формуванням метастабільних пересичених ГЦК-твердих розчинів Co-Cu . Для швидкозагартованих зразків складу з 12 і 24 ат. % Cu належать до раніше встановленого діапазону пересиченого твердого розчину з боку Co [17], тоді як зразок із 90 ат. % Cu відповідає складу Cu-10 ат. % Co і належить до діапазону з боку Cu .

Плівки, осаджені з парової фази, із вмістом 57, 61 і 70 ат. % Cu лежать поза межами однофазних концентраційних діапазонів, раніше встановлених для сплавів Co-Cu , загартованих із розплаву. Їхні параметри гратки відповідають спільній концентраційній тенденції без помітного розриву. Це свідчить про те, що модифіковане іонно-плазмово осадження істотно розширює концентраційний діапазон, у якому може зберігатися переважно метастабільний ГЦК-твердий розчин Co-Cu .

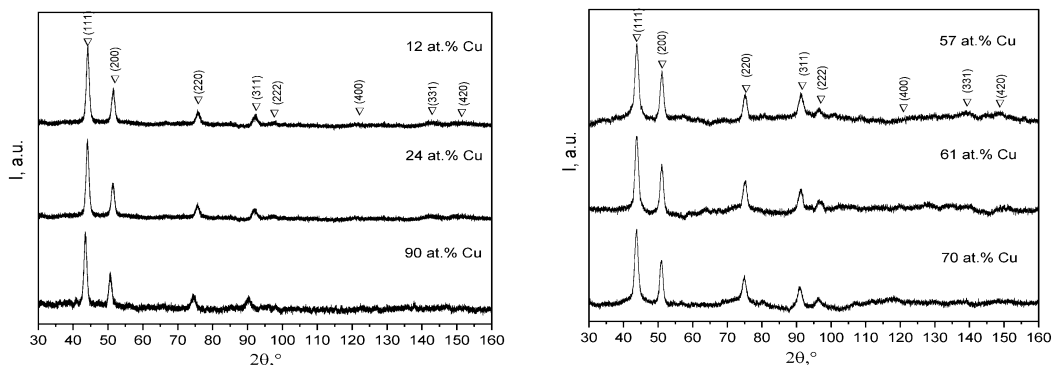


Рис. 1. Дифрактограми досліджених сплавів Co-Cu : а – зразки, отримані швидкісним гартуванням із розплаву; б – плівки, осаджені з парової фази.

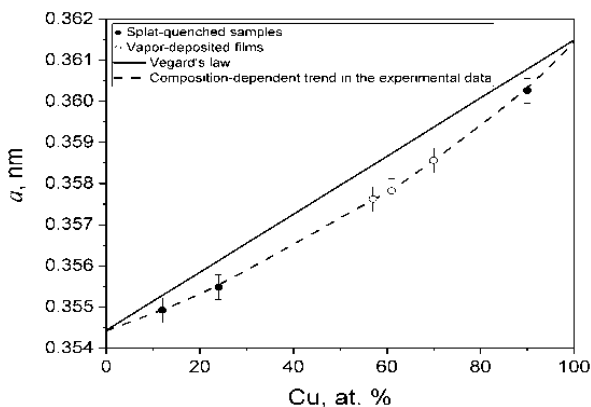


Рис. 2. Концентраційна залежність параметра ГЦК-гратки сплавів Co–Cu із зазначенням похибок його визначення.

Відсутність розривів у концентраційній залежності параметра гратки свідчить проти макроскопічного розділення на дві рівноважні фази з незалежними від складу параметрами гратки. Проте сама неперервність залежності не дає змоги повністю виключити незначні вторинні фази: когерентно пов'язані наномасштабні області або нерозділені концентраційні флуктуації. У цій роботі термін «однофазний ГЦК-твердий розчин» означає ГЦК-фазу, для якої в межах кутової роздільної здатності та чутливості рентгенодифракційних вимірювань не виявлено окремих кристалічних компонентів, збагачених Co або Cu.

Попередні дослідження встановили існування метастабільної області незмішуваності рідких фаз у переохолоджених розплавах Co–Cu [24–27]. Вище температури бінодалі розплав є однорідним, тоді як переохолодження нижче бінодалі спричиняє рідинно-рідинне фазове розділення на збагачену Co рідину L_1 та збагачену Cu рідину L_2 . Експериментально визначена область незмішуваності є приблизно симетричною відносно 53 ат. % Cu, а її критична температура становить $1547 \pm 1,5$ K ($\sim 1274^\circ\text{C}$) [26, 27]. Замкнена форма бінодалі означає, що вище критичної температури збагачені Co та Cu рідини утворюють однорідну рідку фазу.

Для сплаву $\text{Co}_{16}\text{Cu}_{84}$ температура ліквідусу становить 1583 K (1310°C), а температура бінодалі – приблизно 1467 K (1194°C). За відносно малого переохолодження відбувається первинна кристалізація α -Co з утворенням стану $L + \alpha$ -Co. Якщо первинна кристалізація кінетично затримується, початково однорідний розплав може бути переохолоджений нижче метастабільної бінодалі із наступним альтернативним перетворенням $L \rightarrow L_1 + L_2$. Максимальне повідомлене переохолодження 193 K відповідає температурі приблизно 1390 K (1117°C), тобто приблизно на 77 K нижче бінодалі, де до кристалізації вже розвинулося рідинно-рідинне розділення [24, 25].

Отже, первинна кристалізація α -Co і рідинно-рідинне фазове розділення є конкуруючими шляхами перетворення. Реалізований шлях залежить від того, який процес під час переохолодження розвивається раніше – зародження кристалів чи рідинно-рідинне розділення. Подальша еволюція стану $L_1 + L_2$ охоплює

зародження, дифузійне зростання, зіткнення та коагуляцію розділених рідких областей [24, 25, 28].

За ще коротших характерних часових масштабів саме рідинно-рідинне фазове розділення може бути кінетично пригнічене. У цьому випадку система може пройти температурний інтервал метастабільної області незмішуваності без формування макроскопічно розділених рідких областей, збагачених Co та Cu. За достатньо швидкої кристалізації хімічно змішаний стан може зберегтися, як метастабільний пересичений твердий розчин.

Формуванню твердих розчинів заміщення в системі Co–Cu сприяють близькі атомні радіуси кобальту й міді – приблизно 0,126 і 0,128 nm відповідно. Отже, система задовольняє розмірному критерію правил Юма–Ротері [1]. Проте за рівноважних умов Co і Cu мають дуже обмежену взаємну розчинність. Це демонструє, що подібності атомних розмірів недостатньо для визначення термодинамічної стабільності твердого розчину. Вона також залежить від ентальпійного та ентропійного внесків у вільну енергію Гіббса змішування, електронних і магнітних взаємодій, кристалічної структури й температури.

Водночас система Cu–Ni, подібна до Co–Cu за деякими кристалографічними та розмірними параметрами, утворює неперервну низку твердих розчинів заміщення. Відмінна рівноважна поведінка систем Cu–Ni та Co–Cu підтверджує, що розмірний критерій Юм–Ротері є корисним, але недостатнім для прогнозування взаємної розчинності. Термодинамічна рушійна сила змішування в Cu–Ni істотно відрізняється від такої в Co–Cu.

У сплавах Co–Cu, швидко закристалізованих із розплаву, утворення однорідних сильно пересичених твердих розчинів можна пов'язати із захопленням розчиненого компонента на рухомій межі тверда фаза–рідина. Зі збільшенням швидкості кристалізації межі концентраційний розподіл між твердою та рідкою фазами зменшується, а швидко залежний коефіцієнт розподілу $k(V)$ наближається до одиниці. Унаслідок цього склад зростаючої твердої фази наближається до складу вихідного розплаву, сприяючи збереженню пересиченого твердого розчину. Майже повне захоплення розчиненого компонента досягається лише у відповідному діапазоні швидкостей межі та переохолодження [29].

Для емпіричного порівняння схильності споріднених бінарних систем до утворення твердих розчинів заміщення доцільно розглянути критерій, оснований на відношенні сум послідовних потенціалів іонізації компонентів сплаву:

$$R_{AB} = \frac{\sum_{i=1}^n V_i^{(A)}}{\sum_{i=1}^n V_i^{(B)}} \approx 1. \quad (1)$$

Тут $V_i^{(A)}$ і $V_i^{(B)}$ – послідовні потенціали іонізації, пов'язані з i -м зовнішнім електроном компонентів A і B відповідно, а n – кількість стадій іонізації, включених до порівняння. Це відношення дає змогу якісно порівняти енергетичні масштаби, пов'язані із зовнішніми електронами атомів компонентів. Однак, оскільки потенціали іонізації стосуються ізолюваних

атомів, цей критерій не може безпосередньо описувати термодинамічну стабільність металевого твердого розчину.

Наприклад, відношення, розраховані за першими трьома послідовними потенціалами іонізації, становлять приблизно 1,05 для Cu–Ni, 1,11 для Co–Cu та 1,19 для Cu–Fe [30]. Послідовне зростання цих значень якісно корелює зі збільшенням схильності до обмеженої рівноважної взаємної розчинності у розглянутих бінарних системах на основі Cu. Тому відношення сум потенціалів іонізації можна застосовувати, як емпіричний порівняльний дескриптор електронної несхожості компонентів, а не як незалежний термодинамічний критерій утворення твердого розчину.

Рівноважне формування та стабільність металевих твердих розчинів визначаються вільною енергією змішування Гіббса $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$ разом із іншими термодинамічними та структурними факторами. У системі Co–Cu додатний ентальпійний внесок сприяє концентраційному розділенню, тоді як конфігураційно-ентропійний внесок зі зростанням температури дедалі більше сприяє змішуванню. Конкуренція цих внесків якісно пояснює існування замкнутої метастабільної області незмішуваності рідких фаз, вище якої однорідна рідина стає термодинамічно стабільною. У твердому стані фазова стабільність додатково залежить від розмірної невідповідності атомів, сумісності кристалічних структур, електронних і магнітних взаємодій, міжфазної енергії та внесків, пов'язаних із дефектами. Отже, самі відношення потенціалів іонізації не можуть пояснити ні обмежену рівноважну розчинність Co і Cu, ні утворення сильно пересичених метастабільних твердих розчинів.

Швидкісне гартування не змінює атомних потенціалів іонізації, тому не долає їх несприятливе відношення в прямому фізичному сенсі. Натомість швидкісна обробка змінює кінетику фазоутворення. Як зазначено вище, розширення твердої розчинності під час швидкісного гартування пов'язане із захопленням розчиненого компонента та наближенням швидко залежного коефіцієнта розподілу до одиниці.

Під час модифікованого триелектродного іонно-плазмового осадження макроскопічно визначена рухома межа тверда фаза–рідина не обов'язково існує. Тому збереження концентраційно змішаного стану доцільніше описувати локальним атомним перемішуванням на фронті росту, швидким перекриттям та включенням осаджених частинок у плівку, що росте, а також кінетичним пригніченням поверхневої й об'ємної дифузії. Швидке включення обмежує час, доступний для поверхневої сегрегації, тоді як пригнічення далекої дифузії перешкоджає подальшому формуванню областей, збагачених Co та Cu.

За літературними оцінками, характерна швидкість локальної релаксації енергії за таких умов становить близько 10^{12} К/с або більше [20–22]. Така швидка локальна релаксація енергії додатково обмежує час, доступний для концентраційного перерозподілу під

час росту плівки.

Енергія, яку приносять атоми й іони, разом із теплотою, що виділяється під час конденсації, може підвищувати атомну рухливість у приповерхневій області конденсату, що росте. Тому найраніша стадія росту плівки може включати короткочасний високорухливий і структурно неупорядкований рідиноподібний стан, локалізований у наномасштабній приповерхневій області, а не утворення суцільної макроскопічної рідкої плівки. Фізична правдоподібність такого стану узгоджується з дослідженнями утворення рідкої фази, глибокого переохолодження та стабільності рідких фаз у наномасштабних тонкоплівкових системах [31, 32]. Цей можливий рідиноподібний стан розглядається, як робоча гіпотеза, а не як експериментально встановлений проміжний стан. Існування однорідної рідини вище критичної температури створює термодинамічний контекст для розгляду атомного перемішування у рідкому стані. Проте можливий рідиноподібний стан під час іонно-плазмового осадження не обов'язково відповідає макроскопічно однорідній рівноважній рідині вище критичної температури. Він може бути короткочасним, сильно неупорядкованим наномасштабним станом на фронті росту. Посилена поверхнева дифузія також може сприяти локальній атомній перебудові на ранніх стадіях росту плівки [33].

Додатковим непрямим свідченням значної атомної рухливості за сильно нерівноважних умов отримання є формування хімічно впорядкованих фаз типу B2 у швидкозагартованих сплавах Al–Ni та сплавах Al–Co, осаджених із парової фази [34, 35]. Хоча ці результати не доводять існування рідкого проміжного стану, вони свідчать, що відповідні умови отримання можуть забезпечувати достатню атомну рухливість для перемішування компонентів і подальшого хімічного впорядкування під час кристалізації.

У досліджених плівках Co–Cu короткочасний високорухливий приповерхневий стан міг сприяти початковому перемішуванню Co та Cu на атомному рівні. Швидка локальна релаксація енергії, включення осаджених частинок у плівку, що росте, та пригнічення далекої дифузії могли перешкоджати подальшому формуванню областей, збагачених Co та Cu, і стабілізувати сильно пересичені метастабільні ГЦК-тверді розчини. Іонізовані частинки, що утворюються під час модифікованого іонно-плазмового розпилення, могли додатково сприяти передаванню енергії та ударно-індукованій атомній перебудові на фронті росту. Спостережуване розширення діапазону метастабільного ГЦК-твердого розчину пояснюється насамперед кінетичною стабілізацією, а не зміною потенціалів іонізації компонентів.

Аналіз температурної залежності поверхневого електричного опору ($\Omega/\square$) плівок Co–Cu, отриманих за однакових умов осадження, показує, що зі збільшенням вмісту Cu від 57 до 61 ат.% початковий поверхневий опір зменшується у 1,77 раза. Водночас ступінь метастабільності, визначений як відношення початкового поверхневого опору до опору після

термообробки, збільшується від 1,48 для плівки Co–57 ат.% Cu до 1,66 для плівки Co–61 ат.% Cu. Температурний коефіцієнт опору одночасно зростає від $1,3 \times 10^{-4}$ до $3,0 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (рис. 3).

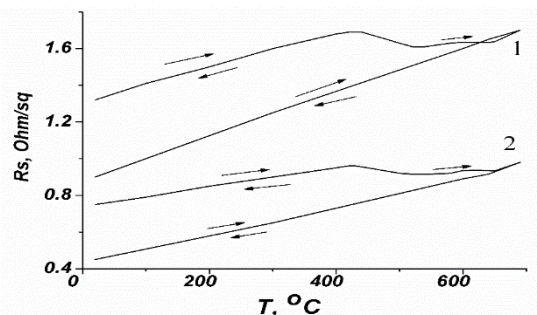


Рис. 3. Температурна залежність поверхневого електричного опору плівок Co–Cu, осаджених із парової фази: 1 – Co–57 ат.% Cu; 2 – Co–61 ат.% Cu.

Зменшення поверхневого опору зі збільшенням вмісту Cu узгоджується з вищою електропровідністю Cu та зі зростанням внеску локальних оточень, збагачених Cu, у перенесення електронів. Проте абсолютний опір метастабільних плівок визначається не лише хімічним складом, а й структурним безладом, деформаціями ґратки, дефектами, межами поділу та характерними розмірами структурних областей.

До температури приблизно 425–430°C залежності $R_s(T)$ є майже лінійними та оборотними. Така поведінка свідчить, що в цьому температурному інтервалі в межах чутливості вимірювань опору не відбувається вираженого незворотного структурного перетворення.

Перше незворотне відхилення від лінійності поблизу 430°C супроводжується середнім зменшенням поверхневого опору приблизно на 15 %. Цю особливість інтерпретовано, як початок структурної релаксації та можливого розпаду сильно пересиченого ГЦК-твердого розчину. У межах цієї інтерпретації початковий однорідний метастабільний стан може еволюціонувати до ГЦК-областей, збагачених Co та Cu, які залишаються пересиченими іншим компонентом.

Зменшення опору може бути наслідком кількох процесів, що відбуваються одночасно: хімічного перерозподілу Co та Cu, зменшення статичних спотворень ґратки й мікродеформацій, анігіляції дефектів, утворених під час осадження, та зростання структурної впорядкованості. Тому лише за аномалією опору неможливо однозначно розділити внески окремих процесів. Її інтерпретація, як початку розпаду, ґрунтується на незворотному характері зміни й очікуваній еволюції метастабільної системи Co–Cu до фазового розділення.

Друга незворотна особливість температурної залежності поверхневого опору виникає в інтервалі 650–660°C. Її інтерпретовано, як прояв подальшої еволюції концентраційно перерозподіленого стану та зменшення пересичення ГЦК-фаз, збагачених Co та Cu. На цьому етапі параметри їхніх ґраток мають наближатися до відповідних рівноважних значень.

Поблизу 700°C зміни опору стають значно менш вираженими, що дає підстави вважати основні

незворотні процеси перетворення близькими до завершення. Отже, дві незворотні аномалії опору свідчать про поетапне перетворення початкового пересиченого ГЦК-твердого розчину: перша стадія пов'язана з початком хімічного розпаду та структурної релаксації, а друга — з подальшим концентраційним перерозподілом і наближенням до рівноважних фаз, збагачених Co та Cu.

Така багатостадійна поведінка узгоджується із загальною схильністю сильно нерівноважних систем наближатися до рівноваги через послідовність проміжних метастабільних станів, а не шляхом одного прямого перетворення.

Формування метастабільних пересичених ГЦК-твердих розчинів Co–Cu методом іонно-плазмового осадження дає змогу керувати електричним опором та його зміною під час термообробки. Така поведінка може бути важливою для застосувань, що потребують залежних від складу електричних властивостей і контрольованої термічної стабільності. Однак практичне використання цих плівок потребує врахування незворотних змін опору, пов'язаних із розпадом пересиченого стану за підвищених температур.

Висновки

1. Досліджено сплави Co–Cu, отримані швидкісним гартуванням із розплаву та модифікованим триелектродним іонно-плазмовим осадженням із парової фази, у широкому концентраційному діапазоні. У межах роздільної здатності та чутливості застосованих методів рентгенівської дифракції досліджені сплави переважно характеризувалися одним набором ГЦК-рефлексів. Їх систематичне зміщення зі складом і відповідна неперервна зміна параметра ґратки узгоджуються з формуванням сильно пересичених метастабільних твердих розчинів ГЦК.

2. Швидкісне гартування з розплаву забезпечило збереження метастабільних ГЦК-твердих розчинів у концентраційних діапазонах з боку Co та Cu. Модифіковане іонно-плазмове осадження також забезпечило збереження переважно метастабільної ГЦК-фази у проміжних складах із вмістом 57, 61 і 70 ат.% Cu, розширюючи таким чином діапазон твердого розчину, досягнутий за сильно нерівноважних умов.

3. Під час швидкісного гартування з розплаву пересичений стан зберігається завдяки захопленню розчиненого компонента на рухомій межі тверда фаза–рідина. Під час іонно-плазмового осадження концентраційно змішаний стан зберігається завдяки атомному перемішуванню на фронті росту, швидкому включенню осаджених частинок у плівку, що росте, локальній релаксації енергії та кінетичному пригніченню поверхневої й об'ємної дифузії.

4. Близькі атомні радіуси Co та Cu сприяють утворенню твердих розчинів заміщення, але самі по собі не пояснюють спостережуваного розширення діапазону твердого розчину. Розраховані відношення сум потенціалів іонізації можна використовувати

лише як емпіричні параметри для порівняння електронної несхожості компонентів; їх не слід розглядати як незалежні термодинамічні критерії утворення твердих розчинів. Формування сильно пересичених метастабільних ГЦК-твердих розчинів пояснюється насамперед кінетичною стабілізацією, а не зміною потенціалів іонізації компонентів.

5. Температурна залежність поверхневого електричного опору підтверджує метастабільний характер та обмежену термічну стабільність осаджених із парової фази твердих розчинів Co–Cu. Незворотні зміни, що спостерігаються під час нагрівання, узгоджуються зі структурною

релаксацією та поетапним розпадом пересиченого стану.

Кушнерьов О.І. – к.ф.-м.н., доц., доцент кафедри експериментальної та теоретичної фізики;
Башев В.Ф. – д.ф.-м.н., проф., професор кафедри фізики конденсованого стану;
Рябцев С.І. – д.ф.-м.н., проф. завідувач кафедри експериментальної та теоретичної фізики;
Калініна Т.В. – к.ф.-м.н., доцент, завідувач кафедри фізики конденсованого стану;
Галаган П.О. – аспірант кафедри експериментальної та теоретичної фізики.

- [1] W. Hume-Rothery, *Elements of Structural Metallurgy* (The Institute of Metals, London, 1961).
- [2] E. Ma, *Alloys created between immiscible elements*, Progress in Materials Science, 50, 413 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.07.001>.
- [3] V. Touboltsev, J. Raisanen, M. Kolodyazhnaya, E. Johnson, A. Johansen, L. Sarholt, *Solute-defect interactions in a metastable Pb-Ni alloy formed by high-fluence ion implantation*, Journal of Applied Physics, 92(2), 895 (2002); <https://doi.org/10.1063/1.1489090>.
- [4] J.H. He, H.W. Sheng, P.J. Schilling et al., *Amorphous structures in the immiscible Ag-Ni system*, Physical Review Letters, 86(13), 2826 (2001); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.2826>.
- [5] Z.A. Matysina, *The relative surface energy of hexagonal close-packed crystals*, Materials Chemistry and Physics, 60(1), 70 (1999); [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00050-4](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00050-4).
- [6] V.F. Bashev, O.I. Kushnerov, N.M. Kutseva, S.N. Popov, Yu.A. Potapovich, S.I. Ryabtsev, *Films of immiscible systems obtained by three-electrode ion-plasma sputtering*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 721(1), 30 (2021); <https://doi.org/10.1080/15421406.2021.1905274>.
- [7] J.-H. Hsu, J.T. Lee, C.-R. Chang, M.T. Lin, *Long magnetic relaxation time of Fe-Bi spin-glass system*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 226-230(1), 502 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00988-4](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00988-4).
- [8] O.I. Kushnerov, S.I. Ryabtsev, V.F. Bashev, *Metastable states and physical properties of Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloy thin films*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 750(1), 135 (2023); <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073043>.
- [9] Y.X. Zhang, S.H. Liou, R.J. DeAngelis, K.W. Lee, C.P. Reed, A. Nazareth, *The process-controlled magnetic properties in nanostructured Fe/Ag composite films*, Journal of Applied Physics, 69(8), 5273 (1991); <https://doi.org/10.1063/1.348072>.
- [10] F.F. Dotsenko, V.F. Bashev, S.I. Ryabtsev, A.S. Korchak, *Emission properties of thin-film alloys of immiscible components*, Physics of Metals and Metallography, 110, 223 (2010); <https://doi.org/10.1134/S0031918X1009005X>.
- [11] W. Yang, Z.F. Xu, W.J. Li, C. Cai, S. Li, F. Liu, G.C. Yang, *Comparisons of grain refinement and recalescence behavior during the rapid solidification of undercooled Cu-Co and Cu-Ni alloys*, Physica B: Condensed Matter, 406(19), 3710 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.06.077>.
- [12] L. Battezzati, S. Curiotto, E. Johnson, N.H. Pryds, *Undercooling and demixing in rapidly solidified Cu-Co alloys*, Materials Science and Engineering A, 449-451, 7 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.246>.
- [13] S.P. Elder, A. Munitz, R. Abbaschian, *Metastable liquid immiscibility in Fe-Cu and Co-Cu alloys*, Materials Science Forum, 50, 137 (1989); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.50.137>.
- [14] A. Munitz, R. Abbaschian, *Liquid separation in Cu-Co and Cu-Co-Fe alloys solidified at high cooling rates*, Journal of Materials Science, 33, 3639 (1998); <https://doi.org/10.1023/A:1004663530929>.
- [15] C.D. Cao, N. Wang, B. Wei, *Containerless rapid solidification of undercooled Cu-Co peritectic alloys*, Science in China Series A, 43(12), 1318 (2000); <https://doi.org/10.1007/BF02880070>.
- [16] T.B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 1* (American Society for Metals, Metals Park, 1986).
- [17] T.R. Anantharaman, C.A. Suryanarayana, *A decade of quenching from the melt*, Journal of Materials Science, 6, 1111 (1971); <https://doi.org/10.1007/BF00980610>.
- [18] H. Jones, *Splat cooling and metastable phases*, Reports on Progress in Physics, 36(11), 1425 (1973); <https://doi.org/10.1088/0034-4885/36/11/002>.
- [19] S.I. Ryabtsev, P.A. Gusevik, V.F. Bashev, F.F. Dotsenko, *Structure and physical properties of Ni films in metastable states*, Journal of Materials Science and Engineering A, 2(9), 648 (2012).
- [20] B. Cantor (Ed.), *Rapidly Quenched Metals III: Proceedings of the Third International Conference on Rapidly Quenched Metals* (University of Sussex, Brighton, 1978).
- [21] D. Turnbull, *Metastable structures in metallurgy*, Metallurgical Transactions A, 12A(5), 695 (1981); <https://doi.org/10.1007/BF02648333>.
- [22] K. Wasa, I. Kanno, H. Kotera, *Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nano-Materials and MEMS*, 2nd ed. (William Andrew, Waltham, 2012).

- [23] A. Altomare, N. Corriero, C. Cuocci, A. Falcicchio, A. Moliterni, R. Rizzi, *Main features of QUALX2.0 software for qualitative phase analysis*, Powder Diffraction, 32(S1), 129 (2017); <https://doi.org/10.1017/S0885715617000240>.
- [24] X.Y. Lu, C.D. Cao, M. Kolbe, B. Wei, D.M. Herlach, *Microstructure analysis of Co-Cu alloys undercooled prior to solidification*, Materials Science and Engineering A, 375-377, 1101 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.106>.
- [25] C.D. Cao, D.M. Herlach, M. Kolbe, G.P. Görlner, B. Wei, *Rapid solidification of Cu₈₄Co₁₆ alloy undercooled into the metastable miscibility gap under different conditions*, Scripta Materialia, 48(1), 5 (2003); [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00307-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00307-X).
- [26] C.D. Cao, T. Letzig, G.P. Görlner, D.M. Herlach, *Liquid phase separation in undercooled Co-Cu alloys processed by electromagnetic levitation and differential thermal analysis*, Journal of Alloys and Compounds, 325(1-2), 113 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01276-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01276-2).
- [27] C.D. Cao, G.P. Görlner, D.M. Herlach, B. Wei, *Liquid-liquid phase separation in undercooled Co-Cu alloys*, Materials Science and Engineering A, 325(1-2), 503 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01756-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01756-7).
- [28] J.Z. Zhao, M. Kolbe, H.L. Li, J.R. Gao, L. Ratke, *Formation of the microstructure in a rapidly solidified Cu-Co alloy*, Metallurgical and Materials Transactions A, 38A, 1162 (2007); <https://doi.org/10.1007/s11661-007-9193-7>.
- [29] T. Pinomaa, A. Laukkanen, N. Provatas, *Solute trapping in rapid solidification*, MRS Bulletin, 45(11), 910 (2020); <https://doi.org/10.1557/mrs.2020.274>.
- [30] W.M. Haynes (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th ed. (CRC Press, Boca Raton, 2016); <https://doi.org/10.1201/9781315380476>.
- [31] M.T. Gladkikh, S.V. Dukarov, O.P. Kryshchal, V.I. Larin, V.M. Sukhov, S.I. Bogatyrenko, *Surface Phenomena and Phase Transformations in Condensed Films* (V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2004). [in Ukrainian].
- [32] S. Dukarov, S. Petrushenko, S. Bogatyrenko, V. Sukhov, *Formation and Temperature Stability of the Liquid Phase in Thin-Film Systems* (Springer Nature Switzerland, Cham, 2024); <https://doi.org/10.1007/978-3-031-46061-6>.
- [33] A. Jamnig, D.G. Sangiovanni, G. Abadias, K. Sarakinos, *Atomic-scale diffusion rates during growth of thin metal films on weakly interacting substrates*, Scientific Reports, 9, 6640 (2019); <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43107-8>.
- [34] V.F. Bashev, I.S. Miroshnichenko, F.F. Dotsenko, *Solidification characteristics of Al–Ni alloys under ultrarapid cooling*, Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Metally, (6), 55 (1989).
- [35] V.F. Bashev, F.F. Dotsenko, I.S. Miroshnichenko, A.V. Teslya, *Effect of vapor quenching on the structure and electrical properties of Al–Co alloys*, Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Metally, (5), 120 (1990).

O.I. Kushnerov¹, V.F. Bashev², S.I. Ryabtsev¹, T.V. Kalinina², P.O. Galagan¹

The Effect of Quenching from the Melt and Vapor States on the Formation of Supersaturated Solid Solutions in Co–Cu Alloys

¹Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, Ukraine, , kushnrv@gmail.com;

²Dnipro State Technical University, Dnipropetrovsk Region, Kamianske, Ukraine

Co–Cu alloys were prepared by splat quenching from the melt and modified three-electrode ion-plasma deposition. The X-ray diffraction results were consistent with the predominant formation of metastable supersaturated fcc solid solutions in the investigated samples. The fcc lattice parameter increased continuously with Cu content and showed a slight systematic negative deviation from Vegard's law. Ion-plasma deposition enabled the fcc phase to be retained in films containing 57–70 at.% Cu, thereby extending the metastable solid-solution range compared with splat quenching. No separately resolved diffraction reflections attributable to Co-rich or Cu-rich crystalline phases were detected within the resolution and sensitivity of the employed methods. The extended solid-solution range is attributed primarily to kinetic stabilization resulting from atomic-scale intermixing and suppression of the compositional redistribution required for phase separation. Temperature-dependent sheet-resistance measurements revealed irreversible changes near 430°C and 650–660°C, which were interpreted as reflecting structural relaxation and stepwise decomposition of the supersaturated state. The results demonstrate the effectiveness of ion-plasma deposition for producing metastable Co–Cu solid solutions over an extended composition range.

Keywords: Co–Cu alloys, supersaturated solid solutions, splat quenching, ion-plasma deposition, rapid solidification, phase composition, metastable states.