

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО И РАДИАЦИОННОГО ФАКТОРОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ МОДУЛИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ КОНДЕНСАТОВ КВАЗИБИНАРНОЙ БОРИДНОЙ СИСТЕМЫ $TiB_2-W_2B_5$

О.В. Соболев

*Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"*  
*Украина*

Поступила в редакцию 12.09.2007

Показаны возможности анализа методом малоуглового рентгеновского рассеяния кинетики концентрационно-структурного упорядочения в нанокристаллических материалах твердых растворов при термическом и радиационном воздействии.

### ВВЕДЕНИЕ

Далекое от равновесия условия получения конденсатов при ионном распылении приводят к возможности создания в них совершенно уникальных структурных состояний и свойств, что в значительной степени связано с возможностью получения при конденсации наноматериалов с нанокристаллическим и/или нанокластерным состоянием структурных элементов.

Разработка установок и создание магнетронной и триодной технологий получения конденсатов позволило значительно увеличить скорости нанесения и расширить спектр фазово-структурных состояний покрытий формируемых из ионно-плазменных потоков. Возможность распыления тугоплавких металлов и сплавов с сохранением состава при относительно высоких скоростях осаждения, малая инерционность процесса делают системы на основе ионного распыления наиболее перспективными устройствами для нанесения покрытий, таких как тугоплавкие квазибинарные бориды на основе вольфрама.

Исследованию формирования структуры и свойств нанокристаллических конденсатов, получаемых ионно-плазменными методами, посвящено большое количество работ. Однако, в подавляющем большинстве этих работ исследуются частные вопросы прикладного характера. Фундаментальные исследования общих закономерностей формирования структурного состояния конденсатов и их эволюции в постконденсационный период практически отсутствуют.

В этой связи в работе ставилась задача прояснить возможности метода малоуглового рентгеновского рассеяния для выявления концентрационно-структурных изменений при термическом и радиационном воздействии на материал конденсатов квазибинарной боридной системы  $TiB_2-W_2B_5$ .

Конденсаты были получены с использованием магнетронной схемы ионного распыления в распыляющей атмосфере инертного газа аргона. Распылению подвергались как спеченные мишени с разным соотношением  $TiB_2$  и  $W_2B_5$  составляющих, так и составная мишень на основе спеченной  $W_2B_5$  мишени с накладными областями из  $TiB_2$  переменного состава. В качестве подложек выступала алюминиевая и бериллиевая фольги, а также кремниевые пластины образцы с которых перед исследованиями отделялись. Конденсация осуществлялась при рабочем давлении  $3 \cdot 10^{-3}$  Торр со скоростью  $\approx 0,5$  нм/с.

Малоугловые рентгеновские съемки проводились на малоугловом рентгеновском дифрактометре ДРАМ с увеличенной разрешающей способностью в излучении медного анода с использованием схемы коллимации первичного рентгеновского пучка по Кратки [1]. Для регистрации рентгеновского малоуглового рассеяния (РМР) использован позиционно-чувствительный проточный пропорциональный детектор с рабочей газовой смесью  $He + 10\%CH_4$ , а также усовершенствованная автоматическая регистрационная система на базе МК-1, что включает последовательную компьютерную обработку результатов как в

процессе съема информации, так и окончательную обработку индикатрис РМР.

Контроль элементного состава осуществлялся методом рентгенофлуоресцентного анализа на установке СПРУТ-2 [2].

Облучение протонами и электронами в совмещенных пучках для имитирования действия этого фактора в радиационном поясе Земли, осуществлялось с помощью ускорителя протонов и электронов с рабочим диапазоном энергий 50 – 200 кэВ при величине суммарного тока 0,01–20 мкА и плотности тока  $5,2 \cdot 10^8 - 1,0 \cdot 10^{12}$  част/см<sup>2</sup>с. Облучение исследуемых образцов проводилось при энергии частиц 100 кэВ.

Пучок протонов и электронов был развернут на площадь 100 см<sup>2</sup> при общем потоке протонов и электронов 5 – 20 мкА. Время экспозиции изменялось от 3,7 до 14,5 часов, что соответствовало дозам облучения  $(1,8 - 6,5) \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Для увеличения дозы также проводилось повторное облучение.

Изотермический вакуумный отжиг ( $P_{\text{ост}} \approx 2 \cdot 10^{-5}$  Торр) длительностью 90 мин осуществлялся при температурах 500 и 600 °С с целью изучения термической стабильности концентрационно-структурного состояния конденсатов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рис. 1 показывает влияние на картину РМР изотермического отжига при 500 °С и облучения ускоренными до 100 кэВ протонами конденсатов TiB<sub>2</sub>.

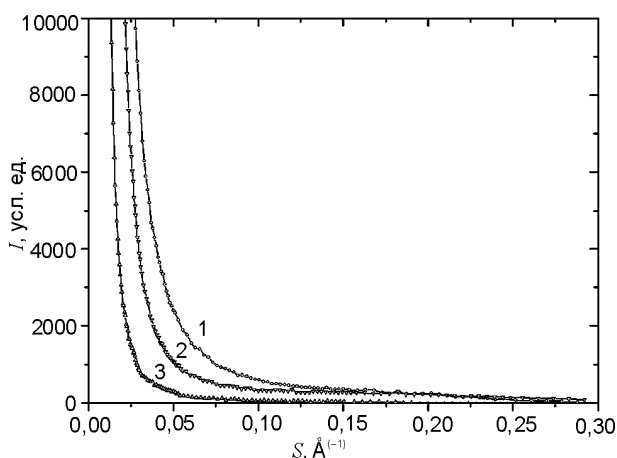


Рис. 1. Индикатрисы РМР конденсатами TiB<sub>2</sub>: 1 – исходное состояние конденсата; 2 – облучение до дозы  $6,5 \cdot 10^{16}$  прот/см<sup>2</sup>; 3 – отжиг 500 °С.

Видно, что для покрытий на основе боридов Ti и W переходных металлов характерно плавное спадание интенсивности РМР, типичное для диффузно рассеивающих систем, которые содержат локальные нанонеоднородности электронной плотности, хаотично распределенные по объему исследуемого материала (рис. 1, 2). Такими неоднородностями, как было показано раньше [3], являются преимущественно нано- и микропоры конденсационного происхождения.

Если сравнить по отдельности кривые РМР для каждого из исследуемых материалов, то видно (рис. 1, 2), что в образцах TiB<sub>2</sub> присутствует большая концентрация более мелких нанопор, чем в W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>, что проявляется в смещении кривой распределения в сторону больших значений вектора рассеяния  $s$ . Причиной наблюдаемого в пленках TiB<sub>2</sub> высокого рассеяния, по-видимому, является малая плотность конденсата и большое количество нанопор из-за низкого уплотнения конденсата при его бомбардировке легкими атомами титана в процессе осаждения.

Если сравнить с распылением W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> (рис. 2), видно, что в этом случае наблюдается резкий перегиб на кривой рассеяния, связанный с сильной дифференциацией фракций по размерам пор и преимущественным формированием пористости с размерами пор более 50 нм.

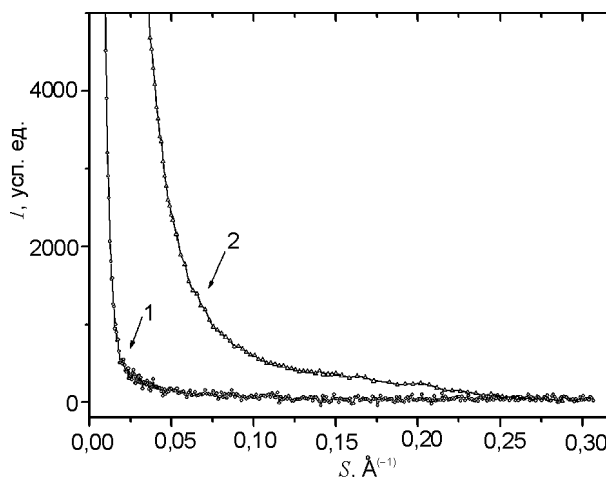


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния от пленочных образцов: W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> (1) и TiB<sub>2</sub> (2) в отделенном состоянии.

В исследованных TiB<sub>2</sub> конденсатах в исходном состоянии выявлена полидисперсная система субмикропор (нанопор) со средне-

взвешенным размером  $2\overline{R} \approx 8,8$  нм. Обработка индикатрис РМР способом Гинье (см. [1]) показала, что всю систему выявленных нанопор в исходном состоянии  $\text{TiB}_2$  конденсатов можно условно разделить на три основные размерные фракции со средними радиусами инерции  $2R_1 \approx 3,0$  нм;  $2R_2 \approx 7,0$  нм и  $2R_3 \approx 12,0$  нм (рис. 3). Объемная часть каждой из этих фракций составляла соответственно 18,4%, 32,8% и 48,8%. Таким образом, наибольший свободный объем приходится на нанопоры размером  $2R \geq 7,0$  нм.

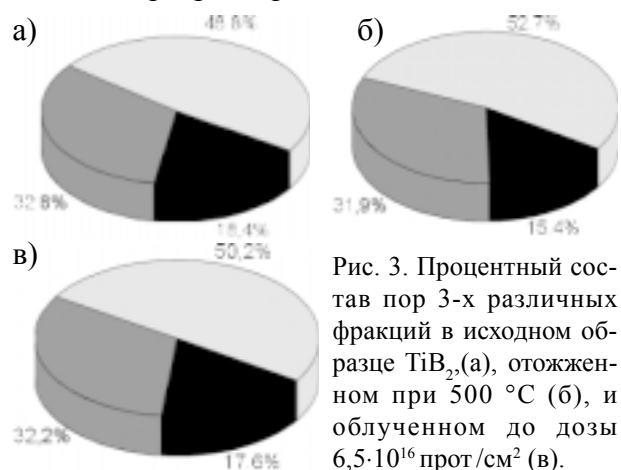


Рис. 3. Процентный состав пор 3-х различных фракций в исходном образце  $\text{TiB}_2$ , (а), отожженном при 500 °С (б), и облученном до дозы  $6,5 \cdot 10^{16}$  прот/см<sup>2</sup> (в).

Под действием отжига при 500 °С конденсатов  $\text{TiB}_2$  наблюдается значительное падение уровня интенсивности РМР при увеличении крутизны индикатрис рассеяния. Это происходит в результате термически инициированных процессов отжига и коалесценции нанопор конденсационного происхождения. Подобные процессы характерны для конденсатов, подвергнутых изотермическому отжигу при  $T \geq 0,3T_s$  ( $T_s$  – температура плавления материала) [3].

Средневзвешенный размер нанопор при этом увеличивается до  $2\overline{R} \approx 11,4$  нм. Изменяется также распределение нанопор на условные размерные фракции со средними радиусами инерции:  $2R_1 \approx 4,0$  нм;  $2R_2 \approx 8,6$  нм и  $2R_3 \approx 15,3$  нм и соответственно, объемным содержанием: 15,4%, 31,9% и 52,7%. Таким образом, увеличился свободный объем, который приходится на более крупные нанопоры размером  $2R \geq 8,6$  нм, при уменьшении объемной части мелких ( $2R \leq 3,0$  нм) нанопор.

Облучение конденсатов  $\text{TiB}_2$  приводит к небольшому уменьшению средневзвешенного размера нанопор по сравнению с исходным состоянием (от 8,8 до 7,9 нм). Иначе, чем при отжиге происходит также перераспределение пор по их размерам (рис. 3б, в). Так, объемная часть мелких ( $2R \leq 2,8$  нм) нанопор сократилась меньше, чем при нагревании: до 17,6%. Объемная часть, которая приходится на поры со средним радиусом инерции  $\approx 6,0$  нм и относительно большие поры с  $2R \geq 11,0$  нм несколько превышает объемное содержание соответствующих фракций в исходном состоянии, однако меньше, чем после отжига (рис. 3). Это свидетельствует о том, что вследствие совместного действия облучения протонами и электронами процессы отжига мелких нанопор конденсационного происхождения и процессы радиационного порообразования осуществляется практически одновременно. И, хотя дифференцировать их достаточно трудно, как и характеризовать по отдельности, в результате мы имеем убедительную иллюстрацию того, как процесс радиационного порообразования тормозит процессы коалесценции и отжига конденсационных пор.

Отличительной особенностью рентгеновского малоуглового рассеяния пленками квазибинарной боридной системы является появление на индикатрисах РМР характерного пика в угловом интервале, который отвечает дифракционному вектору  $s = 0,1 - 0,25 \text{ \AA}^{-1}$ . Эта особенность связана с упорядочением нанонеоднородностей электронной плотности, которые вызывают РМР, и проявляется вследствие действия корреляционного фактора при рассеянии рентгеновских лучей.

Исследование влияния термического фактора проводилась для трех соотношений атомов титана и вольфрама в пленках: 40/60, 23/77 и 15/85.

Как показали предварительные широкоугловые рентгендифракционные исследования [4, 5] в конденсатах формируется пересыщенный  $(\text{W}, \text{Ti})\text{B}_{2-x}$  твердый раствор с аморфноподобно-кластерным исходным структурным состоянием и размером областей ближнего упорядочения  $\approx 1,5$  нм. Темпе-

ратура конденсации исходных образцов составляла 150 °С. После отжига как фазовый состав, так и структурное состояние, сохраняется близкими к исходному, а размеры областей ближнего упорядочения несколько увеличиваются, достигая ≈2 нм после отжига при 600 °С.

На рис. 4 приведены кривые малоуглового рассеяния конденсатами с разным соотношением металлических Ti/W атомов, как в ис-

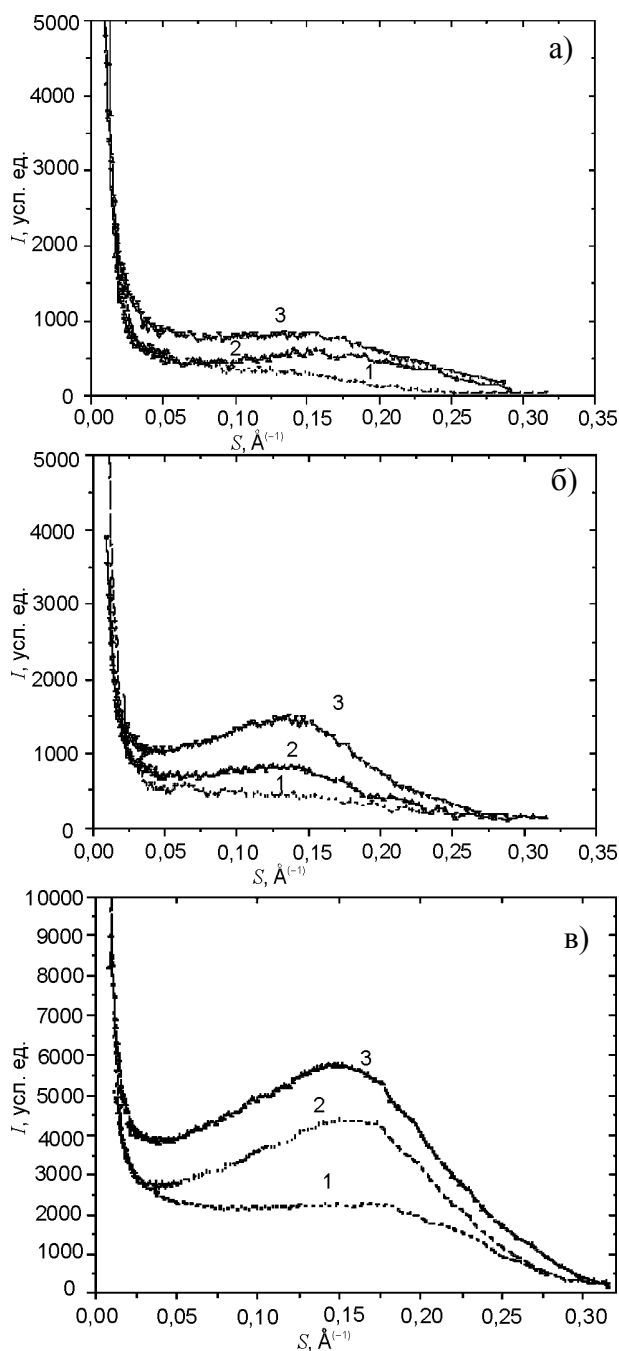


Рис. 4. Кривые малоуглового рассеяния от образцов с различным соотношением металлических атомов Ti/W: а) – 40/60, б) – 23/77, в) – 15/85 в исходном состоянии (1) и после отжига при 500 °С (2) и 600 °С (3).

ходном состоянии, так и после отжига при  $T = 500$  и  $600$  °С. Как видно, уменьшение атомного отношения титан-вольфрам в пленках приводит к повышению интенсивности корреляционного максимума, как при температуре отжига 500 °С, так и 600 °С. Положение максимума корреляционного пика практически не изменяется, как при изменении состава, так и при отжиге конденсатов и соответствует длине волны упорядочения ≈4 нм [5]. Следует отметить, что уменьшение содержания атомов титана в конденсате от соотношения Ti/W = 40/60 до 15/85 способствует появлению кластерного упорядочения (модулированной структуры [6]) уже в процессе низкотемпературной конденсации. В этой связи для оценки влияния состава и температуры отжига на диффузионную подвижность атомов в металлической подрешетке твердого раствора необходимым является провести сопоставление интенсивностей в области максимума корреляционного пика ( $I$ ) и значения интенсивности в этой точке до отжига конденсата ( $I_{исх}$ ). Из рис. 5 видно, что соотношение  $I/I_{исх}$  в значительной степени повышается с увеличением температуры отжига. При этом в области соотношения атомов Ti/W ≈ 0,2 – 0,3 наблюдается максимум. Полученное значение соотношения атомов находится в достаточно хорошем соответствии с оцененной величиной “порога протекания” в конденсатах твердых растворов приведенной в работе [7] для системы Ti-Si-N.

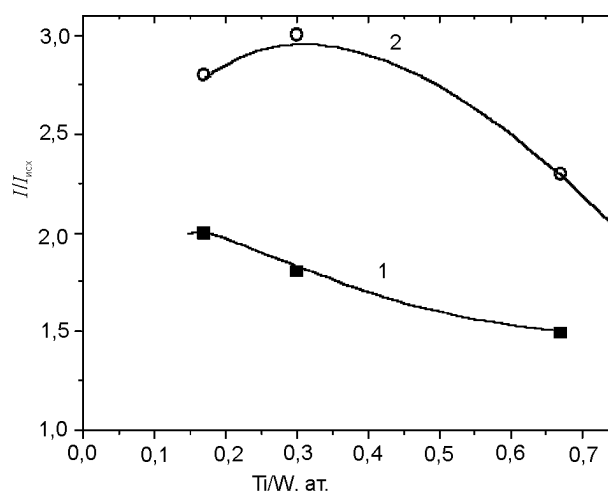


Рис. 5. Обобщающая зависимость отношения  $I/I_{исх}$  от соотношения металлических Ti/W атомов в конденсате для температуры отжига 500 °С (1) и 600 °С (2).

Проведенная по методике [8] оценка коэффициента диффузионной подвижности показала (табл. 1), что уменьшение соотношения атомов Ti/W в образце, стимулирует повышение диффузионной подвижности на поздних стадиях упорядочения, достигающей при  $T_{\text{отж}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $\text{Ti/W} = 0,30$ , значения  $D \approx 9,0 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Таблица 1  
Зависимость коэффициента диффузионной подвижности от температуры отжига конденсатов

$T_{\text{отж}} \text{ }^\circ\text{C}$	$\text{Ti/W} = 0,67,$ $\text{см}^2/\text{с}$	$\text{Ti/W} = 0,30,$ $\text{см}^2/\text{с}$	$\text{Ti/W} = 0,17,$ $\text{см}^2/\text{с}$
500	$D \approx 4,5 \cdot 10^{-19}$	$D \approx 5,4 \cdot 10^{-19}$	$D \approx 5,5 \cdot 10^{-19}$
600	$D \approx 7,0 \cdot 10^{-19}$	$D \approx 9,0 \cdot 10^{-19}$	$D \approx 8,4 \cdot 10^{-19}$

Усиление эффекта упорядочения структуры при содержании легирующего элемента в районе 6 – 10 ат.% был отмечен ранее для нескольких интерметаллических систем, например, Cu – 6 ат%Ti, Al – 6,8ат%Zr и др. [6]. Наиболее вероятной причиной появления такого эффекта является энергетически выгодное объединение примесных элементов в кластеры, идущее с понижением общей свободной энергии системы. Такой процесс еще более усиливается в результате последующего пространственного упорядочения.

Выявленное в работе усиление эффекта упорядочения при содержании в металлическом (W, Ti) твердом растворе 14 – 23% атомов титана можно связать с результатом действия не только сильной металлической связи, что особенно характерно для вольфрама с четырьмя электронами на  $d$  оболочке, но и с действием сильной ковалентно-металлической связи между титаном и бором, упорядочивающее действие которой наиболее сильно проявляется при небольших концентрациях титановых атомов.

В этой связи ожидалось, что облучение протонами должно вызывать появление наряду с единичными дефектами (парами Френкеля) коллективных дефектов типа клиньев смещения, фокусонных, температурных клиньев и др., что должно в значительной степени изменять кинетику распада твердых растворов. Обобщенной причиной такого изме-

нения должно быть повышение скорости диффузионных процессов в результате увеличения концентрации моновакансий, образованных при облучении, или при распаде вакансионных кластеров, а также за счет увеличения концентрации зародышей выделений в результате накопления в кластерах примесных внедренных атомов. Также потенциальными местами зарождения фаз в результате большой флуктуации состава, могут быть сами пики смещения и дислокационные петли, образованные из скопления вакансий.

В работе [6] показано, что облучение твердых растворов при невысоких температурах может приводить к коалиценции образованной новой фазы, дополнительной движущей силой для которой служит рекомбинация вакансий и межузельных атомов на межфазной границе.

При исследуемом в работе облучении пучками электронов и протонов с энергией 100 кэВ влияние сопутствующего электронного пучка сказывалась лишь в небольшом дополнительном повышении температуры поверхности (до  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ) при облучении, в то время как определяющим радиационные эффекты было облучение пучком протонов.

Исходные образцы были получены в сходных с серией для изучения влияния температуры отжига условиях. Температура конденсации составляла  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Структурное состояние (W, Ti) $\text{B}_{2-x}$  твердого раствора являлось аморфоподобно-кластерным с размером областей ближнего упорядочения  $\approx 1,1 \text{ нм}$ , как до облучения, так и сохранялась такой после облучения.

На рис. 6 приведена серия кривых малоуглового рассеяния конденсатами твердого раствора с различным составом Ti/W атомов, подвергнутых облучению. Видно, что при относительно малых дозах облучения наблюдается протекание процесса упорядочения в объеме конденсатов. Расчетный пробег облучаемых протонов в конденсате при этом приблизительно составляет  $\approx 0,3 \text{ мкм}$ , а выделенной энергии  $\approx 0,25 \text{ мкм}$  [9], что составляет приблизительно половину толщины конденсата, а с учетом страгглинга пробега превышающего  $0,1 \text{ мкм}$  можно считать, что радиационные повреждения распространяются на

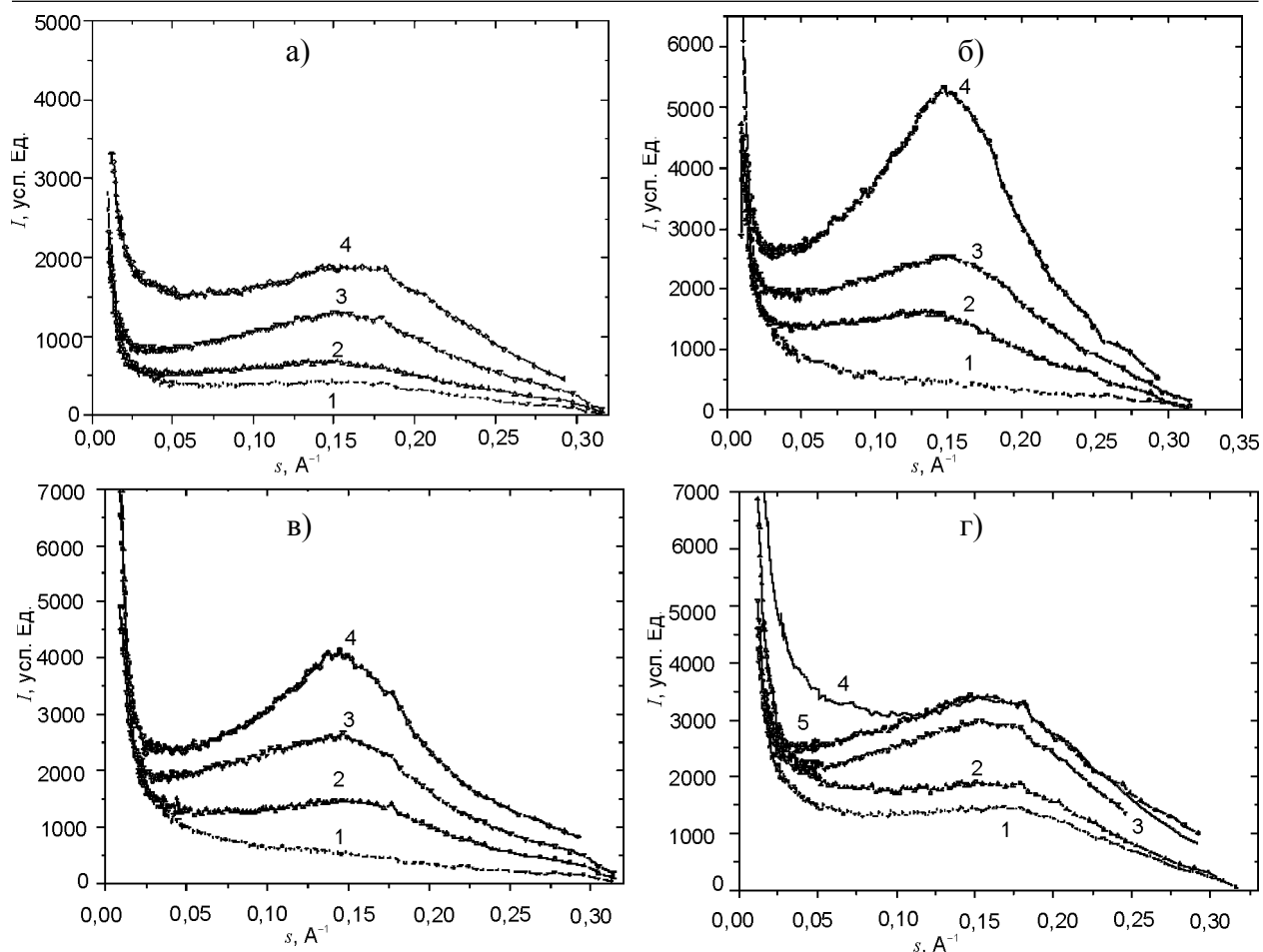


Рис. 6. Кривые малоуглового рассеяния от образцов с различным соотношением металлических атомов Ti/W: а) – 40/60; б) – 23/77; в) – 17/83; г) – 4/96 в исходном состоянии (1) и после облучения с дозами:  $1,8 \cdot 10^{16}$  прот/см<sup>2</sup> (2);  $6,5 \cdot 10^{16}$  прот/см<sup>2</sup> (3);  $13 \cdot 10^{16}$  прот/см<sup>2</sup> (4) и  $8,3 \cdot 10^{16}$  прот/см<sup>2</sup> (5).

весь объем конденсата, толщиной  $\approx 0,5$  мкм. Таким образом, при малых дозах, облучение способствует оптимизации термодинамического состояния конденсата, стимулируя спиноподальный распад с наиболее вероятной длиной волны концентрационного упорядочения  $\approx 3,7$  нм. Причем, как свидетельствуют кривые изменения интенсивности корреляционного максимума, (рис. 7) наиболее выражен этот процесс при соотношении атомов Ti/W = 23/77 в твердом растворе. Следует отметить, что полученное значение соответствует верхнему пределу концентрационного интервала наиболее эффективного упорядочения при отжиге.

Процесс концентрационного расслоения с образованием упорядоченной структуры претерпевает заметные изменения при больших дозах облучения и малом содержании атомов титана в конденсате. В этом случае при достижении дозы  $8,3 \cdot 10^{16}$  прот/см<sup>2</sup> интенсивность корреляционного максимума не только не увеличивается, но даже несколько

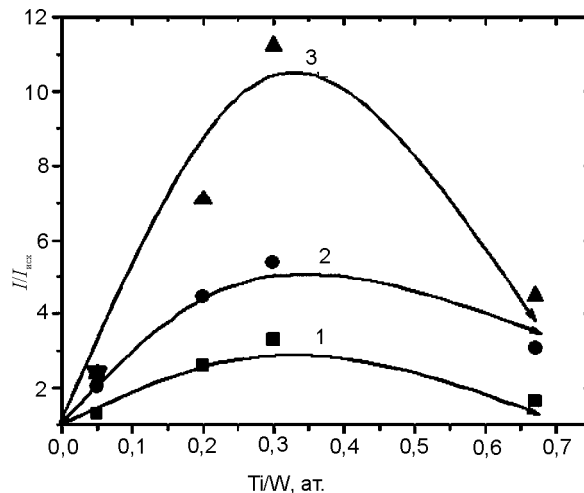


Рис. 7. Зависимость отношения  $I/I_{исх}$  от состава конденсатов подвергнутых облучению протонами в имитационной камере до дозы: 1 –  $1,8 \cdot 10^{16}$  прот/см<sup>2</sup>; 2 –  $6,5 \cdot 10^{16}$  прот/см<sup>2</sup>; 3 –  $13 \cdot 10^{16}$  прот/см<sup>2</sup>.

понижается (рис. 6г, кривые 4, 5). При этом интегральная ширина корреляционной кривой возрастает, что свидетельствует о постепенной хаотизации структуры конденсатов при длительном облучении.

Таким образом, как и в случае диборидов, так и в случае твердых растворов на их основе (квазибинарных боридных систем) отжиг способствует достижению термодинамически более равновесных образований: укрупнению пор и развитию концентрационного упорядочения. В тоже время при облучении протекают два взаимоисключающих процесса: на стремление системы под действием облучения перейти в более термодинамически равновесное состояние накладывается процесс радиационного дефектообразования, стимулирующий хаотизацию структуры и порождающий малые по размерам поры.

## ВЫВОДЫ

Сравнение результатов, полученных для термического и радиационного факторов воздействия на концентрационно-структурное состояние конденсатов  $(W, Ti)B_{2-x}$  твердых растворов показывает, что при общности характерных процессов для обоих типов воздействия, влияние радиационного фактора на процесс распада с упорядоченным распределением структурных элементов является сдвинутым в сторону большей концентрации растворенной примеси (атомов титана). Такое изменение определяется повышением влияния металлической связи при разупорядоченном действии облучения на ковалентную “металл-бор” связь.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М.: Наука, 1986. – 280 с.
2. Гладких Л.И., Михайлов И.Ф., Борисова С.С., Решетняк М.В., Соболев О.В., Фомина Л.П. Методические указания к лабораторным ра-

ботам по курсу “Актуальные проблемы физического материаловедения” для студентов специальности “физическое материаловедение”. – Харьков: НТУ “ХПИ”, 2006. – 80 с.

3. Шпак А.П., Черемской П.Г., Куницкий Ю.А., Соболев О.В. Кластерные и наноструктурные материалы. Т. 3. – К.: И.Д. Академперіодика, 2005. – 516 с.
4. Соболев О.В. Фазовый состав, структура, субструктурные характеристики и макродеформированное состояние ионно-плазменного нанокристаллического конденсата квазибинарной  $TiB_2-W_2B_5$  системы//Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. – 2006. – Т. 4, №3. – С. 707-727.
5. Шпак А.П., Соболев О.В., Черемской П.Г., Куницкий Ю.А., Стеценко А.Н. Применение метода малоуглового рентгеновского рассеяния для исследования кинетики упорядочения в наноструктурных конденсатах//Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. – 2006. – Т. 4, № 2. – С. 412-428.
6. Чуистов К.В. Модулированные структуры в стареющих сплавах. – К.: Наукова Думка, 1975. – 232 с.
7. Flink A., Larsson T., Sjolen J., Karlsson L., Hultman L. Influence of Si on the microstructure of arc evaporated (Ti,Si)N thin films; evidence for cubic solid solutions and their thermal stability//Surf.& Coat. Tech. – 2005. – Vol. 200. – P. 1535-1542.
8. Соболев О.В. Процесс наноструктурного упорядочения в конденсатах системы W-Ti-B//Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49, Вып. 6. – С. 1104-1110.
9. Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Темкин М.М. Пространственное распределение энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 248 с.

## ВПЛИВ ТЕРМІЧНОГО ТА РАДІАЦІЙНОГО ЧИННИКІВ НА ФОРМУВАННЯ МОДУЛЬОВАНОЇ СТРУКТУРИ КОНДЕНСАТІВ КВАЗІБІНАРНОЇ БОРИДНОЇ СИСТЕМИ $TiB_2-W_2B_5$

О.В. Соболев

Показані можливості аналізу методом малокутового рентгенівського розсіяння кінетики концентраційно-структурного упорядкування в нанокристаллических матеріалах твердих розчинів при термічному та радіаційному впливах.

## THERMO-DYNAMICAL AND RADIATION FACTOR EFFECTS ON THE FORMATION OF $TiB_2-W_2B_5$ BORIDE QUASI-BINARY CONDENSATE MODULATED STRUCTURES

O.V. Sobol'

The possibilities of X-ray small-angle scattering method for analysis of concentration-structural ordering kinetics in nano-crystalline solid solutions under thermal and radiation influence are shown.