

## **Формування градієнтних станів в наночарових металевих плівкових композиціях через процеси на зовнішній поверхні**

## **Формирование градиентных состояний в нанослойных металлических пленочных композициях через процессы на внешней поверхности**

## **Formation of gradient states in nano layered metal film compositions via processes on the outer surface**

- 1. Номер державної реєстрації теми – 01115U002319,**
- 2. Науковий керівник – член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Сидоренко С.І., Сидоренко С.И., Sidorenko Sergiy I.**

### **3. Суть розробки, основні результати. (укр.)**

Встановлено закономірності енергетично індукованих дифузійних структурно-фазових перетворень в плівкових функціонально-градієнтних плоскошарових матеріалах з суттєво відмінними термодинамічними та кристалохімічними властивостями шарів металів (V-Ag, Pd-Но, Ni-Cu-Cr, та ін.).

Для досліджених нанотовщинних плоскошарових матеріалів встановлено ефект «дифузійного насосу»: при енергетичному впливі в аргон-, азот-, киснево-, воднево-вмісних атмосферах та в вакуумі  $10^{-3}$  Па,  $10^{-7}$  Па фізико-хімічні процеси на зовнішній поверхні термодинамічно визначають дифузійне фазоутворення в об'ємі.

Ці закономірності мають ознаки суперпозиції процесів формування структурно-концентраційно-фазових розподілів внаслідок розділення в часі різних домінуючих механізмів дифузійного масопереносу (граничної дифузії, дифузії по об'єму, поверхневої дифузії) із "спотворенням" – внаслідок фактору нанорозмірності – балансу рушійних сил, уявлення про які історично склалися. Як наслідок – на відміну від процесів в масивному стані – в ході дифузійних перерозподілів в таких системах градієнти концентрації не зникають, однорідність концентраційних розподілів не досягається.

Варіювання складу атмосфери визначає закономірності структурно-фазових перетворень, можливість керування параметрами кристалічної будови, текстурою та розміром зерен, морфологією поверхні.

При відносно низьких температурах обробки, коли домінуючим механізмом дифузії є зернограничний, формування потрібної фази забезпечується міграцією границь зерен, внаслідок чого позаду границі формується реакційний шар потрібної фази.

Розвинуто алгоритми «комп'ютерного конструювання» матеріалів: на основі інтерполяційного підходу до оперування великими масивами даних про структуру і властивості матеріалів та на основі поєднання квантово-імітаційного моделювання з дослідною перевіркою його результатів.

Відкриті в роботі фізико-матеріалознавчі ефекти, встановлені закономірності цілеспрямованого формування градієнтних станів через процеси на зовнішній поверхні та розвинуті теоретичні підходи виступають в якості наукових основ розробки високих технологій виробництва нанорозмірних металевих плоскошарових композицій для мікро- та наноелектронних пристроїв з новими перспективними властивостями (магнітні, електрофізичні, антикорозійні та ін.).

### **(рос.)**

Установлены закономерности энергетически индуцированных диффузионных структурно-фазовых превращений в пленочных функционально-градиентных плоскостройных материалах с существенно отличными термодинамическими и кристаллохимическими свойствами слоев металлов (V-Ag, Pd-Но, Ni-Cu-Cr, и др.).

Для исследуемых нанотолщинных плоскостройных материалов установлен эффект «диффузионного насоса»: при энергетическом воздействии в аргон-, азот-, кислород-, водород- содержащих атмосферах и в вакууме  $10^{-3}$  Па,  $10^{-7}$  Па физико-химические

процессы на внешней поверхности термодинамически определяют диффузионное фазообразование в объеме.

Эти закономерности имеют признаки суперпозиции процессов формирования структурно-концентрационно-фазовых распределений вследствие разделения во времени различных доминирующих механизмов диффузионного массопереноса (граничной диффузии, диффузии по объему, поверхностной диффузии) с «искажением» – вследствие фактора наноразмерности – баланса движущих сил, представления о которых исторически складывались. Как следствие – в отличие от процессов в массивном состоянии – в ходе диффузионных перераспределений в таких системах градиенты концентрации не исчезают, однородность концентрационных распределений не достигается.

Варьирование состава атмосферы определяет закономерности структурно-фазовых превращений, возможность управления параметрами кристаллического строения, текстурой и размером зерен, морфологией поверхности.

При относительно низких температурах обработки, когда доминирующим механизмом диффузии является зернограничной, формирование необходимой фазы обеспечивается миграцией границ зерен, вследствие чего позади границы формируется реакционный слой необходимой фазы.

Развит алгоритм «компьютерного конструирования» материалов: на основе интерполяционного подхода к оперированием большими массивами данных про структуру и свойства материалов и на основе объединения квантово-имитационного моделирования с опытной проверкой его результатов.

Открытые в работе физико-материаловедческие эффекты, установленные закономерности целенаправленного формирования градиентных состояний через процессы на внешней поверхности и развитые теоретические подходы выступают в качестве научных основ разработки высоких технологий производства наноразмерных металлических плоскостойных композиций для микро- и нанoeлектронных приборов с новыми перспективными свойствами (магнитными, электрофизическими, антикоррозионными и др.).

**(англ.)**

Laws of energy induced diffusion phase-structural transformations in film functional-gradient materials with significantly different thermodynamic and crystal-chemical properties of the layers (V-Ag, Pd-Ho, Ni-Cu-Cr, etc.) were determined.

“Diffusion pump” effect was determined for investigated nanothickness materials: physical and chemical processes on outer surface thermodynamically determine diffusion phase formation in the bulk during energy impact in argon-, nitrogen-, oxygen-, hydrogen- containing atmospheres and in vacuum of  $10^{-3}$  Pa,  $10^{-7}$  Pa.

These laws have attributes of superposition of structural-concentration-phase distributions formation processes due to separation in time of different dominant diffusion mechanisms (boundary diffusion, bulk diffusion, surface diffusion) with “distortion” – because of nanothickness effect – of balance of that driving forces, which were historically accepted. As a sequence – in contrast with processes in bulk materials – during diffusion redistribution in such systems concentration gradients does not disappear, homogeneity of diffusion distributions does not achieve.

Variations of atmosphere compound determine laws of phase-structural transformations and possibility to control lattice parameters, texture, grain size and surface morphology.

At relatively low annealing temperatures, when dominant diffusion mechanisms is grain boundary one, formation of required phase could be achieved by grain boundaries migration. As a sequence behind the moving grain boundary reaction layer of required phase could be formed.

Algorithm of materials “computer construction” was developed: on the bases of interpolation approach to big data massive related to materials structure and properties operation on the bases of interconnection of quantum-imitation modeling with the following experimental check of its results.

Physical and chemical effects that were discovered in this work, determined laws of direct formation of gradients states via the processes on outer surface and developed theoretical

approaches are scientific base of high technologies development of nanosized metallic compositions fabrication for micro- and nano- devices with new prospective properties (magnetic, electrical, corrosion, etc.).

#### **4. Наявність охоронних документів на об'єкти права інтелектуальної власності.**

- Сидоренко С.І., Волошко С.М., Владимирський І.А., "Синхротронний аналіз для *in-situ* візуалізації тонкої структури поверхневих шарів нанорозмірних металевих композицій при термічній та низькоенергетичній іонній обробці", Твір наукового характеру, свідоцтво № 70306 (zareєстровано в Державному реєстрі свідоцтв про реєстрацію авторського права на твір 07.02.2017).

- Ю.М. Макогон, С.І. Сидоренко, Р.А. Шкарбань «Формирование фазового состава и структуры в термоэлектрических наноразмерных пленках на основе скуттерудита  $\text{CoSb}_3$ », Твір наукового характеру, свідоцтво № 71612 (zareєстровано в Державному реєстрі свідоцтв про реєстрацію авторського права на твір 24.04.2017).

- Ю.М. Макогон, С.І. Сидоренко, Р.А. Шкарбань "Фазовий склад, структура і рівень механічних напружень в нанорозмірних плівках  $\text{Co-Sb}$  – функціональних елементів термоелектрики", Твір наукового характеру, свідоцтво № 71613 (zareєстровано в Державному реєстрі свідоцтв про реєстрацію авторського права на твір 24.04.2017).

- Сидоренко С.І., Макогон Ю.М., Владимирський І.А., Гафаров А.Е. "Спосіб формування магнітного матеріалу на основі  $\text{FePt}$ ", патент на корисну модель №107864 (zareєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 24.06.2016).

- Макогон Ю.М., Павлова О.П., Сидоренко С.І., Владимирський І.А., Фігурна О.В., Вербицька М.Ю. "Спосіб формування магнітного матеріалу на основі  $\text{FePt}$  з орієнтованою структурою зерен  $\text{L10(FePt)}$  фази для перпендикулярного або повздовжнього магнітного запису і зберігання інформації ", патент на корисну модель № 98785 (zareєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 12.05.2015).

- Сидоренко С.І., Волошко С.М., Тинькова А.А. "Ефекти упорядкування в процесі «холодної гомогенізації» складу нанорозмірних плівок  $\text{Au/Cu}$ ", Твір наукового характеру, свідоцтво № 58682 (zareєстровано в Державному реєстрі свідоцтв про реєстрацію авторського права на твір 28.11.2015).

#### **5. Порівняння зі світовими аналогами.**

Робота перевищує світовий рівень: вперше в світовій практиці пропонується принципово новий концептуальний підхід до конструювання градієнтних станів в об'ємі наночарових плівкових композицій через процеси на зовнішній поверхні.

#### **6. Економічна привабливість для просування на ринок.**

Відкриті в роботі фізико-матеріалознавчі ефекти, встановлені закономірності цілеспрямованого формування градієнтних станів через процеси на зовнішній поверхні та розвинуті теоретичні підходи виступають в якості наукових основ розробки високих технологій виробництва нанорозмірних металевих плоскошарових композицій для мікро- та наноелектронних пристроїв з новими перспективними властивостями (магнітні, електрофізичні, антикорозійні та ін.).

#### **7. Потенційні користувачі (галузі, міністерства, підприємства, організації).**

Як наукові основи перспективних нанотехнологій виробництва функціонально-градієнтних плівкових матеріалів з покращеними властивостями – результати проекту можуть становити інтерес для Міжнародного центру електронно-променевої технології ІЕЗ ім. Є.О. Патона; Науково-технічного центру "Мікроелектроніка", м. Львів; НПП "БИТ", м. Київ; Інституту монокристалів, м. Харків; «Квазар - Мікро. Компоненти та системи», м. Київ; "Мікрон", м. Київ; НДІ Мікроприладів, м. Київ, Німецьке дослідницьке товариство (DFG).

#### **8. Стан готовності розробки.**

Розробка знаходиться в стадії фундаментального етапу досліджень.

## 9. Існуючі результати впровадження.

Впровадження може бути лише після етапу прикладних інженерних розробок.

## 10. Форма участі інвестора

Форма участі інвестора може бути визначена після етапу прикладних інженерних розробок.

## 11. Обсяг інвестицій

Обсяг інвестицій може бути визначений після етапу прикладних інженерних розробок.

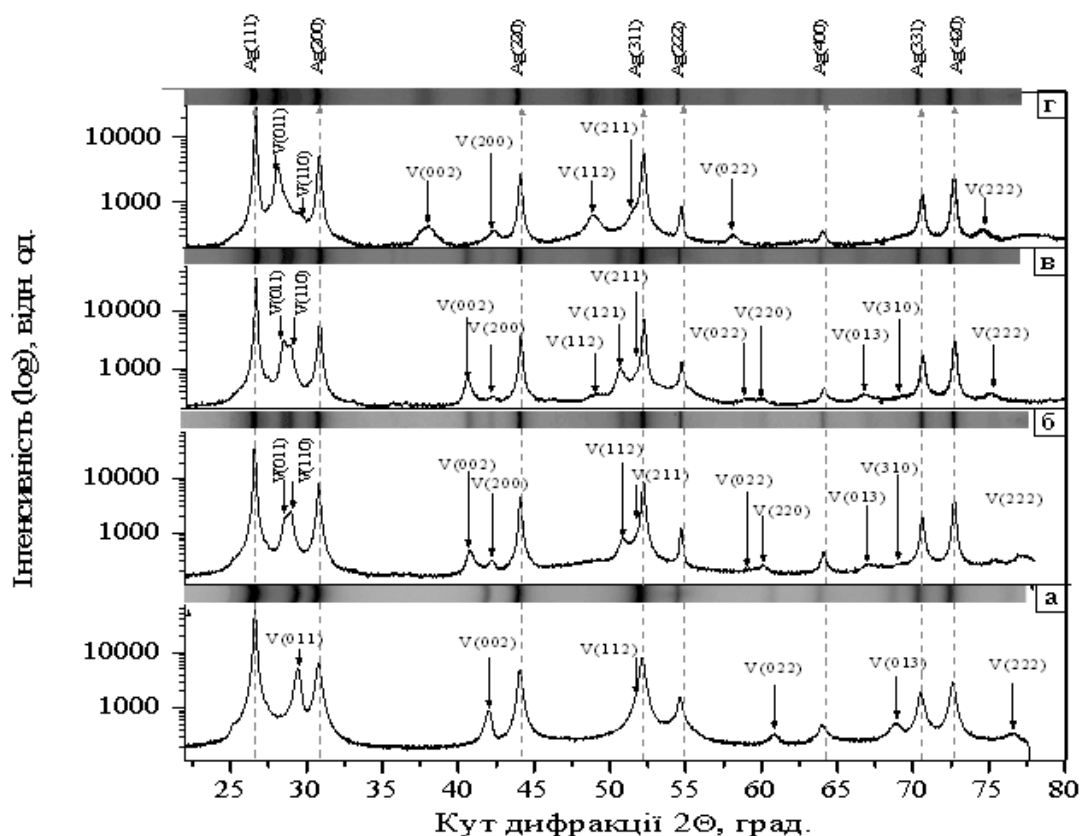
## 12. Мета інвестицій

Мета інвестицій може бути визначена після етапу прикладних інженерних розробок.

## 13. Назва організації, телефон, E-mail

КПІ ім. Ігоря Сікорського, інженерно-фізичний факультет, кафедра фізики металів, (044) 204-91-99, [sidorenko@kpi.ua](mailto:sidorenko@kpi.ua)

## 14. Фото розробки



Дифракційні картини поверхневих шарів нанотовщинних металевих композицій V/Ag, отримані з використанням синхротронного випромінювання

## 15. Перелік публікацій за матеріалами досліджень за період виконання розробки

1) І.А. Владимирський, Ю.М. Макогон, С.І. Сидоренко Дифузійне формування нанорозмірних магнітних матеріалів на основі FePt. – Київ: Наукова думка, 2017. – 344 с. (Видається за рішенням Вченої ради Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського” (протокол № 2 від 13 лютого 2017 року))

- 2) Vladymyrskiy I.A. FePt thin films – prospective materials for ultrahigh density magnetic recording / I.A. Vladymyrskiy, A.I. Oleshkevych, S.I. Sidorenko, Yu.N. Makogon // *Journal of Nano Research*. –2016. –№39. –P. –151-161.
- 3) Vladymyrskiy I.A. Low-temperature formation of the FePt phase in the presence of an intermediate Au layer in Pt /Au /Fe thin films / I.A. Vladymyrskiy, A.E. Gafarov, A.P. Burmak, S.I. Sidorenko, G.L.Katona, N.Y. Safanova, F. Ganss, G. Beddies, M. Albrecht, Yu.N. Makogon, and D.L. Beke // *Journal of Physics D: Applied Physics*. –2016. –№49. –P. –035003.
- 4) Verbitskaya T.I. Effect of copper on the formation of ordered L10(FePt) phase in nanosized Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub>/Cu/Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> films on SiO<sub>2</sub>/Si (001) substrates / T.I. Verbitskaya, E.V. Figurnaya, M.Yu. Verbitskaya, I.A. Vladymyrskiy, S.I. Sidorenko, E.P. Pavlova, Yu.N. Makogon // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. –2016. –№55. –P. –109-113.
- 5) Bochkarev A.S. A single-volume approach for vacancy formation thermodynamics calculations / A.S. Bochkarev, S.O. Zamulko, O.I. Gorbatov, S.I. Sidorenko, P. Puschnig and A.V. Ruban // *Europhysics letters*. –2016. –№116. –1. –P. –16001
- 6) Tynkova A. Nanoscale diffusion in Pt/56Fe/57Fe thin-film system / A. Tynkova, G.L. Katona, G. Erdelyi, L. Daroczi, A.I. Oleskevych, I.A. Vladymyrskiy, S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko, D.L. Beke // *Thin Solid Films*. – 2015.– № 589. – P. 173 – 181.
- 7) Katona G.L. Diffusion and solid state reactions in Fe/Ag/Pt and FePt/Ag thin-film systems / G.L. Katona, N.Y. Safonova, F. Ganss, I.A. Vladymyrskiy, S.I. Sidorenko, Iu.N. Makogon, G. Beddies, M. Albrecht, D. Beke // *Journal of Physics D: Applied Physics*. –2015. – № 48. – P. 175001.
- 8) Shkarban R.A. Thermally activated processes of phase composition and structure formation of nanoscaled Co-Sb films / R.A. Shkarban, Ya.S. Peresunko, E.P. Pavlova, S.I. Sidorenko, A. Csik, Iu.N. Makogon // *Powder Metallurgy*. –2015. – № 6. – P. 29 – 38.
- 9) Орлов А.К. Масоперенесення у нанорозмірних шарах перехідних металів під дією йонно-плазмового оброблення / А.К. Орлов, І.О. Круглов, Котенко І.Є., Сидоренко С.І., Волошко С.М. // *Металофізика і новітні технології*. – 2017. – т.39. – №3. – С. 349–361
- 10) Макогон Ю.М. Вплив середовища відпалу на формування нанорозмірних плівок Co-Sb – функціональних термоелектричних елементів / Ю.М. Макогон, С.І. Сидоренко, Р.А. Шкарбань // *Металофізика і новітні технології*. – 2017. – т.39. – №5. – С. 677–691.
- 11) Олешкевич А.І. Ефект «дифузійного насосу» в нанорозмірних металевих композиціях / А.І. Олешкевич, О.В. Науменко, І.А. Владимирський, С.М. Волошко, С.І. Сидоренко // *Металофізика і новітні технології*. – 2016. – т.38. – №5. – С. 669–682.
- 12) Шкарбань Р.А. Фазовий склад, структура і рівень механічних напружень в нанорозмірних плівках Co-Sb / Р.А. Шкарбань, Ю.М. Макогон, С.І. Сидоренко // *Металознавство та обробка металів*. – 2016. – Т. 77. – № 1. – с. 39 – 43.
- 13) Владимирський І.А. Низькотемпературне дифузійне фазоутворення в плівкових композиціях Pt/Fe і Pt/Au/Fe / І.А. Владимирський // *Наукові вісті НТУУ “КПІ”*. – 2016. – №1. – С. 66 – 76
- 14) Черниш А.Ю. Вплив атмосфери термічної обробки на формування структури і фазового складу плівкових композицій FePt/Cu/FePt / А.Ю. Черниш, О.В. Фігурна, І.А. Владимирський, Ю.М. Макогон // *Наукові вісті НТУУ “КПІ”*. – 2016. – №5. – С. 78 – 83.
- 15) Небога О.С. Вплив проміжних шарів Ag і Cu на температурні інтервали фазових перетворень у плівкових композиціях Pt/Fe / О.С. Небога, М.О. Перваков, С.І. Сидоренко, І.А. Владимирський // *Металофізика і новітні технології*. – 2016. – т.38. – №12. – С. 1599–1609.
- 16) Пефті Д.В. Вплив типу монокристалічної підкладки і введення проміжних шарів Ag та Au на формування структури і фазового складу тонких плівок Pt/Fe / Д.В. Пефті, М.М. Ворон, І.А. Владимирський // *Сучасні проблеми фізичного матеріалознавства*. – 2016. – №25. – С. 163–171.
- 17) Владимирський І.А. Вплив товщини проміжного шару Ag на фазові перетворення в тонкоплівкових композиціях FePt/Ag/FePt / І.А. Владимирський, І.О. Круглов, М.Ю. Вербицька, О.В. Фігурна // *Наукові вісті НТУУ “КПІ”*. – 2015. – №5. – С. 73 – 80.

- 18) Макогон Ю.Н. Влияние меди на фазовый переход  $A1\bar{v}$   $L10$  в наноразмерных плёнках  $Fe_{50}Pt_{50}$ / Ю.□ Н. Макогон, Е.□ П. Павлова, С.□ И. Сидоренко, Г.□ И. Вербицкая, М.□ Ю. Вербицкая, Е.□ В. Фигурная // Металлофизика и новейшие технологии.– 2015. – т.37. – №4. – С. 487–498
- 19) Федоров М.М. Особливості визначення енергії формування вакансії у 5-d перехідних металах із перших принципів із урахуванням фактору температури / М.М. Федоров, Г.Д. Холмська, С.І. Сидоренко, С.О. Замулко // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2015. – №1. – С. 95–102.
- 20) Пашкевич М.О. Особливості розрахунку з перших принципів енергії активації дифузії для систем Ag-Mo і Mo-Ag / М.О. Пашкевич, Г.Д. Холмська, С.І. Сидоренко, С.О. Замулко // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2015. – №4. – С. 93–101.
- 21) Холявко В.В. Фізичні властивості та методи дослідження матеріалів / В.В. Холявко, І.А. Владимирський, О.О. Жабинська. – К.: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2016. – 156 с.
- 22) Холявко В.В. Фізичні властивості та методи дослідження матеріалів: Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт / Укладачі: В.В. Холявко, І.А. Владимирський, О.О. Жабинська. – К.: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2016. – 100 с.

**16. Надати ключові слова до розробки** Дифузія, градієнтні стани, нанорозмірність, металеві композиції.