

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACS numbers: 61.05.cp, 64.60.My, 64.70.Nd, 68.55.jm, 81.07.Bc, 81.15.Cd

Влияние состава квазибинарного сечения системы Ti–W–C на фазообразование, структуру и субструктуру полученных на её основе ионно-плазменных наноструктурных покрытий

О. В. Соболев, О. А. Шовкопляс*

*Национальный технический университет «ХПИ»,
ул. Фрунзе, 21,
61002 Харьков, Украина*
**Сумский государственный университет,
ул. Римского-Корсакова, 2,
40007 Сумы, Украина*

Изучены закономерности формирования фазового состава, структуры и субструктуры в покрытиях квазибинарного сечения системы Ti–W–C, полученных в неравновесных условиях из ионно-плазменных потоков. Показано, что использование в качестве составляющих квазибинарной системы фаз с разной теплотой образования (TiC с относительно большой теплотой образования 183,8 кДж/моль и WC со сравнительно низкой теплотой образования 37,7 кДж/моль) позволяет изменять фазовый состав от монокарбида, стабильного до высоких температур, до многофазного состояния из фаз низших карбидов. Увеличение температуры подложки при осаждении приводит к анизотропному росту кристаллитов с преимущественным ростом в направлении падения частиц. С повышением содержания TiC-составляющей с высокой энергией связи средний размер кристаллитов увеличивается. В то же время большое содержание WC-составляющей позволяет перевести структурное состояние материала на нануровень с размером кристаллитов 4–20 нм.

Вивчено закономірності формування фазового складу, структури й субструктури в покриттях квазібінарного перерізу системи Ti–W–C, одержаних у нерівноважних умовах з йонно-плазмових потоків. Показано, що використання в якості складових квазібінарної системи фаз з різною теплою утворення (TiC з відносно великою теплою утворення 183,8 кДж/моль та WC з відносно низькою теплою утворення 37,7 кДж/моль) уможливіє змінювати фазовий склад від монокарбиду, стабільного до високих температур, до багатofазного стану з фаз нижчих карбідів. Збільшення температури підложки при осаджуванні призводить до анізот-

ропного росту кристалітів з переважним ростом у напрямку падіння частинки. З підвищенням вмісту TiC-складової з високою енергією зв'язку середній розмір кристалітів збільшується. В той же час великий вміст WC-складової уможливорює перевести структурний стан матеріалу на нанорівень з розміром кристалітів у 4–20 нм.

Regularities of phase composition, structure, and substructure in coatings of quasi-binary Ti–W–C system fabricated in non-equilibrium conditions from ion and plasma flows are studied. As shown, if phases with different warmth of formation (TiC with rather high warmth of formation 183.8 kJ/mol and WC with rather low warmth of formation of 37.7 kJ/mol) are used as components of quasi-binary system, then it makes possible to change phase structure from monocarbide stable to high temperatures to a multiphase state, which consists of phases of the lowest carbides. The increase of substrate temperature during deposition leads to the anisotropic growth of crystallites with prior growth along the direction of particles falling. With increase of TiC content with high binding energy, the average size of crystallites increases. At the same time, the high WC content allows to transfer a structural condition of a material to a nanolevel with a size of crystallites of 4–20 nanometers.

Ключевые слова: ионно-плазменные покрытия, нанокристаллические материалы, рентгеноструктурный анализ, квазибинарное сечение, система Ti–W–C, метастабильные фазы, текстура.

(Получено 23 октября 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Применение пленочных карбидных покрытий в новой технике и устройствах в условиях воздействия мощных потоков электромагнитного излучения энергетических частиц, повышенных температур и давлений предъявляет особые требования к радиационной и термической стабильности структуры таких материалов.

Среди карбидов переходных металлов наибольшую теплоту образования, а потому наибольшую стабильность к терморadiационному воздействию, имеют карбиды металлов четвертой группы элементов, а наименьшая теплота образования присуща карбидам металлов шестой группы [1].

В температурном диапазоне 293–1170 К в равновесном состоянии карбиды металлов четвертой группы имеют простую кубическую кристаллическую решетку структурного типа NaCl. В то время как карбиды металлов шестой группы имеют более сложные типы кристаллических решеток (орторомбическую или гексагональную). Кубическая кристаллическая решетка типа NaCl характерна лишь для высокотемпературной (более 2270 К) области равновесной диаграммы.

При неравновесных условиях получения материалов катодным распылением из-за высокой скорости термализации энергии осаждаемых частиц преимущественно стабилизируется более простая кубическая кристаллическая структура типа NaCl, в которой атомы одного сорта располагаются в октаэдрическом окружении атомов другого сорта. Отметим, что появление в этом случае фаз со структурным типом NaCl зачастую либо не соответствует температурному интервалу, либо вообще не может быть предсказано исходя из равновесной диаграммы состояния. Устойчивость такой структуры, где в первой координационной сфере атомы металла находятся в окружении 6 узлов из неметаллических атомов, обеспечивается тем, что связи, создающиеся электронами неметалла и электронами переходного металла, направлены из центра от металлического атома к вершинам октаэдра из неметаллических атомов.

Особенностью кубической решетки типа NaCl является высокая устойчивость структуры к нестехиометрии. Этим объясняется стабилизация фаз со структурным типом NaCl при отклонении от стехиометрии под действием радиационно-стимулированных процессов при осаждении покрытий на основе фаз внедрения из ионно-плазменных потоков.

Объединение карбидов металлов четвертой (TiC) и шестой групп (WC) в квазибинарную систему WC–TiC позволяет получить при осаждении уникальное сочетание в одном сплаве компонент, находящихся в термодинамически стабильном (TiC) и метастабильном (WC) фазовом состоянии. Такое сочетание может быть положено в основу получения материалов с уникальными структурным состоянием и высокими функциональными (прежде всего механическими) свойствами.

Целью данной работы было изучить влияние термического фактора на процесс формирования фазового состава, структуры и субструктурного состояния в ионно-плазменных покрытиях квазибинарной системы WC–TiC с разным молярным содержанием составляющих бинарных компонент.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Мишени для распыления изготовляли методом горячего прессования при температуре $T_{гп} \cong 1900$ К [2]. Мишени для случая квазибинарных систем были двухфазные и содержали фазы TiC с кубической решеткой структурного типа NaCl и α -WC фазу с простой гексагональной решеткой. В работе использовали мишени составов 85% мол. WC–15% мол. TiC, 80% мол. WC–20% мол. TiC, 70% мол. WC–30% мол. TiC, 25% мол. WC–75% мол. TiC, 10% мол. WC–90% мол. TiC, а также состоящие только из TiC или WC. На рисунке 1 приведен характерный спектр от мишени со средним содержанием карбида титана 30% мол.

Покрытия получали ионным распылением мишени — катода.

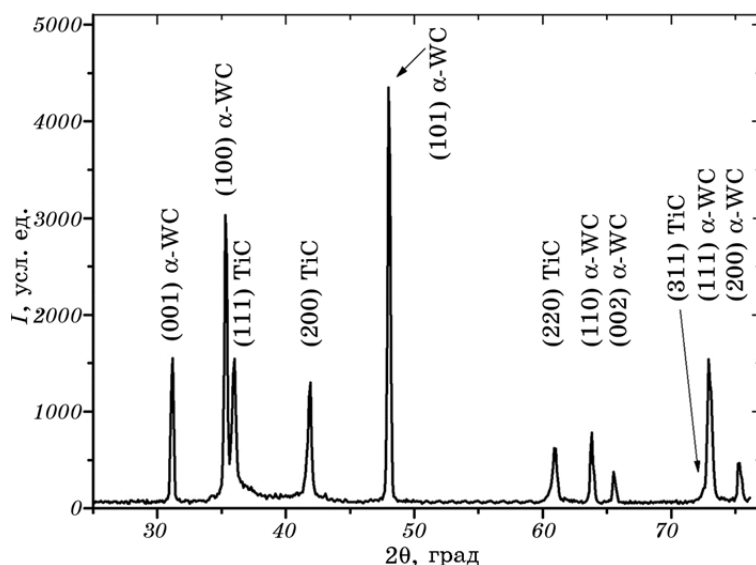


Рис. 1. Участок дифракционного спектра мишени состава 30% мол. TiC–70% мол. WC.

Для распыления использовалась планарная магнетронная схема ионного распыления. Распыление осуществляли в среде инертного газа Ar при давлении 0,2–0,3 Па. Подаваемое распыляющее напряжение 320–400 В обеспечивало плотность потока осаждаемых металлических атомов $j_{Me} \cong (2-9) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Температура осаждения (T_K) менялась в интервале 350–1200 К путем контролируемого нагрева специально сконструированного столика для образцов. Толщина покрытий составляла 1,0–1,4 мкм. В качестве подложек использовали алюминиевую фольгу, бериллий, пластины из никеля и ситалла, полированный монокристаллический кремний.

Отжиг образцов выполнялся в вакуумной камере при давлении 10^{-4} Па в течение 60 мин при температурах отжига 1025 К, 1075 К и 1470 К.

Рентгенодифракционные исследования образцов осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 в излучении CuK_α при регистрации рассеяния в дискретном режиме съемки с шагом сканирования, изменяющимся в интервале $\Delta(2\theta) = 0,01-0,05$ град в зависимости от полуширины и интенсивности дифракционных линий. Время экспозиции в точке составляло 20–100 с. Объемная доля фаз в пленке рассчитывалась по стандартной методике, учитывающей интегральную интенсивность и отражательную способность нескольких линий каждой из фаз. Анализ фазового состава покрытий выполняли с использованием картотеки ASTM. Субструктурные характеристики определялись методом аппроксимации [3].

Процентное содержание элементов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). В качестве первичного возбуждающего излучения использовали излучение рентгеновской трубки прострельного типа с Ag анодом при возбуждающем напряжении 42 кВ.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Закономерным для невысоких температур осаждения покрытий карбида вольфрама при использовании магнетронной схемы распыления является формирование метастабильной высокотемпературной β -WC фазы с кубической решеткой структурного типа NaCl [4–6]. Покрытия, полученные при $j_{Me} = (8–9) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, характеризовались сильной текстурой [100]. Ширина на полувывоте дифракционного пика от плоскости (200) при θ -сканировании составила 12–14 град. При этом угол между осью текстуры и нормалью к поверхности ψ достигал значения 5–6 град (рис. 2).

Вакуумный отжиг, переводящий систему в более равновесное состояние, сопровождался фазовыми изменениями, в значительной степени обусловленными исходным, постконденсационным состоянием покрытия. В не имеющих преимущественной ориентации роста покрытиях, полученных при сравнительно невысокой плотности потока осаждаемых частиц (менее $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$), уже при температуре отжига 1020 К наблюдается прямой и полный переход в стабильную α -WC фазу (рис. 3, а). В этом случае дальнейшее увеличение температуры отжига сопровождалось лишь небольшим уменьшением периодов решетки α -фазы от $a = 0,2906 \text{ нм}$, $c = 0,2839 \text{ нм}$ (1070 К) до $a = 0,2904 \text{ нм}$ и $c = 0,2836 \text{ нм}$ (1470 К) при неизменном фазовом составе пленок. Появление текстуры в образцах, что характерно для высоких скоростей

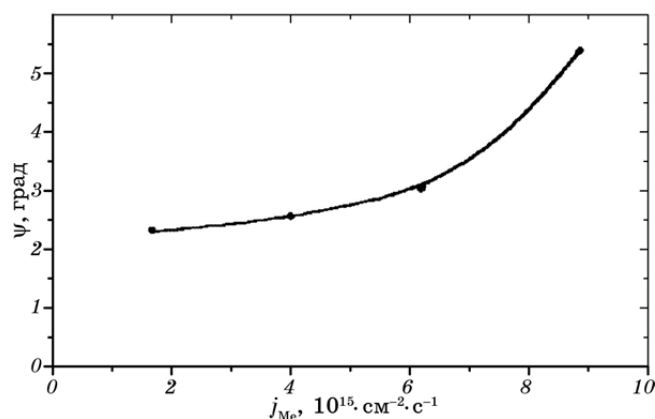


Рис. 2. Зависимость угла между осью текстуры и нормалью к поверхности покрытия от плотности потока осаждаемых частиц.

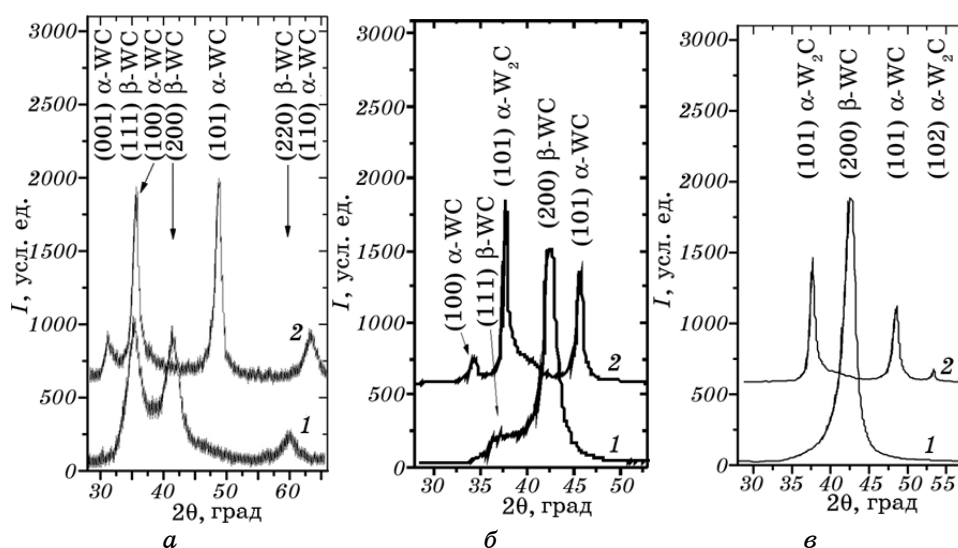


Рис. 3. Участки рентгенодифрактометрических спектров от пленок карбида вольфрама, полученных при j_{Me} : $1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (а), $3,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (б), $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (в); 1 — исходное состояние, 2 — после часового отжига при 1020 К.

нанесения, приводит к формированию двух фаз: $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ и $\alpha\text{-WC}$ при отжиге до температуры 1020 К. Причем повышение концентрации $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ фазы после отжига соответствовало увеличению доли текстурированной $\beta\text{-WC}$ фазы в образцах. При этом плоскость текстуры (100) в исходной $\beta\text{-WC}$ фазе наследуется плоскостью (101) $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ фазы.

О высокой плотности вакансий в углеродной подрешетке конденсатов, полученных осаждением при относительно высокой плотности потока $j_{Me} = (8-9) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, свидетельствуют результаты отжига, проводимого при разном давлении остаточной атмосферы. Отжиг в интервале температур 1070–1120 К при низком давлении остаточной атмосферы ($P_{ост} < 10^{-3} \text{ Па}$) приводит к перестройке кристаллической решетки от кубической типа NaCl к гексагональной плотноупакованной решетке формируемой $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ фазы.

В то же время отжиг при более высоком давлении ($P_{ост} \cong 10^{-1} \text{ Па}$) сопровождается сильным обезуглероживанием карбида и образованием помимо кристаллитов $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ фазы, кристаллитов $\alpha\text{-W}$ фазы (средний размер кристаллитов 4,7 нм, преимущественная ориентация (110)). Наиболее обоснованным механизмом обеднения пленок по углеродным атомам в этом случае является механизм, связанный с диффузией этих атомов к поверхности и реакции с кислородом, идущей с образованием летучего и удаляемого с поверхности окисла.

Таким образом, в зависимости от исходной структуры и темпера-

туры отжига существуют несколько путей структурной перестройки кристаллической решетки карбида вольфрама.

В процессе термообработки (вакуумного отжига) до $T = 0,35T_{\text{пл}}$ ($T_{\text{пл}}$ — температура плавления) при отсутствии существенной диффузии углерода в вольфраме [6] кооперативное движение атомов типа мартенситного превращения является единственно возможным механизмом превращения в кристаллах, сильно отклоненных от равновесия из-за наличия примесных атомов и высоких деформаций решетки [7]. В этом случае перестройку решетки при образовании новой фазы можно представить как деформацию решетки с инвариантной плоскостью, являющейся границей между когерентными областями новой и исходной фаз. Действительно, для образцов, полученных при $j_{\text{Me}} = (8-9) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, структура которых характеризовалась наличием текстуры типа [100], в случае $\beta\text{-WC} \rightarrow \alpha\text{-W}_2\text{C}$ -перехода прослеживается взаимосвязь решеток: преимущественное расположение кристаллов с плоскостью $(100)_{\beta\text{-WC}}$ параллельной поверхности наследуется плоскостью $(101)_{\alpha\text{-W}_2\text{C}}$. ГЦК-($\beta\text{-WC}$) и ГПУ-($\alpha\text{-W}_2\text{C}$) решетки отличаются только последовательностью укладки плотноупакованных слоев: решетка ГЦК — трехслойная, с чередованием слоев типа ABCABC, а ГПУ — двухслойная типа ABAB. Перестройку решетки из трехслойной в двухслойную упаковку описывают [8, 9] как сдвиг на $1/6$ трансляции в направлении $\langle 211 \rangle$ по каждой второй из последовательностей плотноупакованных плоскостей. Дефект упаковки, образующийся при таком расщеплении, уже представляет собой слой гексагональной упаковки.

Добавление TiC-составляющей в распыляемую мишень стабилизирует (W, Ti)C твердый раствор с кубической кристаллической решеткой типа NaCl до более высокой температуры [10].

На рисунке 4 приведены дифракционные спектры от покрытий, полученных на кремниевой подложке при различных температурах осаждения для двух составов: 15% мол. TiC–85% мол. WC и 30% мол. TiC–70% мол. WC. Видно, что с увеличением TiC составляющей (W, Ti)C твердый раствор становится более устойчивым к распаду. В то же время при большом удельном содержании WC составляющей уже при $T_{\text{к}} = 1120 \text{ К}$ происходит сильное обезуглероживание покрытий, сопровождающееся образованием $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ и $\alpha\text{-W}$ фаз (спектр 3 на рис. 4).

В обобщенном виде схематическая диаграмма фазового состава для содержания TiC составляющей от 0 до 30% мол. приведена на рис. 5. Из рисунка видно, что при распылении чистой $\alpha\text{-WC}$ мишени мы можем получать одно из трех состояний: метастабильную $\beta\text{-WC}$ фазу при относительно низкой $T_{\text{к}}$ (менее 970–990 К); смесь метастабильной $\beta\text{-WC}$ и стабильной, но с недостатком по углероду, $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ фаз при $T_{\text{к}} = 1000\text{--}1060 \text{ К}$; практически только $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ фазу при $T_{\text{к}}$ более 1070 К.

Добавление TiC составляющей в распыляемую мишень приводит

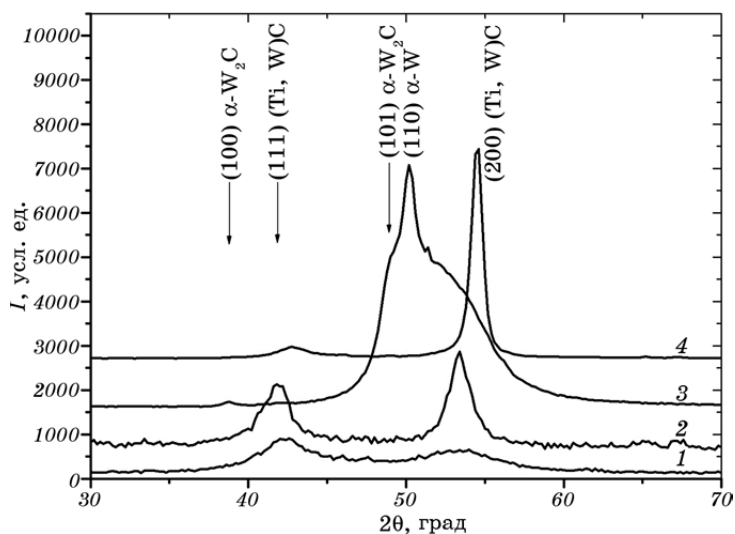


Рис. 4. Участки дифракционных спектров конденсатов, полученных распылением мишеней составов: 15% мол. TiC–85% мол. WC (T_k , К: 350 (1), 1120 (3)) и 30% мол. TiC–70% мол. WC (T_k , К: 520 (2), 1120 (4)).

к формированию (Ti, W)C твердого раствора в температурной области 1, смеси α -W₂C + (Ti, W)C фаз в области 2 и образованию многофазного α -W₂C + α -W + β -WC + TiC состояния в высокотемпературной области 3.

Отметим, что в случае распыления мишени монокарбида α -WC формирование равновесной для исследуемого температурного интервала α -WC фазы с гексагональной решеткой не было обнаружено; формирование α -фазы происходило только в температурной области 3, причем с меньшим содержанием углерода (α -W₂C). Это обусловлено сравнительно слабой W–C связью (теплота образования α -WC достаточно низка и составляет 37,7 кДж/моль [1]), что создаёт условия для обезуглероживания материала при высоких температурах. В случае твердого раствора на основе карбида вольфрама при его высокотемпературном распаде обезуглероживание проявляется в формировании α -W₂C, α -W, β -WC и TiC-фаз. Как показали эксперименты [11], фаза α -WC может быть получена в ионно-плазменном покрытии, когда наряду с дополнительным источником углерода в мишени используется более высоковольтное распыление (например, трехэлектродная схема с потенциалом распыления 1,5 кВ). В этом случае формированию равновесной α -WC фазы в покрытии способствует радиационный фактор (большой потенциал распыления приводит к увеличению средней энергии осаждаемых частиц), приводящий к усилению не только дефектообразования, но и повышению интенсивности релаксационных процессов в осаждаемых

поверхностных слоях покрытия.

Таким образом, с увеличением содержания TiC повышается область стабильности фазы с кубической решеткой и расширяется концентрационный интервал, в котором происходит распад твердого раствора. Отметим, что при содержании TiC составляющей более 35% мол. (W, Ti)C твердый раствор остается однофазным (стабильным) вплоть до максимально достигаемой в работе температуры осаждения 1240 К.

Известно, что формирование низших по углероду фаз по сравнению с исходным монокарбидом осуществляется путем упорядочения вакансионной подсистемы в углеродной подрешетке при появлении недостатка в ней углеродных атомов [1]. Как видно из рис. 3, 4, такой процесс наиболее интенсивно протекает в текстурированных конденсатах с осью [100], осажденных на гладкую поверхность, например, из кремния, на которой угол рассеяния при столкновении осаждаемых атомов с поверхностью достаточно мал. Таким образом, планарность осаждаемого покрытия и высокая подвижность углеродных атомов при температуре конденсации выше 700°C приводит к их интенсивному реиспарению и уходу из области осаждения конденсата. Наиболее выражено этот процесс происходит в обогащенных атомами вольфрама областях, в которых обеднение по углероду имеет место вплоть до образования кристаллитов, сильная металлическая связь которых стимулирует формирование свойственной чистому вольфраму кубической ОЦК-решетки. Тот факт, что в результате распада твердого раствора (Ti, W)C с недостатком по углероду формируются кристаллиты монокарбида титана, а помимо монокарбида вольфрама образуется еще и низший по углероду карбид вольфрама и вольфрам (рис. 4), свидетельствует о большей прочности связей Ti–C по сравнению с W–C. Это предположение находится в хорошем согласии с диаграммой состояния системы Ti–W–C: твердый раствор (Ti, W)C, не насыщенный по углероду, распадается на две фазы — α -W и (Ti, W)C, а не на два простых карбида [8].

При более высокой температуре осаждения ($T_k \geq 570$ К) и малом содержании TiC-составляющей (менее 40% мол.), на гладких шлифованных подложках из никеля и полированных подложках из ситалла и кремния происходит формирование преимущественно ориентированных кристаллитов с осью [100], перпендикулярной плоскости роста (см. рис. 4). На спектрах, полученных путем θ -сканирования покрытий, осажденных при температурах 870–970 К, наблюдается резкое уменьшение полуширины дифракционных пиков $\Delta\psi$ (табл. 1), что свидетельствует об уменьшении угловой разориентации кристаллитов относительно оси текстуры [100] (повышение степени совершенства текстуры). Причем, при увеличении толщины покрытия совершенство текстуры повышается.

В таблице 1 приведены данные для покрытий толщиной около

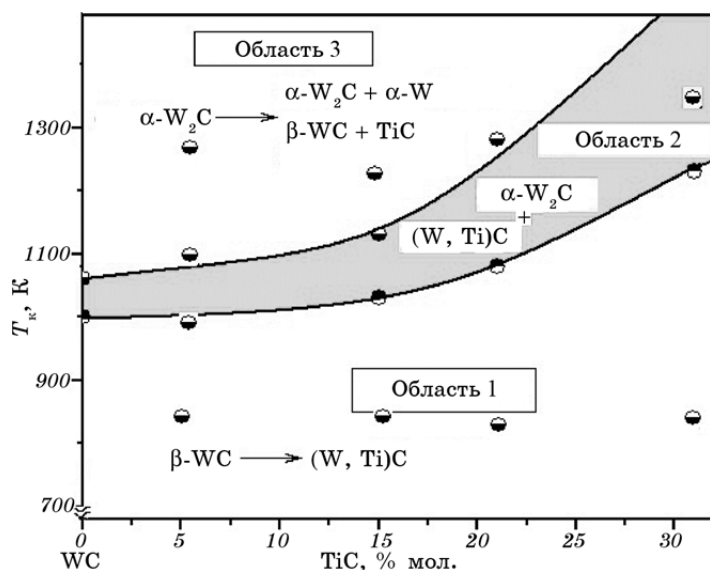


Рис. 5. Схематическая диаграмма фазового состава для разного содержания TiC-составляющей при толщине покрытий около 1 мкм.

1 мкм, а также результат для покрытия толщиной 0,5 мкм, полученного при $T_k = 1070$ К (помечен звездочкой).

При большем содержании TiC-составляющей преимущественной ориентацией при низкой температуре осаждения ($T_k \leq 770$ К) являлась плоскость (111) кристаллитов, параллельная поверхности роста. Однако в отличие от текстуры (100), характерной для низкого содержания TiC-составляющей, с увеличением температуры осаждения до 1170 К степень совершенства текстуры (111) понижалась, а для состава 90% мол. TiC–10% мол. WC уже при температуре осаждения 970–1070 К происходит смена текстуры на преимущественную ориентацию (220) (рис. 6).

По данным [11] в TiC-покрытиях к преимущественной ориентации [100] приводит недостаток по углероду, а переход к текстуре [111] наблюдается при повышении относительного содержания углерода в пленке. В частности, в работе [11] это достигалось путем увеличения давления реактивного газа C_2H_2 или путем интенсифи-

ТАБЛИЦА 1. Изменение степени совершенства текстуры [100] в покрытиях толщиной 1 мкм, осажденных на кремниевую подложку при распылении мишени состава 15% мол. TiC–85% мол. WC.

T_k , К	350	570	770	870	1070
$\Delta\psi$, рад	0,62	0,41	0,33	0,25	0,12/0,23*

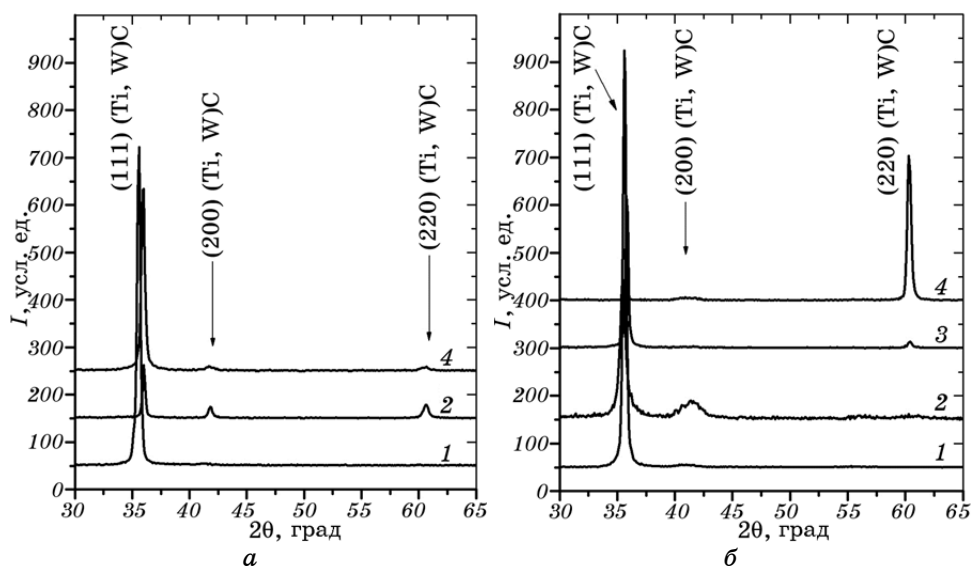


Рис. 6. Участки дифракционных спектров ионно-плазменных покрытий, полученных распылением мишеней состава 75% мол. TiC–25% мол. WC (а) и 90% мол. TiC–10% мол. WC (б), осажденных на полированную Si подложку при T_k , К: 1 – 570, 2 – 770, 3 – 970, 4 – 1070.

кации реакции карбидообразования на поверхности путем нагрева подложки до температуры, превышающей 720 К.

Образование текстуры [110] по данным [11] отвечает некоторому балансу между энергией деформации и поверхностной энергией, так как оба этих параметра для плоскости (110) по своим значениям находятся между соответствующими значениями для плоскостей (111) и (200).

Таким образом, обобщая полученные для текстурного состояния покрытий данные, можно отметить, что текстура (111) с повышением температуры подложки теряет свое совершенство, переходя в более устойчивую (110) или (100). Текстура (100) присуща покрытиям с высоким содержанием карбида вольфрама. Ее появление в этом случае определяется деформационным фактором (минимумом энергии деформации кристаллической решетки при недостатке по углеродным атомам) [12]. Это, в частности, подтверждается повышением степени текстурированности (100) перед переходом в фазу с недостатком по углеродным атомам α - W_2C . При этом с увеличением T_k происходит усиление текстуры.

В связи с незначительными изменениями атомного соотношения в пленках при большом содержании TiC-составляющей в температурном интервале 570–970 К все наблюдаемые в них структурные изменения можно связать с кинетикой диффузионных процессов при осаждении. Это, в частности, подтверждается и тем фактом, что

при нанесении на шероховатую бериллиевую подложку вплоть до максимально используемой в этом случае температуры подложки 970 К образование какого либо типа текстуры не наблюдается. Во всем температурном диапазоне отмечено формирование поликристаллических пленок без преимущественной ориентации роста.

По угловой зависимости ширины дифракционных линий для кратных отражений был выполнен анализ субструктурных характеристик конденсированных материалов (размера кристаллитов — L , микродеформации — $\langle \epsilon \rangle$).

Определение субструктурных характеристик для разных направлений дифракционного вектора возможно при использовании двух режимов съемки: «на отражение» и «на просвет» [13]. При использовании съемки «на отражение» покрытий среднего состава 25% мол. WC–75% мол. TiC на бериллиевой подложке (когда дифракционный вектор перпендикулярен плоскости пленки, и мы получаем значение a_{\perp}), установлено, что при повышении температуры осаждения покрытия от 570 до 970 К происходит увеличение размера кристаллитов в направлении падения пленкообразующих частиц от 6 нм при 570 К до 17 нм при 970 К. В то же время при съемке «на просвет» (когда дифракционный вектор лежит в плоскости роста, и мы получаем значение a_{\parallel} , т.е. в плоскости роста), значение размера кристаллитов в этом температурном интервале изменяется мало и находится в пределах 5,7–6,7 нм.

Таким образом, наиболее чувствительным в области температур осаждения 570–970 К является размер кристаллитов в направлении падения пленкообразующего пучка частиц. В таблице 2 приведены характеристики субструктурного состояния покрытий толщиной около 1 мкм, полученных по схеме «на отражение» на кремниевых подложках для температур осаждения 520 и 870–970 К.

Видно, что с ростом содержания TiC-составляющей происходит практически монотонное увеличение размера кристаллитов в

ТАБЛИЦА 2. Субструктурные характеристики покрытий квазибинарной системы WC–TiC при разной температуре осаждения и разном составе.

T_k , К	WC		85% мол. WC– 15% мол. TiC		80% мол. WC– 20% мол. TiC		70% мол. WC– 30% мол. TiC		25% мол. WC– 75% мол. TiC		10% мол. WC– 90% мол. TiC	
	L , нм	$\langle \epsilon \rangle$, %	L , нм	$\langle \epsilon \rangle$, %	L , нм	$\langle \epsilon \rangle$, %	L , нм	$\langle \epsilon \rangle$, %	L , нм	$\langle \epsilon \rangle$, %	L , нм	$\langle \epsilon \rangle$, %
520	9	1,25	5,1	0,95	7,5	0,8	10	0,4	77	0,3	145	0,4
870– 970	4,1	0,88	4,5	0,8	22	0,7	70	0,3	57	0,25	200	0,4

направлении падения пленкообразующих частиц, т.е. развивается более совершенная волокнистая структура. С повышением температуры осаждения этот процесс происходит более выражено, что проявляется в большей величине кристаллитов. Микродеформация как в случае относительно низкой, так и высокой температур осаждения имеет тенденцию к уменьшению с увеличением содержания TiC-составляющей.

4. ВЫВОДЫ

1. Повышение относительного содержания атомов титана приводит к увеличению верхней границы температурной стабильности однофазного ((W, Ti)C твердый раствор) состояния конденсата, которая при соотношении атомов $Ti/W \geq 0,35$ может превышать 1220 К. При температуре осаждения выше 1070 К и соотношении атомов $Ti/W \leq 0,25$ происходит формирование многофазного конденсата, в котором кроме фаз β -WC и TiC, образующихся в результате распада (W, Ti)C твердого раствора, содержатся и низшие по элементу внедрения фазы на основе вольфрама, как элемента с наименьшей теплотой образования карбидов.

2. Для высокого содержания TiC-составляющей в квазибинарной системе WC–TiC, начиная с достаточно низкой температуры осаждения 570 К, что для указанных систем меньше $0,2T_{пл}$, происходит формирование текстуры с осью [111], перпендикулярной плоскости роста. Увеличение температуры осаждения приводит к формированию другого типа текстуры [110]. Этот процесс проходит через стадию поликристаллического состояния пленки. В случае малого содержания TiC-составляющей происходит формирование текстуры [100], степень совершенства которой повышается с увеличением температуры осаждения.

3. Кристаллиты в покрытиях анизомерны. Повышение температуры осаждения стимулирует увеличение размера кристаллитов в направлении падения пленкообразующего пучка.

4. При увеличении от 10 до 85% мол. содержания WC-составляющей наноструктурное состояние характеризуется уменьшением размера кристаллитов от 145 до 5 нм и увеличением микродеформации с 0,4 до 0,95%.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Самсонов, Г. Ш. Упадхая, В. С. Нешпор, *Физическое материаловедение карбидов* (Киев: Наукова думка: 1974).
2. І. Ф. Михайлов, О. М. Григор'єв, Ю. Г. Гогоці, А. Т. Пугачов, О. В. Соболев, З. І. Колупаєва, *Фундаментальні орієнтири науки (ФОН): Хімія та наукові основи перспективних технологій* (Київ: Академперіодика: 2005), с. 327.

3. Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, В. М. Косевич, *Механизм образования и субструктура конденсированных пленок* (Москва: Наука: 1972).
4. J. E. Krzanowski and J. L. Endrino, *Mater. Lett.*, **58**, No. 5: 3437 (2004).
5. L. I. Gladkikh, O. V. Sobol', E. A. Sobol', and A. A. Podteleznikov, *Abstracts of Materials Research Society 2001 Fall Meeting (April 16–20, 2001)* (San Francisco: MRS: 2001), p. 274.
6. H. Romanus, V. Cimalla, J. A. Schaefer et al., *Thin Solid Films*, **359**: 146 (2000).
7. O. V. Sobol, E. A. Sobol, L. I. Gladkikh, and A. N. Gladkikh, *Functional Materials*, **9**, No. 3: 486 (2002).
8. Т. Б. Горбачева, *Рентгенография твердых сплавов* (Москва: Металлургия: 1986).
9. Г. В. Самсонов, И. Ф. Прядко, Л. Ф. Прядко, *Конфигурационная модель вещества* (Киев: Наукова думка: 1971).
10. O. V. Sobol', *Functional Materials*, **14**, No. 4: 436 (2007).
11. O. V. Sobol', E. A. Sobol', A. A. Podteleznikov, and S. T. Roshchenko, *Functional Materials*, **7**, No. 2: 305 (2000).
12. О. В. Соболев, А. А. Андреев, С. Н. Григорьев и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **35**, № 4: 943 (2013).
13. O. V. Sobol' and O. A. Shovkoplyas, *Tech. Phys. Lett.*, **39**, No. 6: 536 (2013).

REFERENCES

1. G. V. Samsonov, G. Sh. Upadkhaya, and V. S. Neshpor, *Fizicheskoe Materialovedenie Karbidov* (Kiev: Naukova Dumka: 1974) (in Russian).
2. I. F. Mykhaylov, O. M. Hryhor'yev, Yu. H. Hohotsi, A. T. Puhachov, O. V. Sobol', Z. I. Kolupaeva, *Fundamental'ni Oriyentyry Nauky (FON): Khimiya ma Naukovi Osnovy Perspektivnykh Tekhnolohiy* (Kyiv: Akadempriodyka: 2005), p. 327 (in Ukrainian).
3. L. S. Palatnik, M. Ya. Fuks, and V. M. Kosevich, *Mekhanizm Obrazovaniya i Substruktura Kondensirovannykh Plenok* (Moscow: Nauka: 1972) (in Russian).
4. J. E. Krzanowski and J. L. Endrino, *Mater. Lett.*, **58**, No. 5: 3437 (2004).
5. L. I. Gladkikh, O. V. Sobol', E. A. Sobol', and A. A. Podteleznikov, *Abstracts of Materials Research Society 2001 Fall Meeting (April 16–20, 2001)* (San Francisco: MRS: 2001), p. 274.
6. H. Romanus, V. Cimalla, J. A. Schaefer et al., *Thin Solid Films*, **359**: 146 (2000).
7. O. V. Sobol, E. A. Sobol, L. I. Gladkikh, and A. N. Gladkikh, *Functional Materials*, **9**, No. 3: 486 (2002).
8. Т. Б. Горбачева, *Rentgenografiya Tvyordykh Splavov* (Moscow: Metallurgiya: 1986) (in Russian).
9. G. V. Samsonov, I. F. Pryadko, L. F. Pryadko, *Konfiguratsionnaya Model' Veshchestva* (Kiev: Naukova Dumka: 1971) (in Russian).
10. O. V. Sobol', *Functional Materials*, **14**, No. 4: 436 (2007).
11. O. V. Sobol', E. A. Sobol', A. A. Podteleznikov, and S. T. Roshchenko, *Functional Materials*, **7**, No. 2: 305 (2000).
12. O. V. Sobol', A. A. Andreev, S. N. Grigor'ev et al., *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 4: 943 (2013) (in Russian).
13. O. V. Sobol' and O. A. Shovkoplyas, *Tech. Phys. Lett.*, **39**, No. 6: 536 (2013).