

PACS numbers: 61.10.Eq, 61.10.Nz, 61.43.Dq, 61.46.+w, 68.55.Jk, 68.55.Nq, 81.15.Cd

Закономерности формирования фазово-структурного состояния конденсатов, полученных ионным распылением

А. П. Шпак, О. В. Соболев*, Ю. А. Куницкий**

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

**НТУ «Харьковский политехнический институт»,
ул. Фрунзе, 21,
61002 Харьков, Украина*

***Технический центр НАН Украины,
ул. Покровская, 13,
04070 Киев, Украина*

Проанализированы закономерности формирования структурно-фазового состояния конденсатов, полученных ионным распылением. Установлено, что все многообразие выявляемых структурных форм и фазовых состояний в осаждаемых материалах можно описать единым механизмом конденсации при разной степени неравновесности процесса. Степень неравновесности уменьшается с повышением температуры осаждения. Предложен механизм формирования конденсата из ионно-плазменных потоков, который включает два основных процесса: приповерхностную имплантацию, сопровождающуюся перемешиванием для высокоэнергетических осаждаемых частиц, и конденсацию низкоэнергетических частиц, при которой, в зависимости от температуры осаждения, проходит последовательность структурных состояний: аморфно-кластерное–кристаллическое β -метастабильной фазы–кристаллическое α -стабильной фазы.

Проаналізовано закономірності формування структурно-фазового стану конденсатів, одержаних йонним розпорощенням. Встановлено, що все розмаїття структурних форм та фазових станів у матеріалах, що осаджуються, можна описати єдиним механізмом конденсації за різних ступенів нерівноважності процесу. Ступінь нерівноважності зменшується з підвищенням температури осадження. Запропоновано механізм формування конденсату з йонно-плазмових потоків, який включає два основних процеси: приповерхневу імплантацію, котра супроводжується атомовим перемішуванням для високоенергетичних частинок, що осаджуються, та конденсацію низькоенергетичних частинок, за якої, у залежності від температури осадження, має місце утворення структурних станів у наступ-

ній послідовності: аморфно-кластерний–кристалічний β -метастабільної фази–кристалічний α -стабільної фази.

Regularities of phase and structure state formation of condensates formed by ion sputtering are analyzed. As shown, the all variety of structural forms and phase states revealed in deposited materials can be described by the single condensation mechanism with different degree of the process non-equilibrium. The degree of non-equilibrium decreases with deposition-temperature increasing. The mechanism of condensate formation from ion-plasma flows is proposed and includes two main processes: subsurface implantation accompanied by intermixing for high-energy deposited particles and low-energy-particles' condensation, at which the following consequence of structure states takes place depending on the deposition temperature: amorphous-cluster–crystalline metastable β -phase–crystalline stable α -phase.

Ключевые слова: структурное состояние, ионно-плазменные конденсаты, неравновесность процесса, приповерхностная имплантация, аморфно-кластерное состояние, метастабильные фазы.

(Получено 19 июня 2008 г.; окончательный вариант — 29 августа 2008 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

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

Модельные представления процесса формирования структурного состояния в материале конденсата получили до настоящего времени развитие применительно к низкоэнергетическим (менее 0,5 эВ) термическим методам получения материала [15]. Детальное исследование начальных стадий формирования неравновесного структурного состояния конденсатов при терморезистивных способах их получения позволило выделить два основных механизма конденсации на нейтральную (аморфноподобную) подложку: пар–жидкость (кристалл) (ПЖ[К]) и пар–кристалл (ПК) [15, 16]. Одним из вариантов ПЖ-механизма считается конденсация с образованием аморфной фазы, которая рассматривается как переохлажденная жидкость.

Следует отметить, что эти механизмы предполагают значительно более сильную связь осаждаемых атомов между собой, чем с подложкой, что позволяет, при достаточно сильных пересыщениях конденсируемого пара, образовываться зародышам кристалличе-

ской или жидкой конденсированной фазы, разрастающимся сначала в двух, а затем в трех направлениях [15]. Такой механизм предполагает рост конденсата по модели Фольмера–Вебера (островковый рост).

Конденсация из ионно-плазменных пучков, средняя энергия частиц в которых может достигать десятков и сотен электронвольт, характеризуется значительно более сложными физическими процессами при осаждении по сравнению с терморезистивными методами получения материала. Сложность моделирования таких процессов обуславливает отсутствие единого подхода для объяснения механизмов формирования фазово-структурных состояний конденсатов, свойственных методу ионного распыления.

Целью работы является установление закономерностей образования фазово-структурного состояния конденсатов на основе вольфрама, полученных в условиях сильнонеравновесного процесса осаждения из ионно-плазменных потоков.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы получались магнетронным распылением мишеней вольфрама, карбида вольфрама, бориды вольфрама, бориды хрома, бориды циркония и квазибинарных систем WC–TiC и WB₂–TiB₂ с разным содержанием составляющих [17–19]. Осаждение осуществлялось при давлении распыляющего газа (Ar, Xe) $P_p = 0,2–2,0$ Па. Образцы осаждались на подложки разных типов (полированные пластины кремния, сапфира, никеля, меди, фольги алюминия, бериллия, нержавеющей стали) при температуре конденсации $T_k = 300–1220$ К.

Для исследования структурно-фазового состояния использовались рентгенодифрактометрические методы (ДРОН-2, ДРОН-3М) и методы высокоразрешающей просвечивающей микроскопии (ПЭМ-125К). Элементный состав анализировался взаимодополняющими методами послойного оже-электронного анализа (LAS-2000), лазерной энергомасс-спектрометрии (ЭМАЛ-2), рентгенфлуоресцентного анализа (СПРУТ-2).

Для исследования начальных стадий структурного упорядочения при концентрационном расслоении применялся метод малоуглового рентгеновского рассеяния. Исследования осуществлялись на малоугловом дифрактометре ДРАМ-2,0 с увеличенной разрешающей способностью в излучении медного анода с использованием схемы коллимации первичного рентгеновского пучка по Кратки [20, 21].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности структурного состояния материала при конденсации из

ионно-плазменных потоков в значительной мере связаны с относительно высокой средней энергией пленкообразующих частиц, изменяющейся от единиц до сотен электронвольт. В случае если длина пробега пленкообразующих атомов между столкновениями в рабочей атмосфере (l) превышает расстояние мишень–подложка (d), такие энергии достигаются даже при относительно невысоком распыляющем потенциале 300–400 В, характерном для магнетронной схемы распыления [22–24]. Процесс осаждения сопровождается развитием высоких структурных напряжений сжатия в конденсате, возникающих вследствие приповерхностной имплантации [24–28]. Действием радиационного фактора определяется не только развитие напряжений, но и процесс вторичного распыления легких атомов с поверхности конденсируемого материала, что способствует поверхностной очистке конденсата от примесных атомов остаточной и рабочей атмосфер и обедняет по элементу внедрения конденсаты фаз внедрения [29, 30].

Вторым важным параметром при осаждении является температура конденсации T_k . Повышение T_k усиливает десорбцию легких низкоэнергетических атомов с осаждаемой поверхности, а также способствует рекомбинационным процессам, приводящим к частичной релаксации конденсационных напряжений сжатия. Так, при получении конденсатов вольфрама повышение температуры осаждения приводит к уменьшению сжимающих напряжений в конденсате от $-2,3$ ГПа при $T_k = 350$ К [25] до $-0,2$ ГПа при $T_k = 1120$ К.

Примесные атомы остаточной и рабочей атмосфер, попадая в конденсат вольфрама при относительно невысокой температуре осаждения ($T_k < 800$ К), приводят к формированию метастабильных образований, таких как оксикариды со структурой типа A15 или, оставаясь в решетке матричной α -W фазы с содержанием, значительно превышающим предел растворимости в равновесном состоянии — в качестве предвыделений фаз внедрения [25]. При распылении монокарбида вольфрама (α -WC с гексагональной решеткой) и $T_k < 450$ К происходит формирование конденсата, содержащего β -WC фазу, стабильную при равновесных условиях получения в области предплавления температур $T > 3000$ К [31].

Определенное « $\sin^2\psi$ »-методом [15] напряженное состояние конденсатов карбида вольфрама в сравнении с вольфрамом несколько более высокое и при плотности потока металлических пленкообразующих атомов $j_w = (1-3) \cdot 10^{15}$ см⁻²·с⁻¹ и $P_p = 0,2$ Па составляет $-3,4$ ГПа [32]. По сравнению с конденсатами вольфрама переход от сжимающего напряженного состояния конденсатов к растягивающему, характерный при увеличении давления распыляющей атмосферы и связанной с этим уменьшением энергии пленкообразующих частиц, смещен в сторону более высоких давлений. Для сравнения, при распылении в атмосфере аргона смена знака напряженного состоя-

ния конденсата вольфрама осуществляется при $P_p \approx 2,2$ Па, а для карбида вольфрама — при $P_p \approx 2,5$ Па. Развитие растягивающих напряжений в этом случае обусловлено действием межатомных сил при образовании несплошностей в процессе роста конденсата [33]. Такие несплошности (рис. 1) при росте конденсата возникают вследствие поверхностной подвижности осаждаемых атомов, недостаточной для формирования сплошной пленки.

Повышение температуры осаждения $T_k > 450$ К при $P_p = 0,2$ Па в случае распыления карбида вольфрама приводит к росту преимущественно ориентированных кристаллитов β -WC фазы, а при $T_k > 1120$ К и использовании дополнительных углеродных секторов на распыляемой мишени для компенсации образующегося во время осаждения недостатка по углеродным атомам вследствие их преимущественного распыления с поверхности роста — к формированию α -WC фазы.

Значительно более сложное структурное состояние в фазах внедрения на основе вольфрама достигается в случае образования фаз на основе такого элемента внедрения, как бор. Следует отметить, что в этом случае соотношение атомных радиусов металлоида и металла для большинства переходных металлов превышает число Хэгга. В частности, для системы В–W такое соотношение достигает 0,61.

При формировании конденсатов диборида вольфрама характерным структурным состоянием является «аморфноподобно-кристал-

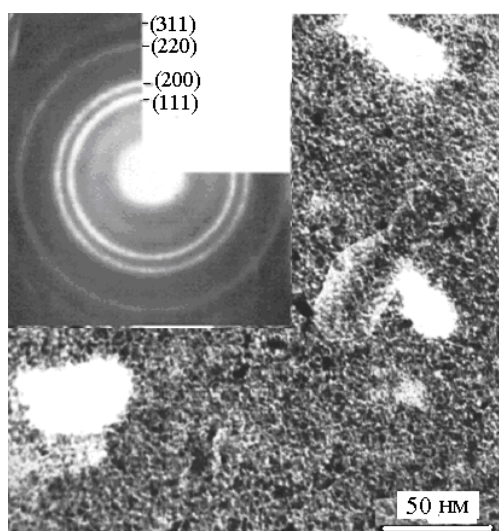


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок конденсата карбида вольфрама, полученного при $j_w = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и рабочем давлении 2,0 Па.

лическое» (рис. 2). При относительно низкой $T_k = 570$ К в качестве кристаллической составляющей материала выступает WB_2 фаза, которая, как и W_2B_5 фаза, имеет гексагональную решетку, однако более простую упаковку атомов (без «гофрированного» слоя [34]), что свойственно материалу диборида вольфрама в высокотемпературном состоянии. Аморфоподобная структурная составляющая материала конденсата, определенная по размытию «галообразного» дифракционного пика, соответствует области квазиупорядочения [35] с размером $R_m \approx 1,2$ нм.

Повышение температуры осаждения до 1170 К приводит к формированию «аморфоподобно-кристаллической» структуры конденсата, в которой в качестве кристаллической составляющей выступает β -WB фаза с орторомбической решеткой, стабильная при равновесных условиях получения при $T > 2250$ К [36]. Образование кристаллической боридной фазы при высокой температуре получения из диборидной мишени обусловлено значительным уменьшением соотношения атомов В/В при увеличении T_k [29].

Следует отметить, что аморфоподобное состояние, проявляющееся для толстых конденсатов системы W–В, характерно для начальных стадий роста вольфрама или карбида вольфрама толщиной до 7 нм [37–39]. Стабилизации этого состояния в тонких слоях способствуют попадающие при осаждении в конденсат примесные атомы О, С, N из рабочей атмосферы. Кристаллизация тонкого слоя при

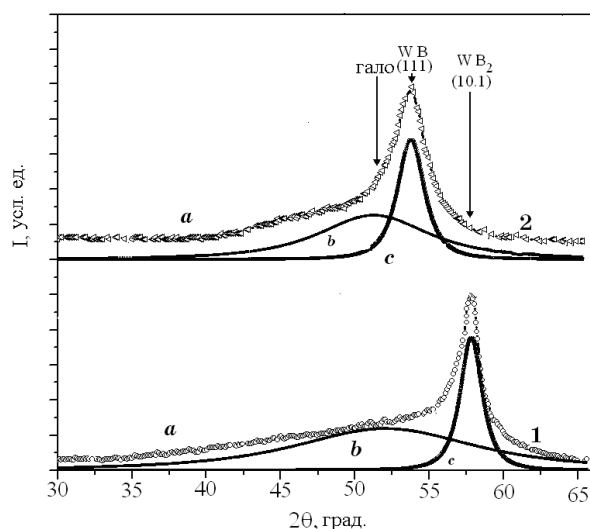


Рис. 2. Рентгендифрактометрические кривые, полученные для конденсатов борида вольфрама при температурах осаждения 570 К (1) и 1170 К (2) (излучение FeK_{α}) [29]: *a* — исходная дифракционная кривая; *b*, *c* — результаты разделения дифракционного профиля на составляющие.

этом происходит при температуре вакуумного отжига 900 К.

При распылении квазибинарных систем как карбидов WC–TiC, так и диборидов W_2B_5 –TiB₂, характерным является увеличение концентрационной области существования твердого раствора на основе наиболее простой решетки [17, 19]. В случае карбидов таковой является решетка TiC (структурный тип NaCl), а в случае диборида — TiB₂.

Важную роль в формировании структурно-фазового состояния и элементного состава материала ионно-плазменного конденсата играет то, что в системе WC–TiC теплота образования карбида титана почти в пять раз превышает теплоту образования карбида вольфрама, что является следствием преимущественно ковалентного Me–X (Me — переходной металл, X — элемент внедрения) типа связи в TiC фазе и металлического в WC фазе [31]. Аналогичным образом в системе W_2B_5 –TiB₂ теплота образования диборида титана намного превышает теплоту образования диборида вольфрама [36].

В связи с этим повышение содержания фазы внедрения на основе вольфрама, имеющего относительно слабую Me–X связь, увеличивает вероятность дефектообразования в неметаллической подрешетке при конденсации из ионно-плазменных потоков. В материале фаз внедрения на основе металлического твердого раствора вакансии в неметаллической подсистеме могут выступать как движущая сила концентрационного расслоения в металлической подсистеме с образованием модулированной структуры. В этом случае переход в термодинамически стабильное состояние путем образования фаз с некогерентной границей на основе кластеров из металлических атомов одного сорта растянут во времени, определяемом температурой выдержки конденсата, и при невысокой температуре, вследствие низкой диффузионной подвижности, процесс расслоения можно считать заторможенным, а состояние материала конденсата — квазиравновесным. Повышение температуры значительно ускоряет процесс расслоения.

В квазибинарной системе WC–TiC стадия распада с образованием некогерентной границы в случае нанокристаллического структурного состояния лежит в температурной области 1000–1200 К [40] и приводит, помимо распада на TiC и WC составляющие, к формированию обедненной по углеродным атомам W_2C -фазы и α -W-фазы с периодом, увеличенным из-за растворения углеродных атомов (рис. 3).

Исследование начальных стадий структурного упорядочения при концентрационном расслоении твердого раствора (W, Ti)C_x показало, что формирование модулированной структуры при распаде становится заметным в образцах с нестехиометрией по углеродным атомам, превышающей 5% [40]. Выявляемый при этом на кривых малоуглового рассеяния корреляционный пик (показан стрелкой

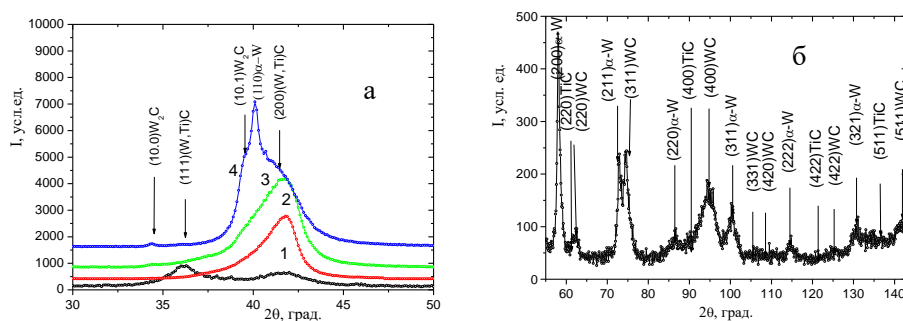


Рис. 3. Участки дифракционных спектров конденсатов, полученных распылением мишени состава 15 мол.% TiC–85 мол.% WC при T_K , К: 350 (1), 970 (2), 1020 (3), 1120 (4) (а) и широкоугольный участок спектра при $T_K = 1120$ К (б).

на рис. 4) соответствует длине волны концентрационного упорядочения, определяемого из соотношения [20]: $\lambda = 2\pi/s_{\max}$, где $s_{\max} = 0,135 \text{ \AA}^{-1}$ — положение корреляционного максимума на кривой $I(s)$, $\lambda \approx 4,5 \text{ нм}$.

По мере увеличения нестехиометрии, определяемой по уменьшению периода решетки в ненапряженном сечении [19], совершенство такого упорядочения возрастает, о чем свидетельствует повышение интенсивности корреляционного максимума на кривой малоуглового рассеяния. Оценка диффузионной подвижности (D) для длительности термического воздействия $t = 60$ мин, проведенная из интенсивности корреляционного пика [41] показала, что при уменьшении x в $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}_x$ от 0,95 до 0,80 значение D изменяется от $4 \cdot 10^{-19}$

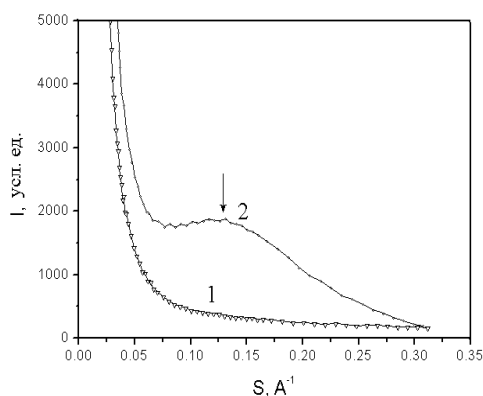


Рис. 4. Кривые малоуглового рассеяния пленками твердого раствора $(\text{W}, \text{Ti})\text{C}_x$, полученными распылением мишени состава 31 мол.% TiC–69 мол.% WC, T_K , К: 1 — 350, $x \approx 1$; 2 — 770, $x \approx 0,95$).

см²/с до $9 \cdot 10^{-19}$ см²/с.

Концентрационное расслоение твердого раствора в конденсированном состоянии характерно и для (Ti,W)B₂ фазы [20, 42]. При этом в формируемом при высоких температурах $T_k > 970$ К двухфазном состоянии кроме фазы (Ti,W)B₂ твердого раствора, как результат расслоения присутствует β-WB фаза. Это отвечает общей для квазибинарных систем в конденсированном состоянии закономерности, проявляющейся в том, что при высокой температуре осаждения, как в случае монокарбида, так и диборида среди формируемых при распаде твердого раствора фаз присутствуют низшие по элементу внедрения фазы на основе вольфрама.

Таким образом, особенностями фазового состояния материалов квазибинарных систем фаз внедрения на основе Ti/W переходных металлов являются: расширение области предельного растворения, переводящее твердый раствор в метастабильное состояние диффузионного расслоения и формирование при высокой температуре осаждения ($T_k > 900$ К) низших по элементу внедрения фаз со стороны переходного металла с наиболее сильной металлической связью, которым в паре Ti–W является вольфрам.

Используя установленные закономерности для моделирования процессов формирования фазово-структурного состояния конденсатов, можно отметить, что в условиях сильной неравновесности процесса формирования материала конденсата из ионно-плазменных потоков при невысоком действии радиационного фактора, что характерно для магнетронной схемы получения конденсатов, и температуре осаждения менее 1100 К происходит формирование кристаллитов фаз, свойственных предплавильному состоянию. В случае W–C системы это β-WC, в случае W–B это β-WB, а для квазибинарных систем это твердые растворы со значительно расширенной областью предельной растворимости по сравнению с равновесным состоянием. Таким образом, в нанокристаллическом конденсированном состоянии при осаждении из высокоэнергетических ионно-атомных потоков процессы атомного перемешивания и формирования кристаллитов на основе высокотемпературных структурных форм являются определяющими, переводя структуру материала конденсата в кристаллическое состояние фаз, метастабильных для низких температур.

В этом случае стабилизируется структура, типичная для расплава, в соответствии с наиболее простой схемой упаковки атомов в жидкости, для формирования кристаллической структуры которой при затвердевании требуется лишь незначительное смещение атомов [43]. Этому способствует также то, что начиная с размеров зерен (кристаллитов) 20 нм и меньше, удельный вес поверхностной энергии становится определяющим, что также создает условия для преимущественного формирования плотноупакованных структур,

близких к кубической, а избыточные атомы внедрения, стимулирующие формирование более сложных кристаллических структурных состояний, могут вытесняться из объема кристаллизующегося материала в приграничные области. Кроме того, ковалентные связи направлены от металлического атома к вершинам октаэдра из неметаллических атомов, что делает наиболее устойчивыми структуры, для которых в первой координационной сфере атомы металла находятся в окружении 6 узлов из неметаллических атомов. Это является второй из причин доминирующего формирования в ионно-плазменных конденсатах фаз внедрения с кубической кристаллической решеткой типа NaCl, в которой атомы одного сорта располагаются в октаэдрическом окружении атомов другого сорта [31].

На основании полученных результатов механизм формирования структурного состояния ионно-плазменных конденсатов можно условно разделить на два составляющих процесса. Первый из них определяется высокоэнергетической частью спектра бомбардирующей растущее покрытие частиц, энергия которых достаточна для приповерхностной имплантации. Для магнетронного метода высокоэнергетические частицы составляют менее 5% от общего числа осаждаемых частиц [44], и их влияние на перемешивание и дефектообразование не имеет определяющего характера на структурное состояние, однако определяющим образом действует на формирование напряженного состояния конденсатов, приводя к развитию напряжений сжатия.

Частицы, осаждающиеся с энергией, недостаточной для внедрения (для вольфрамовых атомов $E_w \leq 20$ эВ), конденсируясь на поверхность с характерной плотностью потока $10^{14} - 10^{16}$ см⁻²·с⁻¹, термализуются за время, меньшее 10^{-5} с, что при относительно низкой температуре поверхности осаждения недостаточно для диффузии с образованием атомных комплексов, как зародышей кристаллитов. Исходя из определяющего влияния температуры разогрева поверхности на поверхностную диффузионную подвижность осаждаемых атомов, определяющую структуру материала, формируемого из ионно-плазменных потоков, можно построить модель развития структурного состояния поверхностных слоев при разной степени воздействия термического фактора.

Для этого используем полученную при повышении температуры осаждения из паро-плазменных потоков (включая примесные атомы остаточной атмосферы) последовательность состояний: аморфно-кластерное состояние → β-высокотемпературное кристаллическое (метастабильное) → α-кристаллическое (равновесное).

Каждое последующее состояние из этого ряда отвечает повышению плотности материала и уменьшению его термодинамического потенциала. Следует отметить, что даже относительно низкая температура осаждения без дополнительного нагрева (≈ 300 К) для

большинства материалов с простой кристаллической решеткой (например, кубической типа NaCl) оказывается достаточной для формирования в конденсате второй стадии — кристаллического состояния метастабильных высокотемпературных фаз.

Образование метастабильных фаз соответствует правилу ступеней Освальда, по которому устойчивое в определенном энергетическом интервале метастабильное состояние является обязательным звеном на пути превращения из аморфного состояния в кристаллическую равновесную фазу [45]. Само же аморфоподобное состояние в случае конденсации из ионно-плазменных потоков даже при наличии порядка только в первых трех координационных сферах, что соответствует области кластеризации ≈ 1 нм, можно считать прообразом кристаллического упорядочения при более высоких температурах осаждения. Как показывают оценки, проведенные для аморфоподобного состояния в системе W–В, в этом представлении используемые температуры осаждения оказываются достаточными для поверхностной подвижности атомов, обеспечивающей формирование областей кластеризации в аморфоподобном состоянии конденсированного материала. Поэтому такое воздействие можно уже классифицировать, считая его условно «слабым». При осаждении тугоплавких материалов на основе вольфрама с характерной для ионно-плазменных методов плотностью потока $j = 10^{14}–10^{16}$ см⁻²·с⁻¹ к такому воздействию можно отнести конденсацию при температуре $T_k < 350$ К (рис. 5).

Структурное состояние, достигаемое при условно «среднем» типе воздействия, является кристаллической метастабильной β -фазой. Это состояние по отношению к аморфоподобному является при низких температурах менее неравновесным и для большинства исследованных материалов достигается при $T_k \leq 750$ К.

Следующие типы воздействия можно условно классифицировать, как «сильное» и «очень сильное». Первое из этих воздействий



Рис. 5. Модель развития структурного состояния поверхностных слоев под действием термического фактора при осаждении с $j = 10^{14}–10^{16}$ см⁻²·с⁻¹.

определяет преимущественную ориентировку растущих кристаллитов метастабильной фазы и находится в температурном интервале 750–1000 К. При этом тип текстуры, в случае конденсации из ионно-плазменных потоков, определяется минимизацией воздействия нескольких факторов: поверхностной энергии ($\Delta E_{\text{п}}$), энергии деформации ($\Delta E_{\text{с}}$), энергии радиационных повреждений ($\Delta E_{\text{д}}$). Поэтому, например, для кристаллитов с решеткой типа NaCl при определяющем влиянии $\Delta E_{\text{п}}$ происходит формирование текстуры [111], при определяющем влиянии $\Delta E_{\text{с}}$ — [100], а при определяющем влиянии $\Delta E_{\text{д}}$ и энергии, достаточной для каскадообразования, — [211][46].

«Очень сильным» можно считать термическое воздействие, которое оказывается достаточным для преодоления энергетического барьера роста кристаллической β -метастабильной фазы и перехода к росту кристаллитов стабильной α -фазы. Для большинства изученных фаз внедрения и твердых растворов на основе вольфрама образование стабильных фаз становится возможным при $T_{\text{к}} \approx 1000$ –1100 К.

4. ВЫВОДЫ

Основными отличиями материала квазибинарных систем в состоянии, конденсированном из ионно-плазменных потоков, от массивного являются: значительное расширение, как по концентрационным, так и по температурным интервалам области существования твердых растворов на основе наиболее простой для системы решетки, появление областей концентрационного расслоения в твердых растворах и образование при высоких температурах осаднения низших по элементам внедрения фаз.

Анализ закономерностей формирования структурно-фазового состояния конденсатов, полученных ионным распылением, показал, что все многообразие выявляемых структурных форм и фазовых состояний в осаждаемых материалах можно описать единым механизмом конденсации при разной степени неравновесности процесса. Степень неравновесности уменьшается с повышением температуры осаднения.

Предложен механизм формирования конденсата из ионно-плазменных потоков, который включает два основных процесса: приповерхностную имплантацию, сопровождающуюся перемешиванием для высокоэнергетических частиц, и конденсацию низкоэнергетических частиц, при которой, в зависимости от температуры осаднения, проходит последовательность структурных состояний: аморфно-кластерное–кристаллическое β -метастабильной фазы–кристаллическое α -стабильной фазы.

Формируемые метастабильные β -кристаллические формы свой-

ственны предплавильному состоянию. Для карбида вольфрама это β -WC фаза с решеткой типа NaCl, для бориды вольфрама это β -WB с орторомбической решеткой, а для квазибинарных систем это твердые растворы со значительно расширенной областью предельной растворимости по сравнению с равновесным состоянием.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля, *Наноструктурные материалы* (Москва: Академия: 2005).
2. Ч. Пул, Ф. Оуэнс, *Нанотехнологии* (Москва: Техносфера: 2004) (пер. с англ.).
3. М. J. Mayo, *Int. Mater. Rev.*, **41**, No. 1: 85 (1996).
4. Н. П. Лякишев, М. И. Алымов, *Российские нанотехнологии*, **1**, №1–2: 71 (2006).
5. Ю. И. Петров, *Кластеры и малые частицы* (Москва: Наука: 1986).
6. Н. И. Носкова, Р. Р. Мулюков, *Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы* (Екатеринбург: УрО РАН: 2003).
7. А. И. Гусев, *УФН*, **168**, №1: 55 (1998).
8. Р. А. Андриевский, А. М. Глезер, *ФММ*, **88**, №1: 50 (1999).
9. Р. А. Андриевский, А. М. Глезер, *ФММ*, **89**, №1: 91 (2000).
10. О. В. Соболев, *Сборник докладов 7-й Международной конференции «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов–2006»* (Харьков: ННЦ ХФТИ–ИПЦ «Контраст»: 2006).
11. А. I. Грабченко, М. В. Верезуб, О. В. Соболев, В. А. Фадеев, Л. Г. Дюбнер, *Високі технології в машинобудуванні: Збірник наукових праць НТУ «ХПІ»*, вип. 1(6): 34 (2003).
12. А. А. Koz'ma, O. V. Sobol', E. A. Sobol', *Functional Materials*, **8**, No. 2: 314 (2001).
13. А. П. Шпак, В. В. Погосов, Ю. А. Куницкий, *Введение в физику ультрадисперсных сред* (Киев: Академперіодика: 2006).
14. О. В. Соболев, *Матеріали 8-ої Міжнародної конференції «Фізичні явища в твердих тілах»* (Харків: ХНУ: 2007), с. 71.
15. Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, В. М. Косевич, *Механизм образования и субструктура конденсированных пленок* (Москва: Наука: 1972).
16. Ю. Ф. Комник, *Физика металлических пленок* (Москва: Атомиздат: 1979).
17. О. В. Соболев, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **4**, № 3: 707 (2006).
18. O. V. Sobol', *Functional Materials*, **14**, No. 4: 436 (2007).
19. О. В. Соболев, *Физическая инженерия поверхности*, **5**, № 1–2: 101 (2007).
20. А. П. Шпак, О. В. Соболев, П. Г. Черемской, Ю. А. Куницкий, А. Н. Стеценко, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **4**, № 2: 373 (2006).
21. А. П. Шпак, П. Г. Черемской, Ю. А. Куницкий, О. В. Соболев, *Кластерные и наноструктурные материалы* (Киев: Академперіодика: 2005), т. 3.
22. R. E. Somekh, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A2(3)**, July–September: 1285 (1984).
23. W. Eckstein and J. P. Biersack, *Z. Phys. B: Condens. Matter B*, **63**, No. 4: 471 (1986).
24. А. А. Козьма, С. В. Малихин, О. В. Соболев, С. С. Борисова, *Физика и*

- химия обработки материалов*, № 3: 49 (1998).
25. О. В. Соболев, *ФММ*, **91**, № 1: 63 (2001).
 26. B. Window and K.-H. Muller, *Thin Solid Films*, **171**: 183 (1989).
 27. N. H. Hoang, McKenzie, W. D. McFall, and Y. Yin, *J. Appl. Phys.*, **80**, No. 11: 6279 (1996).
 28. D. W. Hoffman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A12**, No. 4: 953 (1994).
 29. O. V. Sobol, *Functional Materials*, **13**, No. 3: 387 (2006).
 30. G. Keller, I. Barzen, R. Erz, W. Dotter, S. Ulrich et al., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **341**: 349 (1991).
 31. Г. В. Самсонов, Г. Ш. Упадхая, В. С. Нешпор, *Физическое материаловедение карбидов* (Киев: Наукова думка: 1974).
 32. А. А. Козьма, С. В. Малыгин, О. В. Соболев, *ФММ*, **87**, № 3: 30 (1999).
 33. M. Itoh, M. Hori, and S. Nadahara, *J. Vac. Sci. Technol*, **B9**, No. 1: 149 (1991).
 34. C. Schmalzried, R. Telle, B. Freitag, and W. Mader, *Z. Metallkd.*, **92**, No. 11: 1197 (2001).
 35. Н. А. Ватолин, Э. А. Пастухов, *Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов* (Москва: Наука: 1980).
 36. Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов, *Бориды* (Москва: Атомиздат: 1975).
 37. О. В. Соболев, Е. А. Соболев, *Вісник ХНУ. Серія «Фізика»*, **476**, № 4: 175 (2000).
 38. О. В. Соболев, Е. А. Соболев, С. А. Юлин, *Вестник ХГПУ. Сер. «Новые решения в современных технологиях. Физические аспекты современных технологий»*, вып. 30: 66 (1999).
 39. А. А. Козьма, Е. А. Соболев, О. В. Соболев, *Вестник ХГУ. Серія «Фізика»*, **440**, № 3: 149 (1999).
 40. O. V. Sobol, *Functional Materials*, **14**, No. 3: 392 (2007).
 41. Д. И. Свєргун, Л. А. Фейгин, *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние* (Москва: Наука: 1986).
 42. О. В. Соболев, *ФТТ*, **49**, № 6: 1104 (2007).
 43. О. В. Соболев, *Харьковская нанотехнологическая Ассамблея. Сборник докладов. Том 1. Вакуумные нанотехнологии и оборудование* (Харьков: ННЦ ХФТИ–ИПП «Контраст»: 2006), с. 260.
 44. Б. С. Данилин, *Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок* (Москва: Энергоатомиздат: 1989).
 45. Р. А. Свелин, *Термодинамика твердого состояния* (Москва: Металлургия: 1968).
 46. O. V. Sobol', E. A. Sobol', and A. A. Podtelezhnikov, *Functional Materials*, **6**, No. 5: 868 (1999).