

## МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACS numbers: 61.43.-j, 64.70.kd, 81.15.Pq, 81.30.Hd, 81.40.Ef

### О механизме формирования рентгеноаморфной структуры плёнок сплавов Ni–W

Т. А. Точицкий, А. Э. Дмитриева

*ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»,  
ул. П. Бровки, 19,  
220072 Минск, Беларусь*

Изучена структура электроосаждённых плёнок сплавов Ni–W. Показано, что при увеличении содержания в осадках вольфрама до 20% ат. происходит фазовый переход из поликристаллического в рентгеноаморфное состояние. Указан механизм формирования рентгеноаморфной структуры плёнок.

Вивчено структуру електроосаджених плівок стопів Ni–W. Показано, що при збільшенні вмісту в осадах вольфраму до 20% ат. відбувається фазовий перехід із полікристалічного у рентгеноаморфний стан. Зазначено механізм формування рентгеноаморфної структури плівок.

The structures of the electrodeposited Ni–W-alloy films are investigated. As shown, at increasing a tungsten precipitation up to 20% at. in the deposit, the polycrystalline-to-X-ray-amorphous-state phase transition occurs. The formation mechanism of X-ray amorphous structure of films is suggested.

**Ключевые слова:** электролитические плёнки, субструктура, кристаллическая решётка.

*(Получено 1 ноября 2013 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

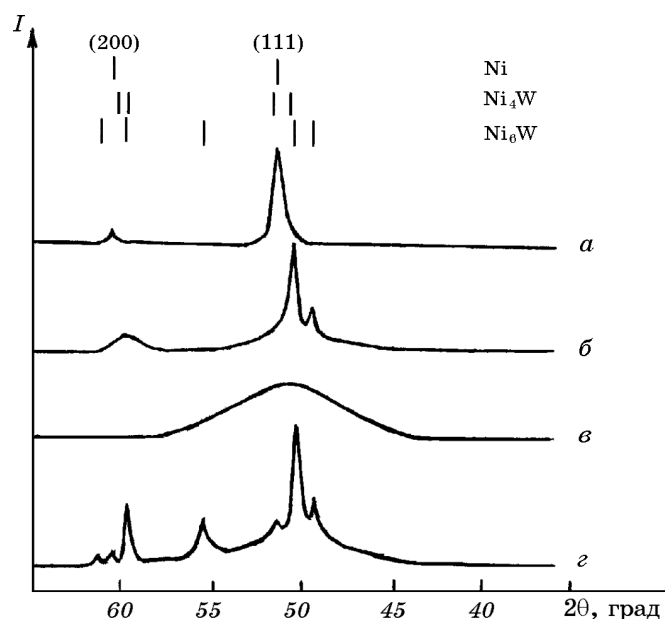
Электролитически осажденные аморфные пленки сплавов Ni–W характеризуются высокой твердостью, повышенной износостойкостью, коррозионной и электроэрозийной стойкостью [1, 2]. В последнее время к аморфным пленкам значительно возрос интерес в связи с возможностью формирования на их основе магнитных нанокристаллических структур [3]. Физико-механические свойства осадков определяются внутренним строением и фазовым составом пленок.

Ранее при исследовании строения пленок сплавов Ni–W на рентгенограммах и электронограммах было установлено наличие дополнительных линий, которые не относятся к ГЦК-решетке никеля [1]. С целью индирования дополнительных рефлексов в настоящей работе было продолжено рентгенографическое исследование структуры и механизма ее формирования в пленках Ni–W в зависимости от содержания W в осадках и температуры изотермического отжига.

## 2. МЕТОДИКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Электролитически осажденные пленки сплавов Ni–W толщиной 1 мкм были получены из сернокислых растворов с добавлением вольфрамата и цитрата натрия. Параметры электролиза кислотность pH, плотность катодного тока  $i_k$  и температура электролита  $T$  поддерживались в следующих пределах: pH 6–7,  $i_k = 5–20$  мА/см<sup>2</sup>,  $T = 20–30$ °С. В качестве подложек использовалась медная полированная фольга толщиной 0,1 мкм. Структурные исследования выполнены с помощью рентгеновского дифрактометра «ДРОН-3М» в кобальтовом  $CoK_{\alpha}$ -излучении. Размер областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей  $L_{окр}$  определяли методом четвертого момента [4]. Методика подготовки образцов для исследований приведена в работе [5]. Химический состав пленок определен на оже-спектрометре «Perkin-Elmer» РНІ-660.

В исходном состоянии (pH 6–7,  $i_k = 5$  мА/см<sup>2</sup>) пленки никеля (ГЦК-решетка) имеют текстуру с осью [111]. Легирование пленок никеля вольфрамом до 2% ат. приводит к образованию мелкокристаллического ( $\cong 50$  нм) строения и появлению дополнительной оси текстуры [100] (рис. 1). При увеличении содержания вольфрама до 14% ат. растет период кристаллической решетки сплава от 0,3557 нм до 0,3590 нм, что свидетельствует об образовании твердого раствора замещения на основе ГЦК-решетки никеля. На рентгенограммах пленок, содержащих 12–17% ат. W, присутствует слабой интенсивности дополнительная линия ( $2\theta = 48,2^\circ$ ), которая не относится к ГЦК-решетке сплава. Ранее было установлено [1], что при легировании никеля вольфрамом (до 19% ат. W) кристаллиты сплава ( $\cong 50$  нм) разбиваются на чередующиеся микрообласти (порядка 2–10 нм): с ориентацией [111], обогащенные никелем, и с ориентацией [100], обогащенные вольфрамом. В микрообластях первого типа в твердом растворе на основе ГЦК-решетки образуются дефекты упаковки, концентрация которых по мере увеличения содержания вольфрама возрастает. В результате этого последовательность укладки атомных слоев (111) становится случайной АСВСВАСАВ... и на таких участках формируются аморфные прослойки. В микрообластях второго типа (с ориентацией [100]) образуется случайная плотная упаковка атомов сплава. На рентгено-



**Рис. 1.** Рентгенограммы пленок чистого никеля (*a*), сплавов Ni–W, содержащих 17 (*b*), 20% ат. W (*c*, *z*). Пленки (*a–c*) в исходном состоянии и после отжига при 600°C (*z*).

граммах сплава Ni–W при содержании вольфрама более 19% ат., имеется только один дифракционный максимум — гало, а на электронно-микроскопических (ЭМ) снимках наблюдается неомогенная, ячеистая (сеточная) микроструктура с размером ячеек  $\cong 50$  нм [1]. В таких пленках  $L_{\text{окр}}$  составляет примерно 1 нм. Изотермический отжиг аморфных пленок (содержащих 19–23% ат. W) приводит к появлению на рентгенограммах ряда дополнительных линий (см. рис. 1, *z*). Результаты расчета и индицирования рентгенограмм пленок сплава ( $\cong 20\%$  ат. W), отожженных при 500–600°C показывают, что часть линий можно отнести к соединению  $\text{Ni}_4\text{W}$  с тетрагональной решеткой, а другую часть — к соединению  $\text{Ni}_6\text{W}$  с ГПУ-решеткой (см. рис. 1 и табл.). Вследствие близости межплоскостных расстояний обоих соединений некоторые линии, например, (00.2) и (211), (10.2) и (130) совпадают (см. рис. 1 и табл.). Расчет показывает, что в отожженных пленках имеются две области когерентного рассеяния рентгеновских лучей:  $L_{\text{окр}} \cong 2$  нм и  $L_{\text{окр}} \cong 10$  нм.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Процесс формирования указанной структуры пленок Ni–W можно описать с использованием такого показателя, как элементарная ра-

**ТАБЛИЦА.** Результаты расчета и индирования рентгенограммы пленки сплава Ni–W ( $\cong 20\%$  ат. W), отожженной при температуре  $600^\circ\text{C}$ .

Ni <sub>4</sub> W, $c/a = 0,62^*$			Ni <sub>6</sub> W, $c/a = 0,82^{**}$		
2 $\theta$ , град	$d$ , нм	$hkl$	2 $\theta$ , град	$d$ , нм	$hkl$
60,5	0,177	002	62,5	0,170	12.0
59,2	0,181	130	59,2	0,1814	10.2
52,4	0,202	220	55,3	0,1931	20.1
51,0	0,207	211	50,6	0,209	00.2
			48,2	0,2196	20.0

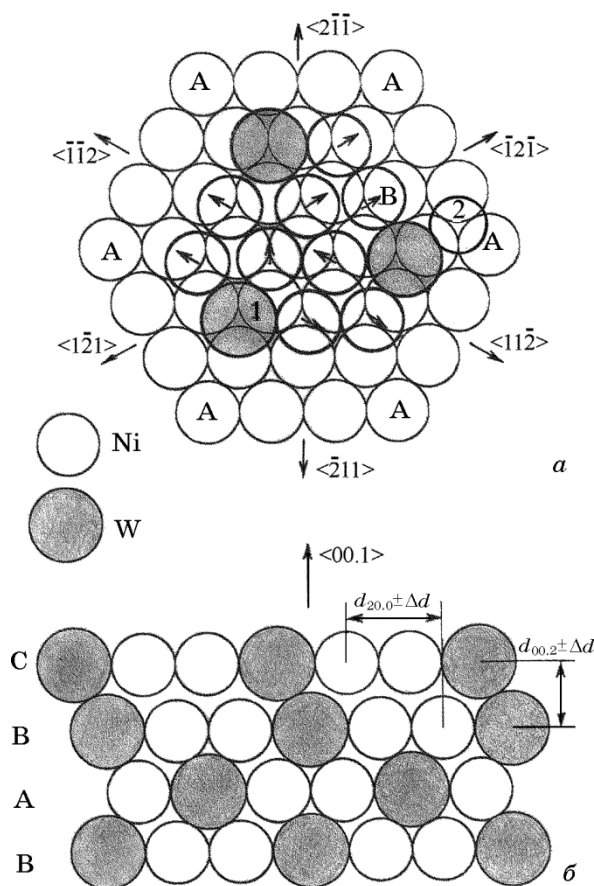
\* $c = 0,3553$ ,  $a = 0,573$  нм; \*\* $c = 0,418$ ,  $a = 0,509$  нм.

бота присоединения (отрыва) атомов из разных положений растущего кристалла.

Известно [6], что вероятность  $P$  присоединения атома к кристаллу в любом положении зависит от энергии связи атома  $E$  в этом положении, т.е.  $P \propto \exp(E/kT)$ . Энергия связи присоединяющегося атома к плотноупакованной грани (111) ГЦК-решетки в положении равновесия (потенциальной яме) максимальна по сравнению с другими положениями грани [7]. В связи с этим наиболее вероятно, что чужеродный атом вольфрама присоединится к грани (111) никеля в потенциальной яме (рис. 2,  $a$ , положение 1). Поскольку атомный радиус вольфрама ( $r_W = 0,141$  нм) больше на 14%, чем атомный радиус никеля ( $r_{Ni} = 0,125$  нм), то при формировании моноатомного слоя В присоединяющиеся атомы вынуждены смещаться из равновесных положений: атомы Ni на 7%, а атомы W на  $\cong 14\%$ . Поэтому, согласно механизму [6, 7], энергия связи атомов вольфрама, а также вероятность их присоединения меньше, чем атомов никеля. Вторыми соседями также будут атомы никеля, так как они смещаются на  $\cong 7\%$ , а атомы вольфрама — на  $\cong 14\%$ . Третьими соседями могут быть как атомы Ni, так и атомы W, поскольку атомы обоих металлов смещаются от положения равновесия на  $\cong 7\%$ . Четвертые соседи, как атомы Ni, так и атомы W смещаются от положения равновесия в направлениях  $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ ,  $\langle 1\bar{2}1 \rangle$  и  $\langle 211\bar{1} \rangle$  более чем на 14%, а в направлениях  $\langle \bar{1}2\bar{1} \rangle$ ,  $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$  и  $\langle \bar{2}11 \rangle$  атомы Ni попадают в двойниковые положения (рис. 2, положение 2). Сформировавшаяся таким образом грань сплава Ni–W на грани (111) Ni имеет химический состав 85,7% Ni и 14,3% W (Ni<sub>6</sub>W). В тангенциальном направлении размер грани с таким химическим составом, по видимому, определяется в основном четвертыми соседями ( $\cong 2$  нм), поскольку в направлениях  $\langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ ,  $\langle 1\bar{2}1 \rangle$  и  $\langle 11\bar{2} \rangle$  вероятность присоединения атомов, согласно механизму [6, 7], мала, а в направлениях  $\langle \bar{1}2\bar{1} \rangle$ ,  $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$  и  $\langle \bar{2}11 \rangle$  могут образоваться дефекты упа-

ковки (ДУ) или микродвойники [7]. Ранее проведенные ЭМ исследования показали [1], что действительно такие пленки в направлении плоскости осадка имеют структурные неоднородности размером до 2 нм.

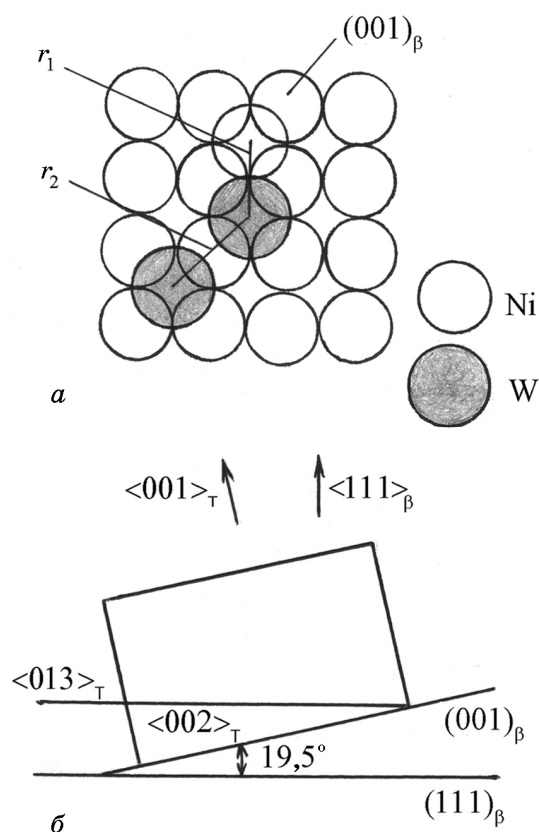
Согласно данным [8] вольфрам с никелем может образовать соединение  $\text{Ni}_{17}\text{W}_3$  (85% Ni и 15% W) с ГЦК-решеткой. Однако, поскольку с увеличением содержания вольфрама растет концентрация ДУ и нарушается порядок укладки граней 85,7% Ni и 14,3% W, то как соединение  $\text{Ni}_{17}\text{W}_3$  с ГЦК-решеткой, так и соединение  $\text{Ni}_6\text{W}$  с ГПУ-решеткой не образуются (рис. 2, б). Так как ДУ в ГЦК-решетке имеют гексагональную упаковку атомов, то при высокой концентрации ДУ в осадке на рентгенограмме образуется линия с



**Рис. 2.** Схемы формирования граней кристалла сплава 85,7Ni–14,3W на грани (001) ГЦК-решетки никеля (а) и укладки их в направлении  $\langle 00.1 \rangle$  (б). Грани параллельны (а) и перпендикулярны (б) плоскости рисунка. Стрелками указано смещение атомов на  $\cong 7\%$  от положения равновесия.

$2\theta = 48,2^\circ$ , которую, как показывают исследования отожженных пленок, можно отнести к линии (200) гексагональных прослоек (см. рис. 1, б и таблицу). По-видимому, размер  $L_{\text{орп}} \cong 1$  нм характеризует толщину прослоек ДУ в перпендикулярном к плоскости пленки направлении.

Дополнительная ось текстуры [100] образуется в результате двойникования на наклонных ( $70,5^\circ$ ) гранях (111) матрицы с текстурой [111] [8]. При этом грани (001) двойников располагаются под углом  $19,5^\circ$  к плоскости пленки (рис. 3). На этих участках кристаллитов может присоединиться больше атомов вольфрама. Так, если присоединился атом вольфрама к грани (001) ГЦК-решетки, то, согласно механизму [6, 7], его первыми соседями становятся атомы никеля (4



**Рис. 3.** Двумерная модель присоединения атомов к грани (001) ГЦК-решетки никеля (а) и схема формирования соединения  $\text{Ni}_4\text{W}$  (б);  $r_1$  и  $r_2$  — расстояния от присоединяющегося атома до первых и вторых соседей соответственно;  $\beta$ —ГЦК-решетка никеля;  $T$  — тетрагональная решетка соединения  $\text{Ni}_4\text{W}$ . Грани параллельны (а) и перпендикулярны (б) плоскости рисунка.

атома). Вторыми соседями могут быть как атомы никеля, так и атомы вольфрама, так как их присоединение к грани (001) происходит без смещения от положения равновесия (рис. 3). В этом случае наиболее вероятно, что на грани (001) ГЦК-решетки никеля может образоваться грань соединения  $Ni_4W$  с тетрагональной решеткой, так как межплоскостные расстояния (200) ГЦК-решетки никеля (0,1765 нм) близки к  $d_{002}$  (0,1776 нм) соединения  $Ni_4W$ . Известно [9], что при переходе от ГЦК-решетки к тетрагональной решетке линия (310) ГЦК-решетки разбивается на ряд линий (013), (103) и (301), межплоскостные расстояния которых отличаются незначительно. Поэтому имеющуюся широкую линию на рентгенограмме с  $2\theta = 59,2^\circ$  можно отнести к отражению от указанного семейства линий тетрагональной решетки прослоек соединения  $Ni_4W$ . По мере увеличения содержания вольфрама в осадке происходит перестройка микрообластей с соединением  $Ni_4W$ . Крупные атомы вольфрама, внедряясь в решетку соединения, существенно ее деформируют, нарушая близкий порядок. В связи с этим, в указанных микрообластях образуется случайная плотная упаковка атомов.

В пользу мнения о том, что аморфные пленки сплавов Ni–W имеют гетерогенное строение, свидетельствуют также данные изотермического отжига, в результате которого пленки переходят из аморфного в кристаллическое состояние [1]. На рентгенограмме пленки, отожженной при  $300^\circ C$ , первой появляется линия (130) соединения  $Ni_4W$  (рис. 1, з). Причем в этом случае линия является узкой, в отличие от такой же линии пленки до отжига (рис. 1, б).

Образование соединения  $Ni_6W$  с ГПУ-решеткой энергетически более выгодно, чем соединения  $Ni_{17}W_3$  с ГЦК-решеткой, поскольку в направлении нормали грани 85,7% Ni и 14,3% W более плотно укладываются в гексагональную упаковку атомов (см. рис. 2, ВAB), чем гранецентрированную кубическую (рис. 2, ABC). При этом на рентгенограмме наибольшую интенсивность имеет линия (00.2). Последнее свидетельствует о том, что как случайно чередующиеся грани 85,7% Ni и 14,3% W в исходном состоянии пленок, так и прослойки соединения  $Ni_6W$ , образовавшиеся после отжига, расположены параллельно плоскости пленки. Поэтому ввиду сильной текстурированности пленок часть линий обоих соединений на рентгенограммах отсутствует. Большой размер  $L_{окр} (\cong 10 \text{ нм})$  в таких пленках можно отнести к соединению  $Ni_6W$ , так как интенсивность линий на рентгенограмме указанного соединения больше, чем линий соединения  $Ni_4W$  ( $L_{окр} \cong 2 \text{ нм})$ .

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Проведенное исследование позволяет утверждать, что при легировании вольфрамом пленок никеля с текстурой [111] реализуется

переход «поликристаллическое–аморфное» состояние пленок сплавов Ni–W по схеме: кристаллит ГЦК → агрегат (ГЦК, ГПУ) → ячейка (рентгеноаморфное строение).

2. Ячейка рентгеноаморфных пленок Ni–W состоит из областей (до 2 нм), одни из которых обогащены никелем и имеют случайную упаковку атомных плоскостей состава  $85,7\text{Ni}14,3\text{W}$ , а другие обогащены вольфрамом и имеют случайную плотную упаковку атомов.

3. В результате изотермического отжига рентгеноаморфных пленок в обогащенных никелем областях ячеек образуется соединение  $\text{Ni}_6\text{W}$ , а в обогащенных вольфрамом областях — соединение  $\text{Ni}_4\text{W}$ .

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Грабчиков, *Аморфные электролитически осажденные металлические сплавы* (Минск: Изд. центр БГУ: 2006).
2. А. Т. Васько, *Электрохимия молибдена и вольфрама* (Киев: Наукова думка: 1977).
3. P. Quintaka and E. Amoko, *J. Appl. Phys.*, **75**: 6940 (1994).
4. Я. Д. Вешняков, А. Н. Иванов, М. Н. Перегудов, *Кристаллография*, **13**, № 6: 1093 (1968).
5. С. С. Грабчиков, Л. Б. Сосновская, *Изв. РАН. Сер. Металлы*, **5**: 95 (2002).
6. А. А. Степанова, Н. Н. Шефталъ, *Рост кристаллов* (Москва: Наука: 1972).
7. Т. А. Точицкий, *Изв. РАН. Сер. Металлы*, **4**: 80 (2009).
8. Т. А. Точицкий, С. С. Грабчиков, Л. Б. Сосновская и др., *Поверхность*, **10**: 101 (2005).
9. С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков, *Рентгенографический и электроннооптический анализ* (Москва: Металлургия: 1970).