

PACS numbers: 61.10.Eq, 61.10.Nz, 61.43.Nv, 68.55.-a, 81.05.Je, 81.07.Bc, 81.15.Gh

Кинетика упорядочения в наноструктурных конденсатах квазибинарной системы $W_2B_5-TiB_2$

А. П. Шпак, О. В. Соболев*, Ю. А. Куницкий**, М. Ю. Барабаш**,
Д. С. Леонов**, Я. А. Нечитайло**

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

**Национальный технический университет «ХПИ»,
ул. Фрунзе, 21,*

61002 Харьков, Украина

***Технический центр НАН Украины,*

ул. Покровская, 13,

04070 Киев, Украина

Исследована кинетика процесса концентрационно-структурного упорядочения в ионно-плазменных конденсатах квазибинарной системы $W_2B_5-TiB_2$. Показано, что метастабильное состояние ионно-плазменных конденсатов во всем исследованном температурном интервале 350–870 К стимулирует концентрационное расслоение с формированием модулированной структуры на основе металлических атомов. Наиболее интенсивно процесс упорядочения протекает в начальные моменты времени термического воздействия, а его эффективность повышается с увеличением температуры.

Досліджено кінетику процесу концентраційно-структурного впорядкування в йонно-плазмових конденсатах квазібінарної системи $W_2B_5-TiB_2$. Показано, що метастабільний стан йонно-плазмових конденсатів у всьому досліджуваному температурному інтервалі 350–870 К стимулює концентраційне розшарування з формуванням модульованої структури на основі металевих атомів. Найбільш інтенсивно процес впорядкування відбувається в початкові моменти часу термічної взаємодії, а його ефективність підвищується з підвищенням температури.

Kinetics of concentration-structural ordering process in ionic-plasma condensates of quasi-binary $W_2B_5-TiB_2$ system is investigated. As shown, the metastable state of ion-plasma condensates within the whole investigated temperature range of 350–870 K stimulates concentration decomposition with forma-

tion of the modulated structure based on metal atoms. Process of ordering proceeds most intensively during the initial moments of time of thermal action, and its efficiency increases with temperature.

Ключевые слова: ионно-плазменное напыление, конденсаты, структурное упорядочение.

(Получено 10 января 2008 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Нанокристаллическое структурное состояние конденсатов пересыщенных твердых растворов является неравновесным, его энергия может быть понижена в результате различных процессов концентрационно-структурного упорядочения, исследованного ранее для конденсатов системы W–Ti–B в работах [1–3].

Характерной особенностью конденсатов квазибинарной боридной системы TiB₂–W₂B₅ является значительное расширение области твердорастворного состояния на основе более простой решетки TiB₂ (от максимального значения растворения 63 мол.% W₂B₅ в TiB₂-матрице при равновесных условиях получения до значений, превышающих 85 мол.% W₂B₅ в TiB₂-матрице, в конденсированном состоянии), а также устойчивость такого твердорастворного состояния к распаду на составляющие TiB₂ и W₂B₅ как при конденсации в интервале температур конденсации $T_k = 350–1220$ К, так и при дальнейшем отжиге при $T \leq 1300$ К [4].

Цель работы — исследование кинетика процесса концентрационно-структурного упорядочения в ионно-плазменных конденсатах квазибинарной системы W₂B₅–TiB₂ в зависимости от температуры их формирования и постконденсационного отжига.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы были получены на подложках из алюминиевой фольги толщиной $\sim 0,015$ мм при различных температурах подложки при конденсации (T_k), изменяющихся в пределах 350–870 К.

С целью выявления концентрационно-структурных изменений осуществляли изотермический отжиг при $T_0 \leq 870$ К. Время отжига изменяли дискретно в интервале 5–90 мин.

Малоугловая рентгеновская съемка проводилась на дифрактометре ДРАМ в интервале углов рассеяния $2\theta \approx 0,05–5^\circ$ с регистрацией излучения позиционно-чувствительным детектором. Пространственное разрешение детектора составляло 0,1 мм, что при расстоянии от образца до детектора, равном 700 мм, позволяет по-

лучать разрешение $0,01^\circ$ на один канал многоканального детектора, связанного с ПЭВМ. В качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка с медным анодом. Рабочее напряжение трубки $U = 26$ кВ, ток $I = 22$ мА. Для съемки использовалась схема коллимации первичного пучка по Кратки. При обработке кривых МУРР применялась специальная компьютерная программа, предусматривающая процедуру исключения коллимационных искажений на высоту и ширину первичного пучка.

Исследование кинетики процесса упорядочения проводилось на двух сериях образцов. В одной серии образцов изменялась температура подложки при конденсации T_k от 350 до 870 К, а во второй — конденсаты, полученные при $T_k = 300$ К, отжигались в интервале температур $T_o = 570$ –870 К в течение 20–90 мин.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведены кривые МУРР характеризующие кинетику упорядочения для первой серии ионно-плазменных конденсатов $(Ti, W)_2B_2$ твердого раствора, полученных распылением мишени состава 83 мол. % W_2B_5 –17 мол. % TiB_2 .

Видно, что увеличение температуры конденсации T_k (время осаждения составляло ≈ 60 мин) приводит к повышению степени совершенства структурного упорядочения, что сопровождается увеличением интенсивности корреляционного максимума (рис. 1, кривые 1–3). Увеличение длительности изотермического отжига также

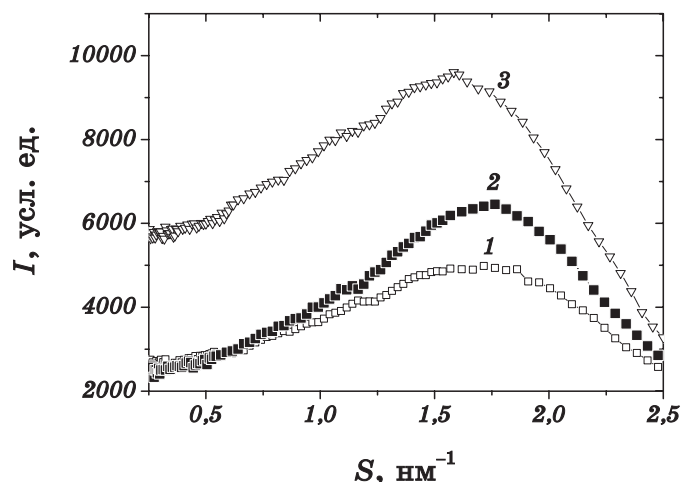


Рис. 1. Зависимость изменения интенсивности корреляционной кривой при различной температуре конденсации покрытий на алюминиевую фольгу, T_k , К: 1 — 350; 2 — 570; 3 — 870.

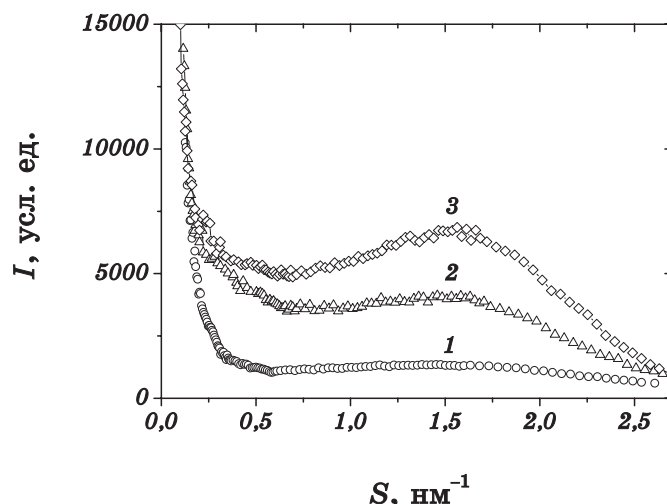


Рис. 2. Кривые МУРР конденсатов квазибинарной боридной системы, подвергнутых разному времени отжига при $T_0 = 870$ К: 1 — исходное состояние; 2 — 30 мин; 3 — 90 мин.

приводит к увеличению интенсивности корреляционного максимума на кривых $I(s)$.

На рисунке 2 приведены характерные кривые МУРР для 30 и 90 мин отжига при $T_0 = 870$ К. Видно, что в достаточно большом временном интервале наблюдается повышение интенсивности корреляционного максимума на кривой $I(s)$, что свидетельствует о протекании во всем этом временном интервале процессов упорядочения.

В этой связи полезно сделать сравнительную оценку коэффициента диффузионной подвижности атомов при конденсации и отжиге. Из полученных при разных температурах T_k и длительности конденсации и отжига T_0 пленок, которым соответствуют малоугловые кривые $I(s)$, можно определить [2] коэффициент диффузии \tilde{D} , который в отличие от коэффициента гетеродиффузии при расслоении имеет отрицательное значение (восходящая диффузия).

Проведенные для широкого интервала температур, длительности конденсации и отжига оценки показали, что диффузионная подвижность атомов при увеличении времени теплового воздействия имеет тенденцию к достаточно существенному понижению. Так, при $T_0 = 720$ К при наиболее коротком времени отжига 5 мин среднее значение в этом временном интервале $\tilde{D} \approx -9,0 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2/\text{с}$. При увеличении времени отжига до 20 и 40 мин средние в этих временных интервалах значения \tilde{D} уменьшились соответственно до $-3,4 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2/\text{с}$ и $-1,9 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2/\text{с}$, а при 60 минутном отжиге среднее значение \tilde{D} составило $-9 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2/\text{с}$. Временная зависимость коэффициента диффузионной подвижности приведена на рис. 3. Видно,

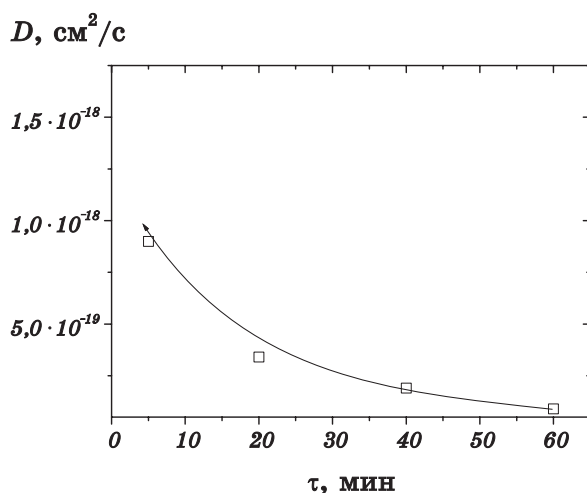


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузионной подвижности от времени отжига τ конденсата при $T_0 = 720$ К.

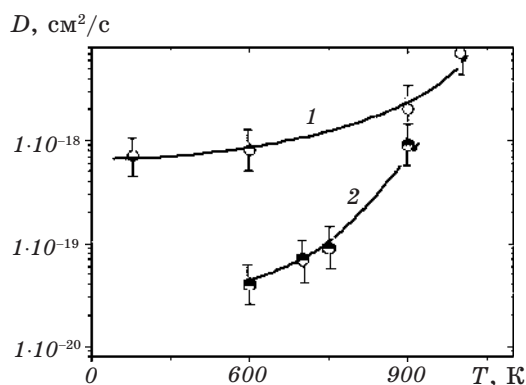


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента диффузии при структурном упорядочении: 1 — T_K ; 2 — T_0 .

что зависимость $D = f(\tau)$ при приближении к начальным временам отжига приобретает экспоненциальный вид, что свидетельствует о большей склонности к упорядочению конденсированной системы непосредственно в метастабильном постконденсационном состоянии. Оцениваемая из графика $D = f(\tau)$ (рис. 3) величина \bar{D} в начальные моменты отжига конденсата при $T_0 = 720$ К может превышать $1,5 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$.

Характерно, что при 5-минутном отжиге при $T_0 = 720$ К конденсата состава 62 мол.% W_2B_5 –38 мол.% TiB_2 оценка диффузионной подвижности при упорядочении дает несколько меньшую величину

$\tilde{D} \approx -7,0 \cdot 10^{-19}$ см²/с в сравнении с $\tilde{D} \approx -9,0 \cdot 10^{-19}$ см²/с, полученной для идентичного времени отжига конденсата состава 83 мол.% W₂B₅-17 мол.% TiB₂. При увеличении T_0 до 870 К величина \tilde{D} при приближении к начальной временной стадии структурного упорядочения изменяется еще более существенно: от $-1,8 \cdot 10^{-18}$ см²/с при времени отжига 30 мин до $-(0,7-0,8) \cdot 10^{-18}$ см²/с при времени отжига 90 мин.

Характерно, что при длительном тепловом воздействии, диффузионная подвижность атомов при концентрационно-структурном упорядочении близка по своей величине к коэффициенту гетеродиффузии атомов в интерметаллидах [5]. Это свидетельствует о доминирующей диффузии металлических атомов в процессе структурного упорядочения. Поэтому процесс упорядочения металлических атомов (W, Ti) следует считать определяющим кинетику изменения интенсивности корреляционных максимумов на кривых МУРР.

4. ВЫВОДЫ

Под действием термического фактора, как в процессе формирования конденсата, так и при постконденсационном воздействии в ионно-плазменных конденсатах (Ti,W)B₂ твердого раствора протекает концентрационное упорядочение, приводящее к формированию модулированной структуры.

Наиболее эффективно этот процесс осуществляется на начальной стадии, о чем свидетельствует повышение коэффициента диффузионной подвижности при уменьшении времени термического воздействия на исходное метастабильное состояние конденсата (Ti,W)B₂.

Высокая интенсивность корреляционного пика упорядочения свидетельствует о большой отражательной способности упорядочивающихся атомов, характерной для атомов металлической подрешетки твердого раствора. Это находит свое подтверждение в величине значения коэффициента диффузионной подвижности, которая близка к коэффициенту гетеродиффузии в интерметаллидах.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Шпак, О. В. Соболев, П. Г. Черемской, Ю. А. Куницкий, А. Н. Стеценко, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **4**, вып. 2: 373 (2006).
2. О. В. Соболев, *Физика твердого тела*, **49**, вып. 6: 1104 (2007).
3. А. П. Шпак, О. В. Соболев, Ю. А. Куницкий, М. Ю. Барабаш, *Порошковая металлургия*, №1/2: 72 (2008).
4. О. В. Соболев, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **4**, вып. 3: 707 (2006).
5. К. В. Rundman and J. E. Hilliard, *Acta Met.*, **15**: 1025 (1967).