

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТЬ ДІБОРИДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Василенко Н. П., Васецька Л. О., Костенко І. Г., Василенко О. О.

Основна мета даної роботи полягала у визначенні головних факторів, що спричиняють відмінності фазового складу, структурної довершеності та морфології плівок високотемпературних сполук, при осадженні їх за допомогою іонно-плазмового розпилення подвійних мішеней. Предметом дослідження є процеси конденсації, фазоутворення, механізми росту та властивості плівок, які змінюються під впливом технологічних факторів роботи системи розпилення та умов конденсації. Виявлено, що головним чинником, що впливає на фазовий склад плівок матеріалів з високими температурами плавлення, є енергія атомів, які конденсуються на підкладці.

Основная цель данной работы заключалась в определении главных факторов, вызывающих различия фазового состава, структурного совершенства и морфологии пленок высокотемпературных соединений, при осадке их с помощью ионно-плазменного распыления бинарных мишеней. Предметом исследования являются процессы конденсации, фазообразования, механизмы роста и свойства пленок, которые изменяются под влиянием технологических факторов работы системы распыления и условий конденсации. Выявлено, что основным фактором, влияющим на фазовый состав пленок материалов с высокими температурами плавления, является энергия атомов, конденсирующихся на подложке.

The main objective of this work was to identify the main factors causing the differences in the phase composition, structural quality and morphology of the films of high-temperature compounds while precipitating them using binary target ion-plasma sputtering. The subject of the research is the processes of condensation, phase formation, growth mechanisms and properties of the films, which vary under the influence of technological factors of the spray system and condensation conditions. It has been found that the main factor influencing the film phase composition of materials having high melting points is the energy of atoms condensing on the substrate.

Василенко Н. П.

канд. фіз.-мат. наук, доц., зав. каф. ОФТМ
ІХТ СХУ ім. В. Даля

Васецька Л. О.

канд. техн. наук, доц. каф. ОФТМ
ІХТ СХУ ім. В. Даля
VasLa@i.ua

Костенко І. Г.

ст. препод. каф. ОФТМ
ІХТ СХУ ім. В. Даля

Василенко О. О.

студент ІХТ СХУ ім. В. Даля

ІХТ СХУ ім. В. Даля – Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, м. Рубіжне.

УДК 620.193:539.238

Василенко Н. П., Васецька Л. О., Костенко І. Г., Василенко О. О.

**СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТЬ ДЬБОРИДІВ
ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ**

Протягом останнього часу все більшого поширення набувають тонкі плівки та функціональні покриття, отримані методами фізичного осадження. Найбільш поширеними, доскональними та екологічно чистими з них на теперішній час є іонно-плазмові методи. Починаючи з 90-х років зусилля багатьох дослідницьких груп зосереджено на створенні плівок наноструктурних матеріалів на основі так званих фаз вторгнення [1], які мають дуже привабливі для застосування у багатьох галузях властивості: надвисоку твердість (40–70 ГПа), що поєднується з достатньо високою пластичністю. Також перспективним напрямком є отримання епітаксійних шарів на кристалічних підкладках. Останнім часом, за згадану тематику, з'явилась череда публікацій, автори яких наводять експериментальні результати про властивості плівок (переважно систем $Ti - V$, $Ti - N$ та $Cr - V$, $Cr - N$) тотожного складу, отриманих за допомогою аналогічних систем осадження [2–8]. При цьому мають місце досить великі розбіжності (більш ніж удвічі) багатьох властивостей, що викликає деякі непорозуміння. Така ситуація обумовлена тим, що багато дослідників, на жаль, не приділяють належної уваги до параметрів розпилення мішені сукупно з умовами осадження покриття.

Основна мета даної роботи полягала у визначенні головних факторів, що спричиняють відмінності фазового складу, структурної довершеності та морфології плівок високотемпературних сполук, при осадженні їх за допомогою іонно-плазмового розпилення подвійних мішеней.

В даній роботі використовувався комплекс експериментальних та теоретичних методів дослідження. Плівки осаджувались за допомогою ВЧ МРС, яка дозволяла змінювати наступні параметри (без зміни електродної конфігурації): тиск робочого газу (Ar), відстань підкладка-мішень, потужність ВЧ генератора, температуру підкладки та величину ВЧ потенціалу на її поверхні. Фазовий склад та структурна досконалість плівок визначались методами просвічуючої електронної мікроскопії, рентгенодифракції та маспектрометрії. Кількісне співвідношення атомів різних сортів на поверхні підкладки та їх розподіл за енергіями вивчались комп'ютерним моделюванням за методом Монте-Карло.

На прикладі розпилення мішені VB_2 , приведено результати дослідження впливу швидкості зростання плівки (що забезпечувалось зміною потужності ВЧ генератора) на її структуру та фазовий склад. Осадження плівок проводилось переважно у режимі, який сприяє утворенню боридних фаз.

Встановлено, що підвищення швидкості розпилення мішені призводить до зміни процесу, який лімітує зростання плівок (рис. 1). Коли $W < 250-300$ Вт, ним є доставлення розпиленої речовини на поверхню конденсації, але за потужностей, більших ніж 400 Вт, визначну роль у зростанні плівок починають відігравати процеси дифузії.

Плівки, осаджені за умови високих швидкостей розпилення мішені ($W \sim 500-600$ Вт) були полікристалічними та мали характерну стовбчасту структуру (рис. 2) з малими розмірами зерна (~ 1 мкм на NaCl та $\sim 0,25$ мкм на Si та сталі). Така структура обумовлена високими значеннями пересичення шару адсорбції. Такі плівки були багатофазними та містили наступні сполуки: VB_2 , VB та V_2O_3 , які складають переважну частину, а також у менших кількостях – V_3B_2 , V_2O_5 , V_3O_5 та B_2O_3 .

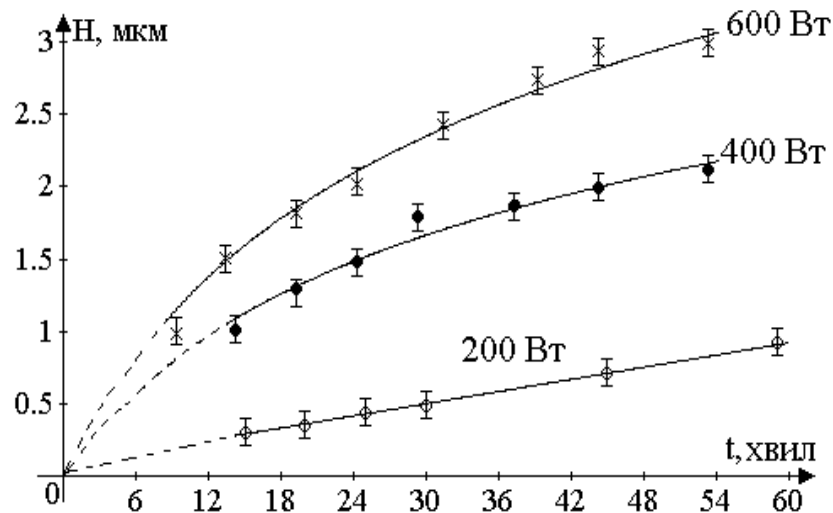
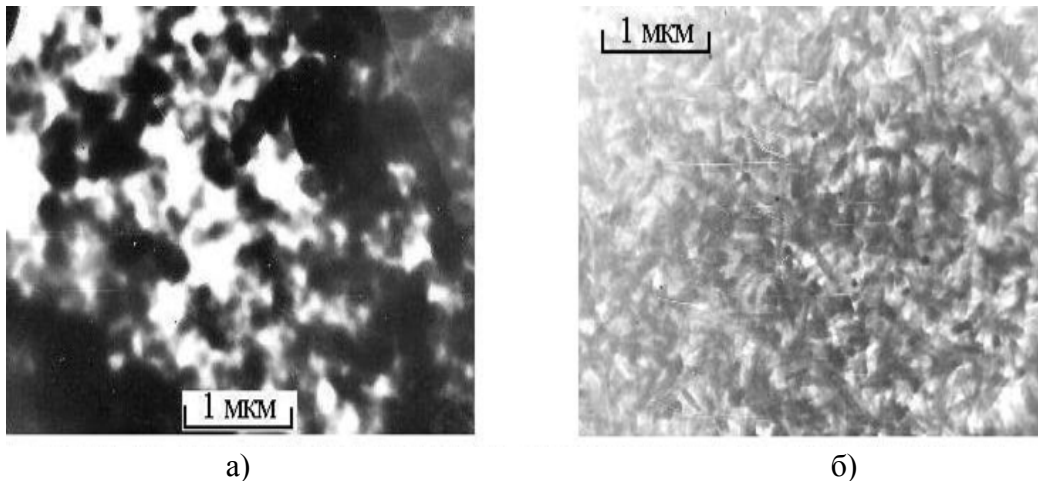


Рис. 1. Швидкість зростання плівки залежно від потужності ВЧ-генератора, $p = 0,24$ Па та $d = 210$ мм



а)

б)

Рис. 2. Типова морфологія поверхні плівок, осаджених за умов: $W = 500$ Вт, $pd = 30$ Па мм, $V_c = -7$ В, $T = 90^\circ\text{C}$, на підкладках: а – NaCl; б – Si

Наявність великої кількості оксидних фаз, на наш погляд, пов'язано з великою спорідненістю ванадію до кисню, а також з тим, що й самі бориди ванадію також легко окисляються навіть у присутності атмосферного кисню. Наявність таких боридних фаз як VB та V_3B_2 викликана тим, що співвідношення атомів різних сортів, яке встановлюється на поверхні підкладки, завдяки впливу умов переносу речовини крізь проміжок розряду, відрізняється від зображеного для попередньої системи та має вигляд, показаний на рис. 3.

Зменшення потужності генератора до рівня 350–450 Вт призводить до значного покращення структурної довершеності плівок та збільшення впливу пошарового механізму зростання. Для оксидів, які мають великі ентропії плавлення, на підкладках NaCl стає помітним орієнтоване зростання, також зменшується їх кількість (за цих умов виявляються лише слабкі сліди оксиду V_2O_3). Зерна фаз дають зображення мікродифракції, характерні для текстурованих (переважно боридні фази) та дефектних монокристалічних (оксиди) станів.

Подальше зменшення потужності до 150–250 Вт сприяє формуванню монокристалічних кристалітів усіх фаз, загалом плівки стають текстурованими. На деяких зразках виявлено кристаліти V_2O_5 , які мають чітко окреслений габітус та за розмірами досягають 25–30 мкм.

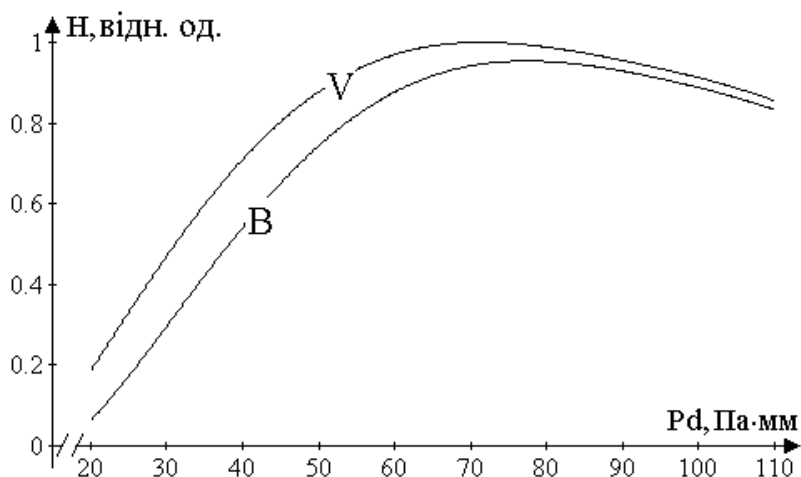


Рис. 3. Кількісне співвідношення атомів В та V, що конденсуються на підкладці, залежно від режиму

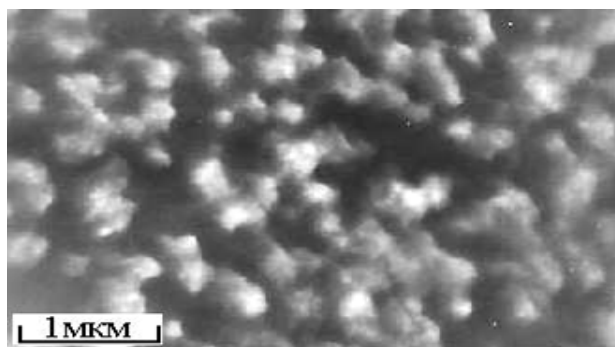


Рис. 4. Морфологія плівки, осадженої на Si підкладку за умов: $W = 500$ Вт, $pd = 30$ Па мм, $V_c = -7$ В, $T = 300^\circ\text{C}$

Вплив умов осадження (тобто температури підкладки та наявності потенціалу на її поверхні) в цілому не відрізнявся від описаного для попередньої системи. Слід лише зауважити, що наявність додаткового нагрівання за великих швидкостей осадження значно більше впливає на укрупнення зерна (рис. 4), яке може становити 500–700 % проти 10–20 % для малих швидкостей нанесення.

Найкраща відповідність складу плівок до складу мішені спостерігалась за наступних умов: $W \sim 160 \div 200$ Вт, $V_c \sim 55$ В, $30 < pd < 50$ Па·мм, $T \sim 400^\circ\text{C}$. При цьому плівки були текстурованими, зв'язаними із підкладкою такими орієнтаційними співвідношеннями: Si (111) // VB_2 (001); Si (111) // V_2O_5 (110). На деяких зразках, які осаджені в інтервалі температур 150–300°C, спостерігалась наявність борного ангідриду у кристалічному стані, для якого: Si (111) // VB_2 (001) // V_2O_3 (100), що може свідчити на його утворення у результаті твердофазної взаємодії боридів та оксидів ванадію.

За своїми властивостями плівки системи V – В суттєво відрізнялись від властивостей масивних зразків та плівок попередньої системи. Так величина питомого опору електричному струму коливалась від $10^2 - 10^3$ Ом·см для плівок, які осаджені за великими потужностями генератора на «холодну» підкладку до 0,9–1,7 Ом·см, для плівок, що осаджені за умов малих швидкостей зростання та додаткового підігріву. Повторні виміри, проведені через 4 місяці по тому, показали, що значення опору усіх зразків майже вирівнялися та визначались величиною $\sim (3-7) \times 10^3$ Ом·см, що свідчить про дуже низьку стійкість плівок проти окислення.

Значення величин мікромеханічних властивостей мали помітну залежність від товщини плівок. На рис. 5 показано зміну мікротвердості.

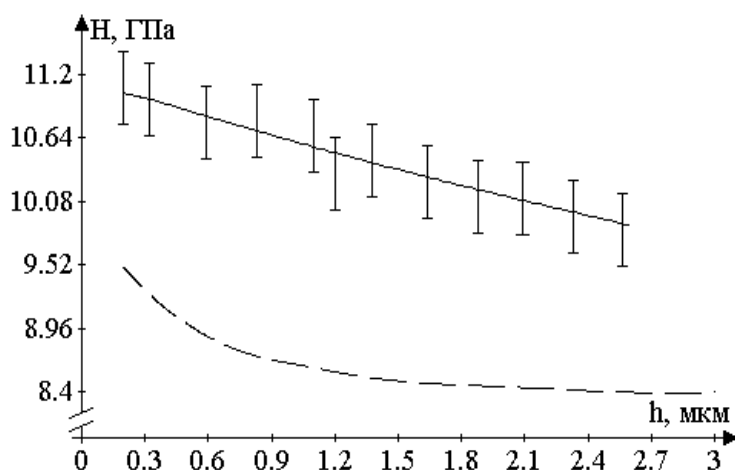


Рис. 5. Зміна мікротвердості власне плівки (пунктир) та системи плівка-підкладка (безперервна)

Така залежність є достатньо характерною і відмічалась багатьма авторами, щоправда, переважно для однофазних систем. Наявність такої залежності для багатофазних плівок нашої системи може пояснюватись тим, що у їх складі достатньо велика кількість ламких оксидів. До того ж, осаджені вони були за умов $W \sim 300$ Вт, $V_c \sim 11$ В, $pd \sim 50$ Па·мм, $T \sim 350^\circ\text{C}$, що сприяло формуванню структури з крупними зернами та гранними формами зростання оксидів.

Були також розраховані температури епітаксійного зростання, які були дещо нижчими, порівняно з попередньою системою, завдяки меншій невідповідності параметрів ґраток. Значення цих температур становили в середньому для зростання $\text{NaCl} (100) // \text{VB}_2 (100)$ – $415 - 440^\circ\text{K}$; для $\text{NaCl} (100) // \text{VB}_2 (001)$ – $520 - 550^\circ\text{K}$; для $\text{Si} (111) // \text{VB}_2 (001)$ – $585 - 750^\circ\text{K}$ та нарешті для $\text{Si} (111) // \text{VB}_2 (100)$ – $2150 - 2400^\circ\text{K}$, в залежності від швидкості зростання.

ВИСНОВКИ

Плівки, отримані розпиленням мішені ZrB_2 у даному режимі роботи системи розпилення за умов додаткового нагріву підкладки до $T \sim 500^\circ\text{C}$ разом з подачею $V_c \sim 100$ В, за оцінками мають мікротвердість майже 55 ГПа та проявляють стабільність властивостей, що дозволяє віднести їх до розряду надтвердих матеріалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Андрієвський Р. А. Синтез и свойства пленок фаз внедрения / Р. А. Андрієвський // Успехи химии. – 1997. – Т. 66. – № 1. – С. 57–86.
2. Структура и физико-механические свойства наноструктурных боридонитридных пленок / Р. А. Андрієвський, Г. В. Калинин, Н. П. Кобелев [и др.] // ФТТ. – 1997. – Т. 39. – № 10. – С. 1859–1864.
3. Pierson J. F. Low temperature ZrB_2 remote plasma enhanced chemical vapor deposition / J. F. Pierson, T. Belmonte, T. Czerwicz [and others] // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 359. – № 1. – P. 68–76.
4. Pierson J. F. Structural characterisation of $\text{ZrB}_2/\text{oxides}$ nanocomposite films synthesised in flowing Ar- BCl_3 post-discharges / J. F. Pierson, T. Belmonte, H. Michel // Appl. Surf. Science. – 2001. – V. 172. – № 3–4. – P. 285–294.
5. Kelosogly E. Structure and properties of TiB_2 based coatings prepared by unbalanced DC magnetron sputtering / E. Kelosogly, C. Mitterer // Surf. Coating Technol. – 1998. – V. 98. – P. 1483–1489.
6. Andrievski R. A. Some peculiarities of fracture of nanocrystalline nitride and boride films / R. A. Andrievski, G. V. Kalinnikov, J. Jauberteau, J. Bates // Journal of Mater. Science. – 2000. – V. 35. – P. 2799–2806.
7. Андрієвський Р. А. Размерный эффект в нанокристаллических материалах. Механические и физические свойства / Р. А. Андрієвський, А. М. Глезер // Физика металлов и металловедение. – 2000. – Т. 89(1). – С. 83–102.
8. Bukhovets Margarite K. The properties TiB_2 films prepared by the dual ion beam deposition technique / Margarite K. Bukhovets, Igor V. Svadkovski, Dmitri A. Golosov, Sergey M. Zavadski. // Modification of properties of Surface Layers of Non-Semiconducting Materials Using Particle Beams: Int. Conf. – May 25-29, 1999: Abstract Booklet. – Sumy, Ukraine. – P. 48.