

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 TiB<sub>2</sub>–W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> является значительное расширение области твердорастворного состояния на основе более простой решетки TiB<sub>2</sub> (от максимального значения растворения 63 мол.% W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> в TiB<sub>2</sub>-матрице при равновесных условиях получения до значений, превышающих 85 мол.% W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> в TiB<sub>2</sub>-матрице, в конденсированном состоянии), а также устойчивость такого твердорастворного состояния к распаду на составляющие TiB<sub>2</sub> и W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> 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 W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>–TiB<sub>2</sub> в зависимости от температуры их формирования и постконденсационного отжига.

## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы были получены на подложках из алюминиевой фольги толщиной ~ 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-

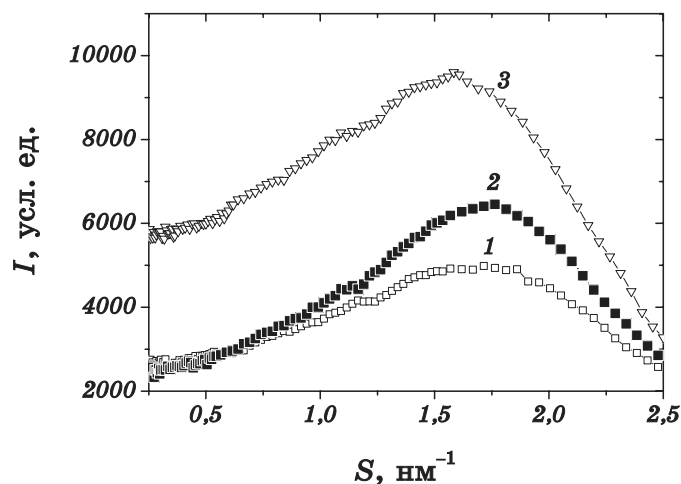
лучать разрешение  $0,01^\circ$  на один канал многоканального детектора, связанного с ПЭВМ. В качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка с медным анодом. Рабочее напряжение трубки  $U = 26$  кВ, ток  $I = 22$  мА. Для съемки использовалась схема коллимации первичного пучка по Кратки. 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.

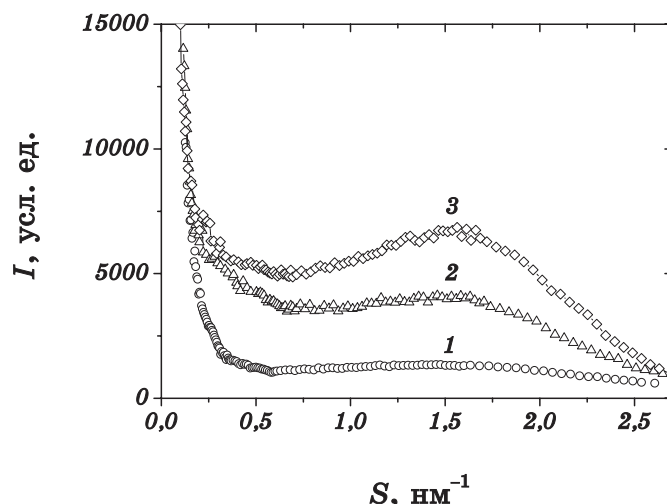
### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведены кривые МУРР характеризующие кинетику упорядочения для первой серии ионно-плазменных конденсатов  $(Ti, W)B_2$  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  $\approx 60$  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.



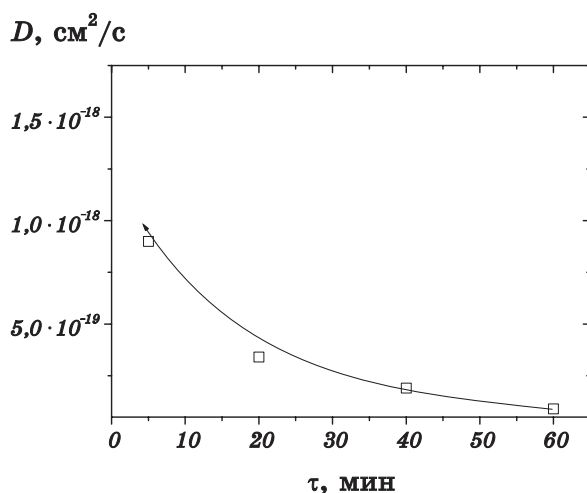
**Рис. 2.** Кривые МУРР конденсатов квазибинарной боридной системы, подвергнутых разному времени отжига при  $T_0 = 870$  К: 1 — исходное состояние; 2 — 30 мин; 3 — 90 мин.

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

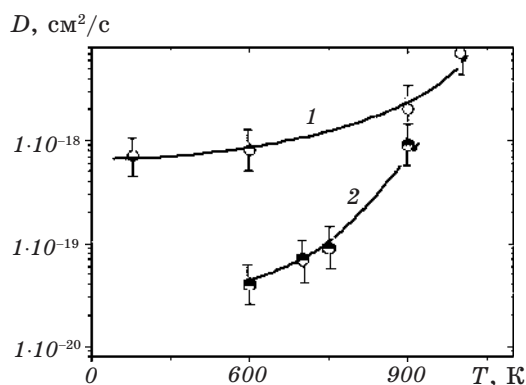
На рисунке 2 приведены характерные кривые МУРР для 30 и 90 мин отжига при  $T_0 = 870$  К. Видно, что в достаточно большом временном интервале наблюдается повышение интенсивности корреляционного максимума на кривой  $I(s)$ , что свидетельствует о протекании во всем этом временном интервале процессов 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  $\tilde{D} \approx -9,0 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>/с. При увеличении времени отжига до 20 и 40 мин средние в этих временных интервалах значения  $\tilde{D}$  уменьшились соответственно до  $-3,4 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>/с и  $-1,9 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>/с, а при 60 минутном отжиге среднее значение  $\tilde{D}$  составило  $-9 \cdot 10^{-20}$  см<sup>2</sup>/с. Временная зависимость коэффициента диффузионной подвижности приведена на рис. 3. Видно,



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента диффузионной подвижности от времени отжига  $\tau$  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

$\tilde{D} \approx -7,0 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2/\text{с}$  в сравнении с  $\tilde{D} \approx -9,0 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2/\text{с}$ , полученной для идентичного времени отжига конденсата состава 83 мол.%  $W_2B_5$ –17 мол.%  $TiB_2$ . При увеличении  $T_0$  до 870 К величина  $\tilde{D}$  при приближении к начальной временной стадии структурного упорядочения изменяется еще более существенно: от  $-1,8 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$  при времени отжига 30 мин до  $-(0,7-0,8) \cdot 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$  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  $(Ti, W)B_2$  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  $(Ti, W)B_2$ .

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).