

**«НОВЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ
В ПРИКЛАДНЫХ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ» –
ЦИКЛ РАБОТ, УДОСТОЕННЫЙ В 2015 Г.
ПРЕМИИ ИМЕНИ А. Н. СЕВЧЕНКО В ОБЛАСТИ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК**

В. М. АНИЩИК¹, А. И. БЕНЕДИКТОВИЧ¹, И. Д. ФЕРАНЧУК¹, Н. Н. ЧЕРЕНДА¹

¹*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь*

Отмечено, что современные материалы и технологии вызывают необходимость совершенствования методов теоретического анализа данных в рентгеновской дифрактометрии и рефлектометрии высокого разрешения. Получены результаты по совершенствованию существующих методов использования самосогласованных и ковариантных подходов к описанию рентгеновского рассеяния. Рассмотрены примеры использования таких подходов к описанию рефлектометрии от поверхности с большой шероховатостью, изучению дифракции на слоях с анизотропной релаксацией и диффузного рассеяния при различной геометрии дислокаций. Представлены экспериментальные результаты комплексных исследований влияния воздействия компрессионных плазменных потоков на структурно-фазовое состояние и свойства материалов, широко используемых в промышленности. Обсуждаются перспективные направления применения компрессионных плазменных потоков для синтеза новых материалов и модификации свойств поверхности.

Ключевые слова: рентгеновское излучение; дифрактометрия и рефлектометрия высокого разрешения; ковариантные методы; компрессионные плазменные потоки; модификация поверхности; микротвердость.

**«NOVEL THEORETICAL AND EXPERIMENTAL RESULTS
IN THE APPLIED X-RAY STRUCTURE ANALYSIS» –
SERIES OF WORKS IN 2015 SEVCHENKO PRIZE
IN THE FIELD OF NATURAL SCIENCES**

V. M. ANISHCHIK^a, A. I. BENEDIKTOVITCH^a, I. D. FERANCHUK^a, N. N. CHERENDA^a

^a*Belarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Republic of Belarus*

Modern materials and technologies create challenges for theoretical analysis of reflectivity and high-resolution X-ray diffraction data. It is shown in the paper that existing methods can be extended if one uses self-consistent or covariant (tensor) approaches to the problem. The following examples are considered: reflectivity from surfaces with large roughness, anisotropic relaxation of the layers and diffuse intensity distribution for arbitrary geometry of dislocations. Experimental results of complex investigations of the influence of the compression plasma flows on the phase-structure state of the materials are discussed for the cases widely used in the industry. Perspective directions of usage of the compression plasma flows for synthesis of new materials and modification of the surface properties are also considered.

Key words: X-rays; high-resolution diffraction and reflection; covariant methods; compression plasma flows; surface modifications; microhardness.

Результаты исследований, представленные в цикле работ, имеют важное научное и практическое значение для рентгеноструктурных исследований микро- и нанообъектов, которые являются неотъемлемой частью современного материаловедения и полупроводниковых технологий.

Разработанные авторами теоретические методы позволили создать универсальный подход к расчету параметров, определяющих взаимодействие рентгеновского излучения с различными кристаллами. Построена новая схема вычисления дифракционных профилей в рентгеновской рефлектометрии и дифрактометрии сверхрешеток, которая позволила на порядок уменьшить время теоретической обработки экспериментальных данных. Предложены новые алгоритмы расчета рассеяния рентгеновского излучения на образцах с неидеальной поверхностью, частично релаксированных структурах, при описании широкоугольных профилей, моделировании карт обратного пространства с учетом дефектов кристаллической структуры.

Полученные теоретические результаты внедрены в программное обеспечение для дифрактометров высокого разрешения компаний *Bruker* и *Rigaku* – ведущих производителей этого оборудования – и освещены в монографии [1].

В частности, описание зеркального отражения и диффузного рассеяния рентгеновского излучения играет важную роль при анализе современных полупроводниковых материалов и наноразмерных структур. Для определения степени несовершенства поверхностей и границ раздела важно не только среднеквадратичное значение амплитуды шероховатости, но также корреляционная длина L и фрактальная размерность $3-h$. Одним из наиболее эффективных методов расчета интенсивности рассеяния рентгеновского излучения на шероховатостях оказалось приближение Борна метода искаженных волн [1]. В то же время диффузное рассеяние приводит к уменьшению интенсивности когерентного зеркального отражения в силу сохранения полного потока. Для учета потерь такого рода, как правило, используются полуфеноменологические модели, основанные на введении фактора Дебая – Валлера или Невота – Кроше [1]. Однако эти множители зависят только от величины среднеквадратичной амплитуды шероховатости, в то время как коэффициент отражения – и от других параметров шероховатостей. Зависимость от корреляционных свойств возникает во втором порядке метода искаженных волн. Традиционный способ расчета заключается в феноменологическом экспоненцировании, в котором первый и второй порядки метода искаженных волн рассматриваются как первые слагаемые разложения в ряд экспоненты. Однако во многих случаях в экспериментальных данных экспоненциального поведения во всем диапазоне углов не наблюдается, в частности, при больших углах рассеяния интенсивность спадает по степенному закону. Кроме того, процедура экспоненцирования приводит к несогласованности: любая перенормировка коэффициента Френеля эквивалентна введению переходного слоя на границе раздела, в то время как для расчета поправок к коэффициенту отражения и для расчета диффузного рассеяния используются решения, соответствующие идеальной границе раздела.

Авторами был построен метод расчета зеркально отраженной интенсивности от шероховатых границ раздела без использования феноменологических предположений. В основе лежит решение [2], которое позволяет с высокой точностью найти аналитическое приближение для коэффициентов прохождения и отражения от переходного слоя с произвольным профилем $P(z)$. В рамках самосогласованного подхода зеркальное и диффузное рассеяние описывается без фиксации выбора профиля переходного слоя [3]. В нулевом порядке метода искаженных волн используется решение волнового уравнения с варьируемым профилем, который зависит от k_z . Затем на основе полученного решения вычисляется сечение рассеяния, усредненное по статистическому распределению шероховатостей. Уравнение для определения начального приближения к профилю $P(z)$ следует из условия обращения в нуль суммы поправок к зеркальному рассеянию за счет корреляции шероховатостей. Полученный профиль переходного слоя и перенормированный коэффициент отражения оказываются зависящими как от амплитуды шероховатости, так и от корреляционной длины шероховатостей L . Данный выбор самосогласованного профиля эквивалентен частичному суммированию слагаемых бесконечного ряда метода искаженных волн. Начиная с определенного угла падения, экспоненциальное приближение перестает описывать экспериментальные данные, в то время как предложенный самосогласованный подход описывает наблюдаемое более медленное по степенному закону спадание интенсивности [3]. Данное поведение имеет место вплоть до углов, где инструментальные эффекты, такие как шум детектора, размер пучка и прочие, начинают оказывать существенное влияние.

Во многих задачах важную роль играют тензорные методы, развитые в наших работах. Существенной частью анализа на основе рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения являются создание подходящей модели образца и связь параметров образца с характеристиками дифракционных профилей. Взаимодействие между атомами на границе гетероструктуры приводит к деформации элементарной ячейки кристалла и зависит от толщины слоя. В случае слоев, обладающих изотропией в плоскости раздела, традиционный способ описания состоит в задании параметра релаксации R , который позволяет найти напряжения в слое. Однако в настоящее время все более широкое применение находят структуры со сложными эпитаксиальными соотношениями, которые имеют анизотропию в плоскости границы раздела, к примеру гексагональные материалы, используемые в светодиодах. В данном случае одного параметра оказывается недостаточно для полного описания деформации их элементарной ячейки. В наших работах предложен общий подход к описанию структур, обладающих анизотропной релаксацией, и обсуждается связь с параметрами дифракционных профилей и карт обратного пространства [4]. В качестве отправной точки примем, что напряженному состоянию соответствует совпадение двух пар узлов слоя и подложки. В этом случае связь декартовых координат соответствующих узлов позволит определить матрицу деформации несоответствия:

$$a_i^{(L)} = (\delta_{ij} + F_{ij}) a_j^{(S)}.$$

Данную матрицу можно привести к собственным осям:

$$F = F_1 \Phi_1 \otimes \Phi_1 + F_2 \Phi_2 \otimes \Phi_2$$

и в них определить значения релаксации. В результате матрица деформации по отношению к подложке примет вид

$$\xi = R_1 F_1 \Phi_1 \otimes \Phi_1 + R_2 F_2 \Phi_2 \otimes \Phi_2.$$

Матрица деформации в плоскости гетерограницы находится как

$$\varepsilon_{ij} = (\delta_{ij} + R_{ik} F_{kl}) (\delta_{lj} + F_{lj})^{-1} - \delta_{ij}.$$

Компоненты тензора деформации вне плоскости раздела можно найти на основе закона Гука. Данный подход является универсальным и не привязанным к особенностям той или иной кристаллической системы. Далее, на основе полного тензора деформации можно определить как изменение размеров элементарной ячейки, так и величину тетрагональной деформации. Если имеется набор профилей или карта обратного пространства, то, минимизируя разницу между расчетным на основе параметров R_1 , R_2 и измеренным положением пиков, можно определить параметры системы. Предложенный подход был применен для анализа образцов α -ZnO на r -сапфире.

Еще одним примером задач рентгеновской дифракции высокого разрешения, где применение тензорного подхода упрощает рассмотрение и позволяет повысить эффективность анализа, является определение структуры дислокаций в гетероэпитаксиальных пленках на основе карт обратного пространства и профилей дифракции. Теоретический подход к данной задаче был успешно применен нами к ряду прикладных задач [1]. Форма пика оказывается чувствительной к индексу использованного рефлекса, геометрии измерения, типу дислокаций, их плотности и степени корреляции. Для некоторых случаев было показано, что по набору пиков от разных рефлексов возможно определить тип дислокаций. Было предложено описывать величины, задающие форму пиков, как тензорные структуры, для их связи использовать матрицы вращения, объединяющие кристаллографическую, лабораторную и связанную с линией дислокации системы отсчета. В приближении сильно искаженного кристалла (близкого к полной релаксации) и малых отклонений от центра диффузного пика оказывается, что форма распределения диффузного рентгеновского излучения удовлетворительно описывается гауссианом. Параметры гауссиана определяются тензором дислокационной контрастности, или множителем дислокационной контрастности, который представляет собой свертку тензоров двух типов: тензора, полностью определяемого упругими полями от дислокации E , и тензора, полностью определяемого геометрией измерения G . Например, для дислокаций несоответствия тензор E имеет вид

$$E_{ijkl}(z) = \int dx \frac{\partial u_j(x, z)}{\partial x_j} \frac{\partial u_k(x, z)}{\partial x_i},$$

а для сканов в компланарной двухкристалльной геометрии съемки тензор G оказывается равным

$$G_{ijkl} = h_i n_j^{(\text{out})} h_k n_l^{(\text{out})}.$$

Предложенный метод был применен для анализа структуры дислокаций в гетероэпитаксиальных пленках толщиной 400 нм Ge/Si(011) и Ge/Si(111).

В экспериментальной части цикла применение метода рентгеноструктурного анализа и его современных методик для исследования поверхностного слоя широкого круга промышленно значимых материалов, подвергнутых воздействию высокоэнергетических плазменных потоков, позволило развить новое научное направление – поверхностную плазменную металлургию [5]. В рамках этого направления разрабатываются методы эффективной структурно-фазовой модификации поверхностных свойств материалов, обусловленной формированием градиентных, многокомпонентных, наноструктурированных поверхностных слоев, синтезируемых в условиях сверхвысоких (более 10^6 К/с) скоростей нагрева и охлаждения.

Данное направление основано на воздействии на материалы компрессионных плазменных потоков (КПП), генерируемых квазистационарными плазменными ускорителями. Отличительной чертой таких потоков является сравнительно большая длительность разряда (порядка сотен микросекунд) при сохранении высоких значений параметров плазмы (скорость потока – до $7 \cdot 10^7$ см/с, температура и концентрация заряженных частиц плазмы – до $5 \cdot 10^5$ К и 10^{18} см $^{-3}$ соответственно). Такие характеристики плазменных потоков позволяют эффективно их использовать для модификации поверхностных свойств различных материалов (металлы и их сплавы, порошковые покрытия, полупроводники и др.) для улучшения их эксплуатационных характеристик и придания им новых свойств, недостижимых при традиционных методах обработки.

Взаимодействие КПП с поверхностью материалов характеризуется протеканием процессов быстрого нагрева поверхностного слоя (до температур выше температуры плавления) и охлаждения

(со скоростью до 10^7 К/с), приводящих к структурным и фазовым изменениям поверхностного слоя. Высокая скорость охлаждения ведет к увеличению количества центров кристаллизации и диспергированию структуры модифицированного слоя. Диспергирование структуры обуславливает улучшение механических характеристик поверхностного слоя [5–7].

Проведенные исследования показали, что воздействие КПП на гетерогенные системы в режиме оплавления поверхности обуславливает гомогенизацию структуры и элементного состава. Это позволяет эффективно использовать КПП для повышения ряда эксплуатационных характеристик быстрорежущих сталей и твердых сплавов, широко используемых для изготовления режущих инструментов [5–7]. Высокоэнергетическое воздействие, приводящее к растворению карбидов в сталях, может быть использовано для устранения карбидной неоднородности – преимущественного расположения эвтектических карбидов по границам зерен, что приводит к сколам и выкрашиванию рабочей кромки инструмента. Последующая термообработка оплавленного слоя позволяет восстановить прочностные характеристики быстрорежущей стали и получить более равномерное распределение дисперсных карбидов в модифицированном объеме. Фазовые превращения в поверхностном слое гетерогенных систем, такие как WC → W₂C в твердом сплаве ВК6, и формирование поверхностного однородного слоя, состоящего из твердого раствора (Ti, W)C, при обработке КПП твердого сплава Т15К6 обеспечивают увеличение твердости поверхностного слоя (в случае Т15К6 – до 34 ГПа) [5].

Еще одной особенностью воздействия КПП является внедрение ионов из плазмы в обрабатываемый материал. Использование азота в качестве газоразрядного газа при генерации КПП позволяет проводить азотирование поверхностного слоя металлов и их сплавов. Так, воздействие КПП, генерируемых в атмосфере азота, на сталь Ст3 и титан ВТ1-0 способствует насыщению их поверхностного слоя азотом в результате диффузии, происходящей преимущественно после кристаллизации расплава. Содержание азота в поверхностном слое определяется параметрами плазменных потоков – плотностью поглощенной энергии и давлением азота. Повышение плотности поглощенной энергии от 15 до 35 Дж/см² приводит к снижению глубины проникновения азота вследствие уменьшения времени диффузии. Поверхностная концентрация азота при этом не изменяется. Повышение давления азота в камере магнитоплазменного компрессора от 0,4 до 6,5 кПа обеспечивает увеличение поверхностной концентрации азота в стали от 10 до 25 ат. % и рост толщины азотированного слоя. В случае воздействия КПП на титан поверхностная концентрация азота составляет около 45 ат. % и практически не зависит от давления остаточной атмосферы, что может быть связано с образованием барьерного поверхностного слоя нитрида титана δ-TiN_x. Растворение атомов азота в кристаллических решетках стали и титана приводит к образованию мартенситных фаз α''-Fe(N) и α'-Ti(N) соответственно, представляющих собой пересыщенные твердые растворы внедрения. Повышение концентрации азота в поверхностном слое стали свыше 20 ат. % при увеличении давления остаточной атмосферы приводит к формированию поверхностного нитридного слоя, содержащего нитрид γ'-Fe₄N и азотистый аустенит γ_N-Fe. Азотирование поверхностного слоя позволяет увеличить твердость стали в 3,5 раза, а титана – в 2 раза.

КПП могут быть эффективно использованы для легирования поверхностного слоя материалов элементами, обеспечивающими существенное изменение свойств поверхности. Легирование осуществляется путем нанесения пленки или покрытия легирующего элемента на поверхность материала и последующего воздействия плазменными потоками. В этом случае происходит плавление покрытия и поверхностного слоя материала на глубину, определяемую энергетическими характеристиками плазменного потока и теплофизическими свойствами материалов покрытия и подложки в результате их жидкофазного перемешивания под воздействием конвективных механизмов тепло- и массопереноса и последующей кристаллизации в условиях сверхбыстрого охлаждения [5, 7, 8]. Воздействие КПП на материалы с предварительно осажденным многокомпонентным покрытием позволяет легировать поверхностный слой одновременно несколькими элементами. Такой подход является способом создания широкого круга различных соединений, в том числе метастабильных фаз, или фаз, состоящих из несмешиваемых компонентов, а также представляет интерес для изучения неравновесных диаграмм состояния.

Основные параметры воздействия, определяющие элементный и фазовый состав поверхностного слоя, – плотность поглощенной в поверхностном слое энергии, количество импульсов воздействия и толщина покрытия легирующего элемента (элементов) [5, 7]. Увеличение толщины легированного слоя с ростом энергии, подводимой к образцу, ведет к уменьшению концентрации легирующего элемента в поверхностном слое (при той же толщине покрытия) и, как следствие, к изменению его фазового состава. При толщине наносимого покрытия 1–2 мкм концентрация легирующего элемента в поверхностном слое углеродистой стали не превышает 10–15 ат. % [5, 7]. Увеличение содержания легирующего элемента может быть достигнуто реализацией двух подходов: увеличением толщины

покрытия или многократным повторением процессов нанесения покрытия и компрессионной плазменной обработкой. Оба подхода (в исследованном диапазоне режимов) обеспечивают увеличение концентрации легирующего титана в углеродистой стали до ~33 ат. % [5]. Использование многократного повторения процессов нанесения покрытия и плазменной обработки приводит к увеличению толщины легированного слоя.

Использование рассматриваемого способа легирования поверхностных слоев материалов приводит к формированию слоя, характеризующегося наличием пересыщенных твердых растворов, равновесных и метастабильных фаз – интерметаллидов (в металлах) и силицидов (в кремнии) [5]. Легированный слой имеет мелкодисперсную структуру и высокую плотность дефектов в результате высокоскоростной закалки из расплава. Такое существенное изменение структуры и фазового состава поверхностного слоя обеспечивает и модификацию свойств поверхности. Так, легирование углеродистой стали Ст3 атомами циркония позволяет увеличить ее твердость до 10 ГПа, что соответствует твердости быстрорежущих сталей, снизить коэффициент трения до 0,1. Такие свойства сохраняются вплоть до температуры 1073 К, что превосходит предел термической стабильности (873 К) механических свойств высоколегированной быстрорежущей стали Р6М5. Данный способ легирования был использован для синтеза в поршневых алюминиевых сплавах поверхностных композитных слоев, содержащих триалюминиды переходных металлов 4-й группы Al_3M ($M = Ti, Zr$) и обеспечивающих высокую жаростойкость композитного слоя [8]. Сформированные композитные слои обладают высоким значением микротвердости –4,4 ГПа (в ~3,4 раза выше, чем у необработанного эвтектического силумина), нехарактерным для алюминиевых сплавов.

КПП могут быть использованы для осаждения наноструктурированных функциональных пленок на поверхности различных материалов [5]. Их формирование связано с кластеризацией введенных частиц, коллективным взаимодействием между кластерами внутри ударно сжатого плазменного слоя около поверхности мишени и последующей конденсацией сферических частиц на этапе кристаллизации расплавленного слоя подложки.

На ряд теоретических результатов получены зарубежные патенты [9, 10].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК (REFERENCES)

1. *Benediktovitch A., Feranchuk I., Ulyanekov A.* Theoretical Concepts of X-Ray Nanoscale Analysis. Heidelberg, 2014.
2. *Feranchuk I. D., Feranchuk S. I., Ulyanekov A. P., Komarov L. I., Sytova S.* Analytical ansatz for self-consistent calculations of x-ray transmission and reflection coefficients at graded interfaces // *Phys. Rev. B.* 2003. Vol. 67. P. 235417 (7) [Feranchuk I. D., Feranchuk S. I., Ulyanekov A. P., Komarov L. I., Sytova S. Analytical ansatz for self-consistent calculations of x-ray transmission and reflection coefficients at graded interfaces. *Phys. Rev. B.* 2003. Vol. 67. P. 235417 (7) (in Engl.)].
3. *Feranchuk I. D., Feranchuk S. I., Ulyanekov A. P.* Self-consistent approach to x-ray reflection from rough surfaces // *Phys. Rev. B.* 2007. Vol. 75. P. 085414 (6) [Feranchuk I. D., Feranchuk S. I., Ulyanekov A. P. Self-consistent approach to x-ray reflection from rough surfaces. *Phys. Rev. B.* 2007. Vol. 75. P. 085414 (6) (in Engl.)].
4. *Zhylik A., Benediktovitch A., Feranchuk I.* Covariant description of X-ray diffraction from anisotropically relaxed epitaxial structures // *J. Appl. Cryst.* 2013. Vol. 46. P. 919–924 [Zhylik A., Benediktovitch A., Feranchuk I. Covariant description of X-ray diffraction from anisotropically relaxed epitaxial structures. *J. Appl. Cryst.* 2013. Vol. 46. P. 919–924 (in Engl.)].
5. *Углов В. В., Черенда Н. Н., Анищик В. М., Асташинский В. М., Квасов Н. Т.* Модификация материалов компрессионными плазменными потоками. Минск, 2013.
6. *Анищик В. М., Углов В. В.* Модификация инструментальных материалов ионными и плазменными пучками. Минск, 2003.
7. *Cherenda N. N., Uglov V. V.* Modification of Steels Microhardness by Compression Plasma Flows // *Handbook of Material Science Research.* New York, 2010. P. 125–172.
8. *Ласковнев А. П., Иванов Ю. Ф., Петрикова Е. А., Коваль Н. Н., Углов В. В., Черенда Н. Н., Бибик Н. В., Асташинский В. М.* Модификация структуры и свойств эвтектического силумина электронно-ионно-плазменной обработкой. Минск, 2013.
9. *Feranchuk I., Ulyanekov A.* Method of fast simulation and fitting of X-ray spectra from superlattices : Eur. Patent EP 1469302 A 1.
10. *Harada J., Hayashi S., Omote K., Baryshevski V. G., Feranchuk I. D., Ulyanekov A. P.* X-ray generating method and device : Japan Patent. P. 2000–30892.

Поступила в редколлегию 27.11.2015.
Received by editorial board 27.11.2015.