

## Структурная инженерия вакуумно-плазменных покрытий фаз внедрения

О.В. Соболев

Национальный технический университет «ХПИ», ул. Фрунзе, 21, 61002 Харьков, Украина

(Получено 24.03.2016; в отредактированной форме – 13.06.2016; опубликовано online 21.06.2016)

В работе проведен анализ возможных структурных состояний определяемых неравновесностью процессов при вакуумно-плазменных методах получения покрытий фаз внедрения. Показано, что неравновесные условия осаждения из ионно-плазменных потоков значительно расширяют спектр возможных структурных состояний формируемого материала: от аморфоподобного до высокоупорядоченного кристаллического. Высокая скорость термализации определяет формирование фаз с кубической кристаллической решеткой (в большинстве случаев структурного типа NaCl). На примерах W-C и Ta-N систем с гексагональным типом решетки в равновесном состоянии показаны условия и механизм перехода из метастабильного состояния с кубической решеткой в равновесное с гексагональной кристаллической решеткой. Переход осуществляется путем диффузионно-сдвигового превращения с образованием дефектов упаковки в чередовании наиболее плотноупакованных плоскостей вдоль оси [111]. Образованию дефектов упаковки способствует малая область сдвига в нанокристаллических материалах и наличие вакансий, а само превращение сдвигом (через образование дефектов упаковки) сопровождается резкой релаксацией структурных напряжений.

Исходя из критерия атомной подвижности обсуждены механизмы структурных преобразований в вакуумно-плазменных покрытиях и необходимые физико-технологические условия для направленных структурных изменений на стадии осаждения и высокотемпературного отжига.

**Ключевые слова:** Структурная инженерия, Вакуумно-плазменные покрытия, Фазы внедрения, Метастабильность, Диффузия, Структурные превращения, Сдвиговый механизм, Напряжения.

DOI: [10.21272/jnep.8\(2\).02024](https://doi.org/10.21272/jnep.8(2).02024)

PACS numbers: 81.07.Bc, 61.05.cp, 68.55.jm, 61.82.Rx

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Высокая скорость термализации энергии частиц при вакуумно-плазменных методах получения покрытий предопределяет широкий спектр формируемых структурных состояний, включая неравновесные по фазовому составу, а также аморфоподобные и кластерные по структурным типам [1-5].

Основным критерием, определяющим тип формируемого структурного состояния, является подвижность осаждаемых частиц [6-7]. При характерной для ионно-плазменных методов по магнетронной схеме скорости осаждения 1 монослой/сек, что соответствует средней плотности потока  $3 \cdot 10^{15}$  атом/см<sup>2</sup> сек, для образования зародыша плотноупакованной плоскости ориентации кристаллитов (111), состоящего из 3 атомов, необходимая подвижность атомов должна обеспечить перемещение, как минимум на 2 межатомных расстояния, что составляет около 0,45 нм. В этом случае коэффициент поверхностной диффузии пленкообразующих атомов должен быть не ниже  $4 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>/сек, что характерно для осаждения частиц с электронвольтовой энергией при температуре подложки 300-400 °C [7].

Для образования зародыша более сложной формы, а в особенности зародышей объемных конфигураций, что необходимо при росте кристаллитов решеток низкой симметрии, подвижность атомов должна быть значительно выше, что достигается только при увеличении температуры подложки при осаждении выше 800 °C [8].

Низкая гомологическая температура определяет образование высокопористых конденсатов, что стимулирует формирование растягивающих напряжений. Достижение подвижности необходимой для планарного заполнения растущей поверхности мо-

жет не приводит к упорядочению с дальним кристаллическим порядком в случае большой разницы атомных радиусов элементов замещения (например, для переходных металлов таким легирующим элементом является Si). Процесс аморфизации стимулируется в случае образования фаз внедрения с такими элементами внедрения, как В и О при переходе от металла-основы IV группы к металлам VI группы, а также в случае добавления металлических составляющих с малой энергией связи [9-16].

В случае если при относительно невысокой температуре осаждения энергия частиц позволяет им образовывать дальнепериодную кристаллическую решетку для фаз типа MeX (Me – переходной металл, X – элемент внедрения В, С, N, О) образуется в основном наиболее простой тип решетки – ГЦК решетка структурного типа NaCl [9, 17, 18].

Высокоэнтропийная основы упорядочения в простые (кубической сингонии) кристаллические решетки наиболее ярко проявляется для высокоэнтропийных сплавов и покрытий на их основе, где неоднородность связанная с разноатомностью в большинстве случаев приводит к формированию кубической кристаллической решетки ГЦК- типа [19].

Целью данной работы было выяснение механизма перестройки кристаллической решетки в нанокристаллических конденсатах MeX для которых в равновесных условиях соответствующих температуре осаждения формируемая фаза со структурным типом NaCl является метастабильной.

### 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы покрытий карбидов были получены магнетронным распылением  $\alpha$ -WC мишени в атмосфере аргона при рабочем давлении  $2 \cdot 10^{-3}$  Торр и

мощности разряда 30-300 Вт. При этом достигались скорости нанесения пленок 0.12-1.8 нм/с, что соответствовало плотности потока осаждаемых частиц металлической составляющей (вольфрама)  $j_W = 1.2 \cdot 10^{15} - 1.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . В качестве подложек использовались пластины  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Si толщиной 180 мкм и 370 мкм, соответственно. Отжиг образцов проводился в специально сконструированной вакуумной установке при остаточном давлении менее  $10^{-5}$  Торр. Нагрев осуществлялся галогенными лампами до температур 600-1300 °С с последующей выдержкой при этих температурах в течение 1 часа.

Образцы нитридов были получены магнетронным распылением в установке SaNEL lab [20] в атмосфере  $\text{Ar} + \text{N}_2$  (при разном соотношении) и общем давлении  $5 \cdot 10^{-3}$  Торр. При осаждении подавался потенциал смещения ( $U_s$ ) величиной -100, -200 и -300 В. Температура осаждения составляла около 550 °С.

Исследование фазового состава, периодов кристаллической решетки и субструктурных характеристик, а также напряженного состояния осуществлялось методами рентгеновской дифрактометрии. Исследования выполнялись в фильтрованном  $\text{Cu-K}\alpha$  излучении.

Обработка полученных результатов осуществлялась, как классическими методами [21], так и с использованием методики многопараметрических сечений [22].

Электронно-микроскопические исследования проводились на микроскопе ПЕМ-125К с увеличением до 450 000 при напряжении 100 кВ.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [23, 24], увеличение температуры осаждения переводит формируемую из вакуумно-плазменных потоков структуру материала покрытий в более равновесное состояние. Для большинства фаз внедрения такой температурой при которой состояние формируемой структуры можно считать близкой к равновесной является 900-1000 °С [1, 7]. Также из метастабильного к более равновесному состоянию может приводить упорядочение в каскадах смещения при высокоэнергетическом воздействии [2].

Системы W-C и Ta-N с близким к эквиацному содержанию элементов имеют в области температур 20-300 °С в равновесном состоянии фазы с некубическим типом кристаллических решеток, а потому образуемые в неравновесных условиях фазы с кубической решеткой являются метастабильными, что позволяет на их примере детально изучить условия и механизмы перехода из метастабильного в равновесное состояние.

В системе W-C при температуре осаждения ниже 700 °С формируется метастабильная фаза  $\beta\text{-WC}$  с кубической кристаллической решеткой структурного типа NaCl [7].

Ожэ-электронный элементный анализ показал, что при изменении скорости осаждения от 0.12 до 1.8 нм/с, что соответствовало суммарной плотности потока осаждаемых частиц  $j_W = 1.2 \cdot 10^{15} - 1.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , соотно-

шение атомов C/W в покрытии изменяется от близкого к 1,1 до 0,8 (рис. 1).

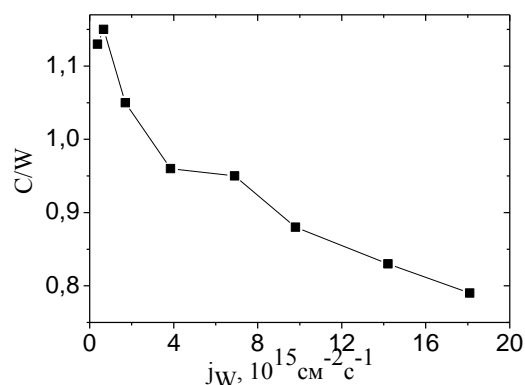


Рис. 1 – Зависимость соотношения атомов вольфрама и углерода в конденсатах карбида вольфрама от плотности потока осаждаемых частиц

Рентгендифрактометрические исследования покрытий микронной толщины показали, что при плотностях потока осаждаемых частиц менее  $j_W \approx 8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  они являются однофазными ( $\beta\text{-WC}$ - фаза) (рис. 2, спектры 1-2). С увеличением плотности потока происходит перераспределение интенсивности дифракционных кривых от разных плоскостей в направлении повышения относительной интенсивности пиков от плоскостей {100}, а также появление при  $j_W > 9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  дифракционных пиков от обедненной по углероду по сравнению с распыляемой мишенью равновесной  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$  фазы с ГПУ решеткой (рис. 2, спектры 3-4).

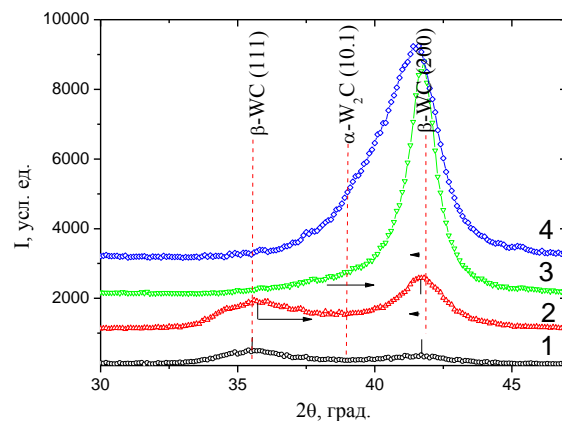


Рис. 2 – Участки дифракционных спектров от конденсатов карбида вольфрама, полученных при разных плотностях потока осаждаемых частиц  $j_W$ : 1 –  $1,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , 2 –  $5,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , 3 –  $1,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , 4 –  $1,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$

Если в качестве критерия оценки развития преимущественной ориентации кристаллитов рассмотреть отношение пиковой интенсивности отражений от плоскостей (111) и (200), то при малой плотности потока осаждаемых частиц отношение  $I_{(111)}/I_{(200)}$  составляет величину близкую к 1 (рис. 3), что свидетельствует о формируемой при низкой плотности потока осаждаемых частиц преимущественной ориентации кристаллитов с осью [111] перпендикулярной плоскости роста. Можно отметить, что формирование такой

преимущественной ориентации наблюдается при некотором избытке по атомам внедрения по сравнению со стехиометрическим составом (см. рис. 1).

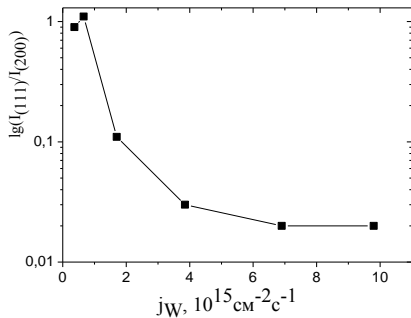


Рис. 3 – Зависимость относительного изменения интенсивности линий (111) и (200)  $\beta$ -WC фазы

При  $j_W > 9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  появление преимущественной ориентации с осью [100] приводит к резкому падению отношения  $I_{(111)}/I_{(200)}$ .

Для оценки концентрации  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C и  $\beta$ -WC фаз в пленках применялся расчетный способ [7] по формулам:

$$\frac{C_\beta}{C_\alpha} = \frac{S_\beta Q_\alpha}{S_\alpha Q_\beta P_{hkl}^n}, \quad Q = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot |S_{hkl}|^2 \cdot p \cdot N^2.$$

где  $S_{\alpha,\beta}$  – площадь дифракционной линии  $\alpha$  и  $\beta$  фаз,  $S_{hkl}$  – структурный фактор,  $N$  – число элементарных ячеек,  $\theta$  – угол отражения,  $p$  – множитель повторяемости.

Из-за наличия текстуры в  $\beta$ -WC фазе в формуле был введен коэффициент полюсной плотности  $P_{hkl}$ . Так как для  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C фазы выявляется только одна линия, то ей приписывается полюсная плотность 1. В виду близости ширины кривой качания сравниваемых дифракционных линий коэффициент текстурованности не вводился. Оценка концентрации была проведена по двум парам линий (111) -  $\beta$ -WC, (101)  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C и (200)-  $\beta$ -WC, (101)  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C для режимов  $j_W \approx 1,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  и  $j_W \approx 1,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  с учетом того, что  $C_\alpha + C_\beta = 1$ . Как показали расчеты, проведенные по обоим парам линий для меньшей плотности потока содержание  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C фазы около 3 %. При наибольшей плотности потока (спектр 4 на рис. 2) содержание  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C фазы увеличилось до 27 %.

Анализ полученных на рисунке 2 спектров показывает, что с увеличением  $j_W$  превращение  $\beta$ -WC  $\rightarrow$   $\alpha$ -W<sub>2</sub>C проходит через смещение пиков (111) и (200) фазы  $\beta$ -WC навстречу друг другу (показано на рисунке 2 стрелками), что характерно для образования в плоскостях чередования в направлении [111] дефекта упаковки типа вычитания (рис. 4).

Проявление дефектов упаковки также видно и на высокоразрешающих электронномикроскопических снимках (выделены кружками на рис. 5).

Для выяснения механизма такого превращения сопровождающегося образованием дефектов упаковки были проведены высокотемпературные вакуумные отжижки которые показали, что заметное изменение профилей дифракционных пиков от плоскостей решетки  $\beta$ -WC фазы происходят при температуре

отжига свыше 700 °С, когда по данным [25] коэффициент диффузии углеродных атомов  $D_C \rightarrow W_C$  составляет около  $10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ , а коэффициент диффузии атомов вольфрама  $D_W \rightarrow W_C$  близок к  $10^{-19} \text{ см}^2/\text{с}$ .

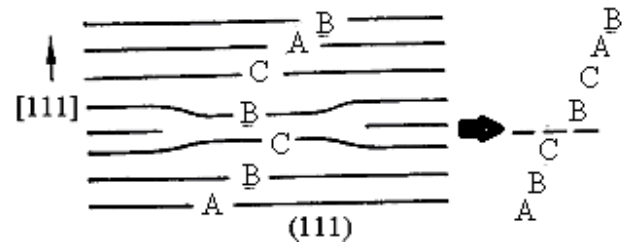


Рис. 4 – Схема образования дефектов упаковки типа вычитания при смешении наиболее плотноупакованных плоскостей в ГЦК решетки (111)

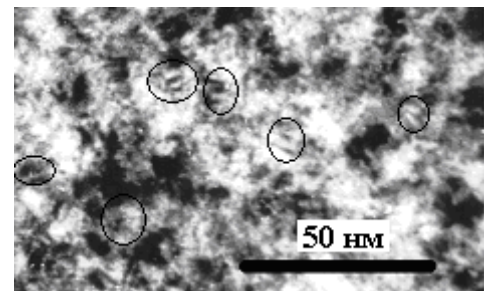


Рис. 5 – Электронно-микроскопический снимок карбида вольфрама, полученной при  $j_W \approx 1,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$

По этому детальное изучение структурных изменений было проведено в температурном интервале часовых отжигов 750-800 °С. Из приведенных на рисунке 6 дифракционных спектров видно, что в результате отжига происходит практически полное превращение  $\beta$ -WC  $\rightarrow$   $\alpha$ -W<sub>2</sub>C которое сопровождается смещением дифракционных пиков связанным с образованием дефектов упаковки (показано на рис. 6 стрелкой).

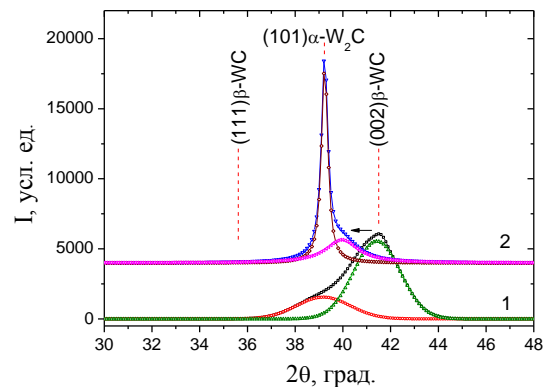


Рис. 6 – Участки дифракционных спектров с выделенными составляющими дифракционных профилей для покрытия, полученного при  $j_W \approx 1,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  в исходном состоянии (а) и после часового отжига при температуре 800 °С (б)

Величину объемного изменения, которое происходит при  $\beta$ -WC  $\rightarrow$   $\alpha$ -W<sub>2</sub>C (ГЦК-ГПУ) сдвигом превращения можно оценить по изменению межплоскостного расстояния с помощью соотношения [26]:

$$\frac{\Delta V_{\partial n V - \partial \dots \dots}}{V_{\partial \dots \dots}} = \Delta_1 + 2\Delta_2,$$

где  $\Delta_1 = \frac{d_{002} - d_{111}}{d_{111}}, \Delta_2 = \frac{d_{110} - d_{220}}{d_{220}}.$

Для определенного в работе при  $j_w \approx 1,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  состава карбида  $\beta\text{-WC}_{0,8}$ , значение  $\Delta V/V = -4,8 \%$ .

В системе Ta-N при температуре 20-300 °C в интервале содержания азота 35-50 ат. % равновесной фазой является Ta<sub>2</sub>N фаза с гексагональной решеткой (PDF 26-0985). Нитрид тантала также, как и в случае  $\beta\text{-WC}$  имеет метастабильную кубическую модификацию TaN структурного типа NaCl с периодом 0,433 нм (PDF 32-1283).

Из представленных на рисунке 7 рентгендифрактометрических спектров [20] видно, что повышение азотной составляющей в распыляемой атмосфере приводит к переходу от гексагональной структуры Ta<sub>2</sub>N фазы с преимущественной ориентацией (101) к развитию текстуры (100) и переходу к кубическому типу кристаллической решетки TaN фазы с преимущественной ориентацией (111) с размытыми и пиками, аналогично наблюдаемому раньше при переходе в системе W-C (см. рис. 2 и 6).

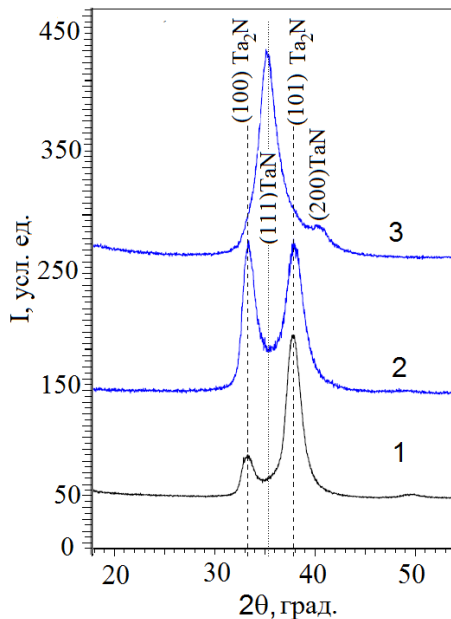


Рис. 7 – Участки дифракционных спектров покрытий нитрида тантала полученных в рабочей атмосфере Ar + N<sub>2</sub> с содержанием N<sub>2</sub>, об. %: 1 – 2,5; 2 – 5; 3 – 7 ( $U_s = -200$  В)

Развертка дифракционных спектров для покрытий полученных при постоянном содержании N<sub>2</sub> в рабочей атмосфере на уровне 5 об. % при варьировании  $U_s$  показала, что при увеличении  $U_s$ , что стимулирует уменьшение относительное содержание легкой азотной составляющей в покрытии вследствие процессов вторичного распыления [7], также наблюдается переход от кубической к плотноупакованной гексагональной структуре (рис. 8 спектры 1 и 2) который проходит через сближение рефлексов, что соответствует сближению по межплоскостным расстояниям структур в процессе ГЦК→ГПУ перехода.

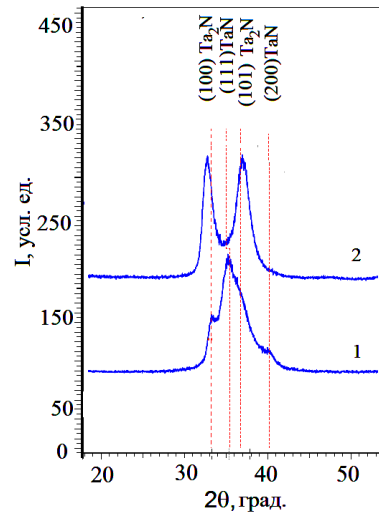


Рис. 8 – Участки дифракционных спектров покрытий нитрида тантала полученных в рабочей атмосфере с 5 об. % N<sub>2</sub> при  $U_s$ : 1 – 100 В, 2 – 200 В

Если рассмотреть изменение макронапряженного состояния покрытий, то в области фазово-структурного перехода (около 5 об. % N<sub>2</sub>) наблюдается его резкое падение (рис. 9), что характерно при координированной релаксации сдвигом [7].

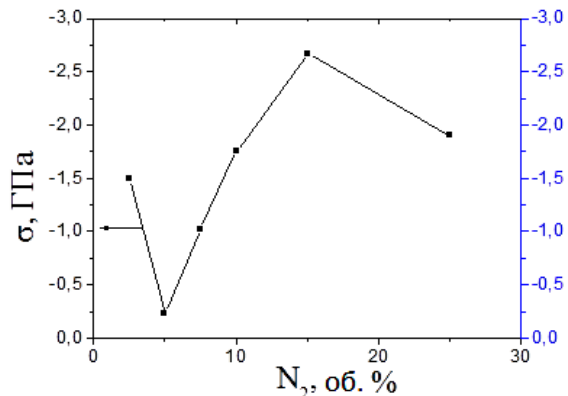


Рис. 9 – Зависимости величины сжимающих напряжений от процентного содержания азота в рабочей атмосфере

Следует отметить, что развитие напряжений сжатия при осаждении является следствием “atomic reening”- эффекта [27] суть которого в имплантации высокоэнергетических пленкообразующих частиц в приповерхностной области, протекающая с увеличением удельного объема и развитием напряжений сжатия в связанном с подложкой покрытии.

Таким образом, неравновесные условия формирования материала из ионно-плазменных потоков предопределяет стабилизацию более простых структурных форм, которые с повышением подвижности осаждаемых частиц проходят стадии от аморфоподобного неупорядоченного состояния и кластерное упорядочение к дальнепериодному кристаллическому упорядочению. Для фаз внедрения на основе переходных металлов IV-VI групп при сравнительно небольшой гомологической температуре осаждения ( $T_{od}/T_{nl} = 0,05-0,15$ ), что на практике соответствует температурам подложки в интервале 20-500 °C, в

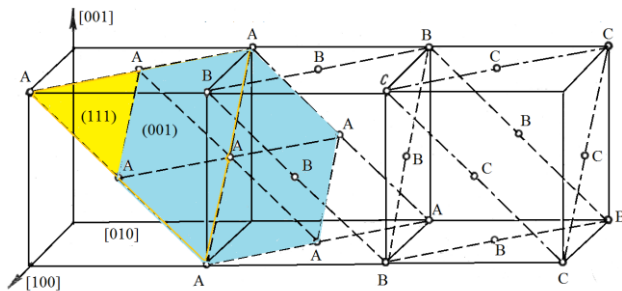


основном происходит формирования структур на основе кубической ГЦК кристаллической решетки. В случае систем, для которых в равновесном состоянии свойственны более сложные типы кристаллических решеток, образуемые структуры являются метастабильными, подверженными перестройки при повышении температуры и соответственно подвижности атомов. В случае осаждения необходимая энергия (0,1 эВ и более) для большинства систем достигается уже при температуре осаждения 900 °С [7]. Для сформированных покрытий для перестройки необходима большая энергия (более 0,15 эВ), а перестройка протекает при температурах свыше 1100 °С, когда коэффициент диффузии базисного металлического элемента достигает  $10^{-15}$  см<sup>2</sup>/с.

Понижению энергии (а соответственно и температуры) перехода способствует наличие вакансий в неметаллической подрешетке, что в случае рассматриваемых в работе систем сопровождается появлением преимущественной ориентации роста кристаллитов с осью [100] перпендикулярной плоскости роста.

Переход ГЦК → ГПУ (который идет с уменьшением удельного объема) сопровождается резким уменьшением сжимающего макронапряженного состояния, что определяется коллективным сдвиговым характером такого перехода.

Таким образом, в нанокристаллитах вакуумно-плазменных конденсатов при наличии вакансий в неметаллической подрешетке превращения при упорядочении сходны с бейнитным: вначале происходит диффузия атомов внедрения (для карбидов – углеродных атомов, для нитридов – атомов азота) с их упорядочением позволяющим в дальнейшем путем сдвига плоскостей (по мартенситоподобному типу) пройти переходу в равновесную кристаллическую структуру.



**Рис. 10** – Схема перестройки ГЦК → ГПУ путем сдвига по плоскости (111). Положения отмеченные А, В, С – соответствуют базисным атомным положениям на рис. 4

Перемещение атомов при превращении по мартенситоподобному типу происходит путем кооперативного направленного сдвига целых атомных плоскостей в течение короткого времени на расстояния, не превышающие межатомные. Деформация с инвариантной плоскостью, являющейся общей плоско-

стью границ раздела двух фаз, приводит к смещению атомов в направлении вектора сдвига, причем величина такого смещения пропорциональна расстоянию от инвариантной плоскости.

В случае фаз внедрения с ГЦК основой из металлических атомов и элементах внедрения находящихся в октаэдрических междуузлиях в направлении [111] идет чередование слоев только из металлических атомов и атомов элементов внедрения и определяющим в такой структуре является сдвиг в металлической решетке. Схематически такой процесс перестройки ГЦК решетки с образованием по ее сдвинутой плоскости (111) зародыша-базиса (001) для ГПУ кристаллической решетки представлено на рисунке 10.

#### 4. ВЫВОДЫ

1) Неравновесные условия осаждения из ионно-плазменных потоков значительно расширяют спектр возможных структурных состояний формируемого материала: от аморфоподобного до высокоупорядоченного кристаллического.

2) В наиболее используемом температурном интервале осаждения покрытий 20-500 °С без дополнительной стимуляции при образовании фаз внедрения на основе переходных металлов подвижности атомов достаточно для формирования структур с простым высоко симметричным типом кристаллической решетки (в большинстве случаев на ГЦК металлической основе) и высоким уровнем структурных напряжений.

3) Высокая температура осаждения (700-900 °С) переводит структуру в более равновесное состояние, чему способствует образование вакансий в подсистеме элемента внедрения.

4) В случае равновесной фазы с гексагональной кристаллической решеткой переход осуществляется путем диффузионно-сдвигового превращения с образованием дефектов упаковки в чередовании наиболее плотноупакованных плоскостей вдоль оси [111]. Образованию дефектов упаковки способствует малая область сдвига в нанокристаллических материалах и наличие вакансий, а само превращение сдвигом (через образование дефектов упаковки) сопровождается резкой релаксацией структурных напряжений.

5) По типу превращение связанное с перестройкой кристаллической решетки сходно с бейнитным: вначале происходит диффузия атомов внедрения (для карбидов – углеродных атомов, для нитридов – атомов азота) с их упорядочением позволяющим в дальнейшем путем сдвига плоскостей (по мартенситоподобному типу) пройти переходу в равновесную кристаллическую структуру.

## Structural Engineering Vacuum-plasma Coatings Interstitial Phases

O.V. Sobol'

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», 21, Frunze St., 61002 Kharkiv, Ukraine

The analysis of possible structural conditions defined nonequilibrium processes in vacuum-plasma methods of obtaining interstitial phase coatings. It is shown that nonequilibrium conditions the deposition of ion-plasma flows significantly expands the range of possible structural states formed material from amorphous like to highly ordered crystalline. High speed determines the thermalization phase forming cubic crystal lattice (in most cases the structural type NaCl). On examples of W-C and Ta-N system with a hexagonal lattice type in equilibrium conditions and shows the mechanism of the transition from a metastable state with a cubic lattice in equilibrium with a hexagonal crystal lattice. The transition is performed by diffusion-shear transformation with the formation of stacking faults in the alternation of the most densely packed planes along the [111] axis. The formation of stacking faults contribute to a small area of the shift in nanocrystalline materials and the availability of jobs, and shift the conversion itself (through the formation of stacking faults) is accompanied by a sudden relaxation of the structural stresses.

Based on the atomic mobility criterion discussed mechanisms of structural transformations in the vacuum-plasma coatings and the necessary physical and technological conditions for structural changes aimed at the stage of precipitation and high temperature annealing.

**Keywords:** Structural engineering, Vacuum plasma coating, Interstitial phases, Metastable, Diffusion, Structural transformation, Shift mechanism, Stresses.

## Структурна інженерія вакуумно-плазмових покриттів фаз проникнення

О.В. Соболев

Національний технічний університет «ХПІ», вул. Фрунзе, 21, 61002 Харків, Україна

В роботі проведено аналіз можливих структурних станів визначаються неравновесністю процесів при вакуумно-плазмових методах отримання покриттів фаз проникнення. Показано, що нерівноважні умови осадження з іонно-плазмових потоків значно розширює спектр можливих структурних станів формованого матеріалу: від аморфоподібного до високо впорядкованого кристалічного. Висока швидкість термалізації визначає формування фаз з кубічної кристалічної ґратками (в більшості випадків структурного типу NaCl). На прикладах W-C і Ta-N систем з гексагональних типом решітки в рівноважному стані показані умови і механізм переходу з метастабільного стану з кубічною решіткою в рівноважний з гексагональною кристалічною решіткою. Перехід здійснюється шляхом дифузійно-зсувного перетворення з утворенням дефектів пакування в чергуванні найбільш щільноупакованих площин уздовж осі [111]. Утворенню дефектів пакування сприяє мала область зсуву в нанокристалічних матеріалах і наявність вакансій, а саме перетворення зрушенням (через утворення дефектів пакування) супроводжується різкою релаксацією структурних напружень.

Виходячи з критерію атомної рухливості обговорено механізми структурних перетворень в вакуумно-плазмових покриттях і необхідні фізико-технологічні умови для спрямованих структурних змін на стадії осадження і високотемпературного відпалу.

**Ключові слова:** Структурна інженерія, Вакуумно-плазмові покриття, Фази проникнення, Метастабільність, Дифузія, Структурні перетворення, Зсувний механізм, Напруження.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens, *Progr. Mater. Sci.* **51**, 1032 (2006).
2. O.V. Sobol', A.A. Andreev, V.A. Stolbovoi, V.E. Fil'chikov, *Tech. Phys. Lett.* **38** No 2, 168 (2012).
3. O.V. Sobol', *Phys. Solid State.* **49** No 6, 1161 (2007).
4. J.E. Krzanowski, J. Wormwood, *Surf. Coat. Tech.* **201** No 6, 2942 (2006).
5. P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, J.G. Wen, J.E. Greene, I. Petrov, *Appl. Phys. Lett.* **86** No 12, 131909 (2005).
6. J.E. Krzanowski, *Surf. Coat. Tech.* **188-189**, 376 (2004).
7. Н.А. Азаренков, О.В. Соболев, А.Д. Погребняк, В.М. Береснев, *Инженерия вакуумно-плазменных покрытий: монография* (Харьк. нац. ун-т им. В.Н. Каразина: Харків: 2011) (N.A. Azarenkov, O.V. Sobol', A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev, *Inzheneriya vakuumno-plazmennyykh pokrytiy: monografiya* (KhNU V.N. Karazina: Kharkiv: 2011)).
8. P.H. Mayrhofer, H. Clemens, Ch. Mitterer, *Z. Metallkd.* **96** No 5, 468 (2005).
9. Albano Cavaleiro, De Hosson, Th.M. Jeff, *Nanostructured coatings* (Springer-Verlag: 2006).
10. A.P. Wang, T. Zhang, J.Q. Wang, *Philosophical Magazine Lett.* **86** No 1, 5 (2006).
11. M. Cherigui, H.I. Feraoun, N.E. Feninehe, H. Aourag, C. Coddet, *Mater. Chem. Phys.* **85**, 113 (2004).
12. Salvatore Cusenza, Peter Schaaf, *Appl. Phys. A* **94**, 139 (2009).
13. J. Musil, R. Daniel, P. Zeman, O. Takai, *Thin Solid Films* **478** No 1-2, 238 (2005).
14. Marques A.P.A. Cavaleiro, *Thin Solid Films* **441** No 1-2, 150 (2003).
15. A. Cavaleiro, B. Trindade, M.T. Vieira, *Surf. Coat. Tech.* **174-175**, 68 (2003).
16. Y. Zhang, J. Li, L. Zhou, S. Xiang, *Solid State Commun.*

- 121 No 8, 411 (2002).
17. S.C. Tjong, H. Chen, *Mater. Sci. Eng.: R.* **45** No 1-2, 1 (2004).
18. O.V. Sobol', A.A. Andreev, V.A. Stolbovoy, N.V. Pinchuk, A.A. Meylekhov, *J. Nano- Electron. Phys.* **7** No 1, 01026 (2015).
19. N.A. Azarenkov, O.V. Sobol, V.M. Beresnev, A.D. Pogrebnyak, D.A. Kolesnikov, P.V. Turbin, I.N. Toryanik, *Metallofiz. Nov. Tekhnol.* **35** No 8, 1061 (2013).
20. A. Zaman, *Thesis (M.S.) – The University of Texas at Arlington*, Publication Number: AAT 1561888 (2014).
21. Л.С. Палагник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич, *Механизм образования и субструктура конденсированных пленок* (М.: Наука: 1972) (L.S. Palatnik, M.Ya. Fuks, V.M. Kosevich, *Mekhanizm obrazovaniya i substruktura kondensirovannykh plenok* (M.: Nauka: 1972)).
22. I.N. Kolupaev, V.O. Sobol', *J. Nano- Electron. Phys.* **7** No 4, 04027 (2015).
23. Е.В. Берлин, Л.А. Сейдман, *Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии* (М.: Техносфера: 2010) (Ye.V. Berlin, L.A. Seydman, *Ionno-plazmennyye protsessy v tonkoplenochnoy tekhnologii* (M.: Tekhnosfera: 2010)).
24. A.D. Pogrebnyak, A.P. Shpak, N.A. Azarenkov, V.M. Beresnev, *Phys. Usp.* **52** No 1, 29 (2009).
25. Р.А. Андриевский, И.И. Спивак, *Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе* (Челябинск: "Металлургия": 1989) (R.A. Andriyevskiy, I.I. Spivak, *Prochnost' tugoplavkikh soyedineniy i materialov na ikh osnove* (Chelyabinsk: "Metallurgiya": 1989)).
26. Я.Д. Вишняков, *Современные методы исследования структуры деформированных кристаллов* (М.: Металлургия: 1975) (Ya.D. Vishnyakov, *Sovremennyye metody issledovaniya struktury deformirovannykh kristallov* (M.: Metallurgiya: 1975)).
27. O.V. Sobol', *Phys. Metal. Metallography* **91** No 1, 60 (2001).