

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВО-СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ КОНДЕНСАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

О.В. Соболев

*Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”
Украина*

Поступила в редакцию 20.06.2008

Рассмотрен механизм формирования конденсата из ионно-плазменных потоков, который включает два основных процесса: приповерхностную имплантацию, сопровождающуюся перемешиванием, как результат действия высокоэнергетических осаждаемых частиц, и конденсацию низкоэнергетических частиц, при которой, в зависимости от температуры осаждения, происходит последовательность структурных состояний: аморфно-кластерное – кристаллическое β -мета-стабильной фазы – кристаллическое α -стабильной фазы.

Формируемые метастабильные β -кристаллические формы свойственны предплавильному состоянию. Для карбида вольфрама – это β -WC фаза с решеткой типа NaCl, для борида вольфрама – это β -WB с орторомбической решеткой, а для квазибинарных систем – это твердые растворы со значительно расширенной областью предельной растворимости по сравнению с равновесным состоянием.

Действие термо-радиационного фактора при осаждении с $j = 10^{14} \div 10^{16} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ в соответствии со структурным состоянием материала конденсата предложено классифицировать: на слабое (аморфно-кластерное состояние), среднее (метастабильное кристаллическое), сильное (развитие текстуры) и очень сильное (формирование кристаллических стабильных фаз).

ВВЕДЕНИЕ

Неравновесные условия получения конденсатов при ионном распылении позволяют создавать в них совершенно уникальные фазово-структурные состояния и достигать при этом высоких функциональных свойств [1 – 9]. Это, в значительной степени, связано с получением при конденсации наноматериалов, структурное состояние которых занимает промежуточное положение между аморфным и микрокристаллическим, в результате чего свойства таких материалов зачастую отличны как от присущих аморфному, так и микрокристаллическому состоянию [10 – 14].

Модельные представления процесса формирования структурного состояния в материале конденсата получили до настоящего времени развитие применительно к низкоэнергетическим (менее 0,5 эВ) термическим методам получения материала [15]. Детальное исследование начальных стадий формирования неравновесного структурного состояния конденсатов при терморезистивных способах их получения позволило выделить два основных механизма конденсации на нейтральную (аморфноподобную) подложку: пар-жидкость (-кристалл) (ПЖ[-К]) и пар-кристалл

(ПК) [15, 16]. Одним из вариантов ПЖ-механизма считается конденсация с образованием аморфной фазы, которая рассматривается как переохлажденная жидкость.

Формирование конденсатов в соответствии с этими механизмами предполагает значительно более сильную связь осаждаемых атомов между собой, чем с подложкой, что позволяет образовываться при достаточно сильных пересыщениях такого конденсируемого пара зародышам кристаллической или жидкой конденсированной фазы, разрастающихся в дальнейшем сначала в двух, а затем в трех измерениях [15]. Такой механизм предполагает рост конденсата по модели Фольмера-Вебера (островковый рост).

Конденсация из ионно-плазменных пучков, средняя энергия частиц в которых может достигать десятков и сотен электронвольт, характеризуется значительно более сложными физическими процессами при осаждении по сравнению с терморезистивными методами получения материала. Сложность моделирования таких процессов привела к тому, что в настоящее время нет единого подхода для объяснения механизмов формирования полученных эмпирически многочисленных фа-

зово-структурных состояний, свойственных методу ионного распыления.

Поэтому целью работы было установление закономерностей формирования фазово-структурного состояния конденсируемого материала для усложняющегося в ряду “металл – фаза внедрения – квазибинарная система” элементного состава распыляемого материала.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА

Образцы получались магнетронным распылением мишеней вольфрама, карбида вольфрама, бориды вольфрама, а также разных составов квазибинарных систем WC-TiC и WB_2 -TiB₂ [17 – 19] в рабочей атмосфере Ar и Xe при давлении $P_p = 0,2 \div 2,0$ Па и температуре осаждения $300 \div 1220$ К на подложки из кремния, сапфира, никеля, меди, алюминия, бериллия, нержавеющей стали.

Отжиг конденсатов проводился в модернизированной вакуумной установке при температурах $570 \div 1120$ К в течение 40 – 60 мин. Давление остаточных газов при отжиге было менее $7 \cdot 10^{-4}$ Па (рабочий вакуум достигался с использованием диффузионных насосов).

Исследование структурного состояния осуществлялось рентгендифрактометрическими методами (ДРОН-2, ДРОН-3М) и методами высокоразрешающей просвечивающей микроскопии (ПЭМ-125К). Элементный состав анализировался взаимодополняющими методами послойного оже-электронного анализа (LAS-2000), лазерной энергомасс-спектрометрии (ЭМАЛ-2), рентгенфлуоресцентного анализа (СПРУТ-2).

Для исследования начальных стадий структурного упорядочения при концентрационном расслоении применялся метод малоуглового рентгеновского рассеяния. Исследования осуществлялись на малоугловом дифрактометре ДРАМ-2,0 с увеличенной разрешающей способностью в излучении медного анода с использованием схемы коллимации первичного рентгеновского пучка по Кратки [20, 21]. Регистрация рассеянного излучения осуществлялась в интервале углов $0,05 - 0,5^\circ$.

Электронно-микроскопические исследования конденсатов проводились на электронном микроскопе ПЭМ-У (“Selmi”, г. Сумы)

при ускоряющем напряжении 100 кВ. Разрешение микроскопа по атомным плоскостям составляло 0,2 нм. При исследовании образцов микронной толщины осуществлялось их ионное утонение как со стороны, обращенной к подложке, так и со стороны поверхности конденсации ионами Xe^+ с энергией 5 кэВ. Угол между ионным пучком и поверхностью образца при утонении составлял 12° [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ РОСТА КОНДЕНСАТОВ

При получении материала методом ионного распыления можно выделить два процесса: приповерхностную имплантацию высокоэнергетической части спектра осаждаемых частиц, сопровождающуюся атомным перемешиванием (в основном в этом процессе задействованы несколько приповерхностных слоев) и процесс термализации частиц с энергией, не достаточной для имплантации (менее 10 эВ).

Влияние первого из факторов приводит к формированию в приповерхностной области конденсата слоя, пересыщенного собственными осаждаемыми атомами и высокоэнергетическими отраженными от мишени примесями атомами рабочей атмосферы (Ar, Xe). В случае хорошей адгезии с подложкой это стимулирует развитие высоких напряжений сжатия.

Низкоэнергетическую часть спектра осаждаемых атомов на низкотемпературную подложку можно рассмотреть по аналогии с конденсацией частиц при терморезистивных методах испарения, термализация при которых происходит за время, сверхбыстрое по отношению к диффузионному перемещению. Оценки показывают, что за время термализации, в большинстве случаев не превышающее 10^{-11} с, для перемещения даже на одно межатомное расстояние ($\approx 0,2$ нм) необходимо, чтобы диффузионная подвижность превышала 10^{-5} см²с⁻¹, что не достижимо для металлических атомов при температуре ниже предплавильной [23]. В случае относительно низких плотностей потока осаждаемых частиц $10^{14} \div 10^{16}$ см⁻²с⁻¹, используемых как при терморезистивных, так и ионно-плазменных

способах получения, за время термализации вероятность взаимодействия между осаждаемыми частицами на поверхности достаточно низка и практически вся энергия частиц переходит в тепловую (нагрев поверхности осаждения). На имеющих относительно невысокую теплопроводность поверхностях такая теплопередача приводит к длительно сохраняющемуся повышению температуры подложки. Однако, как показывает эксперимент, даже в случае использования ионно-плазменных методов со средней энергией осаждаемых частиц, составляющей десятки электронвольт (магнетронная схема распыления), нагрев поверхности при осаждении на кремниевые или сапфировые подложки с относительно невысокой теплопроводностью не превышает 90 К. Такой нагрев не приводит к диффузионной подвижности пленкообразующих атомов, необходимой для формирования кристаллических образований равновесных фаз в процессе конденсации.

Поэтому при невысокой температуре осаждения ($\geq 0,20 T_{пл}$) можно считать, что при термализации низкоэнергетической части спектра осаждаемых частиц, атом – диффузионно неподвижен. На основании результатов исследования закономерностей формирования структуры и напряженного состояния конденсатов вольфрама [24, 25, 26] процесс осаждения металлических конденсатов из ионно-плазменных потоков при характерной плотности потока пленкообразующих частиц $10^{14} - 10^{16} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ можно описать моделью, представленной на рис. 1. В соответствии с этой моделью при конденсации протекают два процесса: имплантация высокоэнергетических частиц, перемешивающая атомы в верхних слоях, и осаждение низкоэнергетических частиц с ростом конденсата по механизму Фольмера-Вебера, что подобно осаждению конденсата при термическом методе получения. Если второй процесс проходит при относительно низкой температуре подложки при осаждении и, соответственно, большой скорости закалки, то это приводит к формированию не имеющей дальнего порядка структуры из перемешанных осаждаемых атомов, закаленных в состоянии, подобном аморфному.

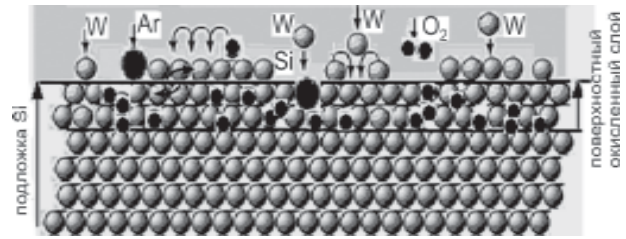


Рис. 1. Схема начальной стадии процесса осаждения вольфрамовых слоев на кремниевую подложку.

Примесные атомы, попадающие в растущий конденсат, стабилизируют аморфно-подобную структуру, делая ее устойчивой к кристаллизации при повышенных температурах осаждения.


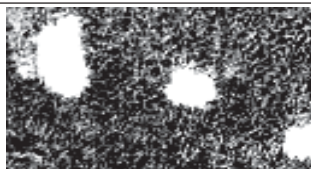

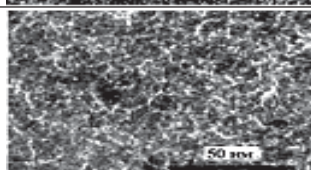

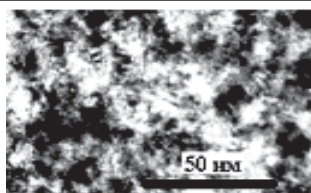
Результаты исследований тонких конденсатов и слоев в многослойных системах, соответствующих начальной стадий осаждения карбида вольфрама [27, 28], показывают, что использование высокого рабочего давления ($P_p = 2,0 \text{ Па}$), повышающего эффективность соударения атомов и потери ими энергии на пути к подложке, приводит к формированию каплеобразных островковых зародышей (табл. 1). Такая форма определяется очень низкой поверхностной подвижностью осаждаемых частиц. Если учесть, что при этом энергия атомов остается в достаточно высоком электронвольтном диапазоне, то такая низкая подвижность подтверждает предположение об определяющем влиянии термического фактора на планарную подвижность частиц. Действительно, в этом случае повышение температуры подложки по отношению к исходной ($\approx 300 \text{ К}$) не превышает нескольких градусов.

При $P_p < 0,3 \text{ Па}$, когда перенос частиц происходит в практически бесстолкновительном режиме, повышение температуры поверхности на $50 \div 80 \text{ К}$, связанное с термализацией осаждаемых частиц, средняя энергия которых составляет десятки электронвольт, сопровождается повышением планарности зародышей. При этом средняя диффузионная длина поверхностной миграции осаждаемых частиц за время роста слоя должна составлять несколько ангстрем.

Дальнейшее повышение температуры на $300 \div 500 \text{ К}$ путем дополнительного нагрева подложки приводит к ориентированному за-

Таблица 1

Влияния температуры разогрева осаждаемой поверхности (ΔT) при плотности потока осаждаемых частиц $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ на вид начальных стадий роста конденсатов карбида вольфрама

$P, \text{Па}$	$\Delta T, \text{K}$ ($T_0 = 300 \text{ K}$)	Особенности формирования		
2,0	< 5	Каплеобразные зародыши		
2,0 ÷ 0,5	50 ÷ 80	Повышение планарности зародышей		
	300 ÷ 500	Образование текстуры		

родышеобразованию, для чего длина поверхностной диффузии за время роста слоя должна быть достаточной для преодоления нескольких межатомных расстояний, т.е. должна составлять $\approx 1 \text{ нм}$.

Таким образом, из приведенного анализа видно, что определяющим особенностями зародышеобразования фактором при характерной для ионных методов распыления относительно невысокой плотности потока осаждаемых частиц $10^{14} - 10^{16} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ является температура поверхности осаждения. Энергия осаждаемых частиц приводит к повышению подвижности в основном опосредованно, через повышение температуры осаждаемой поверхности.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ КОНДЕНСАТОВ

Выбор исследуемых в работе материалов конденсатов по степени возрастания сложности структурной иерархии в последовательности: металл-металл с предвыделениями – фаза внедрения-твердый раствор металлических атомов – квазибинарные карбидные и боридные системы на основе переходных металлов,

как и подбор методик для их изучения, обусловлен стремлением объяснить все многообразие присущих нанокристаллическим ионно-плазменным конденсатам уникальных свойств, используя единые принципы [12]. Такой подход является достаточно обоснованным, так как в основе всех отличий нанокристаллических от крупнокристаллических материалов лежит изменение соотношения атомов, находящихся в объеме кристаллитов и образующих упорядоченную структуру, и атомов, находящихся в приграничной области, дальний порядок в расположении которых отсутствует, а свободная энергия превышает среднюю для кристаллита. Исходя из этого структурного критерия, нанокристаллические, а в особенности кластерные материалы, можно сопоставить с материалом при различной степени приближения его структуры к предплавленному состоянию [10, 29].

Следует отметить, что структурный аспект стадии предплавления состоит в интенсивном дроблении областей кристаллов до нанометровых размеров, что соответствует стадии структурной перестройки материала при его переходе в нанокристаллическое или кластерное состояние в результате физического воздействия. Предполагается, что спонтанное

фрагментирование кристалла при повышении температуры до температуры плавления осуществляется вследствие действия термических напряжений, возникающих при увеличении амплитуды тепловых флуктуаций [30], и сопровождается уменьшением предела прочности при аномальном возрастании пластичности. При этом для материалов с размером структурного фрагмента, меньшим 3 нм, плотность дислокаций в границах должна превышать 10^{13} см⁻². Для такой плотности дислокаций даже при комнатной температуре внутренние напряжения достигают теоретической прочности, что должно приводить к возникновению несплошности в материале. Поэтому такая атомная структура может оставаться жесткой только в пределах самого кластера (3 нм), где дислокации отсутствуют. Отметим, что близко к точке плавления величина отношения среднеквадратичного смещения атомов к их межатомному расстоянию эквивалентна 8 – 10% деформации решетки [31], что коррелирует с критической величиной деформации, развивающейся на дислокационном уровне и приводящей к потере кристаллического порядка.

Следуя теории кристаллоподобного строения расплавов, в соответствии с которой [15] расплав рассматривается как кристалл в состоянии большого диспергирования на кластеры размером 1,5 ÷ 3 нм, можно провести оценку характерной величины области взаимодействия, которая представляет собой область квазиупорядочения в расплаве или область кластеризации в наноматериалах, полученных конденсацией при относительно невысокой температуре 300 ÷ 350 К. Для этого используется соотношение [31]: $R_m = 10/\Delta s$, где Δs – ширина первого корреляционного максимума в координатах “интенсивность – вектор рассеяния s ”. Полученное выражение следует из того, что радиус корреляции (величина области взаимодействия) обратно пропорционален полуширине максимума интерференционной кривой $R_m = 2\pi^3 h^2 / 6,25 \Delta s$ [31], где h – индекс максимума. Для первого максимума ($h = 1$) $R_m \approx 10/\Delta s$.

Появление таких “галообразных” кривых характерно, например, для ионно-плазмен-

ных конденсатов квазибинарных систем с высоким содержанием вольфрамовых атомов. Так, например, в случае триодного распыления квазибинарной боридной системы 80 мол.% $W B_2$ – 20 мол.% $Ti B_2$ проведенная таким образом оценка показала, что в конденсатах, полученных при $U = 0,6 – 1,0$ кВ, средний размер упорядоченных кластеров составляет ≈ 1 нм (суммарно около 100 атомов), а при повышении распыляющего напряжения до 1,6 кВ этот размер увеличивается до $\approx 1,5$ нм (около 300 атомов) [32]. В случае бориды вольфрама область упорядочения формируемой аморфной составляющей еще меньше и составляет R_m 1,2 нм [33]. Таким образом, в бориды вольфрама, как и в квазибинарной $W B_2$ - $Ti B_2$ системе на основе бориды вольфрама, аморфоподобное состояние сохраняется до большой (микронной) толщины конденсатов. В то же время, как показали исследования начальной стадии роста с использованием для усиления дифракционного эффекта многослойных периодических систем, аморфноподобное структурное состояние является характерным для начальных слоев формирования толщиной 8 – 9 нм как в случае конденсатов вольфрама (система W/Si), так и карбида вольфрама (система WC/Si) [24, 34, 35] (рис. 2). Кристаллизация аморфоподобного состояния начальных стадий роста конденсата происходит в многослойных системах при достаточно высокой температуре отжига: 750 – 800 К для нанометровых вольфрамовых слоев и при 950 – 970 К для слоев карбида вольфрама. В последнем случае характерным является образование при отжиге в качестве первой кристаллической фазы – метастабильной β -WC фазы, что хорошо соотносится с правилом ступеней Освальда, в соответствии с которым первой при переходе от аморфного к кристаллическому состоянию будет образовываться фаза с менее устойчивой (метастабильной) формой [36].

За исключением W-B конденсатов, развитие процесса кристаллизации в которых протекает, в основном, в условиях высокотемпературного постконденсационного отжига, в толстых (0,5 ÷ 2 мкм) конденсатах рассмотренных в работе систем процесс кристаллизации происходит непосредственно во время

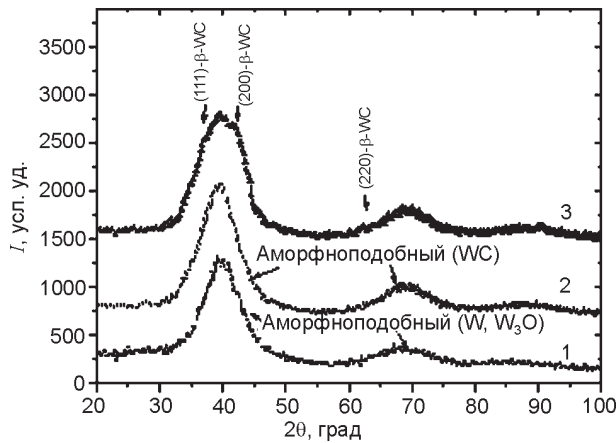


Рис. 2. Участки дифракционных спектров многослойных композитов 1 – W/Si ($d_w = 7,5$ нм); 2, 3 – WC/Si ($d_{wc} = 9,0$ нм) до и после отжига (970 К, 60 мин).

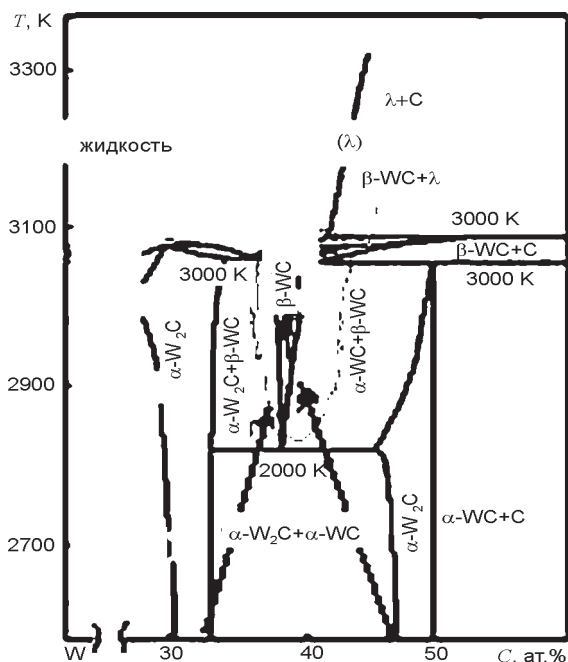
конденсации и роста пленки. При невысоком действии радиационного фактора, что характерно для магнетронной схемы получения конденсатов, и температуре осаждения менее 900 К происходит формирование метастабильных кристаллических форм, свойственных предплавленному состоянию (рис. 3). В случае W-C системы – это β -WC, в случае W-B – это β -WB, а для квазибинарных систем – это твердые растворы со значительно расширенной областью предельной растворимости по сравнению с равновесным состоянием. При этом в качестве базовых для твердых растворов выступают кристаллические решетки с наиболее простой для составляющих систему фаз упаковкой атомов (на основе TiC решетки

(типа NaCl) для системы WC-TiC и TiB_2 решетки для системы WB_2 - TiB_2). Следует отметить, что решетка типа NaCl, состоящая из двух вставленных ГЦК металлической и неметаллической подрешеток, является наиболее характерной при формировании конденсатов большинства фаз внедрения на основе переходных металлов.

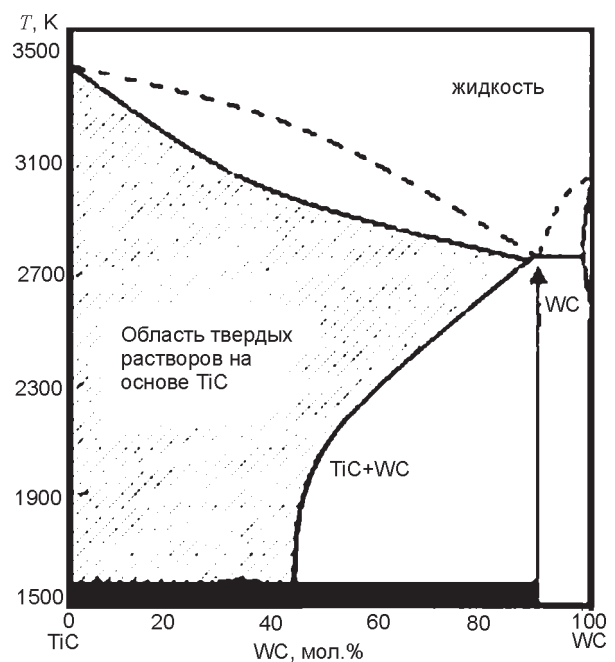
Это, в частности, связано с тем, что ковалентные связи, создающиеся при образовании фаз внедрения электронами неметалла и электронами переходного металла, направлены из центра от металлического атома к вершинам октаэдра из неметаллических атомов, что делает наиболее устойчивыми структуры, для которых в первой координационной сфере атомы металла находятся в окружении 6 узлов из неметаллических атомов. Именно такой тип атомного расположения свойствен кубической кристаллической решетке типа NaCl, в которой атомы одного вида располагаются в октаэдрическом окружении атомов другого вида [37].

МОДЕЛЬ РАЗВИТИЯ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕРМИЧЕСКОГО ФАКТОРА

Исходя из решающего влияния температуры разогрева поверхности на поверхностную диффузионную подвижность осаждаемых



а)



б)

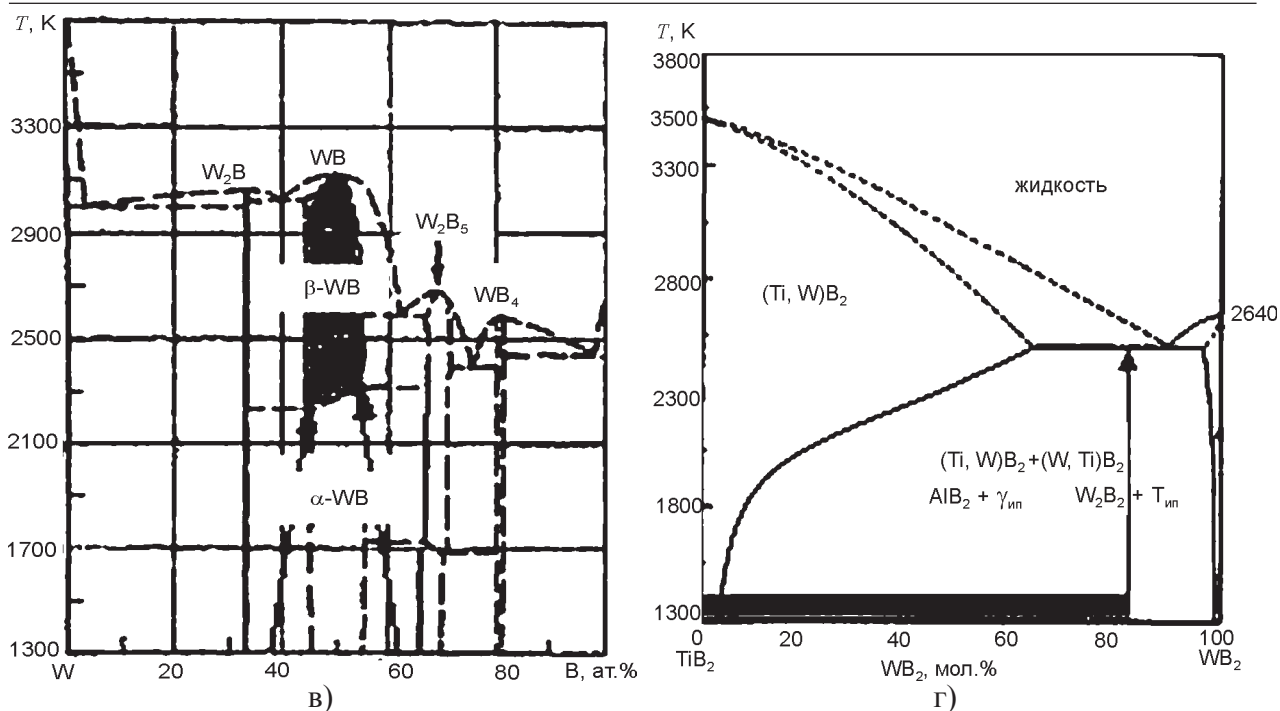


Рис. 3. Соответствие фазового состояния материала в конденсатах, полученных при $T_k < 900$ К, областям (показано стрелками) на равновесных диаграммах состояния систем: а) – W-C, б) – TiC-WC, в) – W-B, г) – TiB₂-B₂.

атомов, определяющих структуру формируемого из ионно-плазменных потоков материала, можно построить модель развития структурного состояния поверхностных слоев при разной степени воздействия термического фактора.

Для этого используем полученную при повышении температуры конденсации из параплазменных потоков (включая примесные атомы остаточной атмосферы) последовательность состояний: аморфно-кластерное → β-высокотемпературное кристаллическое (метастабильное) → α-кристаллическое (равновесное). Каждое последующее состояние из этого ряда отвечает повышению плотности материала и уменьшению его термодинамического потенциала. Следует отметить, что даже относительно низкая температура осаждения без дополнительного нагрева (≈ 300 К) для большинства материалов с простой кристаллической решеткой (например, кубической типа NaCl) оказывается достаточной для формирования в конденсате второй стадии – кристаллического состояния метастабильных высокотемпературных фаз. Образование метастабильных фаз соответствует пра-

вилу ступеней Освальда, согласно которому устойчивое в определенном энергетическом интервале метастабильное состояние является обязательным звеном на пути превращения из аморфного состояния в кристаллическую равновесную фазу [36]. Само же аморфоподобное состояние в случае конденсации из ионно-плазменных потоков даже при наличии порядка только в первых трех координационных сферах, что соответствует области кластеризации ≈ 1 нм, можно считать прообразом кристаллического упорядочения при более высоких температурах осаждения. Поэтому такое воздействие можно уже классифицировать, считая его условно “слабым”. При осаждении рассматриваемых в работе тугоплавких материалов на основе вольфрама с характерной для ионно-плазменных методов плотностью потока $j = 10^{14} \div 10^{16}$ см⁻²с⁻¹ к такому воздействию можно отнести конденсацию при температуре $T_k < 350$ К (рис. 4).

Следующее структурное состояние, достигаемое при условно “среднем” типе воздействия, является кристаллическое метастабильной β-фазы. Это состояние при низких температурах менее неравновесно по сравнению

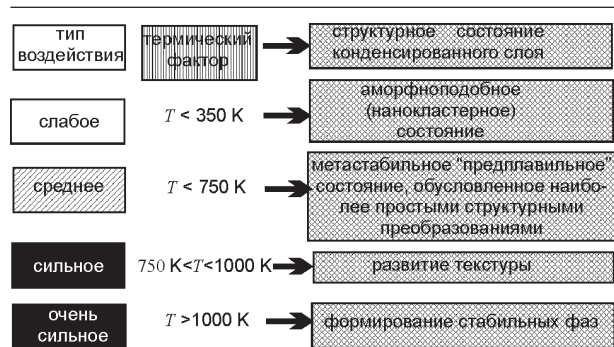


Рис. 4. Модель развития структурного состояния поверхностных осаждаемых слоев под действием термического фактора при осаждении с $j = 10^{14} \div 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

с аморфноподобным и для большинства исследованных в работе материалов достигается при относительно невысокой температуре осаждения, менее 750 К.

Следующие виды воздействия можно условно классифицировать как "сильное" и "очень сильное". Первое из этих воздействий определяет преимущественную ориентировку растущих кристаллитов метастабильной фазы и находится в температурном интервале $750 \div 1000 \text{ K}$. При этом тип текстуры в случае конденсации из ионно-плазменных потоков определяется минимизацией воздействия нескольких факторов: поверхностной энергии ($\Delta E_{\text{п}}$), энергии деформации ($\Delta E_{\text{д}}$), энергии радиационных повреждений ($\Delta E_{\text{р}}$). Поэтому, например, для кристаллитов с решеткой типа NaCl при определяющем влиянии $\Delta E_{\text{п}}$ происходит формирование текстуры (111), при определяющем влиянии $\Delta E_{\text{д}}$ – (100), а при определяющем влиянии $\Delta E_{\text{р}}$ и энергии достаточной для каскадообразования – (211) [38].

"Очень сильным" можно считать термическое воздействие, которое оказывается достаточным для преодоления энергетического барьера роста кристаллической β -метастабильной фазы и перехода к росту кристаллитов стабильной α -фазы. Для большинства изученных фаз внедрения и твердых растворов на основе вольфрама образование стабильных фаз становится возможным при температуре осаждаемой подложки $> 1100 \text{ K}$.

КОНЦЕНТРАЦИОННО-СТРУКТУРНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ КОНДЕНСИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА

При распылении мишеней квазибинарных систем и невысокой температуре осаждения ($T < 0,3 T_{\text{пл}}$) в результате сверхвысокой скорости термализации пленкообразующих частиц преодоление энергетического барьера для перестройки в равновесные структурные формы за экстремально короткий промежуток времени термализации не происходит, что приводит к стабилизации твердого раствора на стадии его распада (концентрационного расслоения). При этом, как показали результаты исследования методом малоуглового рентгеновского рассеяния неоднородностей электронной плотности ионно-плазменных конденсатов квазибинарных систем карбидов и боридов W/Ti переходных металлов, концентрационное расслоение приводит к упорядоченному расположению кластеров, что сопровождается появлением корреляционного пика на малых углах дифракции рентгеновских лучей [22, 39].

Для конденсатов $(\text{W}, \text{Ti})\text{B}_2$ твердого раствора появление корреляционного максимума наблюдается даже при самой низкой температуре подложки при осаждении (350 К). С увеличением температуры подложки до 570 К интенсивность корреляционного максимума повышается (рис. 5, кривые 1, 2). Тенденция увеличения интенсивности корреляционного

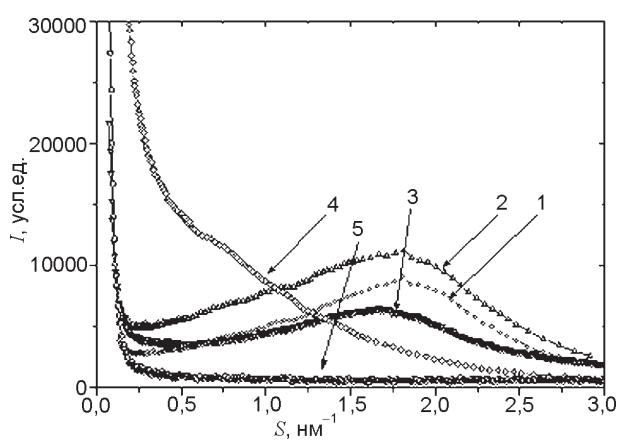


Рис. 5. Кривые рентгеновского малоуглового рассеяния конденсатами квазибинарной системы $\text{W}_2\text{B}_5\text{-TiB}_2$, осаждаемыми при температуре подложки ($T_{\text{п}}$, К): 1 – 350; 2 – 570; 3 – 970; 4 – 1170; 5 – конденсат, полученный распылением W_2B_5 мишени при $T_{\text{п}} = 770 \text{ K}$.

максимума без смещения его положения сохраняется до $T_n = 770$ К. Для конденсатов, полученных при $T_n = 870 - 970$ К, наблюдается смещение положения максимума в сторону меньших значений модуля вектора рассеяния $s = |\vec{s}| = 4\pi \sin\theta/\lambda$ (λ – длина волны характеристического излучения, θ – половина угла рассеяния), сопровождающееся уменьшением его интенсивности (рис. 5, кривая 3). Дальнейшее повышение температуры приводит к еще большему смещению максимума интенсивности корреляционной кривой в сторону меньших значений s до $0,7 \text{ нм}^{-1}$ при $T_n = 1170$ К и к уменьшению ее интенсивности практически до границы выявляемости на фоне равномерного изменения $I(s)$ РМР (рис. 5, кривая 4). Для сравнения на рис. 5 (кривая 5) приведена кривая МУРР от W_2B_3 конденсата. Видно, что на ней корреляционный максимум отсутствует.

Таким образом, для $(W, Ti)B_2$ твердого раствора с ростом T_k до 800 К концентрационное расслоение приводит к повышению степени совершенства модулированной структуры, сопровождающегося увеличением интенсивности корреляционного максимума на кривой малоуглового рассеяния. Такой характер изменения свидетельствует, что фактором, определяющим степень совершенства структурного упорядочения в этом температурном интервале, является диффузионная подвижность атомов (D), которая возрастает с увеличением T_k .

Проведенные оценки для интервала температур конденсации и отжига 370 – 970 К при длительности от 5 до 60 минут показали, что диффузионная подвижность атомов с увеличением времени воздействия имеет тенденцию к достаточно существенному понижению. Так при $T_{от} = 720$ К при наиболее коротком времени отжига 5 мин, среднее значение $\approx -9,0 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2/\text{с}$. При увеличении длительности отжига до 20 и 40 мин средние в этих временных интервалах значения 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 составило $-9 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2/\text{с}$. Полученная таким образом временная зави-

симость коэффициента диффузионной подвижности приведена на рис. 6. Видно, что с приближением к начальной стадии отжига зависимость приобретает нелинейный экспоненциальный вид, что свидетельствует о большей склонности к упорядочению материала непосредственно в метастабильном постконденсационном состоянии. Если оценить из графика на рис. 6 величину в начальные моменты отжига конденсата при $T_{от} = 720$ К, то она должна превышать $-2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$.

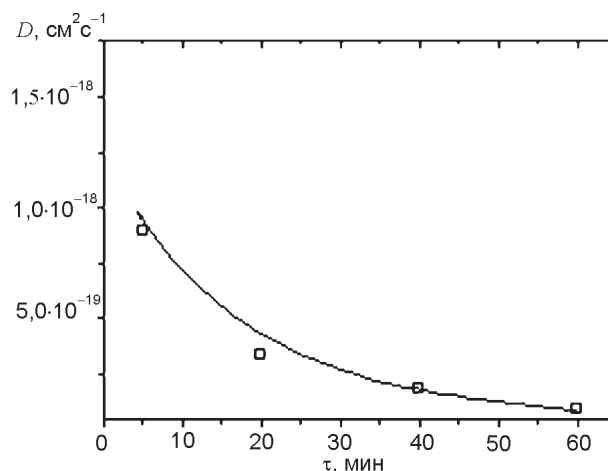


Рис. 6. Зависимость коэффициента диффузионной подвижности от времени отжига конденсата при $T_{от} = 720$ К.

При увеличении $T_{от}$ до 870 К величина с приближением к начальной временной стадии структурного упорядочения изменяется еще более значительно: от $-1,8 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$ при времени отжига 30 мин до $-(0,7 \div 0,8) \cdot 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$ при отжиге в течение 90 мин.

Проведенные оценки показывают, что при достаточно длительном термическом воздействии, составляющем десятки минут, диффузионная подвижность атомов при концентрационно-структурном упорядочении близка по своей величине к коэффициенту гетеродиффузии атомов в интерметаллидах [42]. Такое совпадение связано с доминирующим влиянием диффузионной подвижности металлических атомов в процессе упорядочения, фиксируемого методом малоуглового рассеяния. Поэтому процесс упорядочения металлических атомов, которыми в исследуемой системе являются атомы W и Ti, следует считать определяющим кинетику изменения

интенсивности корреляционного максимума на кривых МУРР.

Схематическое представление начальных стадий расслоения, когда происходит образование сегрегатов (кластеров), но фазовая граница не возникает, поскольку структуры представляют собой единую непрерывную фазу с флуктуацией состава, приведено на рис. 7.

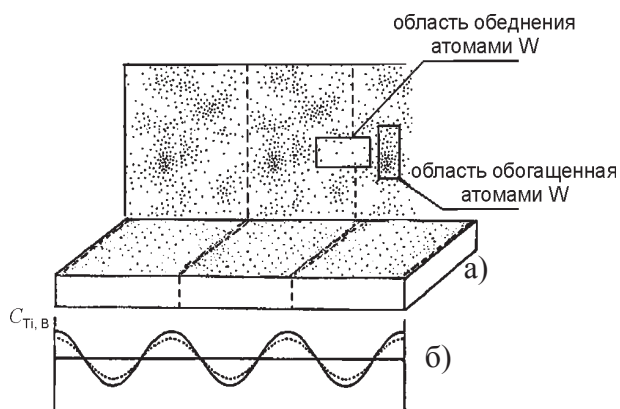


Рис. 7. Схема формирования начальной стадии концентрационного расслоения в твердом растворе $(W, Ti)B_2$: а) – образование концентрационной неоднородности в материале с аморфноподобной структурой; б) – периодическая функция распределения элементов в плоскости сечения материала (для случая отеснения наиболее легких элементов (Ti, В) к формируемым границам блоков).

В таком материале взаимодействие атомов компонентов твердого раствора приводит к тому, что диффузионный поток определяется не градиентом концентрации, а градиентом химического потенциала, вызывая не уменьшение, а усиление концентрационного расслоения (восходящая диффузия [41, 42]).

В основе протекания процесса расслоения в конденсируемых материалах лежит различное действие факторов, определяющих термодинамический потенциал материала. Так на стадии формирования слоев конденсируемых атомов, когда минимален вклад в термодинамический потенциал ($F = U - TS$) фактора внутренней энергии (U), определяемого объемным состоянием материала, основной вклад вносит вероятностный фактор S (энтропия). Наибольшая величина S соответствует максимальной вероятности термодинамического состояния, которое достигается при равномерном распределении металлических атомов в твердом растворе $ABABAB\dots$

При увеличении толщины конденсата становится существенным фактор внутренней энергии, который стимулирует упорядочение (кластеризацию), т.к. при этом минимизируется воздействие фактора примесных атомов. Действие этого фактора стимулирует кластерообразование с периодической модуляцией состава.

В случае конденсатов фаз внедрения действие фактора внутренней энергии усиливается при образовании вакансионной подсистемы в неметаллической подрешетке осаждаемого материала, что было обнаружено при изучении начальных стадий концентрационного упорядочения в $(W, Ti)C$ твердом растворе, формируемом при распылении $WC-TiC$ квазибинарной системы [18, 39].

СТРУКТУРНООБОСНОВАННЫЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ И УСЛОВИЯ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ КОНДЕНСАТОВ С ВЫСОКОЙ И СВЕРХВЫСОКОЙ ТВЕРДОСТЬЮ

Показанные выше широкие возможности модификации структурно-фазового состояния материала при его конденсации из ионно-плазменных потоков открывают совершенно новые перспективы по получению материалов с уникальными функциональными свойствами.

В частности, большой интерес, который в последнее время вызывают нанокристаллические ионно-плазменные конденсаты, в значительной мере обусловлен обнаруженным эффектом повышения твердости конденсатов по сравнению с массивными аналогами.

При моделировании фазового состава конденсата с целью получения высоких механических свойств необходимо использовать вольфрам в качестве составляющего элемента фазы внедрения. Вследствие наиболее сильной среди переходных металлов металлической связи (d -состояние), ему будет присуща не только относительно высокая твердость, но и свойственная металлам пластичность. Такое свойство материала особенно важно при создании сверхтвердого материала на

основе композита, в котором связующая фаза межкристаллитного слоя должна обладать высоким уровнем металлической межатомной связи (типа Me-Me). Это, с одной стороны, подавляет зернограничное проскальзывание и служит эффективным препятствием распространению межкристаллитных трещин, а, с другой стороны, оставляет достаточно пластичной межкристаллитную связующую прослойку.

При выборе материала упрочнителя и связки необходимо также учитывать, что, например, в бориды с изолированным расположением неметаллических атомов типа Me_2B , передача электронов направлена к металлу и металлическим состояниям принадлежит главная роль в электронной структуре соединений [43]. В бориды состава MeB_2 и выше передача электронов направлена от атомов металла к подрешетке бора. Основная роль в электронной структуре высших боридов принадлежит p -состояниям бора. В связи с этим более устойчивые бориды в первом случае образуются металлами-акцепторами электронов (наиболее выражено W_2B), а более устойчивые бориды второй группы – металлами-донорами электронов (наиболее выражено TiB_2).

Следует отметить, что как доноры электронов металлы IV, и в частности Ti, как наиболее выраженный представитель этой группы, должны повышать силу ковалентной связи в ряду образования фаз внедрения с неметаллическими атомами: B-C-N-O. Однако если переход электрона от атомов металла к атомам бора или углерода происходит с образованием сильной ковалентной связи, то в нитридах и окислах переход электрона к атомам неметалла усиливает степень ионности связи [44]. В этой связи можно ожидать падение устойчивости фаз внедрения в ряду с ковалентной связью: MeC-MeB и с ионной: MeN-MeO.

Поэтому фазы внедрения с титаном как материалы с сильной ковалентной составляющей связи в случае макрокристаллического массивного, так и в случае конденсированного состояний должны иметь наименее металлизированную связь, обеспечивая высокую твердость конденсата.

В то же время металлы VI группы, и в частности W, как сильный акцептор электронов, что связано с высоким значением статистического веса d -электронной конфигурации, обуславливает обратную последовательность по силе связи и степени устойчивости соединений, увеличиваясь в ряду MeO-MeN-MeC-MeB [44].

Следует учитывать, что сила Me-X связи также оказывает существенное влияние на фазовый состав при высокой температуре осаждения, приводя к его изменению в широких пределах в многофазных конденсатах квазибинарных систем.

Необходимо отметить, что в массивном состоянии материалам, твердость которых соответствует или превышает порог сверхтвердости, присущ ковалентно-ионный тип связи (рис. 8), а образуемые при этом структуры из неметаллических атомов относятся к каркасным, что приводит к низкой их пластичности из-за высокой энергии активации скольжения и высокой хрупкости [23]. В конденсированном нанокристаллическом состоянии порог сверхтвердости становится достижим для структур на основе фаз внедрения с сеточным и даже изолированным расположением неметаллических атомов в решетке. Связи в таких структурах, как дибориды и монокарбиды, относятся к металлически-ковалентным, причем в структурах с изолированными неметаллическими атомами преобладающим является металлический тип связи [44]. В этом случае сверхтвердые материалы могут обладать достаточно высокой пластичностью, что, соответственно, сказывается на повышении их прочности. Таким образом, в нанокристаллических ионно-плазменных конденсатах за счет высокой твердости нанодисперсных кристаллитов-упрочнителей можно сдвинуть порог сверхтвердости в сторону более пластичных структур, например с ГЦК или гексагональной решеткой (рис. 8).

Необходимость получения данных о структуре и субструктуре материала конденсата в качестве предварительного этапа исследований обусловлена возможностью создания вследствие высокой степени неравновеснос-

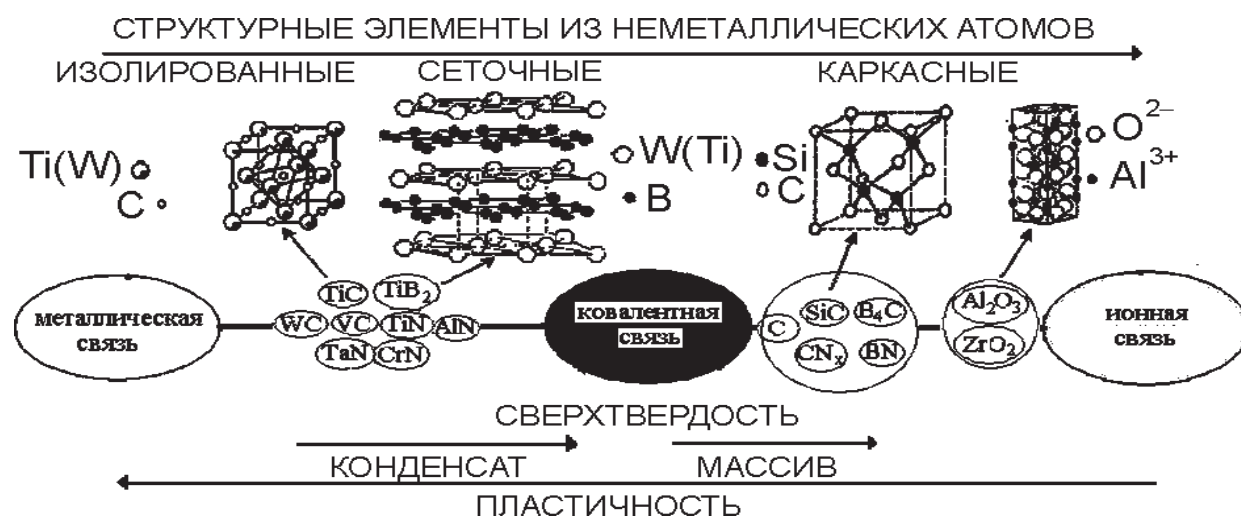


Рис. 8. Структурное состояние неметаллических атомов и тип химической связи в материалах, являющихся сверхтвёрдыми в массивном макрокристаллическом состоянии и переходящих в сверхтвёрдое состояние при их конденсации из ионно-плазменных потоков.

ти процесса осаждения из ионно-плазменных потоков уникальных структурных состояний на характерном наноразмерном и кластерном уровнях структурной организации материала ионно-плазменного конденсата. При этом структура и субструктурные характеристики в таком размерном диапазоне определяющим образом сказываются на твердости и модуле упругости конденсата.

Основополагающей причиной повышения твердости материала при его переходе в нанокристаллическое состояние является значительное повышение предела упругости таких материалов из-за невозможности пластического сброса деформации по механизму работы дислокационного источника Франка-Рида. Проведенные оценки показывают, что дислокационные петли не могут быть устойчивыми, если их радиус $R < R_c \approx Gb/\tau$, где G – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса, τ – стартовые напряжения для дислокаций [47]. При τ , близком к теоретическому пределу прочности решетки на сдвиг ($\sim 0,01 \div 0,1G$), $R_c < 10 \div 100b \approx 3 \div 30$ нм. Эти представления справедливы для оценки работоспособности различных источников дислокационных петель, например Франка-Рида. Таким образом, при размере источников, например, близком к среднему из полученного интервала значению 15 нм необходимые для их действия напряжения должны быть выше теоретической прочности.

К такому же выводу можно прийти, если провести оценку напряжения сдвига, необходимого для работы дислокационного источника из соотношения, полученного в работе [46]: $\Delta\tau = 4Gb/2r$, где $2r$ – размер кристаллита. Тогда, например, при $2r = 20$ нм величина $\Delta\tau \approx 6,7$ ГПа, а при $2r = 10$ нм значения $\Delta\tau$ достигают 13 ГПа, что не достижимо в современных материалах без его разрушения.

Для изучения влияния размера кристаллитов на механические характеристики конденсатов квазибинарной системы были использованы образцы WB_2 - TiV_2 системы с содержанием в металлической подрешетке атомов титана – $8 \div 17\%$.

Полученный в результате осаждения при $T_k = 570 - 970$ К диапазон средних размеров кристаллитов 2,7 – 19,3 нм позволил провести анализ изменения механических характеристик конденсатов при переходе от аморфно-кластерного к нанокристаллическому структурному состоянию конденсатов. Следует отметить, что кристаллические конденсаты были практически не текстурированными. Из обобщенных на рис. 9 результатов наноиндентирования при нагружении до максимальной нагрузки 10 мН и глубине информативного слоя 120 – 150 нм видно, что на зависимости твердости от размера кристаллитов выделяется область перегиба в районе значения $d \approx 9 - 12$ нм. В тоже время модуль упругости в этом размерном диапазоне изменяется мо-

нотонно от ≈ 180 ГПа при $d \approx 3$ нм до ≈ 320 ГПа при $d \approx 19$ нм.

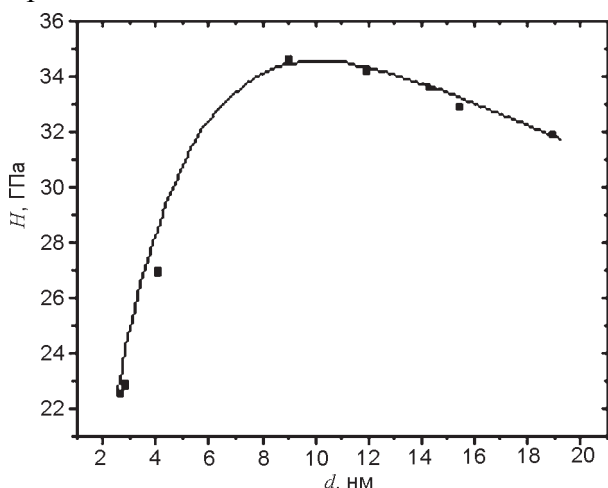


Рис. 9. Изменение твердости нанокристаллических конденсатов $W_2B_5-TiB_2$ с содержанием 8–17% атомов Ti в металлической подрешетке на начальном участке нанометрового размерного диапазона кристалликов.

Немонотонное изменение твердости конденсата, определяемое возможность упруго релаксировать механические напряжения, развивающиеся в области индентирования, можно трактовать в рамках модели появления при размере кристаллитов 9–10 нм возможности ротационной релаксации деформации. Появление такой возможности приводит к зависимости типа, обратной Холла-Петча [47].

При решении задачи по обоснованию **структурно-физических принципов создания материалов ионно-плазменных конденсатов с высокой и сверхвысокой твердостью** можно привести несколько необходимых составляющих формирования прочного, сверхтвердого ионно-плазменного конденсата на основе тугоплавкого металла. К таким необходимым условиям, схематически представленным на рис. 10, следует, во первых, отнести то, что размер зерен кристаллитов должен составлять 10–15 нм. При этом понижение твердости для материалов, размер кристаллитов в которых менее 10 нм, можно объяснить изменением механизма сброса деформации от сдвигового к ротационному. Косвенно на это указывает то, что при размере кристаллитов менее 15 нм вне зависимости от условий получения, в материале конденсата развивается сравнительно низкая деформация сжатия, не превышающая 0,4–

0,5%, что можно объяснить с позиции возможного ее сброса ротационным способом.

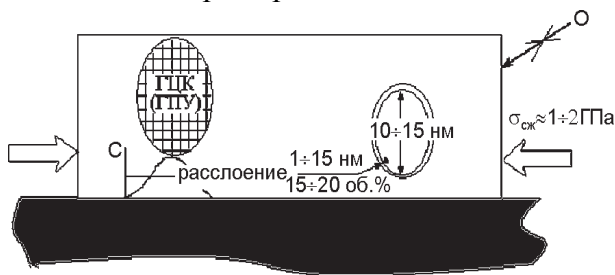


Рис. 10. Схематическое изображение требований, которым должен удовлетворять конденсат для получения на его основе сверхтвердого материала.

Вторым условием является полифазность формируемого конденсата, где наряду с высокотвердыми зёрнами должна присутствовать демпфирующая, более пластичная прослойка. При этом зёрна фазы с наиболее сильной ковалентной связью для предотвращения хрупкого контакта между собой должны быть полностью окружены более пластичной фазой с наибольшим удельным вкладом металлической связи. Оценки показывают, что для ширины межфазной границы $1 \div 1.5$ нм при размере зерна $10 \div 15$ нм в границе должно находиться $15 \div 20$ % от общего числа атомов в конденсате. Наиболее перспективными для достижения такого состояния являются квазибинарные системы фаз внедрения на основе переходных металлов с сильно различающимися свойствами, что соответствует, например, паре “титан-вольфрам”.

При этом, как показали малоугловые исследования начальной стадии концентрационного расслоения, содержание такого количества металлических атомов второго элемента позволяет с высокой эффективностью протекать как процессу расслоения, так и способствовать созданию на основе образуемых при расслоении одноэлементных кластеров модулированной структуры, повышающей твердость.

Возможность перехода материала в сверхтвердое состояние при значительно более простой кристаллической решетке по сравнению с массивным состоянием (рис. 8) позволяет использовать в качестве структурных элементов высокотвердого конденсата фазы внедрения с отвечающей минимальной по-

верхностной энергии, плотноупакованной металлической ГЦК или гексагональной под-решеткой. Это можно считать третьим условием, необходимым для формирования материала конденсата с сочетанием высокой вязкопластичности и твердости.

В качестве одного из дополнительных факторов, учет которого необходим при моделировании условий получения конденсата с высокими механическими свойствами, выступает ограниченность содержания кислородных атомов в конденсате. Резкое падение механических свойств конденсата наблюдается при содержании кислорода, превышающем 3 ат. % [48]. При характерном для ионного распыления рабочем давлении 0,2 – 0,3 Па и давлении остаточной атмосферы 10^{-2} Па добиться меньшего содержания атомов кислорода в конденсате можно при плотности потока осаждения металлических пленкообразующих частиц $j_{Me} > 10^{15} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$.

Кроме того, как необходимый для учета фактор выступает макронапряженное состояние конденсата. Рассматривая по знаку действия, следует отметить, что формирование растягивающих напряжений в конденсате стимулирует создание температурно-нестабильных структурных состояний (таких, например, как β -W в вольфраме или β -WB в бориде вольфрама) с высокой сорбционной способностью к газам окружающей атмосферы. Как само по себе растягивающее напряженное состояние материала, так и сорбирование газовой примеси должно значительно ухудшать механические характеристики покрытия. Развитие в конденсате напряжений сжатия также может неоднозначно сказываться на стабильность и механические характеристики осажденного материала. В частности, высокая деформация решетки в результате действия напряжений сжатия переводит материал конденсата в сильнонеравновесное состояние с высоким значением энергии деформации. Стабильность функционирования такого материала в условиях действия, например, термического фактора, способствующего релаксации таких напряжений, относительно невелика. Кроме того, развитие высоких сжимающих напряжений зачастую приводит к отрыву

либо самого покрытия от подложки, либо при высокой адгезии к подложке может стимулировать ее частичное разрушение. Последнее наиболее часто проявляется в случае нанесения такого покрытия на достаточно хрупкую подложку. В этой связи при моделировании в качестве наиболее приемлемого напряженного состояния конденсата можно рассматривать процессы при осаждении, обеспечивающие развитие в конденсате напряжений сжатия величиной 1 – 2 ГПа.

ВЫВОДЫ

Механизм формирования конденсата из ионно-плазменных потоков включает два основных процесса: приповерхностную имплантацию, сопровождающуюся перемешиванием, как результат действия высокоэнергетических осаждаемых частиц, и конденсацию низкоэнергетических частиц, при которой в зависимости от температуры осаждения проходит последовательность структурных состояний: аморфно-кластерное – кристаллическое β -метастабильной фазы – кристаллическое α -стабильной фазы.

Формируемые метастабильные β -кристаллические формы свойственны предплавильному состоянию. Для карбида вольфрама – это β -WC фаза с решеткой типа NaCl, для бориде вольфрама – это β WB с орторомбической решеткой, а для квазибинарных систем – это твердые растворы со значительно расширенной областью предельной растворимости по сравнению с равновесным состоянием. В последнем случае переход в термодинамически стабильное состояние с образованием фаз с некогерентной границей растянут во времени, определяемом температурой и временем выдержки конденсата, и при невысокой температуре из-за низкой диффузионной подвижности процесс расслоения можно считать заторможенным, а состояние материала конденсата – квазиравновесным.

Действие термо-радиационного фактора при осаждении с $j = 10^{14} \div 10^{16} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ в соответствии со структурным состоянием материала конденсата можно классифицировать: на слабое (аморфно-кластерное состояние), среднее (метастабильное кристаллическое),

сильное (развитие текстуры) и очень сильное (формирование кристаллических стабильных фаз).

Рассмотрено влияние усложняющейся иерархии структурного состояния ионно-плазменных конденсатов по мере перехода от металлического вольфрама к квазибинарным системам на его основе на эволюцию механических характеристик материала. Сформулированы необходимые условия получения ионно-плазменных конденсатов с высокой и сверхвысокой твердостью: размер кристаллитов вблизи значений $10 \div 15$ нм, плотноупакованный тип решетки кристаллитов и создание модулированной структуры на основе расслоения в металлической подрешетке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986. – 386 с.
2. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии/Пер. с англ. под. ред. Ю.И. Головина. – М.: Техносфера, 2004. – 328 с.
3. Mayo M.J. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles//Int. Mater. Rev. – 1996. – Vol. 41. – P. 85-115.
4. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – М.: Академия, 2005. – 192 с.
5. Лякишев Н.П., Алымов М.И. Наноматериалы конструкционного назначения//Российские нанотехнологии. – 2006. – Т. 1, № 1-2. – С. 71-81.
6. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикроструктурные кристаллические и нано-кристаллические металлы и сплавы. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 279 с.
7. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях//УФН. – 1998. – Т. 168, №1. – С. 55-83.
8. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. I. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления//ФММ. – 1999. – Т. 88, № 1. – С. 50-73.
9. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах II. Механические и физические свойства//ФММ. – 2000. – Т. 89, № 1. – С. 91-112.
10. Соболев О.В. Особенности формирования структуры ионно-плазменных конденсатов в кластерном и нанокристаллическом состоя-

ниях//Сборник докладов 7-й Международной конференции “Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов”.–Харьков: ННЦ ХФТИ, ИПЦ “Контраст”. – 2006. – Т. 3. – С. 72-80.

11. Грабченко А.І., Везуб М.В., Соболев О.В., Фадеев В.А., Дюбнер Л.Г. Три рівні генеративних інтегрованих технологій//Високі технології в машинобудуванні. Збірник наукових праць НТУ “ХПІ”. Вип. 1(6). – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2003. – С. 34-42.
12. Koz’ma A.A., Sobol’ O.V., Sobol’ E.A. Effect of the ion-plasma sputtering conditions on the phase composition and structure of boron nitride films//Functional Materials. – 2001. – Vol. 8, № 2. – P. 314-317.
13. Шпак А.П., Погосов В.В., Куницкий Ю.А. Введение в физику ультрадисперсных сред.– К.: Академперіодика, 2006. – 424 с
14. Соболев О.В. Закономерности формирования структуры, субструктуры и напряженного состояния ионно-плазменных конденсатов тугоплавких материалов на основе вольфрама//Матеріали 8-ої Міжнародної конференції “Фізичні явища в твердих тілах”. – Харків: ХНУ. – 2007. – С. 71.
15. Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. – М.: Наука, 1972. – 320 с.
16. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. – М.: Атомиздат, 1979. – 264 с.
17. Соболев О.В. Фазовый состав, структура, субструктурные характеристики и макродеформированное состояние ионно-плазменных нанокристаллических конденсатов квазибинарной $TiB_2-W_2B_5$ систем//Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. – 2006. – Т. 4, № 3. – С. 707-727.
18. Sobol’ O.V. Thermal factor effect on phase formation, structure, substructure features, and stress state in ion-plasma nano-crystalline condensates of quasi-binary carbide WC-TiC//Functional Materials. – Vol. 14, № 4. – 2007. – P. 436-445.
19. Соболев О.В. Структура, субструктурные характеристики и напряженное состояние нанокристаллических ионно-плазменных конденсатов квазибинарной карбидной системы WC-TiC//Физическая инженерия поверхности. – 2007. – Т. 5, № 1-2. – С. 101-109.
20. Шпак А.П., Соболев О.В., Черемской П.Г., Куницкий Ю.А., Стеценко А.Н. Применение метода малоуглового рентгеновского рассеяния для исследования кинетики упорядоче-

- ния в наноструктурных конденсатах//Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. – 2006. – Т. 4, № 2. – С. 373-388.
21. Шпак А.П., Черемской П.Г., Куницкий Ю.А., Соболев О.В. Кластерные и наноструктурные материалы. – К.: Академперіодика, 2005. – 516 с.
 22. Соболев О.В. Процесс наноструктурного упорядочения в конденсатах системы W-Ti-B// Физика твердого тела.– 2007. – Т. 49, Вып. 6. – С. 1104-1110.
 23. Андриевский А.Р., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе: Справ. изд. – Челябинск: Metallurgy. Челябинское отделение, 1989. – 368 с.
 24. Sobol' O. V. Phase composition, structure, and stressed state of tungsten films produced by ion-plasma sputtering//Physics of metals and metallography (Phys. met. metallogr.). – 2001. – Vol. 91, № 1. – P. 60-67.
 25. Козьма А.А., Малыхин С.В., Соболев О.В. Борисова С.С. Особенности фазообразования в вольфрамовых пленках, осаждаемых методами ионно-плазменного распыления//Физика и химия обработки материалов.– 1998.– № 3. – С. 49-55.
 26. Koz'ma A.A., Sobol' O.V., Sobol' E.A., Malykhin S.V., Borisova S.S., Podtelezchnikov A.A. The effect of ion-plasma sputtering regimes on structure formation in tungsten – carbon coatings//Functional material.– 1999. –Vol. 6, № 2. – P. 267-273.
 27. Козьма А.А., Соболев Е.А., Соболев О.В. Особенности термической стабильности структуры слоев, полученных магнетронным распылением карбида вольфрама//Вестник ХГУ, Серия “Физика”. – 1999. – Т. 440, № 3. – С.149-154.
 28. Sobol' O.V., Sobol' E.A., Podtelezchnikov A.A. Peculiarities of texture formation in coatings obtained from ion-plasma beams//Functional materials.. – 1999. – Vol. 6, № 5. – P. 868-876.
 29. Соболев О.В. Особенности изучения структуры и напряженного состояния ионно-плазменных нанокристаллических конденсатов методом рентгеновской дифрактометрии//Харьковская нанотехнологическая Ассамблея. Сборник докладов. Т. 1. Вакуумные нанотехнологии и оборудование. – Харьков: ННЦ ХФТИ, ИПП “Контраст”. – 2006. – С. 260-266.
 30. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. – Л.: Наука, 1972. – 424 с.
 31. Ватолин Н.А., Пастухов Э.А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. – М.: Наука, 1980. – 188 с.
 32. Sobol O.V., Grigorjev O.N., Kunitsky Yu.A., Dub S.N., Podtelezchnikov A.A., Stetsenko A.N Peculiarities of Structure State and Mechanical Characteristics in ion-Plasma Condensates of Quasibinary System Borides W_2B_5 - TiB_2 //Science of Sintering. – 2006. – Vol. 38. – P. 63-72.
 33. Sobol O.V. Influence of deposition condition and annealing temperature on phase composition and structure of W-B system ion-plasma condensates//Functional Materials.– 2006. – Vol. 13, № 3. – P. 387-392.
 34. Соболев О.В., Соболев Е.А. Влияние режимов магнетронного распыления вольфрама на состав, структуру и напряженное состояние конденсированных покрытий//Вісник ХНУ: Серія “Фізика”. – 2000. – Вып. 4, № 476. – С.175-183.
 35. Соболев О.В., Соболев Е.А., Юлин С.А. Механизм повышения стабильности многослойных периодических структур с карбидными слоями, полученными магнетронным распылением//Вестник ХГПУ, Серия “Новые решения в современных технологиях. Физические аспекты современных технологий”. – 1999. – Вып. 30. – С. 66-68.
 36. Свелин Р.А. Термодинамика твердого состояния – М.: Metallurgy, 1968. – 316 с.
 37. Самсонов Г.В., Упадхая Г.Ш., Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. – К.: Наукова думка, 1974. – 456 с.
 38. Sobol' O.V., Sobol' E.A., Podtelezchnikov A.A.. Peculiarities of texture formation in coatings obtained from ion-plasma beams//Functional materials. – 1999. – Vol. 6, № 5. – P. 868-876.
 39. Sobol O.V. Study of concentration and structural ordering in nano-crystalline ion-plasma condensates of (W, Ti)C solid solution//Functional Materials. – 2007. – Vol. 14, № 3. – P. 392-397.
 40. Физические величины: Справочник/Под. ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
 41. Физическое материаловедение / Под. ред. Кана Р.У., Хаазена П. т.2:Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавах с особыми физическими свойствами. – М.: Metallurgy, 1987. –624 с.

42. Скрипов В.П., Скрипов А.В. Спинодальный распад (Фазовые переходы с участием неустойчивых состояний)//УФН. – 1979. – Т. 128, № 2. – С. 193-230.
43. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов, Бориды В.А. – М.: Атомиздат, 1975. – 376 с.
44. Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф. Электронная локализация в твердом теле. – М.: Наука, 1976. – 339 с.
45. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение, 2007. – 496 с.
46. Kauffmann F., Dehm G., Schier V., Schattke A., Beck T., Lang S., Arzt E. Microstructural size effects on the hardness of nanocrystalline TiN/amorphous-SiN_x coatings prepared by magnetron sputtering//Thin Solid Films. 2005. – Vol. 473. – P. 114-122.
47. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с.
48. Prochazka J., Karvankova P., Veprek-Hejzman M.G.J., Veprek S. Conditions required for achieving superhardness of ≥ 45 GPa in nc-TiN/a-Si₃N₄ nanocomposites//Mater. Sci. & Engin. – 2004. – Vol. A, 384. – P. 102-116.

**МЕХАНІЗМ ФОРМУВАННЯ
ФАЗОВО-СТРУКТУРНОГО СТАНУ
КОНДЕНСАТІВ, ОДЕРЖАНИХ
ІОННИМ РОЗПИЛЕННЯМ
О.В. СОБОЛЬ**

Розглянутий механізм формування конденсату з іонно-плазмових потоків, який включає два основних процеси: приповерхневу імплантацію, яка супроводжується атомним перемішуванням, як наслідок дії високоенергетичних часток, що осаджуються, та конденсацію низькоенергетичних частинок при якій у залежності від температури осадження має місце утворення структурних станів у послідовності: аморфно-кластерний – кристалічної β -метастабільної фазикристалічної α -стабільної фази.

Метастабільні β -кристалічні форми, що синтезуються при конденсації, властиві передплавленому стану. Для карбіду вольфрама це β -WC фаза з решіткою типу NaCl, для бориду вольфрама це β -WB фаза з орторомбічною решіткою, а для квазібінарних систем це тверді розчини зі значно розширеною областю граничної розчинності у порівнянні з рівноважним станом.

Дію термічного фактору при осадженні з $j = 10^{14} \div 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ у відповідності до структурного стану матеріалу конденсата запропоновано класифікувати: на “слабке” (аморфно-кластерний стан), “средне” (кристалічний стан з β -метастабільною фазою), “сильне” (розвиток текстури) та “дуже сильне” (формування кристалічних стабільних фаз).

**PHASE AND STRUCTURE FORMATION
MECHANISM OF
ION-SPUTTERED CONDENSATES
O.V. Sobol'**

The mechanism of condensate formation from ion-plasma fluxes was proposed which included two main processes: sub-surface implantation accompanied intermixing– for high-energy deposited particles, and low-energy particle condensation at which the consequence of structure states: amorphous-cluster – crystalline metastable β -phase – crystalline stable α -phase passes depending on the deposition temperature. The meta-stable β -crystalline forms are proper for pre-melting state. For tungsten carbide, this is β -WC phase with NaCl type lattice; for tungsten boride, this is β -WB with orthorhombic lattice; and for quasi-binary systems, these are solid solutions with substantially broadened comparing to equilibrium state solubility area.

The classification of thermo-radiation factor action was proposed for deposition at $j = 10^{14} \div 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ according to structural state of the condensate: weak (amorphous-cluster state) action, middle (meta-stable crystalline state) one, intense (texture development) one, and very intense (formation of stable crystalline phases), and the temperature ranges of these actions were determined.