

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ім. В.Н. Каразіна

Соболь Олена Анатоліївна

УДК 539.216.1:548.73

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА НАПРУЖЕНОГО СТАНУ ІОННО-ПЛАЗМОВИХ  
КОНДЕНСАТІВ ВОЛЬФРАМУ І КАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ

01.04.07- фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Харків - 2001

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізики металів і напівпровідників Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник - доктор фізико-математичних наук, професор Пугачов Анатолій Тарасович, зав. кафедри фізики металів та напівпровідників НТУ "ХПІ".

Офіційні опоненти - доктор фізико-математичних наук, професор Фінкель Віталій Олександрович, зав. лабораторією Національного наукового центру "Харківський фізико-технічний інститут";

доктор фізико-математичних наук, професор Іл'їнський Олександр Іванович, зав. кафедри металознавства і термічної обробки металів НТУ "ХП".

Провідна установа-Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, відділ конструкційних матеріалів та керметів, м.Київ.

Захист відбудеться " 02 " 11 2001 року о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д64.051.03 Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна (61077, м. Харків, пл. Свободи,4, ауд. ім. К.Д. Синельникова).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету ім. В.Н.Каразіна.

Автореферат розісланий " 01 " 10 2001 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

В.П. Пойда  
ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Протягом останніх 10 – 15 років інтенсивно розвиваються методи одержання конденсатів тугоплавких матеріалів, які засновані на процесі катодного розпилення мішені іонами робочої атмосфери. Унікальні властивості покриттів, одержаних таким способом, послужили створенню нового напрямку фізики тонких плівок – фізики іонно-плазмових конденсатів. Однак, до теперішнього часу належний розвиток одержали прикладні аспекти іонно-плазмових методів нанесення захисних, зносостійких та корозійностійких покриттів. Значно менша увага приділялась розумінню фундаментальних основ процесів, які відбуваються при конденсації таких покриттів і без розуміння яких неможливо прогнозовано керувати їх властивостями. У той же час особливість фізико-хімічних процесів, що проходять в умовах невисокого вакууму у приповерхневих шарах при нанесенні іонно-плазмових покриттів, а також наявність високих енергій у часток, що осаджуються, призводять до появи істотних відмінностей у структурі і властивостях іонно-плазмових конденсатів у порівнянні з плівками, одержаними термічним осадженням. До особливостей структури іонно-плазмових покриттів в першу чергу належить нанометровий розмір зерен, і як наслідок – висока щільність границь, розвиток високих пружних деформацій у кристалах, розширення області гомогенності фаз з кубічною кристалічною ґраткою. Тому дослідження таких особливостей являє самостійний інтерес для фізики нанокристалічного стану, а також для розвитку методик дослідження напружень у дрібнокристалічних багатофазних об'єктах.

Найбільш докладно вивчені особливості структури і напруженого стану, що виникають при осадженні плівок легкоплавких металів. Для тугоплавких сполук, наприклад карбідів, дія терморадіаційного і хімічного факторів при осадженні покриттів впливає не тільки на структуру покриттів, але і на їх елементний і фазовий склад, що не дозволяє в даний час провести теоретичний розрахунок такої багатопараметричної моделі, а існуючі експериментальні залежності досить складні. Крім того, через

відсутність систематичного підходу у дослідженнях вони ще не можуть бути узагальнені і найчастіше є досить суперечливими. Тому важливим є встановлення загальних закономірностей структурних змін у матеріалі покриття в залежності від параметрів його нанесення: швидкості конденсації покриття, енергії осаджуваних часток, складу робочого газу, товщини покриття, температури підкладки при нанесенні та інших. Особливо актуальною є задача одержання конденсатів із заздалегідь заданим фазовим складом і властивостями, тому що висока енергія часток, що конденсуються, яка може перевищувати термічну енергію на декілька порядків, але для більшості атомів не перевищує порогової енергії зміщення в конденсованому матеріалі, визначає розвиток концентраційної неоднорідності і появу багатофазності при формуванні покриттів фаз проникнення.

Застосування іонно-плазмових покриттів з тугоплавких матеріалів у новій техніці і пристроях в умовах впливу потужних потоків електромагнітного випромінювання, часток з високою енергією, високих температур і тисків висуває особливі вимоги до радіаційної і термічної стабільності структури. Особливий інтерес викликають дані про стабільність структури і властивостей плівок з мікронними товщинами, які вже знайшли широке застосування в багатьох галузях сучасної промисловості.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана на кафедрі фізики металів і напівпровідників відповідно до планових завдань науково-дослідного відділу Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” у рамках проектів:

- “Теоретична й експериментальна розробка і комплексні дослідження нових довговічних функціональних плівкових матеріалів з унікальними фізичними властивостями для застосування в якості відповідальних елементів приладів і пристроїв новітньої техніки” (наказ Мінвузу України №78 від 21.03.91, номер держреєстрації 0193U027850);
- “Розробка фундаментальних проблем фізики тонких плівок і створення стабільних в екстремальних умовах нових матеріалів для елементів електроніки та інших областей науки і техніки”(наказ Міносвіти України № 806 від 25.05.94, номер держреєстрації 0194U012927 1994-1996 р.м., наказ Міносвіти України №37 від 13.02.97, номер держреєстрації 0196U014669 1997-1999 р.р.);
- “Дослідження впливу радіаційних та теплових потоків на стійкість антидифузійних бар'єрних шарів” (наказ Міносвіти України № 806 від 25.05.94, номер держреєстрації 0195U005685) ;
- “Іонно-плазмова технологія одержання високозносоустійких покриттів на інструментальних і конструкційних матеріалах і модифікація їх поверхневих властивостей за рахунок іонної імплантації азотом” (наказ ДКНТ України № 110 від 14.07.94, номер держреєстрації 0195U005686)
- “Розробка наукових основ формування структури та напруженого стану багатофункціональних зносостійких покриттів з тугоплавких матеріалів, що одержуються з іонно-плазмових потоків” (наказ Міносвіти України №6-II від 4.01.2000, номер держреєстрації 0100U001675);

**Мета і задачі дослідження.** Метою даної роботи було встановлення закономірностей формування структури і напруженого стану іонно-плазмових конденсатів вольфраму і карбіду вольфраму, визначення областей температурної стабільності їх структури і фазового складу, а також з'ясування механізмів фазових перетворень у конденсатах при відпалюванні. Для цього необхідно :

1. Встановити вплив умов осадження на формування структури іонно-плазмових конденсатів, отриманих магнетронним і тріодним розпиленням мішеней з вольфраму і карбіду вольфраму (a-WC).

2. Проаналізувати можливість використання методу ковзних пучків для дослідження структури і напруженого стану тонких поверхневих шарів.
3. Виявити фактори, що визначають орієнтований ріст іонно-плазмових конденсатів і оцінити вплив параметрів розпилення на ефективність дії цих факторів.
4. Провести порівняльний аналіз складу, структури і напруженого стану конденсатів вольфраму і карбіду вольфраму, отриманих при використанні магнетронної і тріодної схем іонно-плазмового розпилення.
5. Встановити температурні границі стабільності іонно-плазмових конденсатів вольфраму і карбіду вольфраму і визначити механізм їх структурної перебудови при фазових переходах у температурному інтервалі 300-1500 К.

*Об'єкт дослідження:* полікристалічні плівки вольфраму і карбіду вольфраму на підкладках з Si та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отримані магнетронним і тріодним розпиленням.

*Предмет дослідження:* елементний і фазовий склад, структура, напружений стан, субструктурні характеристики і густина іонно-плазмових конденсатів вольфраму та його карбідів.

*Методи дослідження.* У роботі використані експериментальні методи: рентгенівська дифрактометрія, рентгенівське малокутове розсіяння, рефлектометрія, зйомка поверхневих шарів у ковзних пучках, просвічувальна і растрова електронна мікроскопія, Оже- спектроскопія і лазерна мас-спектрометрія.

#### **Наукова новизна отриманих результатів.**

У результаті проведених комплексних досліджень впливу основних параметрів осадження (густини потоку плівкоутворюючих часток, температури підкладки, робочого тиску) на фазовий склад, структуру і напружений стан іонно-плазмових конденсатів вольфраму і карбіду вольфраму отримані такі наукові результати:

1. Встановлено, що при використанні магнетронної схеми розпилення мішеней системи вольфрам-вуглець у покриттях, які одержані при температурі підкладки  $T_{sJ} = 0.3T_m$  (температура плавлення), формуються фази з кубічною кристалічною ґраткою: при розпиленні вольфрамової мішені – це вольфрам і нижчий окисел W<sub>3</sub>O, а при розпиленні карбідної мішені – це b-WC фаза. Остання за умов термодинамічної рівноваги є стабільною при температурах, що перевищують 2800 К.
2. Виявлено, що застосування високого розпилюючого потенціалу, що подається на мішень при використанні тріодної схеми для одержання густини потоку плівкоутворюючих часток  $j_s = (0.8-1.2) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , призводить до того, що, на відміну від магнетронного розпилення, фаза W<sub>3</sub>O не утворюється, а концентрація кисню в плівці зменшується. Причиною зменшення концентрації кисню в плівках, а також формування у вольфрамових плівках, отриманих тріодним розпиленням, карбідної фази b-WC є підвищення ролі терморадіаційного фактора в процесі плівкоутворення.
  3. Встановлено, що в двофазних плівках вольфраму, отриманих з іонно-плазмових потоків, формується складнонапружений стан, при якому металева a-W фаза знаходиться під дією стискаючих напружень, а оксидна W<sub>3</sub>O чи карбідна b-WC складова – під дією розтягуючих.
  4. Встановлено, що збільшення густини потоку часток, що осаджуються з іонно-плазмових потоків, призводить до зменшення концентрації легких атомів O, N, C у сформованих покриттях вольфраму і карбіду вольфраму.
  5. Розглянуто вплив густини потоку часток, що осаджуються, і температури підкладки на процеси орієнтованого зародження і росту іонно-плазмових

конденсатів карбіду вольфраму. Уперше для плівок карбіду вольфраму, отриманих магнетронним розпиленням, визначені значення густини потоку часток, що осаджуються, і температури розігріву підкладки, при якій відбувається зміна осі переважного росту. Отриманий результат пояснений з позиції мінімізації вільної енергії кристалів.

6. Уперше визначена область термічної стабільності b-WC плівок, сформованих з іонно-плазмових потоків, і виявлений вплив складу b-WC фази на механізм фазового перетворення при відпалюванні.
7. Уперше встановлено, що при застосуванні тріодної схеми з високим потенціалом розпилення мішені, формується a-WC фаза за рахунок дії радіаційного фактору, підвищення температури при осадженні і при наявності надлишкової концентрації вуглецевих атомів в покритті. Визначено оптимальний режим одержання a-WC фази:  $j_S=0.8-1.3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ,  $T_S=720-770 \text{ К}$ , співвідношення C/W у межах 1.05...1.20.

**Практичне значення отриманих результатів** Результати проведеного комплексного дослідження елементного і фазового складу, структури і напруженого стану покриттів вольфраму і його карбіду, отриманих магнетронним і тріодним розпиленням, можуть бути використані для керування властивостями цих матеріалів.

Визначені в роботі температурні інтервали стабільності складу і структури конденсатів можуть бути використані при розробці технологій нанесення зносостійких, захисних покриттів на лезовому інструменті і дифузійних бар'єрів в мікроелектроніці.

Розроблена методика визначення періоду ґратки тонких приповерхневих шарів з урахуванням виправлення на заломлення і поглинання рентгенівських променів створює можливість для пошарового аналізу покриттів, починаючи з поверхневого шару нанометрової товщини.

**Особистий внесок здобувача.** Автор брав безпосередню участь в одержанні експериментальних результатів структурного аналізу, проведенні відпалювання зразків. Автору належить визначна роль в обробці та інтерпретації накопичених результатів, підготовці та оформленні матеріалів до публікації.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи були представлені на 8-у і 12-у Міжнародних симпозіумах “Тонкі плівки в електроніці”, Харків 1997, 2001 р.р.; VII Міжнародній науково – технічній конференції “Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я”, Харків, 1999; Міжнародній науковій конференції “Фізика тонких плівок. Формування, структура і фізичні властивості”, Харків, 1999 р.; IV міській науково-практичній конференції “Актуальні проблеми сучасної науки в дослідженнях молодих учених”, Харків, 2001 р.; Міжнародному матеріалознавчому симпозіумі MRS-2001, San Francisco, USA, 2001 р.

**Публікації.** Основні результати дисертації опубліковані у 7 статтях у наукових журналах і 6 матеріалах і тезах конференцій.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертація складається з вступу, 5 розділів, висновків, примітки, списку використаних джерел (135 найменувань). Повний обсяг дисертації складає 184 сторінки, які включають 11 таблиць, 58 рисунків.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність обраної теми, мета і задачі роботи, її зв'язок з науковими темами, наведені основні результати і відзначена їхня новизна і практичне значення.

У **першому розділі** “Літературний огляд” проведений огляд літератури за темою

дисертації: розглянуті особливості структурного стану іонно-плазмових конденсатів металів VI групи і їхніх карбідів. Зібрана і систематизована інформація про структуру, напружений стан, текстуру покриттів вольфраму і його карбідів, отриманих різними іонно-плазмовими методами. Відзначено, що в літературі не знайшло належного обґрунтування формування в середовищі інертних газів метастабільних фаз b-WC і a-W<sub>2</sub>C. Крім того, у роботах не аналізуються причини виникнення напруженого стану, особливості формування субструктури і текстури. Відсутність цих даних не дозволяє прогнозувати властивості сформованих покриттів, і, відповідно, одержувати покриття з задовільною відтворюваністю їхньої структури і властивостей.

У **другому розділі** "Зразки і методика дослідження" наведений опис режимів одержання і методик аналізу зразків.

Для одержання зразків плівок вольфраму, карбиду вольфраму, а також модельних зразків нікелю були використані методи розпилення: магнетронне в прямоточному режимі, тріодне з високовольтною і низьковольтною дугою. Розпилення проводили в атмосфері аргону. Для одержання зразків проводилось розпилення мішеней Ni, W, a-WC і складної мішені, одержаної з a-WC мішені шляхом накладання на неї графітових секторів. Осадження проводилось на монокристалічні підкладки з Si товщиною 450-470 мкм і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> товщиною 170-850 мкм. В роботі проводилось дослідження системи "плівка-підкладка". Для дослідження елементного складу були використані Оже-електронна спектроскопія з пошаровим травленням (LAS-2000) і лазерна мас-спектрометрія (ЕМАЛ-2). Аналіз фазового складу, структури, напруженого стану і субструктурних характеристик зразків (мікрдеформація, розмір областей когерентного розсіювання (ОКР), концентрація дефектів пакування (ДП)) був проведений за допомогою рентгенівської дифрактометрії (ДРОН-2, ДРОН-3М). Крім традиційної зйомки q- 2q сканування, використовувався також  $\sin^2\psi$ -метод для вивчення напруженого стану і його модифікації для дослідження значно текстурованих плівок і тонких шарів (ковзна геометрія), метод зворотних полюсних фігур для аналізу текстури. Субструктурні характеристики вивчалися способом апроксимації профілей дифракційних ліній, густина і товщина зразків вивчалися методом рефлектометрії, заснованому на явищі повного зовнішнього відбиття рентгенівських променів (ПЗВ). Дослідження субмікропористості проводилося методом рентгенівського малокутового розсіювання (КРМ-1). Для візуалізації мікроскопічної картини структури плівок використовувалася просвічувальна електронна мікроскопія (ПЕМ-125К). Стан поверхні плівок вивчався за допомогою растрової електронної мікроскопії (РЭММА-101А).

У **третьому розділі** "Урахування впливу виправлення на заломлення і поглинання при визначенні періоду ґратки тонких поверхневих шарів іонно-плазмових конденсатів" запропонована методика зйомки і введення виправлень на заломлення і поглинання в умовах ковзного падіння рентгенівських променів, при якому товщина аналізованого шару складає десятки нанометрів. Ця методика дозволяє істотно розширити діапазон досліджуваних товщин плівок у порівнянні з традиційним q- 2q скануванням. Складність трактування отриманих результатів при аналізі поверхневих шарів у випадку установки ковзного кута падіння шляхом повороту зразка навколо вертикальної осі гоніометра полягає в зміщенні ліній, що реєструються, у бік великих кутів на величину  $D_a$  за рахунок ефекту заломлення. При цьому істинне значення кута дифракції буде визначатися виразом  $2q_{ICT} = 2q_{IM} - D_a$ . Отримано вираз для визначення зміщення дифракційних максимумів  $D_a$ , викликаного заломленням первинного пучка (1), і з урахуванням його поглинання і розбіжності (2) при ковзному падінні поблизу критичного кута повного зовнішнього відбиття.

$$\Delta\alpha = \operatorname{tg}\alpha_0 - \sqrt{\operatorname{tg}^2\alpha_0 - \frac{\delta}{1 - \delta/2}}, \quad \delta - \text{декремент заломлення} \quad (1)$$

$$\Delta\alpha = \int_{\alpha_0 - \Delta/2}^{\alpha_0 + \Delta/2} W(\alpha) S(\alpha) \sqrt{\alpha^2 - \alpha_c^2} d\alpha$$

(2)

$$W(\alpha) = \frac{2}{\Delta} - \frac{2}{\Delta^2} |2\alpha_0 - 2\alpha|$$

де  $\alpha_c$  – критичний кут ПЗВ,

$a_0 \in [a_0 - D/2, a_0 + D/2]$ ,  $D$ - ширина пучка,  $S(\alpha) = T(\alpha)/T(a_0)$ ,

$$T(\alpha) = \sqrt{\sqrt{\frac{(\sin^2 \alpha - \sin^2 \alpha_c)^2}{\gamma^2} + 1} - \frac{\sin^2 \alpha - \sin^2 \alpha_c}{\gamma}}$$

,  $\gamma$ -

коефіцієнт поглинання. Для розрахунку розбіжності пучка при знаходженні середнього значення  $D\alpha$  використана функція розподілу  $W(\alpha)$ , яка враховує форму пучка і множник  $S(\alpha)$ , який пов'язаний з ослабленням електромагнітної хвилі за рахунок її поглинання у кристалі.

Рис.1 Змінювання виправлення  $D\alpha/\alpha_c$ , розрахованого за формулою (1) – крива 1 і за формулою (2) – точки 2.

Похибка  $D2q$  у визначенні положення дифракційного максимуму оцінювалася як  $D2JiB/100$ , де  $B$ - інтегральна ширина дифракційної лінії. Оскільки для більшості полікристалічних матеріалів  $B$  не перевищує  $1^\circ$ , то  $D2Ji$   $0.01^\circ$ . Це значення збігається з мінімальним кроком сканування для дифракто-метра типу ДРОН. Встановлено, що виправлення  $D\alpha$  перевищує величину похибки у визначенні положення максимуму дифракційної лінії  $D2J$  для інтервалу кутів падіння від  $\alpha_c$  до  $25\alpha_c$ . При цьому значний зсув справжнього положення дифракційного максимуму відбувається у вузькому інтервалі кутів  $\alpha_c < \alpha_0 \leq 3\alpha_c$ , причому при  $\alpha_0 \leq 1.3\alpha_c$  необхідно враховувати розбіжність і поглинання пучка (рис.1). Апробація методики на модельних плівках  $Ni$  показала, що її використання дозволяє уникнути помилок у дослідженні структури та напруженого стану в нанометровій області інформативних товщин, близької до критичної глибини проникнення рентгенівського випромінювання в поверхневі шари покриттів. У **четвертому розділі** "Структура, елементний і фазовий склад іонно-плазмових конденсатів вольфраму" наведені результати дослідження особливостей формування конденсатів вольфраму, отриманих при магнетронному і тріодному способах розпилення вольфрамової мішені.

Встановлено, що одержані плівки є двофазними. Вони містять, крім основної  $\alpha$ - $W$  фази, нижчий окисел  $W_3O$  і карбід  $b-WC$ . Причиною появи другої фази є ударна

атомізація молекул кисню або вуглеводнів з наступною хемосорбцією газових атомів зростаючою плівкою.

Використання магнетронного розпилення при невисокій температурі нанесення ( $T < 0.15T_m$ ) і слабкій дії радіаційного фактора (напруга розпилення мішені  $U_{sJ} 300V$ ) призводить до утворення нижчого текстурованого [100] окисла  $W_3O$ , концентрація якого в зразках збільшується від 5 до 80 об. % при збільшенні тиску робочої атмосфери від 0.25 до 2.1 Па. Зі збільшенням тиску робочої атмосфери сильна аксіальна текстура [110] у а-W фазі змінюється до слабо вираженої біаксіальної [110] і [211], а середній розмір кристалітів при цьому зменшується від 13-15 до 6-8 нм. Домішкові атоми аргону і вуглецю, що попадають з робочої атмосфери в плівку вольфраму під час її росту, призводять до збільшення періоду ґратки а-W фазі і розвитку в кристалітах напружень стиску. Проникнення часток на глибину, що перевищує декілька міжатомних відстаней, стимулює розвиток більш високих напружень в приповерхневих шарах у порівнянні з поверхнею.

Окисел  $W_3O$  залишається стабільним у плівках з мікронною товщиною до температури відпалу 980-1000 К, вище від якої кисень дифундує з ґратки до стоків, що супроводжується одночасним зменшенням періоду і концентрації  $W_3O$  фази в зразках. Протіканню цього процесу сприяють розтягуючі напруження, що з'являються в  $W_3O$  фазі на стадії її формування.

Слабка рухливість атомів вуглецю, розчинених у ґратці вольфраму, до температури 1300 К призводить до утворення при відпалюванні в температурному інтервалі 1000-1300 К карбїду а- $W_2C$ , концентрація якого досягає 11 об.% і супроводжується розвитком рекристалізаційних процесів у а-W матриці. Температурний інтервал початку рекристалізаційних процесів у а-W фазі (1200-1300 К) відповідає температурі інтенсивного росту кристалітів у масивному вольфрамі. Методом лазерної мас-спектрометрії визначена концентрація атомів аргону в плівках вольфраму, отриманих при робочому тиску 0.25 Па. Встановлено, що зі збільшенням густини потоку плівкоутворюючих часток від 2.7 до  $8.8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  концентрація атомів аргону в покритті зменшувалася від 1.2 до 0.7 ат. % (рис.2). Порівняння одержаних експериментальних даних з оцінкою змінення періоду і рівня деформації ґратки в результаті заміщення вузлів у ґратці вольфраму атомами аргону показало, що зі збільшенням швидкості нанесення покриттів внесок домішкових атомів аргону у створення напруженого стану зменшується в порівнянні з впливом власних прониклих атомів.

Використання більшої напруги на мішені при застосуванні тріодної схеми розпилення призводить до збільшення концентрації імплантованих атомів аргону, росту стискаючих напружень в а-W матриці і появи виділень b- $WC$  карбїду з періодом ґратки, що відповідає найменшим значенням концентрації вуглецю для цієї фази. Велика концентрація вуглецевих атомів в покриттях, отриманих тріодним розпиленням, приводить до збільшення вмісту карбїдної фази в плівках від 7 до 55 об. % при збільшенні потенціалу розпилення від 0.5 до 1.8 кВ.



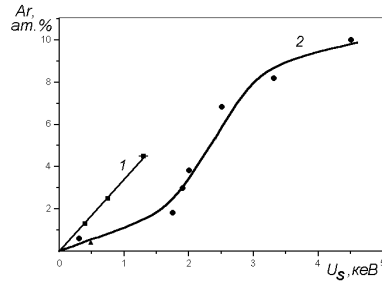


Рис.2 Залежність концентрації Ar в плівках вольфраму і карбїду вольфраму від розпилюючого потенціалу:

$$1-j_s = (0.5-3.5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1};$$

$$2-j_s = (5.0-15.0) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$$

При подальшому підвищенні потенціалу розпилення мішені терморадіаційно стимульована десорбція легких газових атомів з поверхні зростаючого покриття призводить до зменшення концентрації домішкових атомів у плівках вольфраму і зниженню концентрації карбїдної складової плівки.

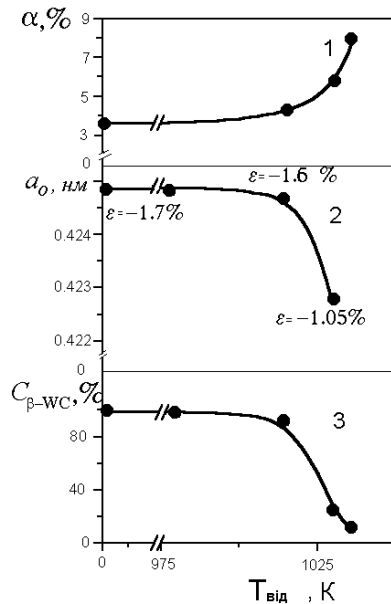
У п'ятому розділі "Структура, елементний і фазовий склад іонно-плазмових конденсатів карбїду вольфраму" викладені результати дослідження особливостей формування і росту карбїдних плівок, отриманих з іонно-плазмових потоків при магнетронній і тріодній схемах розпилення. Визначено, що характерною рисою плівок, отриманих магнетронним розпиленням а-WC мішені, є стабілізація в них b-WC карбїду вольфраму з ґраткою типу NaCl, стійкого в рівноважних умовах при температурах 2800-2860 К. Причина стабілізації b-WC фази полягає в надвисоких швидкостях загартування (більш ніж  $10^6$  К/с), властивих конденсації покриттів з іонно-плазмових потоків. Розмір кристалітів b-WC фази зі збільшенням густини потоку часток, що осаджуються, від  $8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  до  $17.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  зростає від 4-5 до 20-30 нм. Такий ріст кристалітів супроводжується зменшенням вмісту вуглецю в карбїді. При цьому збідніння вуглецем кристалітів, що приводить до зменшення періоду ґратки, відбувається більш інтенсивно в порівнянні з загальним зменшенням концентрації вуглецю в плівці, визначеним за даними елементного аналізу. Така невідповідність зв'язується з надлишковим скупченням вуглецю в невпорядкованих границях, об'ємний вміст яких в нанокристалічних плівках може досягати  $10^{24} \text{ м}^{-3}$

Деформація ґратки в плівках, отриманих при низьких швидкостях конденсації, не перевищує -0.9%. Такі плівки є текстурованими з віссю [111], містять вуглець у концентрації, близькій до стехіометричної, мають знижену густину  $(14.6-14.8) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , дрібнодисперсні (розмір кристалітів не перевищує 7-8 нм).

Відмінною рисою структури плівок, отриманих при густинах потоку плівкоутворюючих часток, що перевищують  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , є поява сильно вираженої текстури [100] на початкових стадіях росту. Такі конденсати характеризуються високою густиною  $(15.4-15.6) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , наявністю великої

деформації ґратки у кристалітах b-WC фази, що досягає  $-1.7\%$ , а також появою дефектів пакування. Останні виявлялися як за допомогою електронно-мікроскопічних методів дослідження, так і за зміщенням і розширенням рентгенівських дифракційних ліній. При найбільшій густині потоку часток, що осаджуються, їхня концентрація досягала  $4\%$ . Зі збільшенням температури підкладки до  $900\text{ K}$  величина концентрації дефектів пакування підвищується, досягаючи  $6.2\%$ . Фаза b-WC, сформована при конденсації з іонно-плазмових потоків, є стабільною до температури  $980-1060\text{ K}$ . При температурі відпалу  $980-1000\text{ K}$  відбувається прямий перехід b-WC@a-WC у дрібнокристалічних плівках з стехіометричною концентрацією вуглецю.

У плівках, отриманих при високих швидкостях конденсації  $0.7-1.8\text{ nm/s}$ , які мають зменшений період ґратки в порівнянні з табличним значенням ( $0.4266\text{ nm}$ ) для стехіометричного складу, процес перебудови в термодинамічно рівноважну фазу відбувається при більш високій температурі  $1025-1060\text{ K}$ . Він супроводжується утворенням a-W<sub>2</sub>C фази. Механізм такого перетворення є зсувним і протікає шляхом утворення деформаційних дефектів пакування в ґратці b-WC фази (рис.4). Таке перетворення йде із зменшенням питомого об'єму кристалічної ґратки і супроводжується релаксацією високих вихідних стискаючих напружень у b-WC фази.



Фаза a-WC була отримана з іонно-плазмових потоків при використанні тріодної схеми розпилення в результаті посилення терморадіаційного впливу. Визначено оптимальний режим одержання  $j_S = 10^{15}\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ ,  $U_S = 0.5-1.5\text{ kV}$ ,  $T_S = 725-775\text{ K}$ . Зі збільшенням потенціалу розпилення мішені більш ніж до  $1.5\text{ kV}$  знеуглецювання кристалітів у зростаючій плівці приводить до формування a-W<sub>2</sub>C фази. При цьому використання високовольтної дуги, що стимулює підвищення концентрації доміш-кових атомів залишкової атмосфери в плівках, спричинює формування двофазних зразків b-WC+a-W<sub>2</sub>C.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена задача щодо встановлення основних закономірностей формування структури і особливостей напруженого стану іонно-плазмових конденсатів вольфраму і карбіду вольфраму. Визначені області температурної стабільності структури і фазового складу сформованих конденсатів, а також встановлені механізми фазових перетворень у конденсатах при відпалюванні. Основними науковими і практичними результатами, отриманими в роботі, є такі:

1. Рентгендифрактометричним і електронномікроскопічним методами досліджена структура, субструктура і напружений стан плівок вольфраму і карбіду вольфраму, отриманих іонно-плазмовими методами, в залежності від основних параметрів осадження. Розвинута рентгендифрактометрична методика дослідження поверхневих шарів нанометрових товщин. Отримано вирази, що враховують вплив заломлення, розбіжності і поглинання рентгенівського пучка у визначенні межплощинних відстаней.
2. Плівки, отримані іонно-плазмовим розпиленням вольфрамової мішені, не є однофазними через хемосорбцію атомів кисню і вуглецю в процесі росту. При магнетронному розпиленні при невисоких температурах підкладки  $T_S < 0.15 T_m$  і слабкій дії радіаційного фактора ( $U_S J$  300 В) кисень, що попадає в плівку, призводить до формування фази  $W_3O$ , концентрація якої збільшується зі збільшенням тиску робочої атмосфери. Окисел залишається стабільним у плівках з мікронною товщиною до температур відпалу 970-1000 К, вище від якої кисень дифундує до стоків, що супроводжується одночасним зменшенням періоду ґратки і концентрації фази  $W_3O$  у плівках.
3. Атоми вуглецю, що попадають у плівку при магнетронному розпиленні, присутні у вольфрамовій матриці в якості передвиділень, що приводить до збільшення її періоду і розвитку напружень стиску. При температурі відпалу 970-1000 К відбувається перебудова пересиченої вуглецем вольфрамової ґратки з утворенням карбіду  $\alpha-W_2C$ .
4. Застосування більшої напруги на мішені при використанні тріодної схеми розпилення приводить до збільшення концентрації імплантованих атомів аргону, росту стискаючих напружень у вольфрамовій матриці і появи виділень  $\beta-W_2C$  карбіду з періодом ґратки, що відповідає найменшим значенням концентрації вуглецю для цієї фази. Фаза  $W_3O$  при тріодному розпиленні відсутня, що обумовлено десорбцією кисню з поверхні плівки під впливом бомбардування і збільшення температури підкладки при нанесенні.
5. У плівках, отриманих з іонно-плазмових потоків розпиленням вольфрамової мішені, формується складно – напружений стан, при якому металева матриця знаходиться під дією стискаючих напружень, а оксидна  $W_3O$  або карбідна  $\beta-W_2C$  складова – під дією розтягуючих.
6. Підвищення температури підкладки при осадженні до 770 К, як і використання високих значень потенціалу мішені  $U_S > 2kV$  при тріодному розпиленні, приводять до істотного зневуглецьовування зростаючого покриття. При розпиленні вольфрамової мішені це приводить до зменшення концентрації карбіду  $\beta-W_2C$  у плівці, а при розпиленні мішені карбіду вольфраму – до появи карбіду  $\alpha-W_2C$ .
7. Фаза  $\alpha-W_2C$  формується при тріодній схемі розпилення під дією термо-радіаційного фактору при наявності надлишкової концентрації вуглецевих атомів в покритті.  
Визначено оптимальний режим одержання  $\alpha-W_2C$  фази:  $j_S = (0.8-1.3) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ,  
 $T_S = 720-770 \text{ К}$ , співвідношення  $C/W$  в покритті у межах 1.05...1.20.
8. Встановлено, що при магнетронному методі одержання покриттів при температурах підкладки нижче 970 К високотемпературна  $\beta-W_2C$  фаза формується на початкових стадіях росту незалежно від густини потоку часток, що осаджуються, і температури

розігріву плівок при нанесенні. При густині потоку плівкоутворюючих часток, що не перевищує  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , формується дрібнокристалічна структура з розміром ОКР 5-8 нм, що має переважну орієнтацію зерен [111]. Підвищення густини потоку плівкоутворюючих часток понад  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , стимулює розвиток аксіальної текстури [100] з початкових стадій росту покриттів, ріст кристалітів, збільшення густини покриття і зменшення періоду ґратки b-WS фази.

9. Фаза b-WS сформована при магнетронному розпиленні термічно стабільна до температури відпалу 980- 1030 К, вище від якої відбувається фазовий перехід за зсувним механізмом з утворенням термодинамічно рівноважних фаз.
10. Встановлено, що в залежності від складу b-WS фазовий перехід може відбуватися двома шляхами. При складі b-WS, близькому до стехіометричного, відбувається прямий b-WS@a-WS фазовий перехід. Збільшення густини потоку часток, що осаджуються, (більш  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ), чи температури підкладки (понад 725 К) при осадженні приводить до утворення текстурованої нестехіометричної b-WS фази зі зменшеним вмістом вуглецю в кристалічній ґратці. При її відпалюванні відбувається фазове перетворення b-WS@a-W<sub>2</sub>C. Перетворення здійснюється через утворення дефектів пакування і супроводжується зменшенням вихідної високої стискаючої деформації у фазі b-WS, спричиненої проникненням у ґратку домішкових і власних міжвузлових атомів при конденсації плівки.

#### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Роль поправки на преломление и поглощение в прецизионном определении параметров структуры ионно-плазменных конденсатов / А.А.Козьма, В.И. Пинегин, О.В.Соболь, **Е.А. Фронтowa** //Заводская лаборатория. –1997. – Т.63, № 6.–С.33-37.
2. The effect of ion-plasma sputtering regimes on structure formation in tungsten – carbon coatings/ А.А. Koz'ma, О. V.Sobol', **Е.А. Sobol'**, S.V. Malykhin, S.S. Borisova, А.А. Podtelezhnikov // Functional material.– 1999.– Vol.6, №2.– P.267-273.
3. Sobol' O.V., **Sobol' E.A.**, Podtelezhnikov А.А.. Peculiarities of texture formation in coatings obtained from ion-plasma beams // Functional materials.- 1999.-Vol.6, №5.-P.868-876.
4. The use of triode sputtering scheme for preparation of refractory metal carbide coatings / О. V. Sobol', **Е.А.Sobol'**, А.А.Podtelezhnikov, S.T.Roshchenko // Functional materials.- 2000.-Vol.7, №2.-P.305-310.
5. Козьма А.А., **Соболь Е.А.**, Соболь О.В. Особенности термической стабильности структуры слоев, полученных магнетронным распылением карбида вольфрама // Вісник Харківського державного університету. Сер. “Фізика”.- 1999. –Вып.3, № 440.– С.149-154.
6. Соболь О.В., **Соболь Е.А.** Влияние режимов магнетронного распыления вольфрама на состав, структуру и напряженное состояние конденсированных покрытий // Вісник Харківського національного університету. Сер. “Фізика”.- 2000. –Вып.4, № 476.– С.176-183.
7. **Соболь Е.А.** Роль термического фактора при формировании покрытий из ионно-плазменных потоков // Информационные технологии: наука, техника, технология образования, здоровье. Сборник научных трудов ХГПУ.- Харьков: ХГПУ. — 1999. -Вып.7, ч.1.- С.441-445.
8. Особенности определения параметров структуры тонких слоев ионно-плазменных конденсатов / А.А. Козьма, В.И. Пинегин, О.В.Соболь, **Е.А. Фронтowa** //Труды Украинского вакуумного общества. –Харьков: ННЦ ХФТИ.-1997.- Т.3.- С.357-359
9. **Соболь Е.А.** Механизмы управления структурным состоянием ионно-плазменных

покрытий из тугоплавких фаз внедрения // Вісник Харківського університету Сер.Актуальні проблеми сучасної науки в дослідженнях молодих вчених.- 2001.--№ 506, ч.2.–С.166-168.

10. The influence of particle flux density and substrate temperature on texture formation in tungsten carbide ion-plasma condensates / L.I. Gladkikh, O.V. Sobol', **E.A. Sobol'**, A.A. Podtelezhnokov // Abstracts of MRS 2001 Fall Meeting.-San Francisco (USA). –2001.–P.274-275
11. Механизм b-WC@a-W<sub>2</sub>C превращения при отжиге пленок карбида вольфрама, полученных магнетронным распылением / **Е.А. Соболев**, Л.И. Гладких, О.В. Соболев, А.Т. Пугачев, А.С. Паникарский //Алмазные пленки и пленки родственных материалов. Сборник докладов 12 Международного симпозиума- "Тонкие пленки в электронике".-Харьков: ИПЦ "Контраст".- 2001.-С.330-333.
12. Неоднородности электронной плотности в вольфрамовых покрытиях, полученных магнетронным распылением / П.Г. Черемской, **Е.А. Соболев**, О.В. Соболев, С.В. Малыхин, А.С. Паникарский //Тонкие пленки в электронике. Сборник докладов 12 Международного симпозиума- "Тонкие пленки в электронике".-Харьков: ИПЦ "Контраст".- 2001.-С.218-222.
13. Влияние условий получения пленок карбида вольфрама на их структурные характеристики /**Е.А. Соболев**, О.В. Соболев, А.Т. Пугачев, А.А. Подтележников // Алмазные пленки и пленки родственных материалов Сборник докладов 12 Международного симпозиума- "Тонкие пленки в электронике".-Харьков: ИПЦ "Контраст".- 2001.-С.326-329.

Соболев О.А. Особливості структури та напруженого стану іонно-плазмових конденсатів вольфраму і карбиду вольфраму.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Рукопис. – Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Харків 2001.

Дисертація присвячена дослідженню механізмів формування структури іонно-плазмових конденсатів вольфраму і його карбідів, а також її стабільності при відпалюванні в широкому температурному інтервалі 300-1500 К. Плівки вольфраму і карбиду вольфраму були отримані іонно-плазмовим розпиленням відповідної мішені з використанням магнетронної і тріодної схем.

Проаналізовано вплив основних параметрів осадження з іонно-плазмових потоків (густина потоку часток, що осаджуються, температура підкладки, робочий тиск) на формування фазового складу, структури і напруженого стану конденсатів. Встановлено загальні для іонно-плазмових методів нанесення покриттів результати: розвиток у ґратках кристалітів високих пружних деформацій, формування переважної орієнтації кристалітів, залежність елементного складу покриття і розміру кристалітів у ньому від густини потоку часток, що осаджуються, температури підкладки і величини потенціалу розпилення мішені.

Відмінною рисою використання магнетронного методу розпилення при температурах конденсації менших  $0.3 T_m$  є формування фаз з кубічними кристалічними ґратками. При розпиленні вольфрамової мішені такими фазами є W<sub>3</sub>O і W, а при розпиленні мішені карбиду вольфраму - b-WC. Механізм формування таких фаз визначається надшвидким загартуванням при конденсації й обумовлений спрямованістю структури стабілізуватися з найбільш простою схемою упакування атомів.

Встановлено, що фаза b-WC, сформована при магнетронному розпиленні, термічно стабільна до температури 970- 1020 К, вище від якої відбувається фазовий перехід за

зсувним механізмом з утворенням термодинамічно рівноважних фаз. При стехіометричному складі b-WC фази відбувається прямий b-WC@a-WC фазовий перехід. Збільшення густини потоку часток (більш  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ) або температури підкладки (понад 725 K) при осадженні призводять до утворення текстурованої нестехіометричної b-WC фази зі зменшеним вмістом вуглецю в кристалічній ґратці. При її відпалюванні відбувається фазове перетворення b-WC@a-W<sub>2</sub>C. Перетворення здійснюється шляхом утворення дефектів пакування і супроводжується зменшенням високих стискаючих напружень ґратки b-WC.

Роль радіаційного фактора при тріодній схемі розпилення виявляється в посиленні процесу карбідоутворення на стадії формування плівок вольфраму. Ця особливість тріодної схеми розпилення дозволяє сформуватися термічно стабільній a-WC фазі при розпиленні мішені карбіду вольфраму.

Ключові слова: магнетронне розпилення, тріодне розпилення, рентгенівська дифрактометрія, ковзна геометрія, структура, деформації, фазовий перехід, вольфрам, карбід вольфраму  
Соболь Е.А. Особенности структуры и напряженного состояния ионно-плазменных конденсатов вольфрама и карбида вольфрама.

Диссертация на соискания ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Рукопись – Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков 2001.

Диссертация посвящена исследованию механизмов формирования структуры ионно-плазменных конденсатов вольфрама и его карбидов, а также её стабильности при отжиге в широком температурном интервале 300-1500K. Пленки вольфрама и карбида вольфрама были получены ионно-плазменным распылением с использованием магнетронной (прямоточный) и триодной (с высоковольтной и низковольтной дугой) схем. Установлено, что при использовании магнетронного распыления и температуры нанесения  $T < 0.3 T_m$  формируются фазы с кубической кристаллической решеткой. При распылении вольфрамовой мишени такими фазами являются W<sub>3</sub>O и a-W, а при распылении мишени карбида вольфрама - b-WC. Увеличение плотности потока осаждаемых частиц приводит к росту кристаллитов и понижению содержания в них легких атомов. При получении пленок вольфрама, уменьшение концентрации легких примесных атомов сопровождается понижением периода решетки a-W фазы и уменьшением содержания фазы W<sub>3</sub>O.

Повышение давления распыляющего газа при нанесении покрытий от 0.25 до 2.1 Па приводит к увеличению концентрации фазы W<sub>3</sub>O в образцах, которая при наибольшем давлении достигает 80 об.%. Фаза W<sub>3</sub>O остается устойчивой в пленках микронных толщин до температуры отжига 1000 K, выше которой происходит уменьшение как содержания кислорода в W<sub>3</sub>O фазе, так и концентрации самой оксидной фазы в пленке. Углерод находится в решетке вольфрама в виде предвыделений до температуры 1000-1200 K выше которой происходит образование a-W<sub>2</sub>C фазы.

Поверхностные слои толщиной до 10 нм являются менее деформированными и имеют меньший период решетки по сравнению с объемом плёнок, причем с увеличением плотности потока такое отличие усиливается. Исследования поверхностных слоев стало возможным в результате использования съёмки в скользящей геометрии и введения поправки на преломление проведенной по предложенной и апробированной методике на пленках никеля. Показано, что учет поправки необходим в интервале углов  $\alpha_C < \alpha < 3\alpha_C$ .

Использование триодной схемы распыления приводит к усилению процесса карбидообразования на стадии формирования пленок вольфрама и одновременно препятствует образованию в них окисла W<sub>3</sub>O. При распылении мишени карбида

вольфрама это способствует формированию термодинамически стабильной  $\alpha$ -WC фазы непосредственно при конденсации. Установлены режимы позволяющие получить однофазные  $\alpha$ -WC покрытия.

Увеличение температуры подложки при нанесении выше 970 К, как и повышение распыляющего потенциала выше 1.5 кВ, приводит к уменьшению содержания углеродных атомов в формируемом покрытии и препятствует образованию стехиометрического  $\alpha$ -WC карбида. В этом случае с повышением  $U_S$  происходит формирование покрытий состоящих последовательно из  $\beta$ -WC,  $\beta$ -WC+ $\alpha$ -W<sub>2</sub>C и  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C фаз. Формирование  $\alpha$ -WC фазы при высоких  $U_S$  можно достигнуть путем повышения концентрации углеродных атомов в пленке в результате, например, использования мишени с дополнительными углеродными секторами.

Фаза  $\beta$ -WC, формируемая при магнетронном распылении, стабильна до температуры 970-1020 К, выше которой в фазах стехиометрического и сверхстехиометрического состава по углероду происходит прямой  $\beta \rightarrow \alpha$  переход. Увеличение плотности потока осаждаемых частиц или температуры подложки при осаждении приводит к образованию текстурированной нестехиометрической  $\beta$ -WC фазы. При её отжиге происходит  $\beta$ -WC  $\rightarrow$   $\alpha$ -W<sub>2</sub>C переход. Он осуществляется через образование дефектов упаковки и сопровождается уменьшением изначально высокой сжимающей деформации решетки  $\beta$ -WC фазы.

Ключевые слова: магнетронное распыление, триодное распыление, рентгеновская дифрактометрия, скользящая геометрия, структура, деформации, фазовый переход, вольфрам, карбид вольфрама.

Sobol E.A. The peculiarities of structure and stress state of tungsten and tungsten carbide ion plasma condensates.

Dissertation for scientific degree competition in physical and mathematical sciences on a speciality 01.04.07 - solid state physics.- Manuscript- V.N. Karazin National University, Kharkiv, 2001.

The thesis is devoted to investigation of structure formation of tungsten and tungsten carbide ion-plasma condensates, as well as their thermal stability in wide temperature range 300-1500 K. Tungsten and tungsten carbide films were produced by ion-plasma sputtering process using magnetron (direct current) and triode (with high and low arc currents) schemes.

The effects the main deposition parameters (deposited particle flux density, substrate temperature, working gas pressure) were analysed. The following general regularities for ion-plasma methods were ascertained: (1) high strain level in crystallites growing under condensation; (2) preferred crystallite orientation and crystallite size on deposited particle flux density, substrate temperature and sputtering potential.

The characteristic feature for magnetron sputtering process under condensation temperatures lower  $0.3T_m$  is formation of phases with cubic crystal lattices. Under sputtering the tungsten target the phases W<sub>3</sub>O and  $\alpha$ -W were obtained, while sputtering the tungsten carbide targets resulted in  $\beta$ -WC. The formation mechanism of these phases is caused by superhigh speeds of hardening under condensation and by the tendency for stabilization of structure with the simplest spacing of atoms.

It was found that  $\beta$ -WC- phase formed under magnetron sputtering is thermally stable up to 980-1020 K, while at higher temperatures the phase transformation takes place by shear mechanism with formation of thermodynamically equilibrium phases. At close-to-stoichiometric composition, the direct  $\beta$ -WC  $\rightarrow$   $\alpha$ -WC transformation takes place. Increased flux density of deposited particles (more than  $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), or substrate temperature (higher than 725K) under deposition result in textured non-stoichiometric  $\beta$ -WC phase with lowered carbon

concentration in crystal lattice. Under its annealing, the phase transformation  $b\text{-WC} \rightarrow a\text{-W}_2\text{C}$  takes place. The transformation occurs through stacking defect formation and accompanied by decreasing initially high compressive strains in  $b\text{-WC}$  lattice.

The role of radiation factor under triode sputtering process is revealed activation in of carbide formation on the stage of tungsten film growth. This peculiarity of triode sputtering scheme application allows to form thermally stable  $a\text{-WC}$  phase under sputtering from the tungsten carbide target.

Key words: magnetron sputtering, triode sputtering, x-ray diffraction, grazing geometry, structure, strain, phase transformation, tungsten, tungsten carbide.