

06

Влияние нестехиометрии на упругие характеристики метастабильной фазы β -WC_{1-x} в ионно-плазменных конденсатах

© О.В. Соболев

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

Поступило в Редакцию 12 апреля 2016 г.

Впервые для метастабильного состояния карбида вольфрама (фаза β -WC_{1-x}) установлена зависимость модулей упругости для разных направлений от нестехиометрии по углеродным атомам в октаэдрических междуузлиях ГЦК-кристаллической решетки. Показано, что при уменьшении содержания углеродных атомов в решетке карбида вольфрама происходит сжатие решетки, что сопровождается увеличением вклада металлической составляющей, обуславливая повышение плотности материала покрытия и изменения при этом отношения упругих характеристик для разных кристаллографических направлений. Это позволяет, задавшись соответствующими технологическими режимами, получать карбидные покрытия с необходимым соотношением упругих постоянных, что особенно важно при формировании покрытий с преимущественной ориентацией роста кристаллитов.

Фаза β -WC с кубической решеткой имеет большую область гомогенности по углероду [1], что в общем является типичным для большинства карбидов с решеткой структурного типа NaCl [2]. В этом случае значение упругих характеристик должно существенно меняться для разных кристаллографических направлений в решетке в зависимости от концентрации вакансий в углеродной подрешетке, так как отсутствие углерода обуславливает усиление связи Me–Me (металлическая связь) в карбидной фазе.

Наличие данных по коэффициентам тензора жесткости для разных составов позволяет определить влияние нестехиометрии по углероду на изменение упругих характеристик материала. Однако такие данные на сегодняшний день имеются только для части карбидов переходных металлов, для которых такое состояние при R_T (температура около 293 К) является равновесным (например, ZrC_{1-x} и TaC_{1-x}). Для этих карбидов

получены значения коэффициентов тензора жесткости (C_{ik}) при $x = 0$ и 0.06 для ZrC_{1-x} и $x = 0.03$ и 0.1 для TaC_{1-x} [2]. В этом случае для вычисления величины модуля упругости E_{hkl} в зависимости от кристаллографического направления в кубической решетке используется соотношение [3]:

$$\frac{1}{E} = S_{11} - (2S_{11} - 2S_{12} - S_{44})(h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2)/(h^2 + k^2 + l^2),$$

где S_{ik} — коэффициенты тензора податливости, связанные со значениями C_{ik} соотношениями

$$S_{11} = \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})},$$

$$S_{22} = -\frac{C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}, \quad S_{44} = \frac{1}{C_{44}}.$$

Характерной особенностью карбидов стехиометрического состава с решеткой NaCl является их наибольшая механическая прочность в направлении [100], что выражается в наибольшем абсолютном значении E_{100} по сравнению, например, с E_{111} , имеющим наибольшее значение в ГЦК-металлах, в карбидах стехиометрического состава отношение $E_{100}/E_{111} > 1$. Результаты расчета отношения E_{100}/E_{111} для ZrC_{1-x} и TaC_{1-x} карбидов нестехиометрического состава показали (рис. 1), что с понижением концентрации углерода величина E_{100}/E_{111} постепенно уменьшается.

В предположении изотропности микронапряжений σ , для оценки величины модулей упругости в различных кристаллографических направлениях (E_{hkl}) по известным значениям ε_{hkl} (микродоформация в направлении, перпендикулярном плоскостям (hkl)) использовалось соотношение Секито: $\varepsilon_{hkl} = \sigma/E_{hkl}$. Для метастабильных высокотемпературных β -фаз, таких как β -WC, подобные исследования не проведены, и связано это во многом с термомеханической неустойчивостью при R_T такого состояния. Однако в случае получения материала вакуумно-плазменными методами неравновесные условия ускоренной термализации из ионно-плазменных потоков [4,5] создают условия для стабилизации β -фаз в нанокристаллическом состоянии [6,7], а высокая чувствительность состава и формируемой структуры к физико-технологическим параметрам осаждения создают условия для контроли-

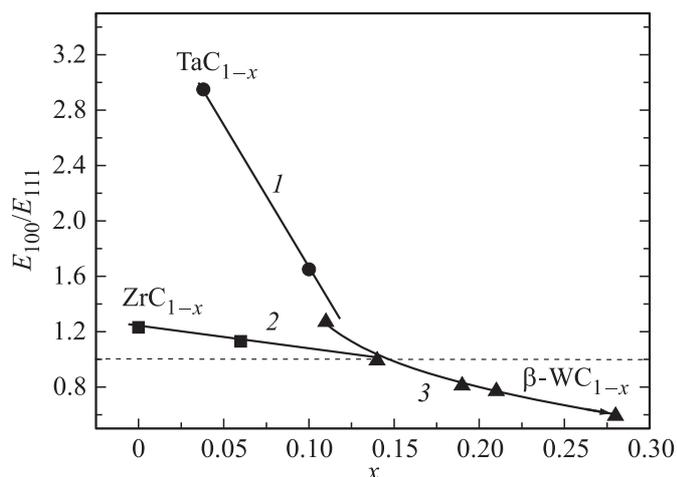


Рис. 1. Зависимость отношения модулей упругости (E_{100}/E_{111}) от нестехиометрии по углероду (x) в карбидных фазах MeC_{1-x} с кристаллической решеткой типа NaCl: 1 — TaC_{1-x} , 2 — ZrC_{1-x} , 3 — $\beta-WC_{1-x}$.

руемого изменения в широких пределах как состава, так и структурных состояний при формировании и последующей термообработке [8,9].

Следует отметить, что при вакуумно-плазменных методах получения нестехиометрия по легкой (C) составляющей в карбидах обуславливается не только термическим фактором при осаждении, но и радиационным фактором, как результат селективного вторичного распыления легких атомов с поверхности во время роста [4,5,7]. Поэтому величина нестехиометрии в вакуумно-плазменных покрытиях может быть определена только экспериментальным путем (элементным и структурным исследованиями) после их формирования.

В работе рассмотрено влияние нестехиометрии по углероду ($x = 0,15-0,28$) на соотношения упругих модулей. Для этого использовались нанокристаллические (размер кристаллитов 20–35 nm) покрытия $\beta-WC_{1-x}$ фазы с кубической кристаллической решеткой, полученные магнетронным распылением горячепрессованной мишени $\alpha-WC$ равновесной фазы с гексагональной кристаллической решеткой. Концентрация углерода в кристаллической решетке фазы $\beta-WC$ опреде-

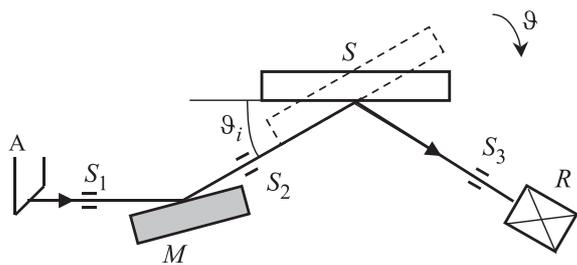


Рис. 2. Схема регистрации кривой полного внешнего отражения. А — анод рентгеновской трубки; S_1 , S_2 , S_3 — щели; M — монохроматор; S — образец; R — счетчик; ϑ_i — угол, соответствующий началу рабочего участка кривой ПВО.

лялась исходя из данных по величине периода в ненапряженном сечении (метод $\sin^2 \psi$) [10] в сопоставлении с концентрационной зависимостью периода, установленной для β -карбида в работе [1], а также при использовании в качестве реперных точек данных оже-спектроскопического элементного анализа покрытий фазы β - WC_{1-x} с послойным травлением (установка LAS-2000, Riber, Франция) при выходе на постоянные значения по глубине (50–70 nm). Уровень микродеформации вычислялся из графиков $\beta^2 \cos^2 \theta (\sin^2 \theta)$, построенных для дифракционных линий от плоскостей с кратными индексами [10] (использовались системы плоскостей $\{111\}$ и $\{100\}$). Полученная таким образом зависимость (кривая 3 на рис. 1) свидетельствует, что с увеличением концентрации вакансий в углеродной подрешетке, а соответственно с увеличением степени влияния металлической связи (повышение статистического веса d -конфигурации [11]), отношение модулей упругости стремится к характерной для ГЦК-металлов величине $E_{100}/E_{111} < 1$.

Полученные результаты были сопоставлены с плотностью формируемых покрытий, для чего использовался метод рефлектометрии, который основан на явлении полного внешнего отражения (ПВО) рентгеновского излучения на границе двух сред. Схема съемки для регистрации кривой ПВО представлена на рис. 2.

Падающий на образец пучок формировался с помощью первичного монохроматора M (из монокристаллического Si с ориентацией плоскости (110) параллельно поверхности) и системы горизонтальных

щелей шириной 0.5 и 0.05 mm и вертикальной щели (0.5 или 2 mm). Полученную при этом кривую можно разделить по углам на два участка: от положения располвинивания ($\vartheta = 0$) до положения ϑ_i , когда на поверхность образца попадает весь первичный пучок, — это нерабочий участок кривой, и область $\vartheta > \vartheta_i$, в пределах которой можно проводить измерения. Критический угол ПВО ϑ_c соответствует середине спадающего участка кривой отражения. Так как $\vartheta_c = \sqrt{\delta}$, то можно оценить плотность материала по формуле [12]:

$$\rho = \frac{\delta \sum A}{5.4 \cdot 10^{-6} \lambda^2 \sum Z} \cdot 10^3,$$

где ρ — плотность материала, kg/m^3 , δ — декремент преломления; λ — длина волны в ангстремах, $\sum A$ — сумма атомных масс для всех атомов элементарной ячейки, $\sum Z$ — сумма зарядов для всех атомов элементарной ячейки.

Как показали исследования для образца, полученного при наименьшей плотности потока, что приводило к сравнительно небольшой нестехиометрии ($\beta\text{-WC}_{0.88}$), плотность материала равна $1.48 \cdot 10^4 \text{ kg/m}^3$ (рис. 3, *a*), что составляет 95% от плотности в массивном состоянии [2].

При более высокой плотности потока осаждаемых частиц, при которой наблюдалась большая нестехиометрия ($\beta\text{-WC}_{0.74}$), исследование плотности (рис. 3, *b*) показало, что ее величина даже в поверхностных слоях конденсата (глубина информативного слоя при угле, близком к θ_c , составляет 15–18 nm) достаточно близка к значению для массивного $\beta\text{-WC}$ карбида ($1.556 \cdot 10^4 \text{ kg/m}^3$) и была равной $1.54 \cdot 10^4 \text{ kg/m}^3$.

Видно, что при уменьшении содержания углеродных атомов в решетке карбида вольфрама происходит уплотнение решетки, что сопровождается увеличением вклада металлической составляющей, обуславливая повышение плотности материала покрытия и изменения при этом отношения упругих характеристик для разных кристаллографических направлений.

Таким образом, отношение модулей упругости в различных направлениях является структурно-чувствительной величиной и подвержено сильному изменению в зависимости от структуры и состава карбидных фаз. В случае неравновесных фаз использование бесконтактных рентгеноструктурных методик позволяет определить влияние нестехиометрии на упругие характеристики.

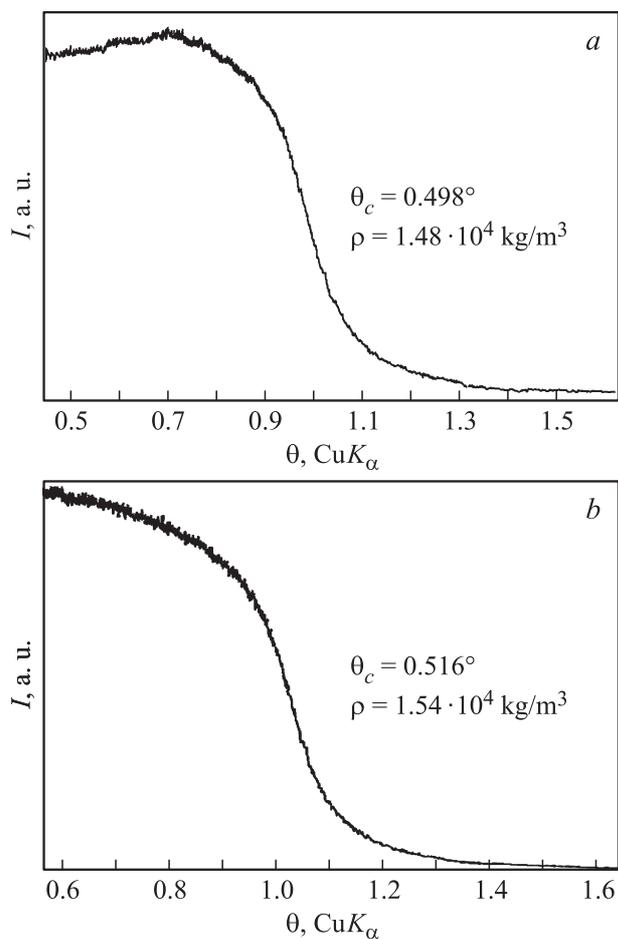


Рис. 3. Кривые рассеяния на углах, близких к ПВО, от образцов карбида вольфрама с небольшой нестехиометрией, полученных при низкой плотности потока осаждаемых частиц (*a*) и с большой нестехиометрией, полученных при высокой плотности потока осаждаемых частиц (*b*).

Ход зависимости отношения E_{100}/E_{111} с повышением нестехиометрии по углеродным атомам в метастабильной фазе β - WC_{1-x} , полученной из ионно-плазменных потоков, сходен с аналогичными изменениями для массивных образцов равновесных фаз ZrC_{1-x} и TaC_{1-x} : уменьшение содержания углеродных атомов приводит к уменьшению E_{100}/E_{111} , что характерно для металлического состояния ГЦК-решетки, при этом плотность такого материала возрастает.

Список литературы

- [1] Самсонов Г.В., Упадхая Г.Ш., Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наук. думка, 1974. 454 с.
- [2] Андриевский Р.А., Сивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Челябинск: Металлургия, 1989. 368 с.
- [3] Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979. 640 с.
- [4] Sobol O.V. // Phys. Solid State. 2007. V. 49. Iss. 6. P. 1161–1167. doi: 10.1134/S1063783407060236
- [5] Mayrhofer P.H., Mitterer C., Hultman L., Clemens H. // Prog. Mater. Sci. 2006. V. 51. P. 1032–1114.
- [6] Sobol O.V., Shovkoplyas O.A. // Tech. Phys. Lett. 2013. V. 39. Iss. 6. P. 536–539.
- [7] Sobol' O.V., Andreev A.A., Stolbovoi V.A., Fil'chikov V.E. // Techn. Phys. Lett. 2012. V. 38. Iss. 2. P. 168–171. doi: 10.1134/S1063785012020307,
- [8] Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии. М.: Техносфера, 2010. 528 с.
- [9] Pogrebnyak A.D., Sobol' O.V., Beresnev V.M., Turbin P.V., Dub S.N., Kirik G.V., Dmitrenko A.E. // Techn. Phys. Lett. 2009. V. 35. Iss. 10. P. 925–928.
- [10] Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972. 320 с.
- [11] Zhang Y., Li J., Zhou L., Xiang S. // Solid State Commun. 2002. V. 121. Iss. 8. P. 411–416.
- [12] Зеркальная рентгеновская оптика / Под. ред. А.В. Виноградова. Л.: Машиностроение, 1989. 463 с.