

О.В. Соболев¹, Ю.А. Куницький², М.Ю. Барабаш², Я.А. Нечитайло², Л.Г. Дзюба²
**Процеси впорядкування в іонно-плазмових конденсатах систем
W-Ti-B та W-Ti-C**

¹Національний технічний університет «ХПИ», вул. Фрунзе, 21, Харків, 61002,
Україна, 38(044) 4242348 sool@kpi.kharkov.ua

²Технічний центр НАН України, вул. Покровська, 13, Київ, 04070
Україна, 38(044) 4242348, nanosys@imp.kiev.ua

При використанні малокутового та ширококутового рентгенодифракційних методів проведено порівняльний аналіз нерівноважного структурного стану іонно-плазмових конденсатів W-Ti-C та W-Ti-B систем на різних стадіях концентраційно-структурного впорядкування.

Ключові слова: іонно-плазмові конденсати, малокутове рентгенівське розсіювання, атомне впорядкування.

Стаття поступила до редакції 07.03.2008; прийнята до друку 15.06.2008.

Вступ

Дослідження фазових та структурних перетворень в конденсованих наноматеріалах, обумовлено прагненням пояснити різноманіття властивостей цих матеріалам унікальних фізичних параметрів, використовуючи єдині принципи [1-6]. Такий підхід є достатньо обґрунтованим, оскільки основною структурною відмінністю нанокристалічних від крупнокристалічних матеріалів є зміна співвідношення атомів, що знаходяться в об'ємі кристалітів, що утворюють впорядковану структуру, та атомів, що знаходяться у приграничній області, дальній порядок у розташуванні яких істотно порушений. Наявність такого термодинамічно метастабільного стану відкриває можливість отримання матеріалів з унікальними функціональними властивостями. Зокрема, вивчення механічних параметрів нанокристалічних конденсатів твердих розчинів впровадження типу Ti-W-C, Ti-W-B показало, що у певному структурному стані на їх основі можна отримувати надтверді ($H_u > 40$ ГПа), високоміцні матеріали [2,3].

На стійкість структурного стану фаз впровадження з шаруватою упаковкою атомів (до яких відносяться як монокарбіди з решіткою типу NaCl, так і диборіди з гексагональною решіткою) в конденсатах істотно впливають нерівноважні вакансії у неметалічній підрешітці. Наявність таких вакансій є характерною особливістю матеріалів, отриманих конденсацією з іонно-плазмових потоків [4]. При цьому вакансії у неметалічній підрешітці можуть виступати як рушійна сила структурних перетворень

і/або концентраційного впорядкування в металевій підрешітці твердого розчину [5,6].

Мета роботи – дослідження впливу теплового режиму осадження нанокристалічних іонно-плазмових конденсатів квазібінарних систем фаз впровадження W-Ti-C і W-Ti-B на їх фазово-структурний стан.

I. Об'єкти та методи дослідження

Зразки для досліджень отримані іонним розпилюванням (магнетронна схема) при розпилюванні гарячепресованих мішеней складів 85 мол % WC – 15 мол % TiC і 83 мол % W₂B₅ – 17 мол % TiB₂. Розпилювання здійснювали в середовищі інертного газу Ar при тиску 0,6 Па на підкладку з алюмінієвої фольги товщиною 15-20 мкм. Розпилююча напруга складала 320-400 В, що забезпечувало швидкість конденсації $\approx 0,5$ нм/с [5-6].

З метою виявлення структурних особливостей конденсатів проводили порівняльний аналіз рентгеноструктурних досліджень при $\theta=2\theta$ зйомці по схемі на відбиття, коли дифракційний вектор \vec{s} перпендикулярний площині півки (режим I) з результатами, отриманими при зйомці по схемі на просвіт, коли дифракційний вектор \vec{s} лежить в площині півки, тобто \vec{s} перпендикулярний нормалі $\vec{n}(\vec{s} \perp \vec{n})$ (режим II).

Оцінку розмірів кристалітів проводили по розширенню дифракційної лінії ($b_{2\theta}$) на відносно малих кутах дифракції $2\theta=27...45^\circ$ (на яких слабо

позначається їх розмиття під дією мікрореформацій) виходячи із співвідношення Селякова-Шеррера $L=k\lambda/b_{2\theta}\cos\theta$, где $k\approx 0,9$.

II. Результати досліджень та їх обговорення

Дослідження структури конденсатів, отриманих розпилюванням мішені системи 85 мол% WC – 15 мол % TiC, в ширококутовому діапазоні рентгенівської дифракції ($\theta > 10^\circ$) показало, що в температурному інтервалі конденсації $T_k = 350 \dots 830$ К формується кристалічна структура (рис.1). Ширина дифракційних піків (111)(W,Ti)C та (200)(W,Ti)C на напіввисоті для конденсатів системи W-Ti-C, отриманих за різних температур конденсації ($T_k = 350 \dots 830$ К) не перевищує $2,5^\circ$ при зйомках за режиму I та II. Це свідчить про те, що навіть при низькій температурі конденсації ($T_k \approx 350$ К) формуються кристалічні конденсати з розміром кристалітів більше 3 нм.

У плівках системи 83 мол % W_2B_5 – 17 мол % TiB_2 , при збільшенні температури конденсації від 350 до 870 К спостерігається зміна типу структурного стану. Зокрема, структурний стан конденсатів, отриманих при $T_k = 350$ К, був близьким до аморфно-кластерного, що відображається появою характерних галоподібних кривих $J=f(2\theta)$ (рис. 2, а). При підвищенні T_k до 570 К спостерігається утворення нанокристалічної фракції твердого розчину.

Якщо розглянути отримані результати для диборидної системи з позиції мінімізації вільної енергії, то формування аморфноподібної структури за температури конденсації $T_k = 370$ К (що відповідає найбільшій температурі переохолодження при термалізації високоенергетичних частинок) за аналогією з процесом кристалізації з рідкої фази, може бути подано у вигляді схеми (рис. 3-1). При цьому, виходячи з моделі конденсації «пара-рідина (аморфний стан)» [7], застосовною при $T_k < 1/3 T_{пл}$ та для осадження з пара-плазменних потоків, утворення аморфного стану можна розглядати, як процес гартування переохолоджуючої рідини. Термодинамічна основа процесу, при якому аморфноподібна фракція (а(ж)) співіснує з нанокристалічною (к), що виявляється при $T_k = 570$ К, по аналогії з гартуванням з рідкої фази, може бути представлено схемою (рис. 3-(2)), де співвідношення кристалічної та аморфної фракцій визначається за правилом відрізків на загальній дотичній [8]. Слід відзначити, що ідея про близьку спорідненість по структурі та в'язко-пружним властивостям рідини (ж) та конденсованого аморфного стану (а) була запропонована та обґрунтована у роботі [9]. При цьому виникнення нерівноважного стану пересиченого твердого розчину кристалічної фракції, відбувається унаслідок формування аморфноподібного стану термодинамічно стабільного при таких пересиченнях, але метастабільного (або лабільного) для кристалічного стану, що утворюється. Вища температура

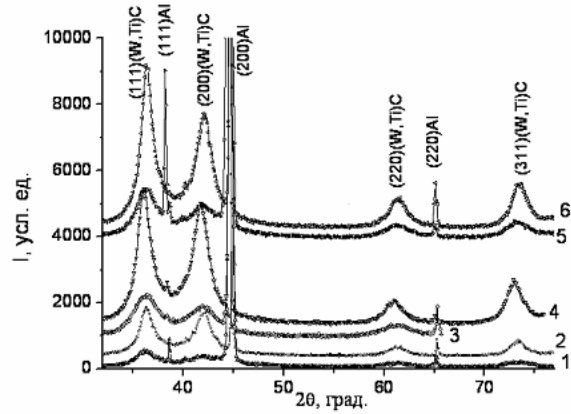


Рис. 1. Фрагменти дифрактограм спектрів від плівок системи W-Ti-C, отриманих при $T_k = 350, 520$ і 830 К. Криві 2,4,6 відповідають зйомці за режимом I; 1,3,5 – зйомці за режимом II.

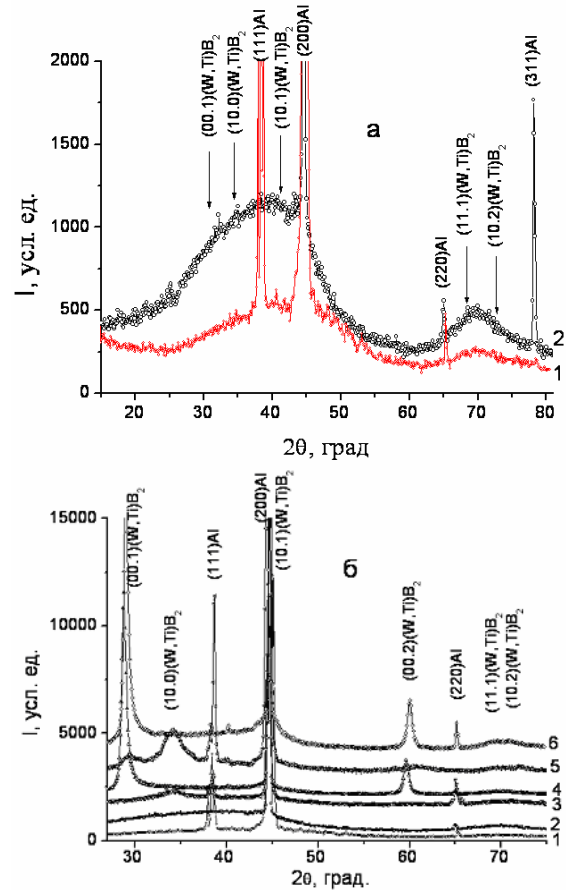


Рис. 2. Фрагменти дифрактограм від плівок системи W-Ti-B, отриманих при $T_k = 350$ К (а) та узагальнених для температур конденсації: 350, 570 та 870 К (б). Криві 2,4,6 відповідають зйомці за режимом I; 1,3,5- зйомці за режимом II.

конденсації $T_k = 870$ К відповідає найбільш низькій температурі переохолодження та приводить до формування тільки кристалічної структури (рис. 3-3).

Характерно, що початкова стадія формування кристалічної фракції супроводжується появою переважно орієнтованих кристалітів (текстура

аксіального типу) з віссю [00.1], паралельною напрямку падіння плівкоутворюючих частинок (близькому до нормалі до поверхні плівки) (рис. 2,б). При збільшенні температури конденсації ($T_k > 600$ К) досконалість текстури підвищується, що проявляється у зменшенні розмиття дифракційної лінії при ψ - скануванні [6]).

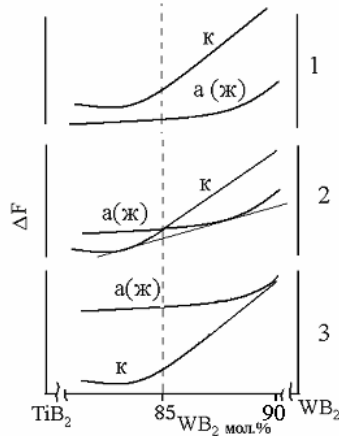


Рис. 3. Схематичне представлення концентраційної залежності зміни вільної енергії ΔF для конденсатів $(Ti,W)B_2$, отриманих при $T_k=370$ (1), 570 (2), 870 К (3), для яких температура переохолодження при термалізації частинок (ΔT), співвідноситься як $\Delta T_1 > \Delta T_2 > \Delta T_3$.

Оцінка розмірів кристалітів L показала (табл.1), що у площині плівки середній розмір L складає декілька нанометрів та слабо змінюється при варіюванні температури конденсації в порівнянні із зміною у напрямі нормалі до плівки. Особливо помітною така відмінність стає у разі появи текстури зростання з характерною віссю [00.1], що співпадає з напрямом падіння плівкоутворюючих частинок. Це стимулюється дією напружень стиснення у площині зростання плівки (рис.4) та обумовлено прагненням системи мінімізувати дію радіаційного чинника при осадженні плівкоутворюючих частинок, енергія яких досягає десятків електронвольт [10]. З табл.1 видно, що температура конденсації T_k в інтервалі 350...870 К впливає значно менше на середні розміри кристалітів L в системі W-Ti-C у порівнянні з

Таблиця 1

Залежність розмірів кристалітів конденсатів твердих розчинів від температури конденсації T_k

Система	T_k , К	L_{\perp} , нм	L_{\parallel} , нм
83 мол % W_2B_5 – 17 мол % TiB_2	350	1,5	1,4
	570	17	4,0
	770	20	4,2
	870	17	4,1
	1170	8,1	4,7
85 мол % WC – 15 мол % TiC	350	5,4	3,7
	520	5,7	3,9
	720	6,1	4,0
	830	6,7	4,4

аналогічними змінами в диборидному твердому розчині.

Для конденсатів, отриманих при $T_k \geq 970$ К спостерігається зміна досконалості текстури, що

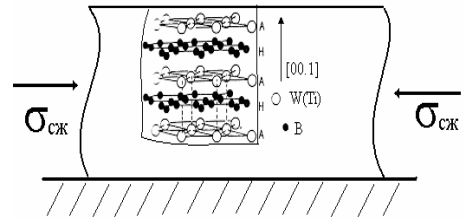


Рис. 4. Схема розвитку текстури з віссю [00.1] в системі “конденсат диборида”-“підкладка” при дії стискуючих напружень.

супроводжується посиленням розорієнтовки кристалітів унаслідок зменшення їх розміру у напрямі осі текстури [00.1]. Причиною зменшення середнього розміру кристалітів у напрямку осі текстури при підвищенні T_k є утворення у неметалічній підрешітці високої концентрації нерівноважних вакансій, які сприяють ослабленню зв'язків між шарами, що чергуються уздовж напрямку [00.1], Me та B [10-14].

Для виявлення початкових стадій концентраційного розшарування, що протікає без утворення некогерентної міжфазної межі, використовувався метод МУРР поблизу нульового вузлу оберненої дифракційної решітки. Нульовий вузол не розмивається за рахунок мікронапружень (при $\theta=0$ та $\text{tg}\theta=0$). При цьому інтерференційний максимум спостерігається у нульовому вузлі завжди, незалежно від внутрішньої структури об'єкту, оскільки різниця ходу для хвиль, розсіяних атомами, що розташовані у будь-якій послідовності усередині об'єкту, при $s \rightarrow 0$ дорівнює нулю ($s=4\pi\sin\theta/\lambda$ – модуль вектора розсіяння). Тому нульовий інтерференційний максимум спостерігається при МУРР і для об'єктів, що знаходяться у кластерному або аморфному структурних станах. Характерною особливістю для конденсатів боридної та карбідної систем є формування областей впорядкування корельовано розташованих за об'ємом плівки (рис. 5, 6), що фіксується у появі максимуму на кривих МУРР при $s = 0,15 \div 0,2 \text{ \AA}^{-1}$.

Порівняльний аналіз структурного стану конденсатів W-Ti-C та W-Ti-B систем за допомогою малокутової та ширококутової рентгенодифракційних методів [5] показав, що на перших двох стадіях [13] концентраційного розшарування відбувається розпад твердих розчинів за спінодальним типом. Ефект концентраційного впорядкування для однакового часу конденсації (60 хв.) проявляється більш виражено у конденсатах твердих розчинів системи W-Ti-B. При цьому найбільш вірогідна довжина хвилі концентраційного впорядкування (яка визначалась із співвідношення $\lambda = 2\pi/s_{\text{max}}$, де s_{max} – положення кореляційного максимуму на кривій $I(s)$ [5]), для систем W-Ti-B у

температурному інтервалі 350...870 К залишається практично незмінною та рівною 3,7-3,8 нм. Характерно, що при $T_k < 570$ К формується структура, близька до аморфної (рис. 2). В цьому випадку впорядкування можна вважати переважно концентраційним.

У конденсатах твердих розчинів карбідів, в яких для всього температурного інтервалу виявляється характерна нанокристалічна структура, ефект концентраційного впорядкування виявляється набагато слабкіше, а довжина хвилі впорядкування λ_m близька до розміру кристалітів L в площині плівки, розрахованому по розширенню ширококутових піків при зйомці за режимом П. Для конденсатів системи W-Ti-C довжина хвилі впорядкування дещо більше (3,9...4,0 нм), ніж у конденсатах системи W-Ti-V. Практично незмінне значення λ_m у широкому інтервалі температур T_k є характерною ознакою формування модульованої структури при розпаді за спінодальним типом [8].

За відносною зміною інтенсивності кореляційного піку на кривих МУРР можна оцінити кінетичні параметри процесу впорядкування [5-6]. Залежності значення коефіцієнта дифузії D від температури конденсації для W-Ti-C та W-Ti-V систем наведені на рис. 7. Видно, що при $T_k = 350...870$ К значення коефіцієнта дифузії D лежать в інтервалі $10^{-19}...10^{-18}$ см²/с. За порядком величини D відповідають значенням для дифузії

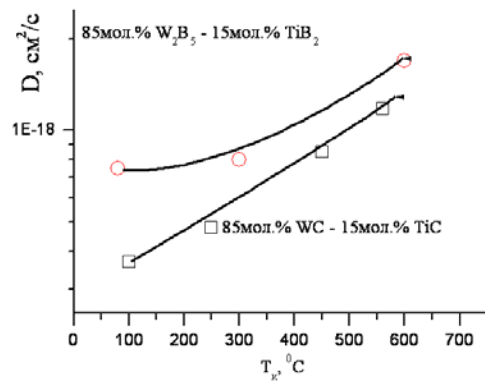


Рис. 7. Залежність коефіцієнту дифузії у металевій підсистемі від температури конденсації для W-Ti-V (o) и W-Ti-C (□) систем.

атомів титану у вольфрамі у масивному стані, хоча вони на 200...250 К зсунуті у бік більш високих температур (до 1070...1129 К в масиві [15] замість 830...870 К для конденсатів).

Відзначимо, що у разі квазібінарних перетинів потрійних систем фаз впровадження неметалічні атоми (В та С) при розшаруванні повинні збагачувати області з підвищеним вмістом атомів титану [11]. У разі розшарування твердих розчинів впровадження з надмірною концентрацією вакансій у неметалічній підрешітці відбувається формування фаз на основі титану, близьких за складом до стехіометричних та фаз на основі низьких карбідів або боридів вольфраму. У деяких випадках спостерігається формування твердого розчину на основі ОЦК решітки α -W.

Формування у конденсатах наноструктурних станів з більшою питомою щільністю ослаблених приграничних міжатомних зв'язків подібно до переходу матеріалу у передплавильний стан [16]. Це стимулює, зокрема, високу ротаційну рухливість окремих структурних фрагментів. Структурний аспект стадії передплавлення полягає у спонтанній фрагментації областей кристалів до нанометрових розмірів. Це відповідає стадії структурної перебудови матеріалу при його переході у нанокристалічний або кластерний стани в результаті теплової дії [4,17]. Виникнення при такій фрагментації дисбалансу для різних напрямів сил зв'язків може привести до спотворення параметрів решітки та атомного розупорядкування. Під час переходу матеріалу на нанокристалічний, а особливо кластерно-аморфний структурні рівні, значення його термодинамічних параметрів наближаються до характерних для стану передплавлення. Основні структурні особливості матеріалу при такому переході пов'язані з порушеннями дальнього порядку. У найбільшій мірі це позначається на рухливості атомів, приводячи, зокрема, до збільшення на декілька порядків коефіцієнта дифузії.

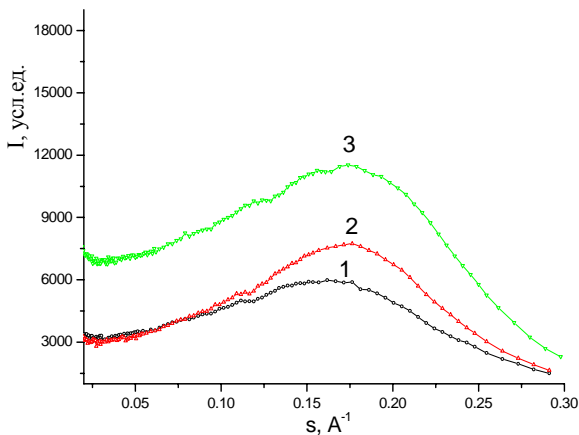


Рис. 5. Криві МУРР для конденсатів системи $TiB_2 - W_2B_5$, отриманих за різних T_k , К: 1 – 350, 2 – 570, 3 – 870.

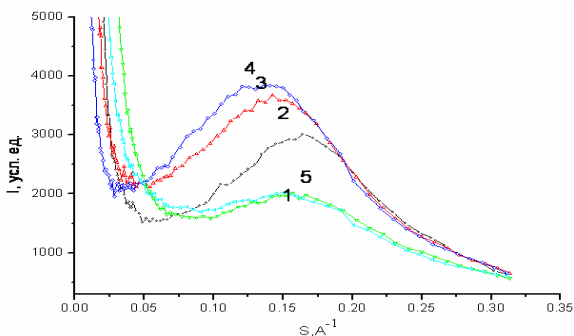


Рис. 6. Криві МУРР для конденсатів системи $TiC - WC$, отриманих за різних T_k , К: 1–350, 2–500, 3–720, 4–830, 5–370.

Висновки

Порівняльний аналіз еволюції структури іонно-плазмових конденсатів квазібінарних карбідних та

боридних систем під дією термічного чинника при осадженні показав, що у всьому дослідженому температурному інтервалі T_k відбувається формування пересиченого твердого розчину з нанокристалічною або кластерною (аморфноподібною) структурою. Остання є характерною для конденсатів Ti-W-B систем при найбільш низькій температурі T_k , що відповідає найбільшому переохолодженню при термалізації високоенергетичних частинок.

Нерівноважні умови формування конденсатів приводять до процесу концентраційного розшарування в твердому розчині конденсату з утворенням періодичного атомного впорядкування,

що супроводжується появою кореляційного максимуму на кривих МУРР на малих кутах дифракції.

Соболь О.В. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, заступник декана по науці;

Куницький Ю.А. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач відділу;

Барабаш М.Ю. – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;

Нечитайло Я.А. – аспірант;

Дзюба Л.Г. – аспірант.

- [1] А.П. Шпак, О.В. Соболь, Ю.А. Куницький, П.Г. Черемской. *Самоорганизация в низкоразмерных системах*. ИМФ НАНУ, К. 128 с. (2005).
- [2] О.В. Соболь, С.Н. Дуб, О.Н. Григорьев, А.Н. Стеценко, А.А. Подтележников. *Сверхтвердые материалы*, **157**, сс. 38-47 (2005).
- [3] S. Veprek, M.G.J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka, *Thin Solid Films*, **476**, pp. 1-29 (2005).
- [4] А.П. Шпак, П.Г. Черемской, Ю.А. Куницький, О.В. Соболь. *Кластерные и наноструктурные материалы*, т.3 Академперіодика, К. 516 с. (2005).
- [5] А.П. Шпак, О.В. Соболь, П.Г. Черемской, Ю.А. Куницький, А.Н. Стеценко, Применение метода малоуглового рентгеновского рассеяния для исследования кинетики упорядочения в наноструктурных конденсатах // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **4(2)**, с.412. (2006).
- [6] О.В. Соболь. Фазовый состав, структура, субструктурные характеристики и макродеформированное состояние ионно-плазменных нанокристаллических конденсатов квазибинарной TiB₂-W₂B₅ системы // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **4(3)**, сс. 707 (2006).
- [7] Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. Наука, М. 320 с. (1972).
- [8] *Физическое металловедение. В 3-х т., Т.2.* Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами. 3-е изд., перераб. и доп. /Под ред. Кана Р.У., Хаазена П.Т. Пер. с англ.- Металлургия, М. 624 с. (1987).
- [9] Я.И. Френкель. *Введение в теорию металлов*. Наука, Л. 424 с. (1972).
- [10] А.П. Шпак, О.В. Соболь, Ю.А. Куницький, М.Ю. Барабаш Влияние радиационного фактора на формирование структуры и напряженного состояния конденсатов, полученных ионным распылением тугоплавких материалов Ti-W-B системы // *Порошковая металлургия*, (1-2), 72 (2008).
- [11] Ю.И. Устиновщиков. *Выделение второй фазы в твердых растворах*, Наука, М. 172 с. (1988).
- [12] P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, *Progress in Materials Science*, **51**, p.1032 (2006).
- [13] О.В. Соболь. Процесс наноструктурного упорядочения в конденсатах системы W-Ti-B / *Физика твердого тела*, **49** (6), сс. 1104 (2007).
- [14] O.V. Sobol', E.A. Sobol', L.I. Gladkikh, A.N. Gladkikh, On the mechanism of β -WC- α -W₂C transformation under annealing in magnetron-sputtering tungsten carbide films // *Functional Materials Functional Materials*, **9(3)**, p.486 (2002).
- [15] Х. Дж. Гольдшмидт Сплавы внедрения, вып.1, Из-во «мир», М. 424 с. (1971).
- [16] В.П. Майборода, А.П. Шпак, Ю.А. Куницький. // *Успехи физики металлов*, **4(3)**, сс. 123-233 (2003).
- [17] А.Я. Шиняев. *Фазовые превращения и свойства сплавов при высоком давлении*. Наука, М. 153 с. (1973).

O.V. Sobol¹, Yo.A. Kunitskiy², M.Yo. Barabash², Ya.A. Nechitaylo², L.G.Dzyuba²

Regulation Processes in Ionic-Plasma Condensates of the W-Ti-B and W-Ti-C Systems

¹National technical university «KhPI», 21, Frounze Str, Kharkov, 61002
Ukraine, 38(044) 4242348 sool@kpi.kharkov.ua

²Technical center of NASU, 13, Pochovsca Str, Kyiv, 04070
Ukraine, 38(044) 4242348, nanosys@imp.kiev.ua

At the use of small and wide -angle x-ray diffraction methods the comparative analysis of the nonequilibrium structural state of ionic-plasma condensates of the W-Ti-C and W-Ti-V systems is lead on different stages of concentration-structural equipment.