

05;06.5;13.1

О преимуществах использования рентгеновских схем с ортогональными дифракционными векторами для изучения структурного состояния ионно-плазменных покрытий

© *О.В. Соболев, О.А. Шовкопляс*

Национальный технический университет „ХПИ“, Харьков, Украина,
Сумский государственный университет, Сумы, Украина
E-mail: sool@kpi.kharkov.ua

Поступило в Редакцию 14 января 2013 г.

Для изучения структурного состояния ионно-плазменных покрытий квазиби-нарной системы Ti–W–V предложено использовать две взаимодополняющие рентгенодифракционные схемы съемки с ортогональными дифракционными векторами: с дифракционным вектором, параллельным нормали к поверхности покрытия, и с дифракционным вектором, перпендикулярным к нормали покрытия, т. е. параллельным плоскости поверхности роста. Использование такой методики позволило выявить и проанализировать анизотропность кристаллитов при разных температуре и толщине формируемого слоя, а также проанализировать напряженно-деформированное состояние. Предложены модели для описания выявленных закономерностей роста кристаллитов.

Рентгенодифракционные сведения о размере кристаллитов в покрытиях на подложках определяются, как правило, при стандартной $\theta-2\theta$ схеме съемки и относятся к размеру в направлении, перпендикулярном плоскости подложки. Однако процесс получения покрытий из ионно-плазменных потоков очень неравновесный, что определяет появление в процессе роста анизотропных структур, а также развитие высоких структурных напряжений [1,2]. В этом случае информация, получаемая рентгенодифракционными методами при использовании одной схемы съемки, носит ограниченный характер и не может быть использована для моделирования процесса роста. Особенно это касается текстурированных покрытий многоэлементных систем с сильно анизотропными кристаллическими решетками, например гексагональной плотноупако-

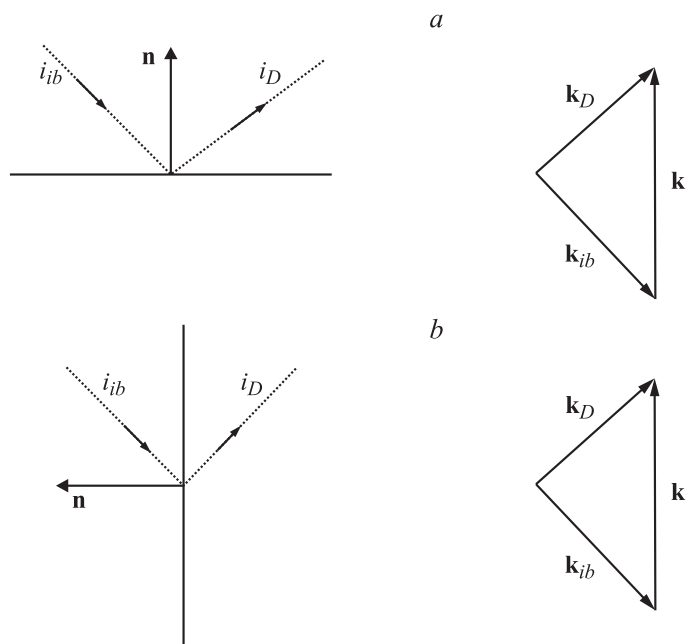


Рис. 1. Схематическое изображение используемых в работе схем рентгенодифрактометрической съемки: $a - \mathbf{k} \parallel \mathbf{n}$, $b - \mathbf{k} \perp \mathbf{n}$; i_{ib} — первичный падающий пучок (incident beam), i_D — дифрагированный пучок, \mathbf{k}_{ib} — волновой вектор падающего пучка, \mathbf{k}_D — волновой вектор дифрагировавшего пучка.

ванной. Так, уже первые эксперименты для покрытий квазибинарных боридных систем с гексагональной кристаллической решеткой показали значительное различие в структурно-размерном состоянии зерен-кристаллитов ионно-плазменных конденсатов. Это предопределило необходимость использования при исследовании двух взаимодополняющих схем с ортогональными дифракционными векторами, т.е. с векторами в плоскости и перпендикулярно плоскости поверхности роста [3].

Следует отметить, что получаемая в покрытиях анизотропность зерен-кристаллитов является основой создания материалов с уникальными функциональными свойствами, например механическими [1,2,4–6]. Поэтому в данной работе для исследования механизмов структу-

Размер кристаллитов в покрытиях $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ (соотношение $\text{Ti/W} = 1$), полученных при различных T_s

T_s , К	L_{\perp} , nm	L_{\parallel} , nm	L_{\perp}/L_{\parallel}
370	5.2	3.1	1.68
570	13.0	3.7	3.51
870	19.0	4.7	4.04
970	25.0	4.3	5.81

рообразования в конденсатах квазибинарной системы Ti-W-B использовались две взаимодополняющие рентгенодифракционные схемы съемки с дифракционным вектором (\mathbf{k}), параллельным нормали к поверхности покрытия (\mathbf{n}), т.е. $\mathbf{k} \parallel \mathbf{n}$, и с дифракционным вектором, перпендикулярным нормали к поверхности покрытия ($\mathbf{k} \perp \mathbf{n}$) (съемка „на просвет“), т.е. параллельным плоскости поверхности (рис. 1). При этом для возможности съемки „на просвет“ использовались как покрытия, отделенные от подложки, так и конденсаты, осажденные на „легкие“ (со сравнительно малым ослаблением рентгеновских лучей) подложки (Al, Be).

Результаты таких исследований для квазибинарной системы Ti-W-B показали, что в ионно-плазменных (магнетронное распыление) покрытиях формируются кристаллиты твердого раствора $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ с гексагональной решеткой, причем в направлении оси текстуры $[001]$ с повышением температуры подложки T_s размер кристаллитов (L_{\perp}) увеличивается. Для покрытий толщиной $1.5 \mu\text{m}$ при $T_s = 570 \text{ K}$ — $L_{\perp} = 13 \text{ nm}$, при $T_s = 970 \text{ K}$ — $L_{\perp} = 25 \text{ nm}$ и $T_s = 1220 \text{ K}$ — $L_{\perp} = 80 \text{ nm}$. В плоскости роста покрытия размер кристаллитов (L_{\parallel}) значительно меньший и составляет $3.1\text{--}4.7 \text{ nm}$ (см. таблицу). В последнем случае для получения данных использовалась широкоугольная рентгеновская съемка „на просвет“ отделенных от подложки покрытий. Таким образом, с увеличением T_s наблюдается появление анизотрии средних размеров кристаллитов с преимущественным увеличением размера вдоль оси текстуры $[001]$ (ось текстуры практически совпадает с нормалью к поверхности).

Исследование зависимости структурной анизотрии от толщины покрытия, сделанное для покрытий, осажденных при $T_s = 570 \text{ K}$, показало, что для покрытий толщиной $0.3 \mu\text{m}$ отношение $L_{\perp}/L_{\parallel} = 1.35$

при $L_{\perp} = 4.2$ nm, для толщины покрытий $0.7 \mu\text{m}$ — $L_{\perp}/L_{\parallel} = 2.5$ при $L_{\perp} = 8.31$ nm, при толщине $1.5 \mu\text{m}$ — $L_{\perp}/L_{\parallel} = 3.51$ при $L_{\perp} = 13.0$ nm, а для покрытий толщиной $3 \mu\text{m}$ отношение $L_{\perp}/L_{\parallel} = 4.12$ при $L_{\perp} = 17.3$ nm.

Таким образом, с увеличением толщины покрытия наблюдается увеличение размера кристаллитов в направлении нормали к поверхности подложки, и в результате этого слабоанизомерные кристаллиты сменяются на все более и более анизомерные (вытянутые в направлении, перпендикулярном плоскости роста). Модель, которая объясняет полученные результаты, основывается на формировании кристаллитов, близких к равноосным на начальных стадиях роста покрытия, и появления анизомерности (вытянутых в направлении, перпендикулярном плоскости роста, зерен) в результате фактора минимизации напряженно-деформированного состояния при увеличении толщины [4,7]. Таким образом, в толстых (толщиной более $1 \mu\text{m}$) покрытиях формируется вытянутая перпендикулярно поверхности столбчатая структура.

С увеличением содержания WB_2 -составляющей степень анизомерности (отношение L_{\perp}/L_{\parallel}) несколько понижается. Это, по-видимому, обусловлено ослаблением межатомной связи при замене атомов титана на вольфрам [8], что предопределяет склонность таких материалов к аморфизации [9]. Для исследования такого состояния использовались покрытия $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ с атомным соотношением $\text{Ti/W} = 1/2$. Рентгенодифракционный анализ проводился для двух условий съемки $\mathbf{k} \parallel \mathbf{n}$ и $\mathbf{k} \perp \mathbf{n}$. Анализ дифракционных спектров, полученных при $T_s = 350$ K, 570 K и 770 K показал, что при самой низкой T_s происходит формирование аморфно-кластерного структурного состояния (рис. 2, *a*) с характерной лабиринтной структурой на электронно-микроскопическом снимке (рис. 2, *b*). Кластеризация в этом случае проявляется в появлении на рентгенодифракционных спектрах асимметричной сильноразмытой кривой (называемой галообразной кривой диффузного рассеяния [10]).

Температура подложки при осаждении 570 K является практически предельной температурой формирования аморфной составляющей для покрытий этого состава, так как в этом случае на галообразную кривую от аморфно-кластерной составляющей накладывается дифракционный спектр от кристаллитов $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ твердого раствора. При этом происходит формирование в плоскости роста покрытия (параллельно поверхности подложки) двух преимущественных ориентаций кристаллитов (001) и (101). При размере кристаллитов в плоскости роста $L_{\parallel} = 3.1$ nm отношение $L_{\perp}/L_{\parallel} = 3.11$.

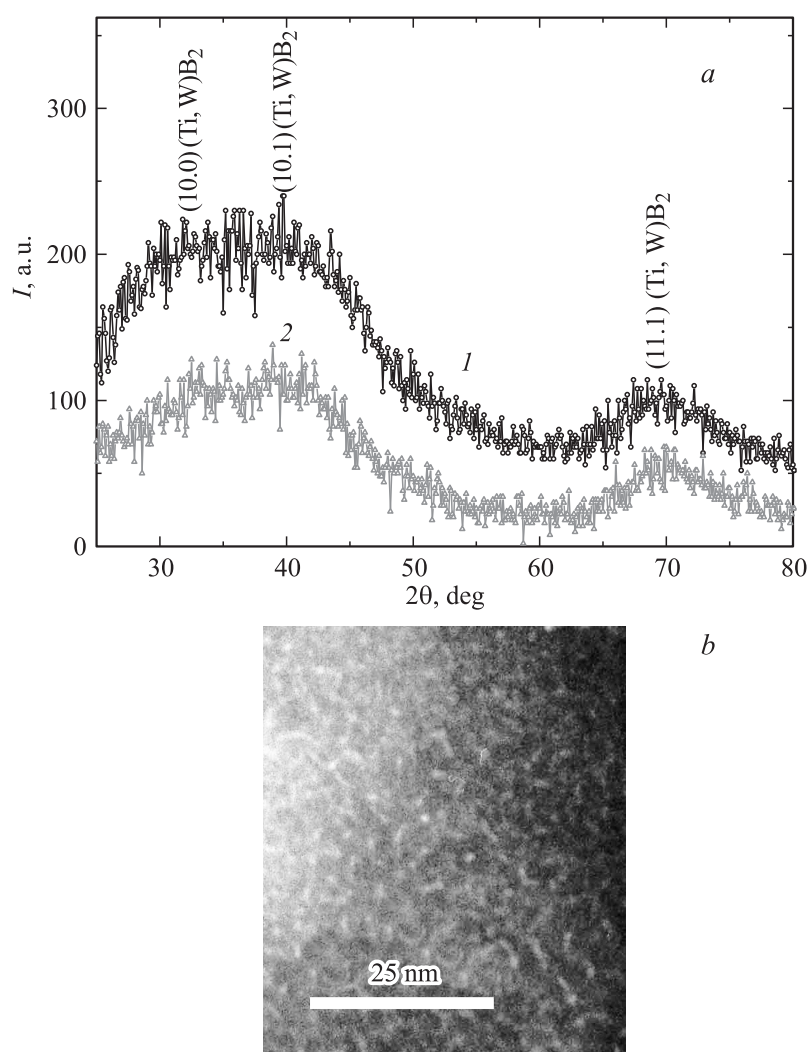


Рис. 2. Дифракционный спектр (a) и электронно-микроскопическое изображение (b) покрытия $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ с атомным соотношением $\text{Ti/W} = 1/2$, осажденным при $T_s = 350$ К ($1 - \mathbf{k} \parallel \mathbf{n}$, $2 - \mathbf{k} \perp \mathbf{n}$).

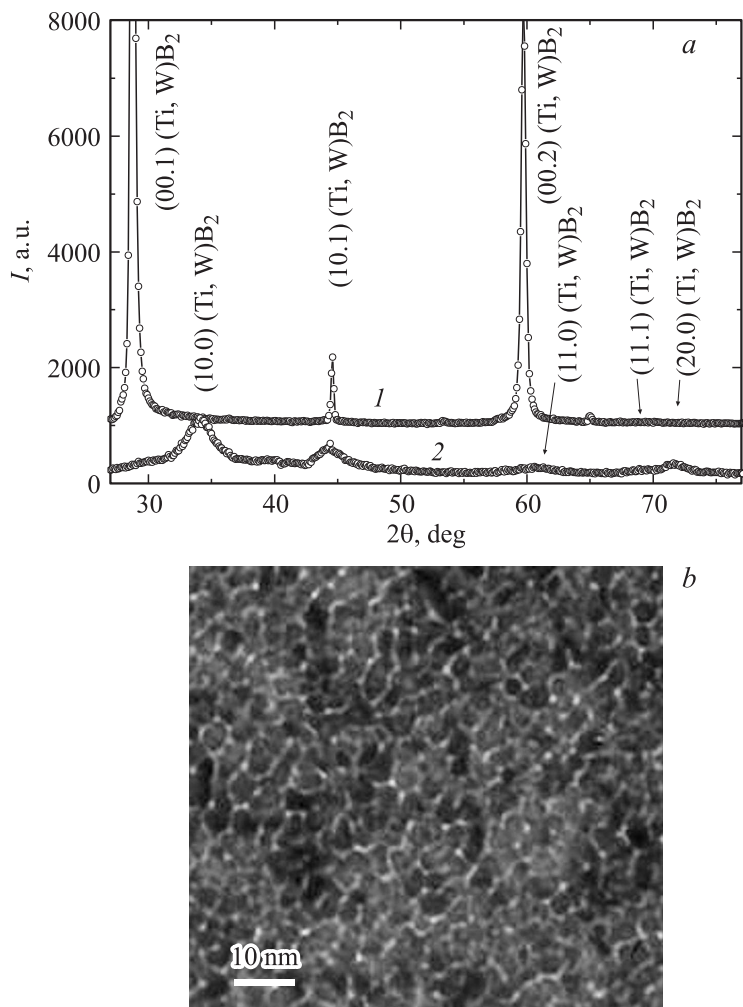


Рис. 3. Дифракционный спектр (а) и электронно-микроскопическое изображение (б) покрытия (Ti,W)B₂ с атомным соотношением Ti/W = 1/2, осажденным при $T_s = 770^\circ \text{K}$ ($1 - \mathbf{k} \parallel \mathbf{n}$, $2 - \mathbf{k} \perp \mathbf{n}$).

Увеличение T_s до 770 К приводит к формированию поликристаллического покрытия со средним размером кристаллитов в плоскости роста 4.1 нм и отношением $L_{\perp}/L_{\parallel} = 3.8$. На рис. 3 представлены дифракционный спектр (рис. 3, *a*) и характерное электронно-микроскопическое изображение нанозеренной структуры покрытия (рис. 3, *b*).

Также использование двух съемок с $\mathbf{k} \parallel \mathbf{n}$ и $\mathbf{k} \perp \mathbf{n}$ позволяет достаточно просто анализировать напряженно-деформированное состояние. Для этого покрытия наносились на бериллиевую подложку и исходя из результатов съемки с ортогональными дифракционными векторами по положению максимумов рефлексов определялись периоды решетки, соответственно a_{\perp} и a_{\parallel} , а также c_{\perp} и c_{\parallel} . Исходя из разности периодов решетки в перпендикулярном и параллельном направлениях, отнесенной к их среднему значению, определяется макродеформация [11]. Проведенный таким образом анализ показал, что в покрытиях, осажденных при $T_s = 570$ К (отношение $\text{Ti}/\text{W} \approx 1$), наблюдается большая деформация сжатия, достигающая величины — 1.7%. Этому значению деформации соответствует действие сжимающих напряжений в покрытии, величиной 5.2 ГПа.

В покрытиях с меньшим соотношением Ti/W (т.е. с большим удельным содержанием WB_2 -составляющей) уменьшается величина максимально достигаемого упругодеформированного состояния. Так, при соотношении $\text{Ti}/\text{W} = 0.33$ величина упругой деформации в покрытии снижается и составляет — 0.8%, понижаясь в дальнейшем до — 0.5% при уменьшении соотношения Ti/W от 0.33 до 0.1 (все исследования относятся к покрытиям, осажденным при $T_s = 570$ К). Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод о возможности достижения более высокого уровня остаточной деформации сжатия, удерживаемой покрытием при увеличении отношения Ti/W (из-за более сильной связи $\text{Ti}-\text{B}$ по сравнению со связью $\text{W}-\text{B}$ [8]).

Таким образом, в случае ионно-плазменных покрытий использование для анализа структурного состояния двух рентгенодифракционных схем съемки с дифракционными векторами, параллельными и перпендикулярными поверхности роста, позволяют выявить и определить степень анизотропии роста кристаллитов, а также провести оценку напряженно-деформированного состояния. На основании полученных данных предложена модель роста ионно-плазменного покрытия с преимущественным увеличением размера кристаллитов вдоль нормали к поверхности осаждения при увеличении температуры осаждения и толщины покрытия.

Список литературы

- [1] *Mayrhofer P.H., Mitterer C., Hultman L., Clemens H.* // Progress in Materials Science. 2006. V. 51. P. 1032–1114.
- [2] *Азаренков А.А., Соболев О.В., Погребняк А.Д., Береснев В.М., Литовченко С.В., Иванов О.Н.* Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности. Сумы: СумГУ, 2012. 683 с.
- [3] *Соболев О.В.* // ФТТ. 2011. В. 7. С. 1389–1398.
- [4] *Азаренков А.А., Соболев О.В., Погребняк А.Д., Береснев В.М.* Инженерия вакуумно-плазменных покрытий. Харьков: Изд-во ХНУ им. В.Н. Каразина, 2011. 344 с.
- [5] *Соболев О.В., Андреев А.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Столбовой В.А., Сердюк И.В., Фильчиков В.Е.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 13. С. 41–48.
- [6] *Pogrebnyak A.D., Sobol O.V., Beresnev V.M., Turbin P.V., Kirik G.V., Makhtudov N.A., Pyashenko M.V., Shyrylenko A.P., Kaverin M.V., Tashmetov M.Yu., Pshyk A.V.* // Nanosructured Materials and Nanotechnology IV: Ceramic Engineering and Science Proceedings. Wiley, 2010. V. 31. N 7. P. 127–138.
- [7] *Shpak A.P., Sobol O.V., Varabash M.Yu., Kunitskii Yu.A.* // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2008. V. 47. N 1–2. P. 54–62.
- [8] *Татаренко В.А., Соболев О.В., Леонов Д.С., Куницкий Ю.А., Бокач С.М.* // Успехи физ. мет. 2011. Т. 12. № 1. С. 1–55.
- [9] *Sobol O.V.* // Functional Materials. 2006. V. 13. N 3. P. 387–392.
- [10] *Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 1994. 328 с.
- [11] *Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М.* Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972. 320 с.