

05;07;12

## Влияние термического фактора на процесс концентрационно-структурного упорядочения в ионно-плазменных конденсатах системы W–Ti–V

© А.П. Шпак,<sup>1</sup> О.В. Соболев,<sup>2</sup> Л.Ю. Куницкая,<sup>3</sup> М.Ю. Барабаш,<sup>4</sup>  
Ю.А. Куницкий,<sup>4</sup> Л.Г. Хоменко<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,  
03680 Киев, Украина

<sup>2</sup> Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“,  
61002 Харьков, Украина  
e-mail: sool@kpi.kharkov.ua

<sup>3</sup> Институт химии поверхности им. А.А. Чуйка НАН Украины,  
03164 Киев, Украина

<sup>4</sup> Технический центр НАН Украины,  
04070 Киев, Украина  
e-mail: nanosys@imp.kiev.ua

(Поступило в Редакцию 18 августа 2009 г. В окончательной редакции 23 декабря 2009 г.)

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния исследовано влияние режимов формирования и отжига на протекание в ионно-плазменных конденсатах системы W–Ti–V концентрационно-структурного упорядочения. Образующая модулированная структура при относительно низкой (до 770 К) температуре конденсации твердого раствора имеет однородное объемное распределение структурных фрагментов. Выявлен постадийный механизм перехода от объемно-модулированной структуры к одномерно-модулированной при увеличении температуры формирования от 570 до 1170 К. Установлено уменьшение диффузионной подвижности при создании модулированной структуры на основе упорядочения металлических (W–Ti) атомов при увеличении времени отжига метастабильного постконденсационного состояния ионно-плазменного конденсата. При использовании трехэлектродной схемы ионного распыления действие радиационного фактора приводит к усилению эффекта концентрационного расслоения в конденсате, понижает температуру перехода и стимулирует увеличение длины волны  $\lambda_{od}$  концентрационного упорядочения.

### Введение

Неравновесное состояние, в котором находится материал после осаждения из ионно-плазменных потоков, делает его структуру чрезвычайно чувствительной к любым внешним воздействиям [1,2], в том числе к действию термического фактора [3–6]. Такие структуры склонны к самоорганизации, движущей силой которой является стремление системы минимизировать свободную энергию [2]. Избыточная свободная энергия конденсированной из ионно-плазменных потоков системы обусловлена относительно высокой энергией осаждаемых частиц и сверхвысокой скоростью термализации, что приводит к формированию неравновесной концентрации точечных и линейных дефектов, высокого уровня напряжений в материале, нанокристаллического состояния с высокой плотностью неравновесных границ. Самоорганизация структуры в конденсатах происходит как на наноуровне в результате создания и упорядочения комплексов точечных дефектов или дислокаций, так и путем создания упорядоченных концентрационно-структурных образований на субмикро-, микро- и макромасштабных уровнях организации [2]. Особенно ярко концентрационно-структурное упорядочение под действием термического фактора про-

является при формировании конденсатов твердых растворов системы W–Ti–V.

В ионно-плазменных конденсатах стабилизация структуры в дораспадном состоянии становится возможной в результате высоких скоростей переохлаждения (выше  $10^6$  K/s). При скорости закалки  $10^3$  K/s распад может проходить уже в процессе охлаждения [7].

В основе концентрационно-структурного упорядочения твердых растворов лежит спинодальная фазовая сегрегация. Интенсивность процесса распада и период концентрационной спинодали (размер зародышей новой фазы) обусловлен конкуренцией между уменьшением свободной энергии Гиббса при фазовом расслоении и дестабилизирующем влиянием появляющегося между формируемыми фазами структурного несоответствия. Такое несоответствие вызывает увеличение упругой энергии деформации в формируемом конденсате. Несмотря на важность понимания и детального изучения закономерностей такого процесса для прогнозирования стабильности фазового состава, структурного состояния, оптимальных параметров синтеза и последующей термообработки, до настоящего времени работы, в которых были бы проведены систематические исследования ионно-плазменных конденсатов твердых растворов, практически отсутствуют.

Цель настоящей работы — установление закономерностей протекания концентрационно-структурного упорядочения в нанокристаллических ионно-плазменных конденсатах твердого раствора  $(W,Ti)B_2$  в зависимости от температуры и времени конденсации и отжига при использовании магнетронной и триодной схем ионного распыления.

## Методика получения и исследования образцов

Образцы толщиной  $1-2\ \mu\text{m}$  были изготовлены методами магнетронного и триодного распыления мишеней системы  $83\ \text{mol}\% W_2B_5-17\ \text{mol}\% TiB_2$ . Выбор атомов вольфрама и титана в качестве составляющих металлической подрешетки обусловлен сильным различием их по химической активности к атомам бора. Кроме того, большое различие по массам и рассеивающей способности атомов Ti и W обеспечивает для этой системы высокую выявляемость различных стадий концентрационно-структурного упорядочения, например при использовании рентгенодифракционных методов. Для получения пленок были использованы планарные распылительные системы [6]. При магнетронном распылении подложка располагалась на расстоянии  $55\ \text{mm}$  над анодом, а расстояние анод–мишень составляло  $4-5\ \text{mm}$ . В процессе получения конденсатов давление аргона в рабочей камере ( $P$ ) составляло  $0.6\ \text{Pa}$ , скорость осаждения пленок —  $0.5\ \text{nm/s}$ . Для удаления с поверхности газовых примесей перед нанесением покрытий подложки выдерживались в течение часа в вакууме  $3 \cdot 10^{-4}\ \text{Pa}$  при температуре  $1200\ \text{K}$ . Пленки осаждались на подложки, нагретые до температуры  $570-1170\ \text{K}$ .

При использовании триодной схемы увеличение производительности распыления по сравнению с магнетронной схемой достигалось путем подачи напряжения смещения и увеличения давления аргона  $P$  до  $0.75\ \text{Pa}$ . На мишень подавалось распыляющее напряжение  $0.5-3.5\ \text{kV}$ , что позволяло получать ионные токи  $200-300\ \text{mA}$ . Режимы дуги — напряжение  $60-100\ \text{V}$ , ток  $7-10\ \text{A}$ . Расстояние мишень–подложка составляло  $7-8\ \text{cm}$ . Время очистки подложек перед нанесением покрытия составляло  $5-10\ \text{min}$ . Для очистки атмосферы использовали титановый геттер, установленный вблизи катода.

Отжиг пленок проводился при температуре  $570-1220\ \text{K}$  в течение  $5-60\ \text{min}$ . Малоугловые рентгеновские съемки производились на дифрактометре ДРАМ-2.0 в интервале углов рассеяния  $2\vartheta = 0.1-5^\circ$  с регистрацией излучения позиционно-чувствительным детектором. Пространственное разрешение детектора составляло  $0.1\ \text{mm}$ , что при расстоянии от образца до детектора, равном  $700\ \text{mm}$ , позволяло получать разрешение  $0.01^\circ$  на 1 канал многоканального детектора, связанного с ПЭВМ. В качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка с

медным анодом. Напряжение на трубке  $U = 26\ \text{kV}$ , ток  $I = 22\ \text{mA}$ . Для съемки использовалась схема коллимации по Кратки [2,8]. При обработке кривых методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) применялась специальная компьютерная программа, содержащая процедуру исключения коллимационных искажений на высоту и ширину первичного пучка [2].

Для исследования использовались отделенные от подложек из монокристаллического кремния или слюды конденсаты или конденсаты, нанесенные на бериллиевую фольгу толщиной  $15\ \mu\text{m}$ .

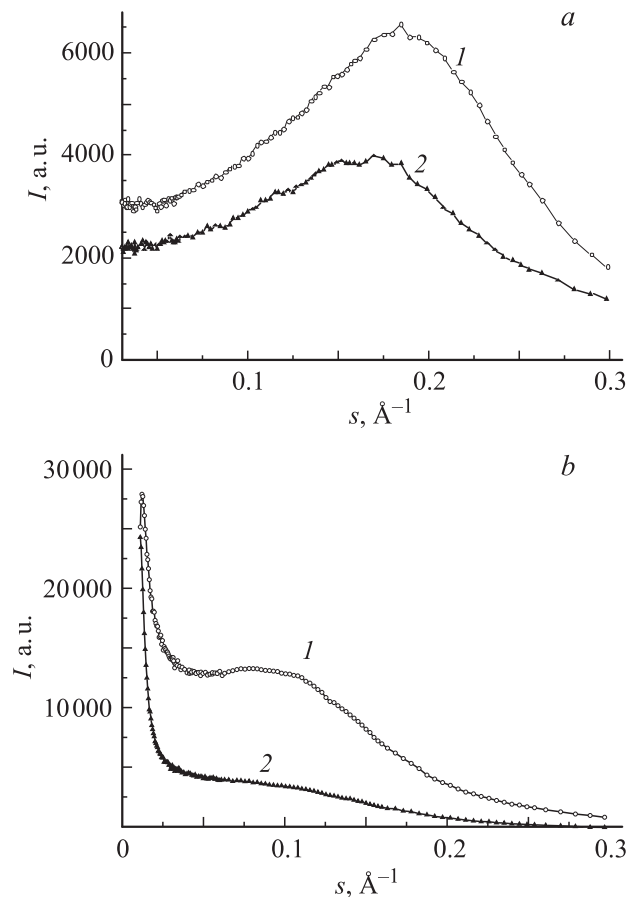
## Результаты и их обсуждение

Особенностью результатов исследования малоуглового рентгеновского рассеяния от пленок квазибинарной боридной системы было появление характерного максимума при малых углах, связанного с концентрационным упорядочением, наблюдаемым при спинодальном распаде [8]. Для образца, полученного магнетронным распылением при относительно невысоком напряжении  $U_{\text{sp}} = 0.35\ \text{kV}$  и при температуре подложки при конденсации  $T_c = 570\ \text{K}$ , наблюдалось появление максимума корреляционного рассеяния при значении вектора рассеяния  $s = 0.13\ \text{\AA}^{-1}$ . С увеличением температуры конденсации до  $970\ \text{K}$  наблюдается сдвиг пика в сторону меньших значений  $s$  (соответственно — больших значений периода упорядочения  $d_{\text{od}}$ ) до величины  $\sim 0.08\ \text{\AA}^{-1}$ . Другой вид кривых МУРР наблюдается при повышении температуры конденсации до  $1170\ \text{K}$ . В этом случае происходит почти полное исчезновение корреляционного пика вследствие его сдвига в сторону малых значений  $s$ . Вид кривых МУРР становится близким к виду кривых, характерных для рассеяния материалов с резкими границами и описываемых аппроксимацией Гинье, пропорциональной  $s^{-4}$  [9].

Если использовать модель [8], по которой положение максимума корреляционного рассеяния на кривой МУРР  $I(s)$  соответствует концентрационной длине волны при расслоении (волновой вектор рассеяния  $s$  и концентрационный вектор  $\beta$  связаны соотношением  $s = \beta/2\pi$ , а длина волны упорядочения соответствует  $\lambda_{\text{od}} = d_{\text{od}} = 2\pi/s$ ), то получим следующие значения длины волны  $\lambda_{\text{od}} = 4.83$  и  $7.85\ \text{nm}$  соответственно при  $T_c = 570$  и  $970\ \text{K}$ , и больше  $10\ \text{nm}$  при  $T_c = 1170\ \text{K}$ .

Для исследования пространственного распределения структуры упорядочения использовались образцы, полученные на подложках из бериллиевой фольги толщиной  $15\ \mu\text{m}$ . При этом малоугловая съемка проводилась при расположении пленки как перпендикулярно падающему рентгеновскому пучку, так и при повороте образца на угол  $30^\circ$ .

Из рис. 1 видно, что при повороте образца на угол  $30^\circ$  достаточно хорошо воспроизводится форма и интенсивность исходной корреляционной кривой, полученной при



**Рис. 1.** Кривые МУРР, полученные для конденсата при нормальном падении пучка (кривая 1) и угле наклона пучка  $30^\circ$  (2). Температура конденсации пленок 570 К (а) и 970 К (б).

нормальном падении рентгеновского пучка для конденсатов, осажженных при относительно невысокой температуре  $T_c = 570$  К (рис. 1, а), в то время как при более высокой  $T_c = 970$  К появляется несоответствие этих параметров (рис. 1, б). Тот факт, что корреляционный пик в интервале  $T_c = 350\text{--}820$  К остается в практически неизменном положении при изменении угла падения пучка от  $0$  до  $30^\circ$  (рис. 1, а), свидетельствует об объемном характере концентрационного упорядочения [10].

На кривых МУРР, полученных от конденсатов, осажженных при  $820 < T_c < 970$  К при съемке в режиме разворота образца на  $30^\circ$ , происходит смещение корреляционного пика, а для пленок, полученных при  $T_c \geq 1170$  К, при наклонных съемках корреляционный пик практически не проявляется (рис. 2, кривая 2), что свидетельствует о разрушении в образце упорядочений объемного типа [8–10].

Такое изменение вида кривых МУРР соответствует условиям перехода от спиноподобного распада (концентрационного без зародышеобразования) к распаду твердого раствора с образованием зародышей. В этом случае при переходе через критическую температуру

спиноподобного распада, которая для пленочного состояния конденсатов находится в интервале  $970\text{--}1170$  К, изменяется характер зародышеобразования.

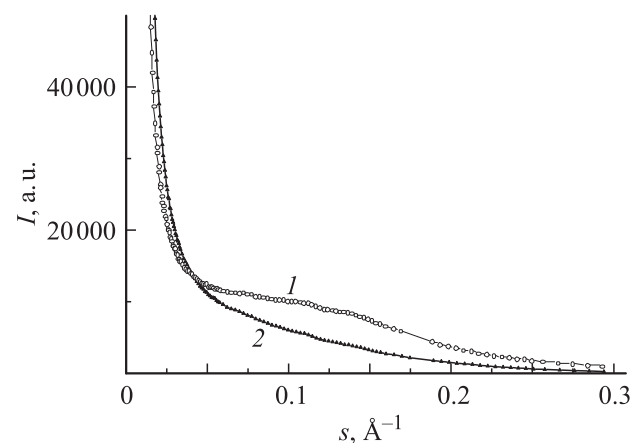
Небольшие пики на кривых МУРР от конденсатов, полученных при  $1170$  К, относятся к увеличению длины волны  $\lambda_{od}$  концентрационного упорядочения свыше  $10$  нм, признаки которого остаются еще в плоскости роста пленки и не проявляются при наклонной съемке образца (рис. 2). Такое представление является приемлемым для исследуемых образцов, поскольку фаза  $(W,Ti)B_2$ , характерная для всего температурного интервала исследований, имеет периоды решетки  $a \approx c \approx 0.309$  нм, т.е. практически равные в базисных и призматических плоскостях [6].

Оценки, проведенные для исследованного интервала температур, длительности конденсации и отжига, показали, что при увеличении времени теплового воздействия подвижность атомов  $\tilde{D}$  имеет тенденцию к существенному снижению. Так, отжиг при  $T_{ann} = 720$  К в течение  $5$  мин приводит к среднему значению диффузионной подвижности атомов  $\tilde{D} \approx 6.0 \cdot 10^{-19}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , определяемой из МУРР в соответствии с соотношением [11]

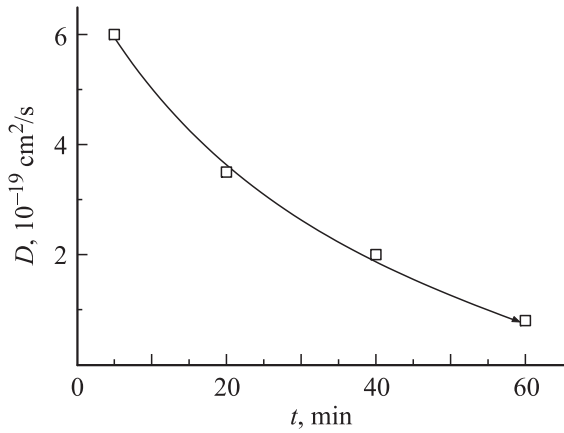
$$\tilde{D} \approx \frac{\lambda_{od}^2(-R(s))}{4\pi^2},$$

где  $R(s)$  — кинетический фактор, а  $\lambda_{od}$  — длина волны упорядочения [12].

При увеличении времени отжига до  $20$  и  $40$  мин средние значения  $\tilde{D}$  уменьшились соответственно до  $\tilde{D} \approx 3.4 \cdot 10^{-19}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  и  $\tilde{D} \approx 1.9 \cdot 10^{-19}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , а при отжиге в течение  $1$  h среднее значение равно  $\tilde{D} \approx 9 \cdot 10^{-20}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ . Из рис. 3 видно, что зависимость эффективного значения коэффициента диффузии  $\tilde{D}$  от времени отжига конденсата имеет экспоненциальный вид. Это свидетельствует о большей склонности к концентрационному расслоению при формировании модулированной структуры конденсированной системы непо-



**Рис. 2.** Кривые МУРР, полученные для конденсата при нормальном падении пучка (кривая 1) и угле наклона пучка  $30^\circ$  (2). Температура конденсации пленок 1170 К.



**Рис. 3.** Зависимость  $\tilde{D}$  от времени отжига конденсата при  $T_{\text{ann}} = 720 \text{ K}$ .

средственно в метастабильном постконденсационном состоянии. Рассчитанная из графика на рис. 3 величина  $\tilde{D}$  в начальные моменты отжига конденсата при  $T_{\text{ann}} = 720 \text{ K}$  достигает  $10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

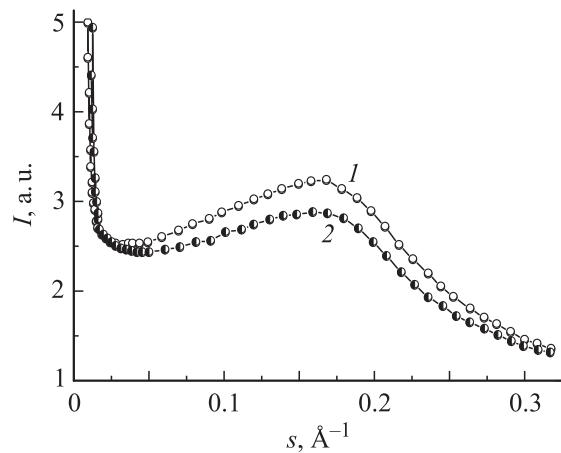
Характерно, что при отжиге в течение 5 мин при  $T_{\text{ann}} = 720 \text{ K}$  образца с большим содержанием атомов титана состава 62 mol%  $\text{W}_2\text{B}_5$ –38 mol%  $\text{TiB}_2$  оценка диффузионной подвижности при упорядочении дает несколько меньшее значение  $\tilde{D} \approx 7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$  по сравнению с  $\tilde{D} \approx 9 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ , полученное для аналогичного времени отжига конденсата состава 83 mol%  $\text{W}_2\text{B}_5$ –17 mol%  $\text{TiB}_2$ . При увеличении  $T_{\text{ann}}$  до 870 K значение  $\tilde{D}$  с приближением к начальной временной стадии структурного упорядочения изменяется еще более существенно: от  $(0.7\text{--}0.8) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$  при времени отжига 90 мин до  $1.8 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$  при времени отжига 30 мин.

### Трехэлектродная схема распыления

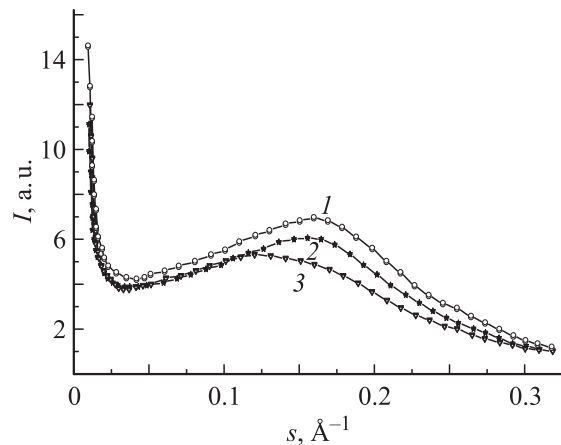
В сравнении с магнетронной схемой распыления при триодной схеме использовался более высокий потенциал распыления, что приводит к повышению средней энергии бомбардирующих покрытие частиц. В конденсатах, полученных по такой схеме ионного распыления мишени с напряжением распыления  $U_{\text{sp}} = 1.5\text{--}2.0 \text{ kV}$  ( $T_c < 770 \text{ K}$ ), также наблюдается появление корреляционного пика и формирование объемно-упорядоченной структуры твердого раствора конденсата. О последнем свидетельствует близость зависимостей как по интенсивности, так и по положению корреляционного максимума при съемке с  $\psi = 0$  и  $30^\circ$  (рис. 4). Таким образом, действие радиационного фактора, возрастающее при переходе от магнетронной к триодной схеме распыления с напряжением  $U_{\text{sp}} > 1 \text{ kV}$ , не приводит к существенному разупорядочению и способствует образованию объемно-модулированной структуры конденсата твердого раствора.

Повышение распыляющего напряжения до  $U_{\text{sp}} = 2.2\text{--}2.7 \text{ kV}$ , сопровождающееся увеличением температуры конденсации до  $T_c = 820 \text{ K}$ , приводит к небольшому смещению корреляционного пика при наклонных съемках в сторону меньших  $s$  (рис. 5). Это свидетельствует об увеличении длины волны упорядочения в направлениях, отличных от плоскости роста пленки, что можно трактовать как проявление начальной стадии перехода от объемно-модулированного к плоскостно-модулированному структурному состоянию.

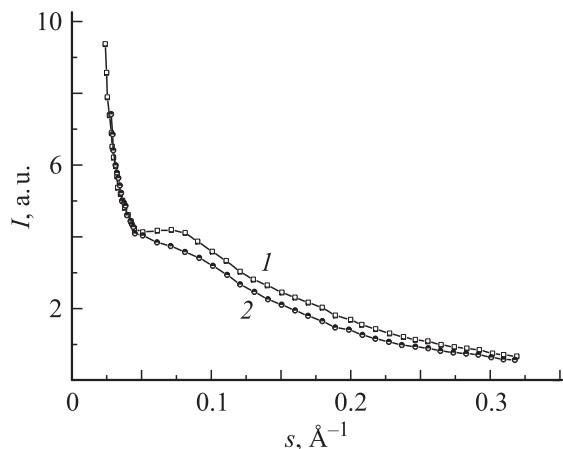
Характерным для высокой температуры осаждения является увеличение наиболее вероятной длины волны корреляционного упорядочения до  $\sim 10 \text{ nm}$  (положения максимума  $s \approx 0.07 \text{ \AA}^{-1}$  на рис. 6, кривая 1) при одновременном переходе от плоскостно-модулированному структурному состоянию (рис. 6, кривая 2). Это наблюдается в конденсатах, осажденных при наибольшей



**Рис. 4.** Кривые МУРР для конденсата, полученного при напряжении распыления  $U_{\text{sp}} = 1.5\text{--}2 \text{ kV}$ , температуре осаждения  $T_c < 770 \text{ K}$  и нормальном падении пучка (кривая 1) и угле наклона пучка  $\Psi = 30^\circ$  (2).



**Рис. 5.** Кривые МУРР для конденсата, полученного при напряжении распыления  $U_{\text{sp}} = 2.2\text{--}2.7 \text{ kV}$ ,  $T_c = 770\text{--}820 \text{ K}$  и нормальном падении пучка (кривая 1), углах наклона пучка  $\Psi = 20^\circ$  (2) и  $\Psi = 30^\circ$  (3).



**Рис. 6.** Кривые МУРР для конденсата, полученного при  $U_{sp} = 3.2\text{--}3.3\text{ кВ}$ ,  $T_c = 920\text{--}1120\text{ К}$  и нормальном падении пучка (кривая 1), угле падения пучка  $\Psi = 30^\circ$  (2).

величине напряжения распыления  $U_{sp} = 3.2\text{--}3.3\text{ кВ}$  и температуре осаждения  $T_c = 920\text{--}1120\text{ К}$ .

Таким образом, повышение радиационного фактора при использовании трехэлектродной схемы ионного распыления приводит к усилению эффекта концентрационного расслоения в конденсате, понижает температуру и стимулирует увеличение длины волны концентрационного упорядочения  $\lambda_{od}$ .

## Заключение

В ионно-плазменных конденсатах пересыщенного твердого раствора  $(W,Ti)B_2$  выявлен температурный интервал (350–970 К) формирования модулированной структуры при концентрационном расслоении с длиной концентрационной волны 3.7–4.0 нм. Образующаяся структура упорядочения при относительно низкой (до  $T_c = 770\text{ К}$ ) температуре конденсации твердого раствора имеет достаточно однородное объемное распределение для различных направлений в пленках. При температуре конденсации, превышающей 970 К, выявлен постадийный механизм перехода от объемно-модулированной структуры расслоения к одномерно-модулированной.

Неравновесность структурного состояния осаждаемого из ионно-плазменных потоков материала определяет высокую диффузионную подвижность при концентрационном расслоении  $Ti/W$  твердого раствора. В температурном интервале конденсации 570–1120 К значение коэффициента диффузии изменяется от  $7 \cdot 10^{-19}$  до  $8 \cdot 10^{-18}\text{ см}^2/\text{с}$ , что на три порядка превосходит аналогичное значение для массивных кристаллических материалов. В начальный период постконденсационного отжига конденсатов с сильно неравновесным аморфно-кластерным структурным состоянием значения коэффициента диффузии металлических атомов, формирующих модулированную структуру даже при относительно

невысокой температуре отжига 670–770 К, может достигать  $(1\text{--}2) \cdot 10^{-18}\text{ см}^2/\text{с}$ .

Повышение радиационного фактора при использовании трехэлектродной схемы ионного распыления приводит к усилению эффекта концентрационного расслоения в конденсате, понижает температуру перехода и стимулирует увеличение длины волны  $\lambda_{od}$  концентрационного упорядочения.

## Список литературы

- [1] *Veprek S., Veprek-Heijman M.G.J., Karvankova P., Prochazka J.* // *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 476. N 1. P. 1–25.
- [2] *Шнак А.П., Черемской П.Г., Куницкий Ю.А., Соболев О.В.* Кластерные и наноструктурные материалы. К.: Академперидика, 2005. Т. 3. 516 с.
- [3] *Koz'ma A.A., Sobol' O.V., Sobol' E.A.* et al. // *Functional materials*. 1999. Vol. 6. N 2. P. 267–273.
- [4] *Sobol' O.V., Sobol' E.A., Gladkikh L.I., Gladkikh A.N.* // *Functional Materials*. 2002. Vol. 9. N 3. P. 486–490.
- [5] *Sobol' O.V.* // *Functional Materials*. 2006. Vol. 13. N 3. P. 387–392.
- [6] *Соболев О.В.* // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. 2006. Т. 4. № 3. С. 707–727.
- [7] *Чуистов К.В.* Старение металлических сплавов. К.: Наук. думка, 1985. 232 с.
- [8] *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 280 с.
- [9] *Шнак А.П., Соболев О.В., Куницкий Ю.А., Черемской П.Г.* Самоорганизация в низкоразмерных системах. К.: ИМФ НАНУ, 2005. 128 с.
- [10] *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
- [11] *Смирнов А.А.* Теория диффузии в сплавах внедрения. К.: Наук. думка, 1982. 168 с.
- [12] *Соболев О.В.* // *ФТТ*. 2007. Т. 49. Вып. 6. С. 1104–1110.