

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г.В. КУРДІУМОВА

Соболь Олег Валентинович

УДК 538.91 :548.73: 539.234: 539.219.3

ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ТА ЕВОЛЮЦІЇ НЕРІВНОВАЖНОГО
СТРУКТУРНОГО СТАНУ ІОННО-ПЛАЗМОВИХ КОНДЕНСАТІВ

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ – 2008

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України.

Офіційні опоненти:

член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор
Азарєнков Микола Олексійович,
Харківський національний університет ім.
В.Н. Каразіна МОН України, проректор;

доктор фізико-математичних наук, професор,
Прокопенко Ігор Васильович,
Інститут фізики напівпровідників ім.
В.Є. Лашкарьова НАН України, заступник директора;

доктор фізико-математичних наук, професор
Погребняк Олександр Дмитрович,
Сумський інститут модифікації поверхні, директор.

Захист відбудеться “21” жовтня 2008 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.168.02 в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України за адресою: 03142, м. Київ, пр. Вернадського, 36.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України за адресою: 03142, м. Київ, пр. Вернадського, 36.

Автореферат розісланий “18” вересня 2008 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.168.02

Т.Л. СИЗОВА

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сучасні науково-технічні досягнення свідчать про необхідність вивчення сильно нерівноважних станів у твердому тілі, знаходячись у яких матеріал набуває нових властивостей. До таких станів призводить одержання матеріалу з іонно-плазмових потоків методом іонного розпилення, що інтенсивно розвивається в останній час. Завдяки тому, що конденсація з іонно-плазмових потоків є процесом термодинамічно нерівноважним, стає можливим формування сполук та сплавів, які не можна одержувати традиційними методами. Нерівноважні умови одержання конденсатів при іонному розпиленні сприяють утворенню в них унікальних структурних станів та властивостей, що значною мірою пов'язано з можливістю одержання при конденсації матеріалів з нанокристалічним і/або нанокластерним станом структурних елементів. Застосування для формування покриттів методів, які базуються на іонному розпиленні мішені в атмосфері інертного або реактивного газу, призвело до появи нового класу плівкових матеріалів та покриттів, а самі методи отримали назву іонно-плазмових.

Постійний інтерес, що проявляється до досліджень фазових і структурних перетворень у конденсованих матеріалах, обумовлено прагненням пояснити все різноманіття притаманних їм унікальних властивостей, користуючись загальними принципами. Такий підхід є достатньо обґрунтованим, оскільки в основі всіх відмінностей нанокристалічних від макрокристалічних матеріалів лежить зміна співвідношення атомів, які знаходяться у об'ємі кристалітів та утворюють упорядковану структуру, і атомів, що знаходяться в приграничній області, далекий порядок у розташуванні яких відсутній, а вільна енергія перевищує середню для кристала. Ступінь нерівноважності цих матеріалів може бути зменшений завдяки формуванню спектру метастабільних фаз, в яких зріст структурно складних форм, притаманних макрокристалічному стану, кінетично пригнічується на користь утворення структур з більш простим розташуванням атомів у решітці.

Формування структури і властивості матеріалу конденсатів, одержаних іонно-плазмовими методами, досліджується у великій кількості робіт, однак у переважній більшості з них розглядаються окремі питання прикладного характеру. Фундаментальні дослідження механізмів конденсації, а також загальних закономірностей формування структури та фазового складу іонно-плазмових конденсатів практично відсутні.

У зв'язку з цим для вирішення актуальних проблем з розробки нових типів іонно-плазмових покриттів з особливими властивостями, які обумовлені їх сильно нерівноважним структурним станом, необхідне встановлення загальних закономірностей структурно-фазових змін в матеріалі покриття в залежності від фізичних процесів при конденсації та їх подальшого використання в умовах дії термічного та радіаційного факторів. При цьому велике різноманіття фізичних процесів, притаманних конденсації з іонно-плазмових потоків, що потребують фундаментального підходу, призвело до необхідності виділення з більш загальної області робіт з фізики нерівноважних систем нового напрямку: фізичні аспекти моделювання структурно-фазового стану іонно-плазмових конденсатів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає основним науковим напрямкам робіт НТУ “ХПІ” і виконувалась в рамках тем державного замовлення та міжнародного проекту: 1. “Теоретична та 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” (0193U027850); 2. “Розробка фундаментальних проблем фізики тонких плівок і створення стабільних в екстремальних умовах нових матеріалів для елементів електроніки та інших областей науки і техніки” (0194U012927); 3. “Дослідження впливу радіаційних та теплових потоків на стійкість антидифузійних бар’єрних шарів” (0195U005685); 4. “Розробка наукових засад формування структури та напруженого стану багатофункціональних зносостійких покриттів з тугоплавких матеріалів, що одержуються з іонно-плазмових потоків” (0100U001675); 5. “Дослідження структури та властивостей іонно-плазмових покриттів кераміки і рідкісних металів” (0103U001535); 6. “Розробка фізико-матеріалознавчих засад формування, самоорганізації і стабільності конденсованих та композитних систем в екстремальних умовах” (0106U001513); 7. “Структура, напружений стан та властивості іонно-плазмових градієнтних покриттів квазібінарних боридних систем” (0106U001511); 8. Міжнародний проект “Multifunctional ceramic nanostructured coatings», що фінансується Air Force Office of Scientific Research (США в рамках УНТЦ проект P253). У вказаних темах дисертант брав участь в якості відповідального виконавця.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є рішення проблеми фізики твердого тіла щодо встановлення закономірностей фазо- і структуроутворення та розвиток фізичних уявлень про процеси, що їх обумовлюють за нерівноважних умов формування конденсованого з іонно-плазмових потоків матеріалу. Складність вирішення цієї проблеми полягає у тому, що одержання матеріалів з іонно-плазмових потоків є багатофакторним процесом. Це хімічні та фізичні фактори, до яких слід віднести взаємодію іонів плазми з мішенню, розпиленими та відбитими від мішені атомами і вплив останніх, а також домішкових атомів робочої та залишкової атмосфер на структуру, напружений стан, елементний та фазовий склад зростаючого конденсату.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися такі основні задачі:

- проаналізувати вплив нерівноважних умов одержання іонно-плазмових конденсатів на формування їх фазово-структурного стану для різного ступеня складності елементного складу (тугоплавкий метал→фаза проникнення→твердий розчин фаз проникнення на основі квазібінарних систем);
- провести комплексні дослідження структурних характеристик та властивостей конденсатів карбідів і боридів перехідних металів з низькою та високою теплою утворення та з різними співвідношеннями атомних радіусів металоїду до металу;
- розробити фізичну модель процесів, які обумовлюють формування нерівноважного структурного стану іонно-плазмових конденсатів;
- дослідити процес та визначити величину параметрів дифузії при концентраційному розшаруванні зі створенням модульованої структури в іонно-плазмових конденсатах твердих розчинів квазібінарних систем боридів та карбідів перехідних металів;

– оцінити вплив термічного та радіаційного факторів на кінетику дифузійних процесів при створенні модульованої структури в іонно-плазмових конденсатах з нерівноважними аморфноподібним та нанокристалічним структурними станами;

– провести зіставлення структурного стану та фізичних властивостей матеріалу у нанокристалічно-кластерному конденсованому і передплавильному станах та сформулювати основні структурні вимоги до створення конденсатів тугоплавких матеріалів з унікальними фізико-механічними властивостями.

Об'єкт дослідження: іонно-плазмові конденсати вольфраму, карбіди, оксиди і бориди на його основі, карбіди і бориди титану, борид цирконію, а також інтерметалічні сполуки вольфраму з титаном та подвійні карбіди й бориди на їх основі. Останні отримали назву квазібінарні системи та вивчались у роботі як у конденсованому, так і у масивному станах.

Предмет дослідження: фізико-хімічні процеси, що обумовлюють формування та зміну фазового складу, структури, субструктури, напруженого стану та функціональних властивостей конденсатів, які одержані іонним розпиленням тугоплавких матеріалів. Закономірності формування структурно-фазового стану матеріалів, одержаних у нерівноважних умовах осадження з іонно-плазмових потоків, а також вплив нерівноважного стану на еволюцію структури та фазового складу у постконденсаційний період.

Методи дослідження: зразки, що досліджувались, являли собою мікронні і субмікронні покриття та тонкі плівки товщиною 1-50 нм, виготовлені методами конденсації з іонно-плазмових потоків, а також масивні матеріали квазібінарних боридних систем, одержаних методом горячого пресування. Для дослідження фазового складу, структури, напруженого стану і субструктурних характеристик зразків (мікродеформації, розміру областей когерентного розсіювання (ОКР), концентрації дефектів пакування (ДП)) використовувались сучасні методи рентгенівського аналізу. Це рентгенівська дифрактометрія на відбиття та на просвіт (ДРОН-2, ДРОН-3М), модифікований $\sin^2\psi$ -метод для вивчення напруженого стану конденсатів з аксіальною текстурою, а також знімання у “ковзній геометрії” для дослідження тонких приповерхневих шарів. Для вивчення субструктурних характеристик використовувався спосіб апроксимації профілей дифракційних рефлексів, густина зразків вивчалася методом рефлектометрії, який заснований на явищі повного зовнішнього відбиття рентгенівських променів (ПЗВ). Дослідження субмікропористості проводилося методом рентгенівського малокутового розсіювання (ДРАМ-2.0). Для візуалізації мікроскопічної картини структури плівок використовувалася просвічувальна електронна мікроскопія (ПЕМ-125К). Стан поверхні плівок вивчався за допомогою растрової електронної мікроскопії (РЭММА-101А). Елементний склад зразків визначався за допомогою лазерної маспектрометрії на енергомасаналізаторі ЕМАЛ-2, Оже-електронного аналізу (LAS-2000), рентгенівської флуоресцентної спектроскопії (СПРУТ-2), маспектроскопії вторинних іонів (TRIFT-II). Для дослідження механічних властивостей конденсатів використовувався комплекс сучасних методів вимірювання на базі нанотвердоміра “Nano Indenter II” (MTS Systems).

Наукова новизна отриманих результатів. Встановлені закономірності формування та еволюції нерівноважного структурного стану, метастабільних та стабільних фаз для різного ступеня складності елементного складу (тугоплавкий метал $\rightarrow$ фаза проникнення $\rightarrow$ твердий розчин фаз проникнення на основі квазібінарних систем) іонно-плазмових конденсатів, зокрема вперше показано, що, виявлений при осадженні з густиною потоку плівкоутворюючих атомів $10^{14} \dots 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ різний структурний стан матеріалів (аморфноподібний, кристалічний метастабільних та стабільних фаз) може бути систематизований та описаний за єдиним механізмом конденсації при різному ступені нерівноважності процесу. Така нерівноважність обумовлена надшвидким загартуванням при термалізації конденсованих атомів, що обмежує їх рухливість на поверхні осадження.

- Встановлено, що зменшення ступеню нерівноважності завдяки підвищенню температури осадження призводить до зміни структурного стану конденсата у послідовності: аморфноподібний $\rightarrow$ кристалічний перехідний (метастабільний) стан $\rightarrow$ кристалічний стан рівноважних α -фаз. Перехідним станом для фаз проникнення є високотемпературні β -фази, що формуються, а для твердих розчинів - значне розширення області граничної розчинності у порівнянні з рівноважним станом. Показано, що β -фази, які формуються у конденсатах, є достатньо стабільними, а перехід до термодинамічно-рівноважного стану α -фаз здійснюється при температурах, більших за 900 K.

- Вперше для нерівноважного структурного стану іонно-плазмових конденсатів твердих розчинів W-Ti-B і W-Ti-C систем виявлено та досліджено ефект концентраційно-структурного упорядкування, який призводить до утворення модульованої структури. Проведений розрахунок коефіцієнту дифузії D у Ti-W металевій підсистемі при формуванні модульованої структури показав, що при тривалому вакуумному відпалі у температурному інтервалі 350...850 K значення коефіцієнту дифузії знаходяться у межах $10^{-20} \dots 10^{-19} \text{ см}^2/\text{с}$. У початковий період відпалу нерівноважної структури конденсатів значення коефіцієнту дифузії підвищується на порядок та досягає $10^{-19} \dots 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$, наближаючись до величини D при аналогічних температурах упорядкування структури у процесі конденсації.

- Запропоновано підхід до прогнозування структурного стану іонно-плазмових конденсатів, який базується на використанні співвідношення атомних радіусів металоїду до металу (співвідношення Хегга). Для інтервалу температур осадження $T_k = 0,1 \dots 0,3 T_{\text{пл}}$ при співвідношенні, менш за 0,59, відбувається формування кристалічних структур, що підтверджено дослідженнями конденсатів карбідів вольфраму та титану, боридів титану та цирконію. При співвідношенні, що перевищує 0,59, при якому у рівноважних умовах формуються фази зі складною решіткою, при осадженні з іонно-плазмових потоків стимулюється створення аморфноподібного структурного стану, що було виявлено для системи W-B, а також для квазібінарної системи $\text{TiB}_2\text{-WB}_2$ з великим вмістом WB_2 складової.

- Визначено, що найбільший внесок у створення напружень стиску при конденсації вносять відбиті від мішені високоенергетичні атоми інертних газів, що розпилюють (Ar, Xe). Вплив цього фактору також найбільш вагомий при збідненні

легкими атомами конденсату при його формуванні внаслідок селективного розпилення з поверхні.

- Запропоновано та обґрунтовано модель росту іонно-плазмових конденсатів, одержаних при середній густині потоку плівкоутворюючих атомів ($10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} < j_{\text{Me}} < 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$), $0,1T_{\text{пл}} < T_{\text{к}} < 0,25T_{\text{пл}}$ та $P_p = 0,1 \dots 0,5$ Па, яка в якості основних етапів включає: формування початкового, пересиченого домішковими газовими атомами аморфноподібного шару з наступною кристалізацією матеріалу при рості конденсату, що супроводжується витисненням домішкових атомів до границь та розвитком конденсаційної макродеформації стиску у плівці. Мінімізація енергії деформації стимулює розвиток текстури в конденсатах, ступінь досконалості якої підвищується зі збільшенням товщини конденсату.

- На підставі одержаних та узагальнених закономірностей за ступенем складності елементного складу матеріалу вперше виділені та розглянуті характерні види впливу нерівноважного структурного стану іонно-плазмових конденсатів на структурно-фазові перетворення при високих температурах ($0,25T_{\text{пл}} < T_{\text{к}} < 0,35T_{\text{пл}}$):

- перший, властивий конденсованому матеріалу, що формується при розпиленні металічної мішені, полягає у стимульованій нерівноважним структурним станом підвищених дифузійній рухливості домішкових атомів атмосфери розпилення, які попадають у конденсат при осадженні. Головними причинами нерівноважного структурного стану у цьому випадку є високі конденсаційні напруження та можливість низькотемпературного легування конденсатів легкими домішковими атомами робочої атмосфери до рівня, який значно перевищує їх рівноважну розчинність у твердому стані матеріала;

- другий, характерний для конденсатів фаз проникнення. Для цього класу матеріалів наявність метастабільного структурного стану і, в першу чергу, нерівноважних вакансій у неметалевій підсистемі, стимулює фазові переходи. Вперше проведено детальний аналіз процесу переходу високотемпературної β -WC фази у фазу нижчого карбїду α -W₂C. Доведено, що перехід відбувається шляхом зсуву найбільш щільноупакованих площин (111) кристалічної решітки β -WC фази (структурний тип NaCl) і утворення дефектів пакування, які є зародками α -W₂C фази з ГЦУ решіткою;

- третій, притаманний фазам проникнення, які утворені на основі твердого розчину в металевій підсистемі. Нерівноважний структурний стан матеріалів при наявності надмірних вакансій у неметалевій підсистемі дає змогу протікати процесу концентраційного розшарування металевих атомів з утворенням модульованої структури конденсату. При цьому перехід у термодинамічно стабільний стан матеріалу відбувається шляхом утворення на основі кластерів з металевих атомів одного сорту фаз з некогерентною границею. Кінетика такого переходу визначається температурою та часом витримки конденсату і при $T \leq 950$ К через низьку дифузійну рухливість процес розшарування можна вважати загальмованим, а стан матеріалу конденсата стає квазірівноважним.

Практичне значення отриманих результатів полягає у розробці фізичних основ керованої зміни структури і напруженого стану матеріалу конденсата на стадії його формування та постконденсаційної обробки. Це дозволило створити нові

надтверді матеріали та суттєво розширити уявлення про структурні основи створення високо- та надтвердих матеріалів у конденсованому стані.

Результати проведеного комплексного дослідження закономірностей формування елементного і фазового складу, структури і напруженого стану покриттів є основою для створення теорії формування та еволюції нерівноважного структурного стану матеріалу, що виникає за умов надвисокої швидкості термалізації плівкоутворюючих частинок при осадженні. Практична цінність дисертаційної роботи полягає також у тому, що отримані результати є науковою основою для вибору оптимальних режимів осадження конденсатів з необхідним складом, структурою, напруженим станом та властивостями.

Монографії та наукові статті, в яких викладено результати дисертаційного дослідження, використовуються у навчальних закладах III-IV рівнів акредитації при читанні спецкурсів та проведенні лабораторних робіт з фізичного матеріалознавства та інших дисциплін, а також при виконанні курсових та дипломних робіт бакалаврів, спеціалістів та магістрів.

Особистий внесок здобувача. Усі наукові та практичні результати, які викладені у дисертації, отримані автором самостійно, або ж за його участю у якості відповідального виконавця досліджень, проведених за держбюджетними НДР. Це полягало у формулюванні мети та задач дослідження, ініціюванні проведення всієї серії досліджень, що стосуються встановлення закономірностей формування структури, субструктурних характеристик, напруженого стану покриттів та впливу на їх стан фізико-хімічних процесів при конденсації з іонно-плазмових потоків і подальшої еволюції під дією термочасового фактору, а також у дослідженні фізико-механічних властивостей одержаних покриттів. Автором виконано структурні дослідження, обробку отриманих результатів, здійснено їх аналіз, зроблені інтерпретація та узагальнення, сформульовані усі висновки, а також проведена підготовка до опублікування наукових праць. Матеріали дисертації не містять ідей і розробок співавторів публікацій.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи були представлені на 8-ому, 12-ому і 14-ому Міжнародних симпозіумах “Тонкі плівки в електроніці” (1997, 2001, 2003 р.р. Харків, Україна); First and Second International Conference “New Leading-edge technologies in machinebuilding” (1992, 1993 р., с. Рибач’є, Крим, Україна); V-ої Української конференції “Фізика і технологія тонких плівок складних напівпровідників” (1992, м. Ужгород, Україна); Міжнародному матеріалознавчому симпозіумі MRS-2001 (2001, San Francisco, USA); Міжнародній науковій конференції “Фізика тонких плівок. Формування, структура і фізичні властивості” (1999 р., м. Харків, Україна); 3-rd Solid State Surfaces and Interfaces (2002, Smolenice Castle, Slovak Republic); The First South-East European Symposium On “Interdisciplinary Approaches in Fractal Analysis” (2003, Bucharest, Romania); International symposium on physics of materials (2003, Prague, Czech Republic); 4,5,6,7,8,9 Міжнародних конференціях “Обладнання і технології термічної обробки металів і сплавів” (2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008 р., м. Харків, Україна); V Міжнародній конференції “Нелінійні процеси та проблеми самоорганізації в сучасному матеріалознавстві” (2004, м. Вороніж, Росія); The 19th General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society, CMMP 2002 (2002,

Brighton, UK); X Ювілейній та XI Міжнародних конференціях “Фізика і технологія тонких плівок” (2005, 2007 р., м. Івано-Франківськ, Україна); Міжнародній конференції “Сучасне матеріалознавство: досягнення і проблеми” (2005 р., м. Київ, Україна); 7-й та 8-й Міжнародних конференціях “Фізичні явища в твердих тілах” (2005, 2007 р., м. Харків, Україна); “XVII Міжнародній конференції з фізики радіаційних явищ і радіаційному матеріалознавству” (2006 р., м. Алушта, Крим, Україна); 45-й Міжнародній конференції “Актуальні проблеми міцності” (2006 р., м. Белгород, Росія); III Всеросійській конференції “Фізико-хімічні процеси в конденсованому стані та на міжфазних межах” (2006 р., м. Вороніж, Росія); XVIII International Conference “Ion-Surface Interactions (ISI-2007) (2007, Звенигород, Росія); E-MRS 2005 Spring Meeting (2005, Strasbourg, France); 9-th International Symposium “Materials in a Space Environment” (2003, Noordwijk, The Netherlands); XIII International Conference on Small-angle Scattering, SAS-2006 (2006, Kyoto, Japan); 1, 2 та 3 Kharkov Nanotechnology Assembly (2006, 2007, 2008, Kharkov, Ukraine); 9-th Yugoslav materials research society conference “YUCOMAT 2007” (2007, Herceg-Novi, Serbia); Symposium on Nanotechnology Approaches, Nanomaterials and Thin Films for Energy Technologies, NanoSMat 2007 (2007, Algarve, Portugal); Міжнародній науковій конференції “Сучасні проблеми фізики металів – 2007” (2007, м. Київ, Україна); First International Conference FMMN 2007 (2007, Kharkiv, Ukraine), 2-а Міжнародна конференція «Наноразмерные системы: строение-свойства-технологии «НАНСИС-2007» (2007, Київ, Україна).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані у монографії, 34 статтях у фахових наукових виданнях (у тому числі 12 без співавторів) і 15 матеріалах і тезах конференцій (у тому числі 10 без співавторів).

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел (306 найменувань). Повний обсяг дисертації складає 364 сторінки, які включають 35 таблиць, 132 рисунки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, визначено мету і задачі дисертаційної роботи, предмет, об’єкт та методи дослідження, викладено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів.

У першому розділі “Наномасштабний рівень структурної організації і можливості його досягнення за нерівноважних умов одержання матеріалу конденсацією з високо- та низькоенергетичних потоків” наведено огляд публікацій, у яких демонструється, що найбільш важливі особливості наносистем викликані не за рахунок зменшення розміру частинок, елементів або структур, а в результаті придбання принципово нових якісних властивостей, притаманних наномасштабу. Наведено класифікацію матеріалів за розміром структурних елементів та показано, що наноструктурні матеріали знаходяться на границі квантового і класичного станів, і цей метастабільний та структурно-неоднорідний стан визначає унікальний комплекс їх фізико-хімічних і механічних властивостей.

При всьому різноманітті способів одержання наноструктурних матеріалів вони базуються на єдиному механізмі інтенсивної дисипації енергії, що призводить

до формування нерівноважних структурних станів. Одержання матеріалу шляхом вакуумної конденсації з надшвидкою термалізацією частинок, що осаджуються, є ефективним методом створення нерівноважних структурних станів конденсатів: аморфного, нанокластерного або нанокристалічного.

Процеси фазоутворення та структурний стан матеріалів, одержаних за умов високої нерівноважності процесів при вакуумній конденсації, є достатньо вивченими для низькоенергетичних терморезистивних методів одержання конденсатів та для високоенергетичних (більш 1 кеВ) методів модифікації приповерхневих шарів (іонна імплантація). Однак залишаються практично не вивченими для середнього діапазону енергій, властивих процесу конденсації з іонно-плазмових потоків. Складна багатопараметрична задача моделювання фізико-хімічних процесів при осадженні конденсату з іонно-плазмових потоків, яка не має точного чисельного рішення, може бути вирішена для окремих випадків на основі детального дослідження загальних закономірностей формування структури конденсату. Тому подальший прогрес у розвитку фізики конденсованих з іонно-плазмових потоків систем пов'язаний з побудовою моделей формування матеріалу конденсату на основі встановлення узагальнених закономірностей, що обумовило мету дисертаційної роботи.

У заключній частині розділу наведені режими одержання конденсатів вольфраму, багат шарових структур W/Si та WC/Si, карбідних та боридних фаз проникнення на основі вольфраму, титану та цирконію, W-Ti системи, а також квазібінарних систем WC-TiC і WB_2 -TiB₂ при магнетронній та тріодній схемах іонного розпилення, які використовуються у даній роботі. З цією метою проводилось розпилення мішеней з W, α -WC і складної мішені, одержаної з α -WC мішені шляхом накладання на неї графітових секторів, W₂C, W/Ti, системи WC-TiC з вмістом TiC складової від 12 до 45 об.%, системи W₂B₅-TiB₂ з вмістом TiB₂ складової від 12 до 74 об.%, TiB₂, ZrB₂, W₂B₅ та W₂B₅ мішені з секторами TiB₂ зі змінним вмістом. Крім того, були використані масивні зразки TiB₂, CrB₂, W₂B₅ і квазібінарної системи W₂B₅-TiB₂ з вмістом TiB₂ складової від 8 до 64 об.%, виготовлені методом горячого пресування. Осадження проводилось на монокристалічні підкладки з Si товщиною 450...470 мкм, з лейкосапфіру (Al₂O₃) товщиною 170...850 мкм, а також на полікристалічні підкладки з ситалу, нержавіючої сталі, пермалою, нікелю, міді, алюмінію, слюди фторфлаопіту (KMg₃[Si₃AlO₁₀]F₂), берилію.

У другому розділі “Закономірності формування та еволюції фазового складу, структури, субструктурних характеристик конденсатів вольфраму, одержаних за нерівноважних умов осадження з іонно-плазмових потоків” проаналізовано вплив термохімічного та радіаційного факторів на формування фазового складу, структури та напруженого стану конденсатів вольфраму.

Показано, що при магнетронній схемі розпилення в умовах відносно низької дії радіаційного фактору конденсати, одержані при розпиленні вольфрамової мішені в робочій атмосфері як Ar, так і Xe, можуть містити, окрім основної α -W фази, нижчий оксид W₃O (β -W). Причиною появи другої фази є ударна атомізація (енергія атомізації $E_{ат} \sim 7$ еВ) молекул кисню (кисень залишкової атмосфери та домішковий кисень) з наступною хемосорбцією газових атомів зростаючою поверхнею в умовах

швидкого переміщення фронту кристалізації. Виявлена зростаюча залежність вмісту оксиду від тиску свідчить, що атоми кисню захоплюються поверхнею плівки під час її росту.

Вплив радіаційного фактору аналізувався шляхом вивчення структурного стану конденсатів, одержаних з використанням різних схем іонного розпилення (магнетронної, тріодної), які дозволяють змінювати напругу розпилення від 0,3 до 4,5 кВ, а також шляхом використання в якості розпилюючого газу інертних газів зі значно відмінними масами (Ar, Xe).

За низьких температур нанесення ($T_k < 0,15T_{пл}$) при слабкій дії радіаційного фактору (напруга розпилення мішені $U_p \leq 500$ В) формуються плівки з аксіальною текстурою [110] у α -W та [100] у β -W. Характерною особливістю, притаманною конденсатам, є формування двох фракцій кристалітів: орієнтованих та неорієнтованих. Встановлено, що розмір нетекстурованих кристалітів значно менший порівняно з розмірами орієнтованих своєю віссю уздовж напрямку падіння плівкоутворюючих часток – текстурованих кристалітів. Зі збільшенням тиску робочого газу у вакуумній камері така різниця нівелюється.

Для дослідження напруженого стану зразків з аксіальною текстурою кристалітів та кубічною решіткою запропоновано модифікований $\sin^2\psi$ -спосіб. Відмінною особливістю способу є зйомка не від однієї, а від декількох площин під відповідними фіксованими кристалографічними кутами. Основне співвідношення для визначення макродеформації $\sin^2\psi$ -способом можна записати як:

$$\frac{a_{\psi_i} - a_o}{a_o} = (s_{11} - s_{12})\sigma_{\varphi} \sin^2 \psi_i + \frac{a_{\perp} - a_o}{a_o}, \quad \text{а} \quad \sin^2 \psi_0 = -\frac{2s_{12}}{s_{11} - s_{12}},$$

де s_{11} та s_{12} – коефіцієнти матриці пружної податливості в кристалографічній установці для кубічного кристалу; a_o , $a_{\perp}$ і a_{ψ} – періоди решітки в ненапруженому стані (a_o), в напрямку нормалі до площини плівки ($a_{\perp}$) і в напрямку, який визначається кутом ψ (a_{ψ}) в напруженому стані відповідно.

Хід залежностей напруженого стану від тиску робочої атмосфери свідчить про існування критичної точки зміни знаку напружень як у випадку аргонної, так і ксенонної робочої атмосфери. Визначальним напружений стан конденсатів фактором є високоенергетичні, відбиті від мішені атоми атмосфери, що розпилюють (Ar, Xe). Густина потоків атомів W, що осаджуються, і бомбардуючих зростаюче покриття високоенергетичних атомів робочої атмосфери (Ar, Xe) досягає співвідношення 2:1. Враховуючи, що проективний пробіг атомів аргону у вольфрамі при характерній для низького тиску ($P_p < 0,3$ Па) енергії 100 еВ складає десятки частки нанометра, значна їх частина вилучається з конденсату при його зростанні. Але й атомів, що залишились у конденсаті, виявляється достатнім для суттєвого впливу на напружено-деформований стан зростаючого конденсату, спричиняючи розвиток напружень стиску.

Значення точки переходу залежить не тільки від співвідношення мас розпилюючого газу (M_r) і розпилених атомів (M_a), а й від густини потоку частинок, що осаджуються. При масі розпилених атомів, яка суттєво перевищує масу атомів

робочої атмосфери, основна зміна енергії при варіюванні тиску приходить на атоми робочої атмосфери. Розрахунок енергії свідчить, що в діапазоні тиску, за якого відбувається зміна знака напружень, величина енергії бомбардуючих покриття частинок Ar і Xe не перевищує 20 еВ.

Причиною формування розтягуючих напружень є недостатність енергії власних атомів і атомів робочої атмосфери для імплантації у приповерхневі шари, що створює передумови для утворення в приповерхневій області малорухомих вакансійних дефектів та їх комплексів, включаючи пороутворення. Про це свідчить і те, що період в ненапруженому перерізі решітки α -W фази, одержаної при тиску 0,33 Па розпиленням в Хе, менший, ніж в мішені, що розпилюється (0,31652 нм). При цьому годинний вакуумний відпал конденсату при $T_{від}/T_{пл} \approx 0,3$ призводить до зростання періоду решітки до значень, які збігаються з такими у масивному стані. Якщо ці зміни пояснити наявністю у вихідному стані конденсату дислокаційних петель вакансійної природи, то необхідна для утворення таких петель кількість вакансій повинна складати 0,4 ат. %.

Для пояснення двофазного стану, який спостерігається в конденсатах вольфраму, запропонована модель, за якою під дією деформації стиску, що розвивається у процесі осадження (в результаті імплантації власних і домішкових атомів), в площині зростання плівки відбувається витіснення домішкових атомів кисню та вуглецю з об'єму α -W кристалітів і локалізація їх в області формування текстурованих β -W кристалітів зі збільшеним об'ємом, який приходить на один атом вольфраму (питомий об'єм на 1 атом вольфраму в α -W складає 0,0158 нм³, а в β -W – 0,0213 нм³).

Використання тріодної схеми іонного розпилення дозволяє підвищити внесок радіаційного фактору при формуванні конденсату. Зростання розпилюючого потенціалу від 0,5 до 4 кВ супроводжується підвищенням середньої енергії відбитих атомів розпилюючої атмосфери – аргону, яка змінюється при цьому від 170 до 1300 еВ, що призводить до підвищення концентрації імпантованих атомів аргону, росту стискаючих напружень в α -W матриці і до появи виділень β -WC карбіду при втіленні у конденсат домішкових вуглецевих атомів з робочої атмосфери. Встановлено, що присутність виділень нанокристалічної карбідної фази сприяє підвищенню ресурса пружної деформації кристалітів α -W матриці.

При підвищенні потенціалу розпилення мішені більш за 1,5 кВ терморадіаційно стимульована десорбція легких газових атомів з поверхні зростаючого покриття призводить до зменшення концентрації домішкових атомів вуглецю у плівках вольфраму і зниження концентрації карбідної складової плівки.

У **третьому розділі** “Вплив нерівноважних умов одержання на структуру, елементний і фазовий склад та фізико-механічні характеристики іонно-плазмових конденсатів фаз проникнення W-C системи” викладені результати дослідження особливостей формування і росту карбідних конденсатів, одержаних з іонно-плазмових потоків при магнетронній і тріодній схемах розпилення W-C системи, для якої співвідношення атомних радіусів металоїду до металу є меншим за число Хегга ($r_c/r_w < 0,59$). Це обумовлює формування простих кристалічних форм и дає змогу решітку фази проникнення на основі карбіду вольфрама розглядати як дві

субрешітки: одна – видозмінена решітка металевого вольфраму, а друга – впорядкована решітка з атомів елементів проникнення, яка в залежності від густини вакансій може мати різні об'ємні конфігурації аж до кластерного впорядкування.

Визначено, що характерною рисою як початкової стадії росту (до 20 нм), так і товстих конденсатів мікронної товщини, отриманих магнетронним розпиленням мішені α -WC з гексагональною кристалічною решіткою, є стабілізація в конденсованому стані β -WC карбіду вольфрама з решіткою типу NaCl (Рис. 1), стійкого в рівноважних умовах при передплавильних температурах 2800...2860 К.

Розмір кристалітів β -WC фази зі збільшенням густини потоку металевих часток, що осаджуються, від $4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ до $9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ зростає від 4...5 до 20...30 нм. Це супроводжується зменшенням вмісту вуглецю в карбіді. Збідніння кристалітів вуглецем, що призводить до зменшення періоду решітки, відбувається більш інтенсивно порівняно з загальним зменшенням концентрації вуглецю в конденсаті, визначеним за даними елементного аналізу. Така невідповідність пов'язана зі скупченням вуглецю у неупорядкованих границях.

Рис.1. Електронно-мікроскопічне зображення конденсованої плівки карбіду вольфрама, одержаної при $j_w \approx 3,85 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

Зі зростанням товщини конденсату відбувається зміна вісі переважної орієнтації кристалітів від [111] до [100], яка відповідає підвищенню внеска деформаційної складової в мінімізацію вільної енергії конденсату.

Макродеформація решітки кристалітів β -WC фази конденсатів мікронної товщини, отриманих при $j_w < 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, не перевищує – 0,7 %. Такі конденсати містять вуглець у концентрації, близькій до стехіометричної, та мають густину $(14,6...14,8) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, яка на 5% нижче за цього показника у масивному макрокристалічному стані. Розмір кристалітів у таких конденсатах не перевищує 7...8 нм. Фаза β -WC, сформована при конденсації з іонно-плазмових потоків, є стабільною до 960 К. При $T_{\text{від}} = 980...1000 \text{ К}$ відбувається прямий перехід β -WC $\rightarrow$ α -WC.

При розпиленні в атмосфері Хе і густині потоку $j_w = (2,3...3,7) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ встановлено критичне значення тиску $\approx 0,61 \text{ Па}$, за якого відбувається зміна знаку напружень, що розвиваються у конденсаті. Одержане значення перевищує величину переходу для аналогічної густини потоку розпилення вольфрамової мішені.

Відмінною рисою структури конденсатів, одержаних при $j_w > 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, 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

значної деформації стиску решітки кристалітів β -WC фази, що досягає $-1,5\%$, а також появою дефектів пакування. Останні виявлялися як за допомогою електронно-мікроскопічних методів дослідження, так і за зміщенням і розширенням рентгенівських дифракційних рефлексів. При найбільшій $j_{Me} \approx 9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ їх концентрація досягає 4% . Зі збільшенням температури підкладки при осадженні до 900 K величина концентрації дефектів пакування підвищується, досягаючи $6,2\%$, що свідчить про достатньо низьку енергію активації їх утворення.

У конденсатах, отриманих при густині потоку $j_W > 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, процес перебудови β -WC фази в термодинамічно рівноважну фазу при температурі $1010 \dots 1060 \text{ K}$ супроводжується утворенням α -W₂C фази. Механізм β -WC $\rightarrow$ α -W₂C перетворення є зсувним і протікає шляхом утворення деформаційних дефектів пакування в решітці β -WC фази. Таке перетворення протікає зі зменшенням питомого об'єму кристалічної решітки і супроводжується релаксацією високих вихідних стискаючих напружень у β -WC фазі.

Посилення радіаційного фактору шляхом подання потенціалу зсуву при високій густині потоку металевих атомів $j_W > 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ призводить до утворення двофазового стану (основа β -WC фаза + включення α -W₂C). При цьому значно підвищується величина пружної деформації стиску, яка витримується матричною β -WC фазою конденсату.

Визначальна роль рухливості поверхневих атомів при формуванні переважно орієнтованих кристалітів підтверджується результатами структурних досліджень зразків карбіду вольфрама, одержаних при $T_k \approx 300 \text{ K}$ за умов високого тиску ($2,0 \text{ Па}$), що призводило до низької енергії частинок, що осаджувалися. Формування конденсатів за цих умов супроводжувалося утворенням кристалітів дуже малих розмірів $3,3 \dots 4,5 \text{ нм}$ зі слабко вираженою текстурою $[111]$, період решітки a_0 яких

змінювався від $0,4271$ до $0,4255 \text{ нм}$ при підвищенні j_W від $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ до $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Як видно з електронно-мікроскопічного зображення зразка, одержаного при $j_W = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (рис. 2), структура такого конденсату неоднорідно-пориста, що є ознакою низької поверхневої рухливості частинок, що осаджувалися.

Побудовано діаграму метастабільного фазового складу конденсатів системи W-C, осаджених з іонно-плазмових потоків. Особливість діаграми полягає у значному розширенні як по граничним концентраціям, так і по температурі існування карбіду вольфрама з кубічною решіткою (β -WC_{1-x}).

Рис. 2. Електронно-мікроскопічне зображення конденсованої плівки β -WC карбіду вольфрама, одержаної при $j_W = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ та робочому тиску $2,0 \text{ Па}$

У четвертому розділі “Закономірності формування та еволюції нерівноважного структурно-фазового стану конденсатів системи W-B” досліджені структурні особливості формування конденсатів системи W-B, для якої на відміну від системи W-C співвідношення атомних радіусів металоїду до металу більш за число Хегга. В цьому випадку за рівноважних умов одержання слід очікувати формування структур зі складними кристалічними решітками, а в разі нерівноважних умов при іонній імплантації – утворення аморфноподібної структури.

Серед боридів вольфраму, у значному ступені структуроподібним карбиду вольфрама, слід вважати диборид вольфраму, атоми бора у якому можливо розглядати як упродовжені у міжвузловини гексагональної решітки з більш великих атомів вольфраму. Тому показовим в цьому відношенні є структурний стан іонно-плазмових конденсатів системи W-B, одержаних при розпиленні мішені зі складом, близьким до WB_2 . На рис. 3 приведені дифракційні криві від конденсатів за різних температур підкладки при конденсації (T_k): відносно низької (570 K), середньої (770 K) і високої (1170 K). Видно, що для всіх трьох температур осадження на дифракційних спектрах покриттів виявляється характерне «гало» від аморфноподібної структурної складової конденсату.

Рис. 3. Фрагмент рентгенодифракційних спектрів конденсатів бориду вольфрама, одержаних при T_k , K: 570 (1), 770 (2) і 1170 (3) (випромінювання Fe- K_α):
a – вихідна дифракційна крива;
b, c – результати розділення дифракційного профілю на складові

Окрім «гало», відмічено появу дифракційних рефлексів від нанокристалічної складової, в якості якої при температурі конденсації $T_k = 570$ K є фаза WB_2 , а при $T_k = 1170$ K такою нанокристалічною фазою є β -WB-фаза. Повний спектр дифракційних рефлексів цієї високотемпературної фази з орторомбічною решіткою проявляється при

температурі відпалу $T_{\text{від}} = 1320$ K. Такий структурно-фазовий стан конденсатів можливо описати в рамках моделі мінімізації термодинамічного потенціалу в області трьох складових: аморфноподібної та кристалічних WB_2 і β -WB фаз.

Утворення фази нижчого бориду при високій температурі осадження обумовлено браком атомів бору, який створюється при конденсації. Так, при $T_k = 570$ K склад конденсату залишається близьким до вихідного у мішені, що розпилюється ($B/W \approx 2,2$), при $T_k = 770$ K співвідношення змінюється до $B/W = 2,05$, при $T_k = 970$ K – до $B/W = 1,55$, а при $T_k = 1170$ K – до $B/W = 1,3$.

Решітка кристалічної β -WB-фази для системи «WB-конденсат» – «кремнійова підкладка» знаходиться під впливом деформації розтягнення величиною + 0,7 % ($T_k = 970$ K), основною причиною розвитку якої має бути різниця КТР конденсату і підкладки. При цьому $КТР_{\beta\text{-WB}}$ повинно бути не нижче за $15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Проведення ізотермічного вакуумного відпалу при $P_3 = 10^{-3}$ Па впродовж години дозволо виділити дві стадії впливу термічного фактору у постконденсаційний період на структурно-фазовий стан конденсатів боридів вольфраму микронної товщини:

– в інтервалі 970...1170 К відбувається кристалізація вихідної аморфно-нанокристалічної структури у фази, обумовлені елементним складом, що формується при конденсації;

– в інтервалі 1370...1520 К відбувається інтенсивне збіднення кристалітів атомами бору, яке супроводжується формуванням нижчих боридів з одномірним ізольованим розташуванням атомів бору в тетраедричних порожнинах металевої решітки (γ -W₂B фаза), а також рекристалізаційними процесами.

У п'ятому розділі “Використання квазібінарної WC-TiC системи для розвитку уявлень про закономірності формування структури та властивостей іонно-плазмових конденсатів фаз проникнення на основі карбиду вольфрама” наведено закономірності формування структурно-фазового стану та фізико-механічні характеристики системи, в якій у якості однієї складової виступає карбід вольфраму, що має найменшу теплоту утворення серед карбідів перехідних металів, а тому термо-радіаційний вплив позначається на ньому найбільш помітно, в той час як друга складова – карбід титану, навпаки, має високу теплоту утворення, а тому є одним з найбільш термо-радіаційно стабільних карбідів.

Характерною особливістю структурного стану конденсатів, одержаних в широкому інтервалі досліджених складів WC-TiC квазібінарної системи, є формування однофазного твердого розчину (W,Ti)C з нанокристалічною структурою. Підвищення відносного вмісту атомів титану у конденсаті призводить до збільшення верхньої границі температурної стабільності однофазного ((W, Ti)C-твердий розчин) стану конденсата, яка при співвідношенні атомів Ti/W $\geq 0,35$ може перевищити 1120 К (рис. 4).

Рис. 4. Фрагменти дифракційних спектрів конденсатів, одержаних розпиленням мішеней складів: *a* – 31 мол.% TiC- 69 мол.% WC (T_k , К: 520 (1), 830 (2), 1120 (3), 1170 (4), 1220 (5));
b – 15 мол.% TiC – 85 мол.% WC (T_k , К: 350 (1), 970 (2), 1020 (3), 1120 (4))

Оцінка КТР (W,Ti)C твердого розчину за даними зміни макродеформації конденсатів у температурному інтервалі 350...1150 К на підкладках з різним КТР показала, що в покриттях, одержаних розпиленням мішені складу 31 мол.% TiC-69 мол.% WC, КТР складає $\alpha_t \approx 18,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Значення КТР конденсатів, одержаних розпиленням мішені з меншим вмістом атомів титану, дещо вище ($\approx 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Таким чином, в нанокристалічному конденсованому стані КТР (W,Ti)C твердого розчину у 1,5...1,8 рази перевищує КТР масивних аналогів, наближаючись за своїм значенням до пластичних металевих матеріалів.

При співвідношенні атомів Ti/W $\leq 0,25$ стабільність однофазного стану конденсата обмежується температурою $T_k = 1070 \text{ K}$, вище за яку відбувається формування багатофазного конденсату, що містить окрім WC і TiC фаз, нижчий карбід W₂C та α -W з ОЦК решіткою.

За даними зміни періоду решітки в ненапруженому перерізі визначено, що при $T_k < 670 \text{ K}$ склад за вуглецевими атомами твердого розчину (W,Ti)C_x залишається близьким до стехіометричного ($x \approx 1$). При $T_k = 970...1120 \text{ K}$ спостерігається суттєве зменшення x до критичного значення 0,74. У конденсатах, в яких $x < 0,74$, має місце

розпад твердого розчину та формування багатофазного матеріалу. При цьому відбувається упорядкування вакансійної підсистеми у вуглецевій підрешітці, що стимулює формування фаз з меншим вмістом вуглецевих атомів порівняно з вихідним монокарбідом.

Причиною зменшення відносного вмісту атомів вуглецю у конденсатах при $T_k > 970$ К є їх висока поверхнева рухливість, що призводить до їх інтенсивного рерозпилення та ревипаровування. Той факт, що в результаті розпаду твердих розчинів (Ti,W)C через брак вуглецю формуються кристаліти монокарбіду титана, монокарбіду вольфрама та нижчий по вуглецю карбід вольфрама і вольфрам, пов'язано з більш слабким зв'язком W-C порівняно з Ti-C.

У зв'язку з тим, що при $T_k < 850$ К чіткі фазові границі між ділянками різного складу відсутні, дослідження початкових стадій концентраційного розшарування може бути здійснені ліше за допомогою метода малокутового розсіювання рентгенівських променів поблизу нульового вузла зворотньої дифракційної решітки. При цьому процес розшарування може бути зафіксований в разі утворення періодично розташованих кластерів металічних однотипних атомів, що призводить до появи в спектрі малокутової дифракції кореляційного піку.

Встановлено, що для конденсатів, вміст вуглецевих атомів у яких близький до стехіометричного, поява кореляційного піку не відбувається (рис. 5 а, крива 1). Процес розшарування зі створенням локально упорядкованих кластерів металевих атомів з довжиною хвилі упорядкування 4,1...4,5 нм стає помітним при достатно високій концентрації вакансій у вуглецевій підсистемі (більш, ніж 5 ат.%) (рис. 5 а, крива 2). Особливо чітко такий процес спостерігається при досягненні концентрації вакансій більш за 10 ат. % (рис. 5 б, криві 2–4).

Рис. 5. Криві малокутового розсіювання плівками (Ti,W)C твердого розчину, одержаними при іонному розпиленні мішені складу 31 мол.%TiC - 69 мол.%WC при T_k , К: 1 – 350; 2 – 770 (а) і 21 мол.% TiC- 79 мол.% WC при T_k , К: 1 – 350; 2 – 500; 3 – 720; 4 – 830 (б)

З точки зору термодинаміки до процесу розшарування атомів у твердому розчині, стимульованому появою нерівноважних вакансій у вуглецевій підсистемі, призводить зміна знаку коефіцієнта близького порядку атомів з негативного на позитивний, при якій стає енергетично вигідною кластеризація однотипних металевих атомів.

Дослідження кінетики процесу формування модульованої структури конденсатів у температурному інтервалі їх осадження 350...830 К свідчить про

достатньо низьку енергію активації ($\approx 7...8$ кДж/моль) концентраційного розширення у підсистемі металевих атомів (W,Ti)C твердого розчину. Коефіцієнт дифузії металевих атомів при концентраційному розширенні на стадії формування упорядкованої структури у цьому температурному інтервалі приймає значення $10^{-19}...10^{-18}$ см²/с.

Побудова діаграми метастабільного фазового складу для конденсатів WC-TiC системи, одержаних при розпиленні з $U_p = 350...450$ В, показала значне розширення області твердих розчинів (Ti,W)C замість TiC + α -WC області, яка утворюється за рівноважних умов, появу в цій метастабільній області твердих розчинів зони концентраційного розширення та утворення при високих температурах конденсації нижчої за елементом проникнення фази карбіду вольфрама (α -W₂C).

У шостому розділі “Особливості формування та еволюції нерівноважного структурно-фазового стану та фізико-механічні властивості іонно-плазмових конденсатів квазібінарної системи WB₂-TiB₂ з некубічною кристалічною решіткою складових” трудність задачі, яка пов’язана з дослідженням процесів у матеріалах з некубічною (гексагональною) решіткою, та відсутність систематизованих структурних даних для рівноважного стану вимагала проведення двох етапів роботи. На першому етапі було здійснено системний аналіз структурного стану матеріалів різних складів квазібінарного перерізу WB₂-TiB₂ (рівноважна діаграма евтектичного типу) у масивному макрокристалічному стані.

При дослідженні твердого розчину (Ti,W)B₂, який формується при швидкості охолодження $v_0 \approx 2$ К/с, спеченого при температурах 2000...2400 К масивного матеріалу встановлено, що заміщення атомів титану атомами вольфраму в твердому

Рис. 6. Фрагменти дифракційних спектрів від плівкових зразків, одержаних при $j_{Me} \approx 1,2 \cdot 10^{15}$ W(Ti) атом/см²с і різній розпилюючій напрузі, U_p , кВ: 1 – 0,6; 2 – 1,0; 3 – 1,4; 4 – 2,2 (випромінювання Cu-K α)

розчині призводить до зменшення періодів a і c гексагональної решітки у відповідності до різниці атомних радіусів перехідних металів. Гексагональна решітка (Ti,W)B₂ (просторова група

$R\bar{6}/mmm$) складається з тригранних призм, в вершинах яких знаходяться атоми металу, а в центрах призм розташовані атоми бору, що утворюють графітоподібні плоскі сітки. Тому введення надстехіометричних атомів бору призводить переважно до збільшення періоду решітки a . Причиною цього є те, що найбільша міжвузловина гексагональної комірки твердого розчину на основі TiB₂-решітки утворена двома тригранними призмами, розмір яких вздовж напрямків $[120]$, $[210]$, що лежать у базисних площинах атомів Ti, складають 0,0234 нм і вздовж напрямків $[001]$ – 0,074 нм. Це означає, що введення атому бору ($r_B = 0,0875$ нм) у таку міжвузловину повинно призводити до зростання обох періодів a і c , однак ефект зміни періоду a в бік його зростання повинен бути більшим за зміну c .

Особливістю іонно-плазмових конденсатів квазібінарного перерізу WB₂-TiB₂ є значне розширення області існування (Ti,W)B₂ твердого розчину на основі TiB₂ кристалічної решітки у порівнянні з областю існування за рівноважних умов одержання. За характерними особливостями процесів, що протікають, виділено три концентраційні інтервали: 1 – від 0 до 62 мол.% W₂B₅ в (Ti,W)B₂ твердому розчині, 2 – від 62 до 85 мол.% W₂B₅ і 3 – більш 85 мол.% W₂B₅ в (Ti,W)B₂ твердому розчині.

У першому концентраційному інтервалі формується структура лише на основі твердого розчину $(\text{Ti,W})\text{B}_2$, а у другому та третьому інтервалах з'являється двофазність – окрім $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ твердого розчину виявляються кристаліти $\beta\text{-WB}$ фази. Остання виступає при більшому вмісті атомів титану в якості зв'язки, а при малому вмісті атомів титану в конденсаті ($\text{Ti/W} < 0,2$) $\beta\text{-WB}$ -фаза є вже матричною. При цьому спостерігається зменшення середнього розміру кристалітів, а пружно деформований стан змінюється від деформації стиску при $\text{Ti/W} > 0,3$ до розтягу при $\text{Ti/W} < 0,3$.

Зростання дії терморадіаційного фактору, що пов'язаний з підвищенням U_p , призводить до еволюції структурного стану матеріалу від кластерно-нанокристалічного при низьких значеннях $U_p = 0,6 \dots 1,0$ кВ та $T_k = 400$ К до текстурованого нанокристалічного при $U_p > 2,2$ кВ та $T_k = 600$ К (рис. 6). Утворення текстури супроводжується анізотропним ростом зерен, що зміцнює матеріал конденсату і дозволяє йому деформуватися пружно до високих значень деформації стиску.

Методами рентгенівського малокутового розсіяння та високорозрізняльної електронної мікроскопії вивчена кінетика початкових стадій структурного упорядкування конденсатів $(\text{W,Ti})\text{B}_2$ твердого розчину. Утворення упорядкованої наноструктури пов'язано з концентраційним розшаруванням у металевій підрешітці $(\text{W,Ti})\text{B}_2$ твердого розчину, що формується. Формування модульованої структури при концентраційному розшаруванні визна-чається появою на кривих малокутового розсіяння кореляційного піку, інтенсивність якого посилюється з підвищенням температури осадження (рис. 7).

Рис. 7. Криві малокутового розсіяння для конденсатів квазібінарної системи $\text{W}_2\text{B}_5\text{-TiB}_2$, які нанесені при T_k , К:
1 – 350; 2 – 570; 3 – 970 ; 4 – 1170;
5 – конденсат, одержаний розпиленням W_2B_5 мішени при $T_k=770$ К

Рис. 8. Зміна коефіцієнта дифузії атомів при структурному упорядкуванні залежно від температури: 1 – T_k ; 2 – $T_{\text{від}}$

Рис. 9. Залежність коефіцієнта дифузії від часу відпалу конденсату (t) при $T_{\text{від}} = 720$ К

Проведена оцінка коефіцієнта дифузійної рухливості металевих атомів ($\tilde{D}$) при різній температурі конденсації і постконденсаційного відпалу. Встановлено, що в температурному інтервалі $T_k = 350 \dots 770$ К величина $\tilde{D}$ при формуванні конденсатів складає $(5 \dots 12) \cdot 10^{-19}$ см²/с, що перевищує такі значення при постконденсаційному відпалі (рис. 8). При більш високій температурі, значення $\tilde{D}$ при формуванні конденсату та його постконденсаційному відпалі збільшуються, складаючи, наприклад, при 870 К $\tilde{D} \approx 2 \cdot 10^{-18}$ см²/с. Дифузійна рухливість атомів при збільшенні часу термічного впливу має тенденцію до істотного зниження. Така залежність для $T_{\text{від}} = 720$ К наведена на рис. 9. Видно, що при наближенні до початку ізотермічного відпалу вона набуває нелінійний експонентний вигляд, що свідчить

про більшу схильність до концентраційного упорядкування матеріалу безпосередньо у метастабільному постконденсаційному стані.

а

б

Рис. 10. Електронно-мікроскопічне зображення конденсатів, нанесених при T_K , К: *а* – 570; *б* – 970

На основі зіставлення результатів рентгенівської дифрактометрії та високорозріз-нювальної просвічувальної мікроскопії зроблено висновок, що формування упорядкованої коміркоподібної структури розміром 4...5 нм з більш щільною центральною частиною і менш щільною периферією (рис. 10) відповідає моделі, у відповідності до якої центральна частина областей упорядкування збагачується більш важкими атомами вольфраму, а більш легкі атоми твердого розчину витисняються на периферію цих областей. Схематичне представлення початкових стадій описаної вище моделі розшарування наведено на рис. 11.

Радіаційний вплив при опроміненні протонами з енергією 100 кеВ і дозах, що не перевищують 10^{17} прот/см², стимулює процес розшарування у металевій підсистемі та формування модульованої структури конденсату, а при більш високих дозах опромінення і низькому вмісту атомів сильного карбідо- та боридоутворюючого елемента – титану (менш за 10 ат.%), опромінення призводить до хаотизації структури упорядкування у конденсаті.

При побудові діаграми метастабільного фазового складу для конденсатів WB_2 - TiB_2 системи та її порівнянні з подібною діаграмою системи WC - TiC (розділ 5) встановлено, що розширення області твердих розчинів на основі найбільш простої для даної системи решітки, поява при високій температурі осадження нижчої за елементом проникнення фази та утворення у метастабільній області твердих розчинів зони концентраційного розшарування є спільною рисою, що притаманна матеріалам квазібінарних систем як з кубічною, так і з гексагональною кристалічними решітками у конденсованому з іонно-плазмових потоків стані. При цьому формування нижчої за елементом проникнення фази відбувається з боку перехідного металу з більшим ступенем локалізації *d*-електронної конфігурації.

У сьомому розділі “Механізми формування та еволюції нерівноважного структурно-фазового стану конденсатів, одержаних іонним розпиленням”, на підставі встановлених закономірностей запропоновано механізми росту іонно-плазмових конденсатів, який для характерного енергетичного діапазону плівкоутворюючих частинок від одиниць до сотень електронвольт включає два одночасно діючих процеси: імплантацію високоенергетичних частинок, що перемішують атоми у приповерхневих шарах, і є визначальним фактором при створенні напруженого стану конденсату, та осадження низькоенергетичних частинок з ростом конденсату за механізмом, подібним осадженню при термічному методі одержання. При низькоенергетичному осадженні форма зародків при $T_K \leq 300$ К має краплеподібний

Рис. 11. Схема формування початкової стадії концентраційного розшарування у твердому розчині $(W,Ti)B_2$: *а* — утворення концентраційної неоднорідності у матеріалі з аморфноподібною структурою; *б* — періодична функція розподілу елементів у площині перетину матеріалу (для випадку витиснення найбільш легких елементів (Ti,B) до границь блоків, що формуються)

острівковий вигляд. Зі збільшенням T_k підвищується планарність росту зародків, проходять кристалізаційні процеси та формується текстура.

Хід залежності розміру кристалітів від температури конденсації (рис. 12) показує, що у зв'язку з тим, що $T_k = 300$ К для більшості досліджених тугоплавких матеріалів відповідає величині, близькій до $0,1 T_{пл}$, то при меншій T_k слід очікувати формування конденсатів зі структурою, подібною до статистичної (аморфноподібної).

На підставі одержаних в роботі даних щодо формування структури осаджених при $j_{Me} = 10^{14} \dots 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ іонно-плазмових конденсатів різних систем “перехідний метал-металоїд”, а також даних літератури запропоновано підхід до прогнозування структурного стану іонно-плазмових конденсатів, який базується на використанні співвідношення атомних радіусів металоїда до металу – числі Хегга.

Для інтервалу температур осадження $T_k = 0,1 \dots 0,3 T_{пл}$ при співвідношенні радіусів, менш за 0,59, відбувається формування кристалічних структур, що в роботі підтверджено дослідженнями конденсатів карбідів вольфраму та титану, боридів титану та цирконія (рис. 13).

Рис. 12 Залежність розміру кристалітів(L) у конденсатах від температури осадження для складів: 1 – W; 2 – WC; 3 – 69 мол. WC – 31 мол. TiC; 4 – W/Ti

* - Trindade B. Amorphous phase forming ability in (W-C)-based sputtered films / B.Trindade, M.T.Viera, P. Bauer-Grosse // Acta mater. –1998. – Vol. 46, № 5. – P.1731-1739

Рис. 13. Залежність структурного стану матеріалу іонно-плазмового конденсату системи “перехідних метал – металоїд” від співвідношення атомних радіусів металоїду (r_x) та металу (r_{Me}): А – аморфноподібний стан; К – кристалічний стан

При співвідношенні, що перевищує 0,59, при якому у рівноважних умовах створюються фази зі складною решіткою, при осаженні з іонно-плазмових потоків стимулюється формування аморфноподібного структурного стану, що було виявлено для систем W-B, Cr-B, а також для квазібінарної системи TiB_2-WB_2 з великим вмістом WB_2 складової. Слід відзначити, що подібний ефект аморфізації спостерігається при релаксації впливу від піку зсуву при високоенергетичній та високодозній імплантації іонів металоїду у металеву матрицю.

Вибір для досліджень густини потоку металевих частинок, що осаджуються, $j_{Me} = 10^{14} \dots 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ у якості базової, обумовлений властивими іонно-плазмовій конденсації особливостями: при меншій густині потоку для характерних вакуумних умов осаження значний внесок у формування структури конденсату вносять домішкові атоми з залишкової атмосфери, густина потоку яких стає порівняною з густиною потоку металевих плівкоутворюючих атомів. Високий вміст домішкових атомів у конденсаті стимулює при осаженні з $T < 0,2 T_{пл}$ розвиток аморфноподібного структурного стану.

При густині потоку металевих частинок, що осаджуються, яка перевищує обраний інтервал, стає вагомим ефект взаємодії між плівкоутворюючими частинками, що призводить до значного підвищення температури поверхні осаження і тим самим ускладнює стабілізацію та дослідження проміжного β -стану.

Використовуючи $D_n \cdot \tau$, де τ – час, необхідний для формування одного поверхневого моношару (для середній густині потоку $j_{Me} = 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ - $\tau \approx 1 \text{ с}$), в якості фізичного критерія структуроутворення у конденсаті, запропоновано класифікація впливу термічного фактору при осадженні у відповідності до структурного стану матеріалу: на “слабке” (аморфно-кластерний стан, $D_n \cdot \tau < 10^{-16} \text{ см}^2$, що відповідає поверхневій рухливості атомів $D_n < 10^{-16} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), “середнє” (кристалічний стан з β -метастабільною фазою, для формування кристалічної структури якої поверхневий пробіг атомів l у процесі росту моношару повинен бути порівняним з міжатомною відстанню i для усередненого значення $l \approx 0,25 \text{ нм}$ - $D_n \cdot \tau \approx 5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$), “сильне” (розвиток текстури, для формування якої величина l при зростанні моношару повинна бути не менш за період решітки. У цьому випадку $D_n \cdot \tau = (1..5) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$) та “дуже сильне” (формування кристалічних рівноважних α -фаз, $D_n \cdot \tau > 5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$). Визначені температурні інтервали таких впливів (рис. 14).

Рис. 14. Модель розвитку структурного стану поверхневих шарів під дією термічного фактору при осадженні з $j_{Me} = 10^{14} \dots 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

Доведено можливість систематизації структурного стану конденсованого матеріалу. У якості критерію систематизації запропоновано використовувати ступінь нерівноважності процесу конденсації, який підвищується зі зменшенням T_k . У відповідності до цього критерію підвищення T_k призводить до наступної послідовності стабілізованих у конденсаті станів: аморфноподібного $\rightarrow$ кристалічної метастабільної β – фази $\rightarrow$ кристалічної рівноважної α -фази. Подібний процес структурної перебудови властивий переходу з рідкого у рівноважний кристалічний стан при кристалізації матеріалу, а утворені метастабільні β -кристалічні форми конденсованого матеріалу властиві передплавильному рівноважному стану. Для карбіду вольфраму це β -WC фаза з решіткою типу NaCl, для бориду вольфраму 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.

Проведена аналогія між структурою конденсату у нанокристалічному та у передплавильному станах показала наявність спільних закономірностей, притаманних цим станам. Так структурний аспект стадії передплавлення полягає в інтенсивному подрібненні областей кристалів до нанометрових розмірів, що відповідає стадії структурної перебудови матеріалу при його переході у нанокристалічний або кластерний стани. При цьому плавлення матеріалу, як і перехід у наноструктурний стан, зменшує притягіння між структурними складовими, стимулюючи, наприклад, їх ротаційну рухливість. Надлишкова вільна енергія, яка характерна для нерівноважного стану нанокристалічних границь з обірваними або ослабленими зв'язками, призводить до збільшення середньої амплітуди коливань атомів навколо положення центра та відповідно до підвищення коефіцієнту термічного розширення (α_t). Наведені у розділі 5 оцінки показують, що таке підвищення може досягати 1,8 рази. Крім того, у нанокристалічних конденсатах підвищується дифузійна рухливість, яка призводить до відносно низької

температури формування модульованої структури у твердих розчинах, а також відбувається зменшення модуля пружності конденсованого матеріалу.

Характерні відмінності, які властиві конденсованому стану, пов'язані з легуванням його домішковими атомами робочої та залишкової атмосфери, а також з імплантаційними процесами високоенергетичних частинок та розвитком конденсаційних напружень.

Для найбільш характерного для метода іонного розпилення “середнього” типу впливу ($300\text{ K} < T_k < 750\text{ K}$), $j_{Me} \approx (1...10) \cdot 10^{14}\text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ та $P_p = 0,1...0,5\text{ Па}$ запропонована модель росту, яка припускає, що на початковому етапі формування покриттів, одержаних іонним розпиленням, відбувається утворення пересиченого домішковими атомами шару, товщина якого в залежності від швидкості осадження та енергії часток, що осаджуються, змінюється від одного до декількох нанометрів.

У подальшому при зростанні товщини конденсату під дією стискаючих напружень, які розвиваються в результаті “atomic peening” ефекту, відбувається виштовхування газових домішкових атомів до границь і, в першу чергу, до вільної поверхні. В об'ємі конденсату, який більш вільний від домішкових атомів, під дією напружень стиску стимулюються кристалізаційні процеси. Таким чином, перетворення аморфного стану у нанокристалічний під дією напружень стиску і нагріванні можливо розглядати як розпад аморфної фази на нанокристалічну та зернограничну складові. При цьому відбувається формування текстури та ріст її досконалості, зменшення мікрODEформації та збільшення розміру кристалітів, а поверхня може грати роль «дифузійного стоку найбільшої потужності» і стимулювати в наноструктурних конденсатах дифузію за зернограничним механізмом.

Доведені вище можливості модифікацій структурно-фазового стану матеріалу при його конденсації з іонно-плазмових потоків відкривають нові перспективи для формування матеріалів з унікальними механічними властивостями. Вирішуючи практичну задачу щодо розробки та обґрунтування фізичних принципів створення матеріалів іонно-плазмових конденсатів з надвисокою твердістю, на підставі узагальнення одержаних результатів виділено декілька необхідних умов. До таких умов слід, по-перше, віднести те, що розмір зерен має складати $10...15\text{ нм}$, що базується на визначеній в роботі для квазібінарного діборидного конденсату розмірній залежності нанотвердості. Крім того, наведений інтервал значень відповідає критичному розміру зерен для дії дислокаційного джерела, що забезпечує пластичне скидання деформації. Зниження твердості для матеріалів, розмір кристалітів у яких менш за 10 нм , можна пояснити зміною механізму скидання деформації в цьому випадку від шляхом зрушення до ротаційного. Другою умовою є поліфазність формованого конденсату, коли поруч з високотвердими зернами повинен бути присутній більш пластичний прошарок, що демпфує. Найбільш перспективними для досягнення такого стану є квазібінарні системи фаз проникнення на основі перехідних металів з властивостями, що значно відрізняються. Цьому у найбільшій мірі відповідає пара «титан-вольфрам». По-третє, зерна фази з найбільш сильним ковалентним зв'язком для запобігання крихкого контакту між собою повинні бути оточені більш пластичною фазою з переважним внеском металевого зв'язку.

В якості одного з додаткових факторів, врахування якого є необхідним при моделюванні умов формування конденсатів з високими механічними властивостями, виступає мінімізація вмісту кисневих атомів, концентрація яких не повинна перевищувати поріг у 2...3 ат.%. При характерному для іонного розпилення робочому тиску 0,2...0,3 Па та тиску залишкової атмосфери 10^{-2} Па ця умова може бути виконана завдяки збільшенню густини потоку металевих плівкоутворюючих часток до $j_{Me} > 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Окрім того, як необхідний для врахування фактор є оптимізація макронапруженого стану конденсата. У зв'язку з цим при моделюванні у якості найбільш прийняттого напруженого стану конденсата можна розглядати процеси при осадженні, що забезпечують розвиток у конденсаті напружень стиску величиною 1...2 ГПа.

Використання такого підходу дозволило збільшити твердість від 14 ГПа для конденсатів вольфраму, 22 ГПа для дібориду вольфрама та 25...28 ГПа для карбіду вольфрама до 35,9 ГПа для квазібінарної системи складу 69 мол.% WC-31 мол.% TiC та досягти порогу надтвердості 37...38 ГПа для квазібінарної боридної системи складу 80 мол.% W_2B_5 – 20 мол.% TiB_2 . При цьому має місце суттєве підвищення індексу Н/Е від 0,04 для W та 0,06 для WC до $\approx 0,09$ для конденсату квазібінарної W-Ti-C системи і до $\approx 0,12$ для конденсатів W-Ti-B системи.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі встановленні закономірності формування та еволюції нерівноважних структурних станів, метастабільних та стабільних фаз і фізико-механічні властивості конденсатів, одержаних іонним розпиленням тугоплавких матеріалів при підвищенні їх елементно-структурної ієрархії в ряду: перехідний метал $\rightarrow$ карбідна та боридна фази проникнення на його основі $\rightarrow$ квазібінарні карбідні і боридні системи. В результаті була вирішена важлива наукова проблема фізики твердого тіла щодо встановлення механізмів формування структурно-фазового стану конденсованого матеріалу при нерівноважних умовах його осадження з іонно-плазмових потоків.

Основними науковими і практичними результатами є такі:

1. Запропоновано механізм формування конденсату з іонно-плазмових потоків, який включає два основних процеси: приповерхневу імплантацію, що супроводжується атомним перемішуванням та розвитком деформації стиску для високоенергетичних частинок, які імплантуються, та конденсацію низькоенергетичних частинок, при якій з підвищенням температури осадження має місце утворення структурних станів у послідовності: аморфно-кластерний – кристалічний перехідний (метастабільний) стан – кристалічний стан рівноважних α -фаз.

2. Встановлено, що перехідні кристалічні форми, що формуються при конденсації, властиві передплавильному 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.

3. У відповідності до структурного стану матеріалу конденсату запропоновано

класифікацію впливу термічного фактору при осадженні з $j_{Me} = 10^{14} \dots 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ на: “слабке” (аморфно-кластерний стан), “середнє” (кристалічний стан з β -метастабільною фазою), “сильне” (розвиток текстури) та “дуже сильне” (формування кристалічних стабільних α -фаз). Визначені температурні інтервали таких впливів та оцінена поверхнева рухливість атомів при осадженні, яка забезпечує відповідний структурний стан. При «слабкому» впливі $D_n < 10^{-16} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, для «середнього» – $10^{-16} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} < D_n < 10^{-15} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, для «сильного» впливу $D_n \approx (1 \dots 5) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ та для «дуже сильного» $D_n > 5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

4. Запропоновано підхід для прогнозування аморфноподібного стану матеріалу конденсату при відносно високій температурі осадження $0,1 \dots 0,3 T_{пл}$, в основі якого покладено відношення $r_X/r_{Me} > 0,59$.

5. Проведено порівняння метастабільного нанокристалічного і аморфно-кластерного станів іонно-плазмових конденсатів та структурного стану матеріалу на стадії передплавлення та виділені спільні структурні риси та фізичні властивості (збільшення коефіцієнту дифузії та коефіцієнту термічного розширення і зменшення модуля пружності). Доведено, що відмінності, які з'являються у конденсованому матеріалі, пов'язані з легуванням його домішковими атомами робочої та залишкової атмосфери, а також з імплантацією високоенергетичних частинок та розвитком конденсаційних напружень.

6. При дослідженні іонно-плазмових конденсатів вольфраму встановлено можливість низькотемпературного легування конденсатів легкими домішковими атомами робочої атмосфери до рівня, що значно перевищує їх розчинність у рівноважному стані. Для пояснення двофазного стану, який спостерігається в конденсатах вольфраму, запропонована модель, за якою під дією деформації стиску, що розвивається в процесі осадження (внаслідок імплантації власних і домішкових атомів), у площині зростання плівки відбувається витіснення домішкових атомів з об'єму α -W кристалітів та локалізація їх в області формування текстурованих β -W кристалітів зі збільшеним питомим об'ємом, який приходить на один атом вольфраму. Визначено, що найбільший внесок у створення напружень стиску при конденсації вносять відбиті від мішені високоенергетичні атоми інертних газів, що розпилюють (Ar, Xe).

7. Осадження з іонно-плазмових потоків конденсатів карбідів вольфрама призводить до формування при $T_k = 300 \dots 800 \text{ K}$ високотемпературної β -WC фази. Структура конденсатів з β -WC карбідів вольфрама, одержаних при густині потоку металевих частинок $j_{Me} \leq 1,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, є нанокристалічною з розміром кристалітів $5 \dots 8 \text{ нм}$, які мають переважну орієнтацію [111] на стадії зародкоутворення і доповнені другою орієнтацією [100] у процесі зростання конденсату до мікронної товщини. Проникнення у решітку β -WC фази частинок з газової атмосфери і власних атомів призводить до збільшення періоду решітки і розвитку деформації стиску, величина якої не перевищує $-0,7 \%$. Наведені особливості структури визначають прямий перехід β -WC фази у рівноважну α -WC фазу при температурах $950 \dots 1000 \text{ K}$.

Іншим шляхом виходу з метастабільного стану конденсованого матеріалу та стабілізації рівноважної α -WC фази є створення високої густини радіаційних

ушкоджень при конденсації за рахунок підвищення середньої енергії розпилення до кілоелектронвольтних значень.

8. Встановлено, що у конденсатах дибориду вольфраму, для якого співвідношення атомних радіусів металоїда к металу перевищує число Хегга, при осадженні з іонно-плазмових потоків стимулюється формування аморфноподібно-кластерного структурного стану. При температурах конденсації $T_k > 900$ К, відбувається створення аморфно-нанокристалічного структурного стану, у якому нанокристаліти бориду вольфрама відповідають нижчим за вмістом атомів бору фазам порівняно з матеріалом, що розпилюється. Утворення при конденсації нижчих фаз боридів обумовлено зменшенням відносної концентрації атомів бору у плівці при її формуванні внаслідок дії фізико-хімічних і радіаційно стимульованих процесів при осадженні. Відпал конденсатів в інтервалі 1370...1500 К призводить до переважного формування кристалітів γ -W₂B фази з ізольованим розташуванням атомів бору у тетраедричних пустотах тетрагональної решітки з атомів вольфраму, що відповідає для боридів вольфраму найбільш сильному Me-Me зв'язку.

9. Визначено, що у температурному інтервалі $T_k = 350...800$ К формування конденсатів (W,Ti)C – твердого розчину спостерігається початкова стадія концентраційного розшарування, що проходить без формування двофазного стану з некогерентною границею. Такий процес має ознаки розшарування за спінодальним типом з формуванням модульованої структури. Концентраційне розшарування металевих атомів з формуванням модульованої структури стає можливим при наявності надмірних вакансій у неметалевій підсистемі. При $T_k > 1050$ К і співвідношенні атомів $Ti/W \leq 0,25$ внаслідок розпаду (W, Ti)C-твердого розчину при осадженні формується багатофазний конденсат, що складається з WC та TiC фаз, а також з нижчих за вмістом вуглеця карбідів вольфраму. Підвищення відносного вмісту атомів титану у конденсаті до $Ti/W \geq 0,35$ дозволяє збільшити верхню границю температурної стабільності однофазного ((W, Ti)C-твердий розчин) стану до 1200 К. При формуванні однофазного твердого розчину розмір кристалітів з підвищенням температури конденсації збільшується, а величина мікродеформації – зменшується. Проведена оцінка коефіцієнта термічного розширення конденсатів квазібінарної WC-TiC системи показала його збільшення в 1,5...1,8 рази у порівнянні з масивним станом.

10. У конденсатах квазібінарної боридної системи W₂B₅ - TiB₂ з урахуванням структурних особливостей виділено три концентраційних інтервали. Перший з них відповідає концентраційному інтервалу гранично можливого у рівноважних умовах розчинення W₂B₅ в TiB₂ решітці (менш за 62 мол.% W₂B₅ в TiB₂). Для цього інтервалу характерне формування (Ti,W)B₂ кристалітів з переважною орієнтацією площини (00.1) паралельно поверхні росту, розвиток у конденсатах жорстко пов'язаної з підкладкою високої макродеформації стиску у площині росту. Підвищення температури конденсації у цьому концентраційному інтервалі призводить до зростання ступеню досконалості текстури та супроводжується: ростом кристалітів і зменшенням мікродеформації. Особливістю другого концентраційного інтервалу (63...85 мол.% W₂B₅ в TiB₂) є зменшення розміру формуємих в конденсатах нанокристалітів пересиченого (Ti,W)B₂ твердого розчину, та поява біаксіальної текстури. Третій концентраційний інтервал (більш 85 мол.%

W₂B₅ в TiB₂) характеризується появою другої, збідненої за атомами бору, нанодисперсної (розмір кристалітів 3...5 нм) фази β - WB, яка знаходиться під дією макродеформації розтягу.

11. Виявлено температурний інтервал (350...800 K) формування модульованої структури з довжиною концентраційної хвилі 3,7...4,0 нм у конденсатах пересиченого (W,Ti)B₂ твердого розчину. Встановлено, що концентраційне упорядкування при $T_k < 750$ K має відносно однорідний об'ємний розподіл для різних напрямків у конденсаті. Перехід від формування об'ємномодульованих структур при $T_k < 750$ K до одномірно модульованих здійснюється при $950 \text{ K} < T_k < 1250 \text{ K}$. Проведений розрахунок коефіцієнтів дифузії у Ti-W металевій підрешітці при формуванні модульованої структури показав, що при тривалому (годинному) часі вакуумного відпалу у температурному інтервалі 350...850 K значення коефіцієнтів дифузії D знаходяться у межах $10^{-20} \dots 10^{-19} \text{ см}^2/\text{с}$. Коефіцієнт дифузії у початковий період часу відпалу нерівноважної структури конденсату підвищується на порядок та досягає величини $10^{-19} \dots 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$, наближаючись за цими значеннями до величини D при аналогічних температурах упорядкування структури у процесі конденсації.

12. Розглянуто вплив ієрархії структури іонно-плазмових конденсатів, що ускладнюється по мірі переходу від металевого вольфраму до квазібінарних систем на його основі, на еволюцію механічних характеристик матеріалу. Встановлено, що для одержання конденсатів з надвисокою твердістю необхідними умовами є знаходження розміру кристалітів у діапазоні 10...15 нм, щільноупакований тип решітці кристалітів та створення модульованої структури на основі розшарування у металевій підрешітці твердого розчину.

13. Шляхом побудови діаграм метастабільного фазового складу матеріалів квазібінарних WB₂-TiB₂ та WC-TiC систем у конденсованому з іонно-плазмових потоків нерівноважному стані встановлено, що головними відмінностями таких діаграм від рівноважних є: значне розширення області існування твердих розчинів як за складом, так і за температурою, поява областей їх концентрційного розшарування та утворення при високих температурах нижчих за елементами проникнення фаз.

СПИСОК ОСНОВНИХ ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

1. Шпак А.П. Кластерные и наноструктурные материалы Т.3. Пористость как особое состояние самоорганизованной структуры в твердотельных наноматериалах / Шпак А. П., Черемской П. Г., Куницкий Ю. А., **Соболь О. В.** – К.: Академперіодика, 2005. – 516 с.

2. О связи между структурой и прочностью многослойных композиций / А. И. Ильинский, А. А. Подтележников, Ю. М. Шмигарев, **О. В. Соболь** // Физика металлов и металловедение. – 1987. – Т. 63, № 4. – С. 816–820.

3. О рекристаллизации слоистых пленочных материалов / А. И. Ильинский, Я. М. Кулиш, **О. В. Соболев**, И. Ю. Столярова, Ю. М. Шмигарев // Физика металлов и металловедение. – 1988. – Т. 65, № 4. – С. 1182–1185.

4. Роль поправки на преломление и поглощение в прецизионном определении параметров структуры ионно-плазменных конденсатов / А. А. Козьма, В. И. Пинегин, **О. В. Соболев**, Е. А. Фронтонина // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 1997. – Т. 63, № 6. – С. 33–37.

5. Особенности фазообразования в вольфрамовых пленках, осаждаемых методами ионно-плазменного распыления / А. А. Козьма, С. В. Малыхин, **О. В. Соболев**, С. С. Борисова // Физика и химия обработки материалов. – 1998. – № 3. – С. 49–55.

6. The effect of ion-plasma sputtering regimes on structure formation in tungsten – carbon coatings / A. A. Koz'ma, **O. V. Sobol'**, E. A. Sobol', S. V. Malykhin, S. S. Borisova, A. A. Podtelevnikov // Functional material. – 1999. – Vol. 6, № 2. – P. 267–273.

7. Козьма А. А. Особенности термической стабильности структуры слоев, полученных магнетронным распылением карбида вольфрама / А. А. Козьма, **О. В. Соболев**, Е. А. Соболев // Вісник Харківського державного університету. Серія Фізика. – 1999. – Вып. 3, № 440. – С. 149–154.

8. **Sobol' O. V.** Peculiarities of texture formation in coatings obtained from ion-plasma beams / O. V. Sobol', E. A. Sobol', A. A. Podtelevnikov // Functional materials. – 1999. – Vol. 6, № 5. – P. 868–876.

9. Козьма А. А. Структура и напряженное состояние покрытий, полученных распылением карбида вольфрама в тлеющем разряде / А. А. Козьма, С. В. Малыхин, **О. В. Соболев** // Физика металлов и металловедение. – 1999. – Т. 87, № 3. – С. 30–33.

10. The use of triode sputtering scheme for preparation of refractory metal carbide coatings / **O. V. Sobol'**, E. A. Sobol', A. A. Podtelevnikov, S. T. Roshchenko // Functional materials. – 2000. – Vol. 7, № 2. – P. 305–310.

11. **Соболев О. В.** Влияние режимов магнетронного распыления вольфрама на состав, структуру и напряженное состояние конденсированных покрытий / О. В. Соболев, Е. А. Соболев // Вісник Харківського національного університету. Серія Фізика. – 2000. – Вып. 4, № 476. – С. 176–183.

12. **Соболев О. В.** Фазовый состав, структура и напряженное состояние вольфрамовых слоев, формируемых из ионно-плазменных потоков / О. В. Соболев // Физика металлов и металловедение. – 2001. – Т. 91, № 1. – С. 63–71

13. Koz'ma A. A. Effect of the ion-plasma sputtering conditions on the phase composition and structure of boron nitride films / A. A. Koz'ma, **O. V. Sobol'**, E. A. Sobol' // Functional Materials. – 2001. – Vol. 8, № 2. – P. 314–317.

14. **Соболев О. В.** Влияние структурного состояния карбида вольфрама на его упругие характеристики в различных кристаллографических направлениях / О. В. Соболев // Вестник Национального технического университета «ХПИ»: сборник научн. трудов. – Х. – 2001. – № 4. – С. 249–252.

15. On the mechanism of β -WC- α -W₂C transformation under annealing in magnetron-sputtering tungsten carbide films / **O. V. Sobol**, E. A. Sobol, L. I. Gladkikh, A. N. Gladkikh // Functional Materials. – 2002. – Vol. 9, № 3. – P. 486–490.

16. Determination of mass fraction of light elements in crystalline materials by the Compton-to-Rayleigh scattering intensity ratio / I. F. Mikhailov, **O. V. Sobol**, V. V. Varganov, L. P. Fomina // *Functional Materials*. – 2002. – Vol. 9, № 4. – P. 651 – 656.

17. Особенности фазового состава, структуры, напряженного состояния и механических характеристик конденсатов боридной системы W-Ti-B, полученных триодным распылением / **О. В. Соболев**, С. Н. Дуб, О. Н. Григорьев, А. Н. Стеценко, А. А. Подтележников // *Сверхтвердые материалы*. – 2005. – № 5. – С. 38–47.

18. Peculiarities of Structure State and Mechanical Characteristics in ion-Plasma Condensates of Quasibinary System Borides W_2B_5 -TiB₂ / **O. V. Sobol**, O. N. Grigorjev, Yu. A. Kunitsky, S. N. Dub, A. A. Podtelezhnikov, A. N. Stetsenko // *Science of Sintering*. – 2006. – Vol. 38. – P. 63–72.

19. **Соболев О. В.** Исследование процесса упорядочения структуры в конденсированных нанокристаллических покрытиях квазибинарной системы W_2B_5 -TiB₂ / О. В. Соболев, П. Г. Черемской, А. Н. Стеценко // *Вісник ХНУ, № 739. Серія Фізика*. – 2006. – Вип. 9. – С. 124–129.

20. Structure influence on mechanical properties of Ti-W-B system nano-crystalline coatings / **O. V. Sobol**, S. N. Dub, O. N. Grigorjev, A. A. Podtelezhnikov, A. N. Stetsenko // *Functional Materials*. – 2006. – Vol. 13, № 1. – P. 105–112.

21. **Sobol O. V.** Influence of deposition condition and annealing temperature on phase composition and structure of W-B system ion-plasma condensates / **O. V. Sobol** // *Functional Materials*. – 2006. – Vol. 13, № 3. – P. 387–392.

22. Применение метода малоуглового рентгеновского рассеяния для исследования кинетики упорядочения в наноструктурных конденсатах / А. П. Шпак, **О. В. Соболев**, П. Г. Черемской, Ю. А. Куницкий, А. Н. Стеценко // *Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнології*. – 2006. – Т. 4, № 2. – С. 373–388.

23. **Sobol O. V.** Phase composition, structure and stress state of magnetron sputtered W-Ti condensates / O. V. Sobol // *Functional Materials*. – 2006. – Vol. 13, № 4. – P. 577 – 583.

24. **Соболев О. В.** Фазовый состав, структура, субструктурные характеристики и макродеформированное состояние ионно-плазменных нанокристаллических конденсатов квазибинарной TiB₂-W₂B₅ системы / О. В. Соболев // *Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнології*. – 2006. – Т. 4, № 3. – С. 707–727.

25. **Соболев О. В.** Концентрационно-структурное упорядочение в нанокристаллических ионно-плазменных конденсатах (W,Ti)C твердого раствора / О. В. Соболев // *Физическая инженерия поверхности*. – 2007. – Т. 5, № 1–2. – С. 69 – 74.

26. **Соболев О. В.** Процесс наноструктурного упорядочения в конденсатах системы W-Ti-B / О. В. Соболев // *Физика твердого тела*. – 2007. – Т. 49, Вып. 6. – С. 1104–1110.

27. **Sobol O. V.** Study of concentration and structural ordering in nano-crystalline ion-plasma condensates of (W, Ti)C solid solution / O. V. Sobol // *Functional Materials*. – 2007. – Vol. 14, № 3. – P. 392–397.

28. **Соболев О. В.** Структура, субструктурные характеристики и напряженное состояние нанокристаллических ионно-плазменных конденсатов квазибинарной

карбидной системы WC-TiC / О. В. Соболев // Физическая инженерия поверхности. – 2007. – Т. 5, № 1–2. – С. 101–109.

29. **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 / **O. V. Sobol'** // Functional Materials. – 2007. – Vol. 14, № 4. – P. 436 – 445.

30. **Соболев О. В.** Влияние термического и радиационного факторов на формирование модулированной структуры конденсатов квазибинарной боридной системы TiB₂-W₂B₅ / О. В. Соболев // Физическая инженерия поверхности. – 2007. – Т. 5, № 3–4. – С. 165–171.

31. Кинетика упорядочения в наноструктурных конденсатах квазибинарной системы W₂B₅-TiB₂ / А. П. Шпак, **О. В. Соболев**, Ю. А. Куницкий, М. Ю. Барабаш, Д. С. Леонов, Я. А. Нечитайло // Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии. – 2008. – Т. 6, № 1. – С. 331–336.

32. **Соболев О. В.** Механизм формирования фазово-структурного состояния конденсатов, полученных ионным распылением / О. В. Соболев // Физическая инженерия поверхности. – 2008. – Т. 6, № 1–2. – С. 20–36.

33. Процеси впорядкування в іонно-плазмових конденсатах систем W-Ti-B та W-Ti-C / **О. В. Соболев**, Ю. А. Куницкий, М. Ю. Барабаш, Я. А. Нечитайло, Л. Г. Дзюба // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, № 3. – С. 515–519.

34. Влияние радиационного фактора на формирование структуры и напряженного состояния конденсатов, полученных ионным распылением тугоплавких материалов Ti-W-B системы / А. П. Шпак, **О. В. Соболев**, Ю. А. Куницкий, М. Ю. Барабаш // Порошковая металлургия. – 2008. – № 1/2. – С. 72–83.

35. Закономерности формирования неравновесной структуры ионно-плазменных конденсатов квазибинарных карбидных и боридных систем / А. П. Шпак, **О. В. Соболев**, В. А. Татаренко, Ю. А. Куницкий, М. Ю. Барабаш, Д. С. Леонов, В. А. Дементьев // Металлофиз. и новейшие технологии. – 2008. – Т. 30, № 4. – С. 525–535.

36. Структура и термическая стабильность WC диффузионных барьерных слоев / **О. В. Соболев**, А. А. Козьма, В. В. Кондратенко, С. А. Юлин // Фізика і технологія тонких плівок складних напівпровідників: V-а українська конф., 24–26 червня 1992 р.: матеріали доп. – Ужгород, 1992. – С. 189–191.

37. Структура и физико-механические характеристики WC покрытий, полученных методом магнетронного распыления / **О. В. Соболев**, А. А. Козьма, В. В. Кондратенко, С. А. Юлин // New Leading-edge technologies in machinebuilding: Proceedings international conference, 18–20 September 1992. – Rubachi, 1992. – P. 186–189.

38. Application of X-Ray Low-angle Scattering (XRLAS) Technique in the Study of Fractal Structures in Porous Composite and Condensed Structures / P. Cheremskoy, L. Skatkov, **O. Sobol**, E. Sobol, A. Panikarski // Applications of Surface and Interface Analysis: 9th European Conference, 30 September – 5 October 2001: Book of Abstracts. – Avignon, France, 2001. – P. 382.

39. 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. Podtelezhnikov // Abstracts of MRS 2001, 16–20 April 2001. – San Francisco, USA, 2001. – P. 274–275.

40. Роль термического и радиационного факторов при формировании структуры ионно-плазменных конденсатов карбида вольфрама / **О. В. Соболев**, А. А. Подтележников, А. С. Паникарский, А. А. Сокол, С. С. Борисова, И. М. Короткова // Вакуумные технологии и оборудование ICVTE-5. Харьковская научная ассамблея : 5-я междунар. конф., 22–27 апреля 2002 г. : сборник докл. – Х., 2002. – С. 136–139.

41. **Соболев О. В.** Об общности структуры ионно-плазменных конденсатов фаз внедрения со слоистой упаковкой атомов / О. В. Соболев // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов : 5-я междунар. конф., 27 сентября – 1 октября 2004 г. : сборник докл. – Х., 2004. – Т. 2. – С. 241–246.

42. **Соболев О. В.** Самоорганизационные процессы в конденсированных наносистемах / О. В. Соболев // Физические явления в твердых телах: VII междунар. конф., 14–15 декабря 2005 г. : материалы докл. – Х., 2005. – С. 45.

43. **Соболев О. В.** Влияние радиационного фактора на формирование структуры и напряженного состояния ионно-плазменных конденсатов / О. В. Соболев // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов : 6-я междунар. конф., 16–20 мая 2005 г. : сборник докл. – Х., 2005. – Т. 2. – С. 209–212.

44. **Соболев О. В.** Особенности формирования структуры ионно-плазменных конденсатов в кластерном и нанокристаллическом состояниях / О. В. Соболев // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов : 7-я междунар. конф., 24–28 апреля 2006 г. : сборник докл. – Х., 2006. – Т. 3. – С. 72–80.

45. **Соболев О. В.** Использование процесса самоорганизации для создания сверхтвердых ионно-плазменных конденсатов с модулированной наноструктурой / О. В. Соболев // Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы : VIII междунар. конф., 26–30 июня 2006 г. : сборник трудов. – Ульяновск, 2006. – С. 41.

46. **Соболев О. В.** Особенности изучения структуры и напряженного состояния ионно-плазменных нанокристаллических конденсатов методом рентгеновской дифрактометрии / О. В. Соболев // Вакуумные нанотехнологии и оборудование. Харьковская нанотехнологическая Ассамблея, 2–6 октября 2006 г. : сборник докл. – Х., 2006. – Т. 1. – С. 260–266.

47. **Соболев О. В.** Влияние термического фактора на фазовый состав, структуру, напряженное состояние и динамику концентрационно-структурного упорядочения в нанокристаллических конденсатах квазибинарной карбидной системы WC-TiC / О. В. Соболев // Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур : междунар. научн. конф., 10–12 октября 2007 г. : сборник научн. трудов. – Х., 2007. – С. 17–19.

48. **Соболев О. В.** Концентрационно-структурное упорядочение в конденсатах W-Ti-B и W-Ti-C систем / О. В. Соболев // Наноструктурные материалы. Харьковская нанотехнологическая Ассамблея, 23–27 апреля 2007 г. : сборник докл. – Х., 2007. – Т. 1. – С. 56–64.

49. **Соболев О. В.** Закономерности формирования структуры, субструктуры и напряженного состояния ионно-плазменных конденсатов тугоплавких материалов

на основе вольфрама / О. В. Соболев // Фізичні явища в твердих тілах : 8-а міжнар. конф., 11–13 грудня 2007 р. : збірник матеріалів. – Х., 2007. – С. 71.

50. Соболев О. В. Закономерности формирования наноструктуры ионно-плазменных конденсатов / О. В. Соболев // Наноструктурные материалы Харьковская нанотехнологическая Ассамблея, 26–30 мая 2008 г. : сборник докл. – Х., 2008. – Т. 1. – С. 34–37.

Соболев О.В. Закономірності формування та еволюції нерівноважного структурного стану іонно-плазмових конденсатів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України, Київ, Україна, 2008.

Дисертація присвячена вирішенню проблеми фізики твердого тіла щодо встановлення механізмів формування структурно-фазового стану конденсованого матеріалу при нерівноважних умовах його осадження з іонно-плазмових потоків.

Встановлено, що різний структурний стан матеріалів (аморфноподібний, кристалічний метастабільних та стабільних фаз) може бути систематизований та описаний за єдиним механізмом конденсації при різному ступені нерівноважності процесу. Така нерівноважність обумовлена надшвидким охолодженням при термалізації конденсованих атомів, що обмежує їх поверхневу рухливість при осадженні.

Зменшення ступеню нерівноважності завдяки підвищенню температури осадження призводить до зміни структурного стану конденсату у послідовності: аморфноподібний – кристалічний перехідний (метастабільний) стан – кристалічний стан рівноважних α -фаз. Поява перехідного кристалічного стану при конденсації є слідством формування високотемпературних β -фаз для фаз проникнення, пересичення домішковими атомами з атмосфери робочого газу при осадженні металевих конденсатів або значного розширення області граничної розчинності у порівнянні з рівноважним станом для твердих розчинів.

В роботі обґрунтовано концепцію формування нерівноважного стану конденсатів як основи структурно-фазових перетворень. За ступенем складності елементного складу матеріалу виділені та розглянуті три характерних види впливу нерівноважного структурного стану іонно-плазмових конденсатів на структурно-фазові перетворення:

- перший, властивий конденсованому матеріалу, що формується при розпиленні металічної мішені, полягає в стимульованій нерівноважним структурним станом підвищеній дифузійній рухливості домішкових атомів атмосфери розпилення, які попадають у конденсат при осадженні;

- другий, характерний для конденсатів фаз проникнення, для яких наявність метастабільного структурного стану і, в першу чергу, нерівноважних вакансій у неметалевій підсистемі, стимулює фазові переходи;

- третій, притаманний фазам проникнення, які утворені на основі твердого розчину в металевій підсистемі. Для цього класу матеріалів нерівноважний структурний стан при наявності надмірних вакансій у неметалевій підсистемі дає

змогу протікати процесу концентраційного розшарування металевих атомів з утворенням модульованої структури конденсату.

Проведена аналогія між структурою та фізико-механічними властивостями нанокристалічного конденсату та матеріалу у передплавильному стані виявила наявність спільних закономірностей, притаманних цим станам.

Розглянуто вплив ієрархії структури іонно-плазмових конденсатів, що ускладнюється при переході від тугоплавкого металу до квазібінарних систем на його основі, на еволюцію механічних характеристик матеріалу. На основі структурного підходу сформульовані основні умови одержання іонно-плазмових конденсатів з високою та надвисокою твердістю.

Ключові слова: іонне розпилення, рентгенівська дифрактометрія, ковзна геометрія, електронна мікроскопія, фазовий склад, вольфрам, карбід вольфраму, борид вольфраму, квазібінарна система, концентраційно-структурне упорядкування

Sobol O.V. The formation and evolution regularities of nonequilibrium structural state of ion-plasma condensates. – Manuscript.

The dissertation for the scientific degree of Doctor of Science in Physics and Mathematics on speciality 01.04.07 - Solid State Physics.- G.V.Kurdyumov Institute for Metal Physics, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, 2008.

The dissertation is devoted to the physics of solid states problem on establishing the formation mechanisms of condensed material structure and phase state under non-equilibrium conditions of preparation from ion-plasma fluxes.

It has been found that different structure states (amorphous, metastable and stable crystalline phases) may be systematized and described using the common condensation mechanism with different non-equilibrium degree of the process. The non-equilibrium is caused by super-high cooling due to condensed atom thermalization that limits surface diffusion mobility.

Decreasing the non-equilibrium degree by means of the deposition temperature increase results in changing the structure state of the condensate in the sequence: amorphous-like – metastable crystalline state – crystalline equilibrium α -phase. The metastable crystalline state is a cosequence of high temperature interstitial β -phase formation, oversaturation by impurity atoms from the working gas atmosphere under deposition, or substantial expansion of solubility limits comparing to the equilibrium state for solid solutions.

In the work, the conception is developed on the formation of non-equilibrium state in condensates as the basis of structure-phase transformations. The following three characteristic types of the effects of non-equilibrium structure state in ion-plasma condensates on the structure – phase transformations are separated and considered:

- the first is peculiar to the condensed material formed under sputtering from metallic target and consists in structure non-equilibrium stimulated increasing the diffusion mobility of working gas impurity atoms hitting into the condensate under deposition;
- the second is typical to interstitial phase condensates in which the existence of the metastable structure state and, above all, the non-equilibrium vacancy sub-system in non—metallic sub-lattice, stimulate atomic ordering with possible phase transitions;

-the third is proper to the interstitial phases formed on the base of solid solution in the metallic sub-lattice. For these materials, the non-equilibrium structure state along with presence of the vacancy sub-system in the non-metallic sub-lattice gives a possibility for the process of concentration stratification in the metallic sub-lattice followed by the modulated structure formation in the condensate.

The analogy drawn between the structure and physical-mechanical properties of the condensates in nano-crystalline and pre-melted state revealed the existence of common regularities typical to these systems.

The effect of complicating hierarchy of ion-plasma condensate structures as going from refractory metal to quasi-binary systems based thereon upon the evolution of mechanical characteristics is considered. For the first time, based on the structure approach, the main conditions were formulated for preparation of ion-plasma condensates with high and super-high hardness.

Keywords: ion sputtering, X-ray diffraction, grazing geometry, electron microscopy, phase composition, structure, strains, phase transition, tungsten, tungsten carbide, tungsten boride, quasi-binary system, concentration-and-structure ordering.

Соболь О.В. Закономерности формирования и эволюции неравновесного структурного состояния ионно-плазменных конденсатов. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина, 2008.

Диссертация посвящена решению проблемы физики твердого тела по установлению механизмов формирования структурно-фазового состояния конденсированного материала при неравновесных условиях его получения из ионно-плазменных потоков.

Установлено, что различное структурное состояние материалов (аморфноподобное, кристаллическое метастабильных и стабильных фаз) может быть систематизировано и описано в соответствии с единым механизмом конденсации при разной степени неравновесности процесса. Неравновесность обусловлена сверхбыстрым охлаждением при термализации конденсированных атомов, что ограничивает их поверхностную подвижность. Определено, что кинетические ограничения, вводимые при низкотемпературном осаждении (ниже $0,2T_{пл}$) частиц с электронвольтовой энергией из ионно-плазменных потоков, позволяют осуществлять контролируемый синтез метастабильных фаз в различном структурном состоянии.

Уменьшение степени неравновесности путем повышения температуры осаждения приводит к изменению структурного состояния конденсата в последовательности: аморфноподобное – кристаллическое переходное (метастабильное) – кристаллическое состояние равновесных α -фаз. Появление переходного кристаллического состояния при конденсации является следствием формирования высокотемпературных β -фаз для фаз внедрения, пересыщения примесными атомами из атмосферы рабочего газа при осаждении металлических конденсатов или значительного расширения области предельного растворения в сравнении с равновесным состоянием для твердых растворов.

В работе развита концепция формирования неравновесного состояния конденсатов как основы структурно-фазовых превращений. По степени сложности элементного состава осаждаемого материала выделены и рассмотрены три характерных вида влияния неравновесного структурного состояния ионно-плазменных конденсатов на структурно-фазовые превращения:

- первый из них свойственен конденсированному материалу, формируемому при распылении металлической мишени, и заключается в стимулированном неравновесным структурным состоянием увеличении диффузионной подвижности примесных атомов рабочей атмосферы, попадающих в конденсат при осаждении. В этом направлении в работе проведен анализ механизмов формирования и постконденсационной эволюции фазового состава, структуры, субструктурных характеристик и напряженного состояния конденсатов вольфрама;

- второй вид влияния характерен для конденсатов фаз внедрения, для которых наличие метастабильного структурного состояния и, в первую очередь, неравновесных вакансий в неметаллической подсистеме стимулирует фазовые переходы. Впервые проведен детальный анализ процесса перехода высокотемпературной β -WC фазы в фазу низшего карбида α -W₂C. Показано, что переход осуществляется путем сдвига наиболее плотноупакованных плоскостей (111) кристаллической решетки β -WC фазы (структурный тип NaCl) и образования дефектов упаковки, являющихся зародышами α -W₂C фазы с ГПУ решеткой;

- третий вид присущ фазам внедрения, формируемым на основе твердого раствора в металлической подсистеме. Для этих материалов неравновесное структурное состояние при наличии избыточных вакансий в неметаллической подсистеме дает возможность протекать процессу концентрационного расслоения металлических атомов с образованием модулированной структуры конденсата. Впервые для ионно-плазменных конденсатов твердых растворов W-Ti-B и W-Ti-C системы обнаружен и исследован эффект концентрационно-структурного упорядочения, приводящий к созданию модулированной структуры, и определены кинетические параметры диффузионных процессов при ее формировании и термо-радиационном воздействии.

Рассмотрено влияние усложняющейся иерархии структурного строения ионно-плазменных конденсатов по мере перехода от тугоплавкого металла к квазибинарным системам на его основе на эволюцию механических характеристик материала. На основании структурного подхода сформулированы основные условия получения ионно-плазменных конденсатов с высокой и сверхвысокой твердостью.

Путем построения диаграмм метастабильного фазового состава материалов квазибинарных WB₂-TiB₂ и WC-TiC систем в конденсированном из ионно-плазменных потоков неравновесном состоянии установлено, что основными отличиями таких диаграмм от равновесных являются: значительное расширение области существования твердых растворов как по составу, так и по температуре, появление областей их концентрационного расслоения и образование при высоких температурах низших по элементам внедрения фаз.

Ключевые слова: ионное распыление, рентгеновская дифрактометрия, скользящая геометрия, электронная микроскопия, фазовый состав, вольфрам,

карбид вольфрама, борид вольфрама, квазибинарная система, концентрационно-структурное упорядочение.