

# Факторы, определяющие образование наноструктур боридных и нитридных пленок на основе переходных металлов

© П.И. Игнатенко

Донецкий национальный университет,  
Донецк, Украина

E-mail: volya2@tcc-online.com

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 15 декабря 2008 г.)

Методами рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии и вторичной ионной масс-спектрометрии определены основные факторы, ответственные за формирование столбчатых и слоистых наноструктур боридных и нитридных пленок на основе переходных металлов. Получено выражение, позволяющее прогнозировать характер наноструктуры напыляемых пленок по данным пересыщения, величины упругих напряжений соотношения свободных граничных энергий. Проведена оценка размеров нанокристаллитов в конкретных нитридных и боридных пленках на основе переходных металлов.

Работа выполнена при поддержке МОН Украины (проект № 0103U003509).

PACS: 68.55.Ln, 68.55.Nq, 79.20.Rf, 81.15.Jj

## 1. Введение

Длительное время процессы зарождения и роста пленок на поверхности твердых тел вызывают повышенное внимание исследователей [1–5], так как они являются типичными для многих фазовых переходов первого рода. Особый интерес представляют процессы зародышеобразования наноструктурных пленок боридов, нитридов и других соединений на основе переходных металлов в связи с перспективной их широкого применения в микро- и оптоэлектронике, а также в приборном машиностроении. К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по формированию таких наноструктур, получаемых различными методами ионного осаждения [6–16]. Делаются попытки физической интерпретации формируемых структур в кластерном и нанокристаллическом состояниях [17–20]. Однако до сих пор не выяснены основные факторы, определяющие формирование наноструктур в боридных и нитридных пленках на основе переходных металлов. В настоящей работе делается попытка определить эти факторы и выводится соотношение, позволяющее на основе экспериментальных данных по кинетике нарастания фаз внедрения и упругих напряжений в них оценивать условия, при которых образуются наноструктуры таких боридных и нитридных пленок.

## 2. Методики эксперимента

Двумя методами ионного осаждения: ВЧ-магнетронного неактивного распыления (ВЧНРМР), конденсации и ионной бомбардировки (КИБ), различающимися степенью ионизации и энергией ускоряемых ионов, были получены наноструктурные пленки соединений на основе переходных металлов на разных подложках. В качестве последних выбраны монокристаллы (111)Si, (100)NaCl и поликристаллические пластинки

из переходных металлов. В качестве мишеней взяты Ti и спеченные диски  $VB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $TaB_2$ . Реактивным газом служил азот, рабочим —  $Ar^+$ . Перед распылением мишени камера откачивалась до давления  $5.6 \cdot 10^{-4}$  Pa. Масс-спектрометрия показала, что массовая доля  $Ar^+$  в спектре газа составляла 96.05%, суммарная доля бескислородных примесей — 1.65% и общая доля кислородсодержащих соединений — 2.3%. Давление остаточных газов в напылительной камере составляло  $\sim 10^{-3}$  Pa.

Фазовый и элементарный состав, структура и морфология наращиваемых пленок изучались методами рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-4, отфильтрованное кобальтовое и медное излучения), электронной микроскопии (УЭМВ-100 АК при ускоряющем напряжении 75 kV) и масс-спектрометрии вторичных ионов (МС-4201 М,  $Ar^+$  с энергией 5 keV, плотностью тока  $20 \mu A/mm^2$ ). Измерение микротвердости пленок проводилось на ПМТ-3 при нагрузке 0.3 N на основании 5–8 измерений. Толщина пленок определялась с помощью микроинтерферометра МИИ-4 и гравиметрическим методом с точностью  $\sim 10\%$ .

## 3. Результаты и обсуждение

В результате выбранного оптимального режима распыления (см. таблицу) на подложке образовывались пленки боридных и нитридных фаз толщиной соответственно  $\sim 3200$  и  $\sim 8600$  nm с переходным слоем толщиной  $\sim 100$  nm, состоящим из соединений бора и азота с атомами соответствующих подложек. Помимо пленок  $ZrB_2$ ,  $VB_2$ ,  $TaB_2$  и TiN и параметров режимов напыления в таблице приведены значения упругой энергии  $L$ , соотношения граничных удельных свободных энергий  $\sigma_0$ , пересыщения  $P$  и равновесных размеров нанокристаллитов нарастающих фаз  $x$ .

Параметры наноструктурных пленок на основе переходных металлов

Подложка/пленка	Режим напыления	Структура и состав пленки	$L$ , GPa	$\sigma_0$ , mJ/mm <sup>2</sup>	$P$	$x/x_{th}$ , nm
	Метод ВЧНРМР					
$\alpha$ -Fe/TaB <sub>2</sub>	200 W, 300 V, 0.4 A 0.4 Pa, $V_{rem} = -10-80$ V, 300 K, 30 min	$\langle 00.1 \rangle$ TaB <sub>2</sub> сильностолбчатый	1.2	210	$6 \cdot 10^5$	(10–20)/28
Si/Zr/B <sub>2</sub>	« «	$\langle 00.1 \rangle$ ZrB <sub>2</sub> слабостолбчатый,	0.99	270	$2 \cdot 10^5$	(10–20)/30
NaCl/ZrB <sub>2</sub>	« «	вд. ZrB <sub>2</sub>	0.99	–		
Si/VB <sub>2</sub>	« «	вд. VB <sub>2</sub> + сл.(V–O),	0.86	190	$5 \cdot 10^4$	(5–10)/8
NaCl/VB <sub>2</sub>	« «	вд. или ам. VB	0.86	–		
	Метод КИБ:					
Ta/TiN	200 V, 70 A, 0.4 Pa 720 K, 30 min	$\langle 111 \rangle$ TiN слоистый + сл. ам. TiO <sub>2</sub>	0.84	80	25	(20–30)/12
W/TiN	« «	« «	0.84	–10	20	(10–30)/16
Mo/TiN	« «	« «	1.09	10	40	(30–60)/42
Si/TiN	« «	« «	1.3	280	180	(50–80)/65
Ti/TiN	« «	« «	1.1	290	120	(60–90)/60
Ni/TiN	« «	$\langle 111 \rangle$ TiN слоистый	1.3	260	140	(70–90)/58

Примечание. вд. — высокодисперсная фаза, сл. — следы фазы, ам. — аморфная фаза,  $V_{rem}$  — потенциал смещения на подложке,  $x$  и  $x_{th}$  — соответственно экспериментальное и теоретическое значение размеров нанокристаллитов.

При этом [21]

$$L = 0.5[(a/a_1)/a_1]^2(E/\nu), \quad (1)$$

где  $(a - a_1)/a_1$  — величина изменения параметра решетки фазы внедрения при отклонении ее состава от стехиометрического, которая оценивалась по смещению центра тяжести рентгеновских дифракционных линий конкретной фазы,  $E$  и  $\nu$  — модуль Юнга и коэффициент Пуассона нарастающей фазы. Погрешность вычисления  $L$  составляла около 3%.

Величина  $\sigma_0$ , согласно [5], равна

$$\sigma_0 = \sigma + \sigma_1 - \sigma_{AB} \quad (2)$$

( $\sigma$ ,  $\sigma_1$  и  $\sigma_{AB}$  — удельные свободные энергии соответственно на границах подложка–кристаллит, кристаллит — слой адсорбции и подложка–слой адсорбции) и характеризует изменение граничных удельных свободных энергий; при этом разность  $2\sigma_1 - \sigma_0 = \sigma_{ad}$  определяет удельную свободную энергию адгезии нарастающей на подложку фазы. Значения  $\sigma$ ,  $\sigma_1$  и  $\sigma_{AB}$  рассчитывались по формуле (134) работы [22].

Величина  $P = c/c_0$  — относительное пересыщение ( $c$  — истинная концентрация атомов в нарастающей фазе внедрения,  $c_0$  — равновесная их концентрация), которое находилось из экспериментальных данных по константе нарастания  $k_p$  пленок согласно [21] из формулы

$$P = k_p/(2D_\beta c_s), \quad (3)$$

где  $D_\beta$  — коэффициент диффузии конденсируемых атомов в нарастающей фазе ( $\beta$ -фазе),  $c_s$  — концентрация диффундирующих атомов (атомов  $B$ ) на грани-

це  $B/\beta$ , обусловленная растворением атомов  $B$  в объеме слоя  $\beta$ -фазы вблизи наружной поверхности. Экспериментальные размеры нанокристаллов  $x$  оценивались по электронно-микроскопическим снимкам с точностью до 10%. Из таблицы следует, что наноразмерные кристаллы наращиваемых пленок боридов формируются при различных значениях  $P$ ,  $L$  и  $\sigma_0$ . Все бориды образуются в условиях слабой адгезии (сравнительно высокое значение  $\sigma_0$ ), при высоком пересыщении  $P$  и разных значениях упругих напряжений. И хотя все они растут преимущественно по нормальному механизму и имеют одинаковую толщину (около 3000 nm), морфология наращиваемых боридов заметно различается: бориды тантала и циркония имеют столбчатую структуру. Особенно ярко выражена столбчатость структуры у бориды тантала, для которого в направлении, перпендикулярном поверхности подложки, образуются столбчатые кристаллиты высотой 600–700 nm и с наноразмером порядка 10 nm в плоскости подложки. Для такого механизма нарастания характерны высокая скорость осаждения ( $\sim 10^{20} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) и высокая скорость образования зародышей нарастающей фазы ( $10^{32} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [8].

Однако данная структура наблюдается лишь при положительном потенциале смещения на подложке [9,10]. При отрицательном же смещении формируется очень высокодисперсный борид тантала, о чем свидетельствуют размытые дифракционные линии (00.1), (10.0) и (10.1) бориды, которые удается зафиксировать [10] лишь методом скользящих рентгеновских лучей ( $\sim 5^\circ$ ).

В пленках бориды циркония при тех же условиях напыления также наблюдается столбчатая структура, однако она менее выражена, чем у бориды тантала (раз-

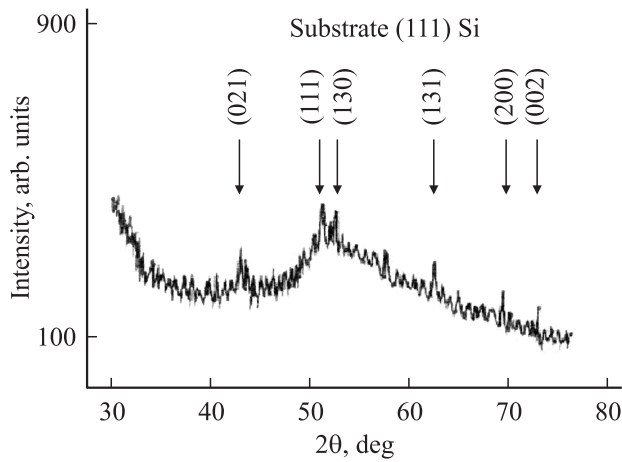


Рис. 1. Фрагменты дифрактограммы пленки борида VB.

меры кристаллитов соответственно составляли  $\sim 200$  и  $\sim 15$  nm). Слабая столбчатость боридов циркония, видимо, связана [8] с меньшей скоростью осаждения  $(2-3) \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , а значит — с меньшим перемещением и меньшими упругими напряжениями (0.99 GPa) по сравнению с боридом тантала (1.2 GPa) из-за узкой области гомогенности фазы  $\text{ZrB}_2$ .

Что касается пленок борида ванадия, то в условиях менее высоких пересыщений они тоже растут по нормальному механизму. Однако столбчатой структуры в них не наблюдается при любом потенциале смещения [9]. Структура  $\text{VB}_2$  в целом является очень высокодисперсной, а образуемый при определенном режиме борид VB имеет аморфно-кристаллическую наноструктуру (рис. 1). Как показали масс-спектрометрические и дифрактометрические исследования, это связано с процессами интенсивного образования оксидов ванадия и бора ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) на границах кристаллитов диборида ванадия, которые затрудняют рост кристаллов в направлении нормали к поверхности подложки. Сильная размытость дифракционных линий (особенно борида VB) позволяет их наблюдать лишь при съемке в скользящих рентгеновских лучах. Образование VB, как показал элементный анализ, обусловлено уменьшением потока атомов бора, достигающих поверхности адсорбционного слоя, и на порядок меньшей скоростью осаждения ( $4 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

При образовании пленок борида в методе ВЧНМР основным лимитирующим процессом является доставка распыляемого вещества на поверхность конденсации. Поэтому главным фактором, определяющим фазо- и структурообразование напыляемых пленок, является энергия конденсирующихся на поверхности подложки атомов, которая предопределяет и механизм роста пленок, и пересыщение, и упругие напряжения [4,8,23]. При низких энергиях в падающем потоке преобладают термализованные атомы (с энергией 1–3 eV), подвижность которых в адсорбированном слое является минималь-

ной („холодные“ атомы), что обуславливает их низкую подвижность и максимальное пересыщение. В таких условиях наблюдается преимущественно нормальный механизм нарастания пленок: рост осуществляется присоединением атомов в любом месте поверхности подложки, и в результате поверхность наращиваемого слоя смещается по нормали к самой себе в каждой своей точке.

Образование столбчатой структуры боридов тантала и циркония связывают с так называемым терморационным фактором — с направленным отводом тепла или потока конденсируемых атомов в зоне реакционной диффузии из-за наличия градиента температуры [17–20]. Если направление отвода тепла или потока конденсируемых атомов в зоне реакционной диффузии нормально к поверхности подложки, то имеет место резкое возрастание пересыщения, что создает благоприятные условия для реализации нормального механизма роста и формирования столбчатой структуры в нарастающей пленке. В методе ВЧНМР эти направленные тепловые потоки перпендикулярны поверхности подложки и могут оказаться значительными, обуславливая формирование столбчатой структуры.

Вместе с тем, как показывают полученные нами электронно-микроскопические снимки скола [10], столбчатая структура наблюдается не по всей толщине пленки: приповерхностная часть пленки толщиной 100–150 nm не содержит столбчатых зерен, т.е. растет практически послойно. При этом образуемая аксиальная текстура роста с осью, нормальной к поверхности подложки, формируется не сразу, а постепенно, как это наблюдается в случае массовой кристаллизации при высоких пересыщениях [5]. В обоих случаях главной кинетической характеристикой кристаллизации является пересыщение — при его большом значении поверхность становится кинетически шероховатой, и наблюдается нормальный механизм роста. И при затвердевании металла, и при наращивании пленок происходит конкурентная борьба между возникающими кристалликами, в результате которой „выживают“ кристаллы, у которых направление максимальной скорости роста близко к нормали к подложке (механизм Леммлейна). Такой геометрический отбор ведет в конечном счете к столбчатой структуре.

Из таблицы также следует, что в методе КИБ тоже могут возникать наноструктуры: на всех подложках формируется слоистая структура нитрида титана TiN при разных значениях  $P$ ,  $L$  и  $\sigma_0$ . Подобные структуры образуются в условиях низких или невысоких пересыщений  $P$  и разным значении  $\sigma_0$ . Как известно [5], в таких условиях имеет место преимущественно послойный или смешанный механизм нарастания фаз. Низкое значение пересыщения связано со сравнительно высокой температурой напыления в методе КИБ, порождающей интенсивные диффузионные процессы, и, как следствие, высокую подвижность конденсирующихся атомов. В результате возникают слоистые структуры, состоящие из кристаллитов с наноразмерами в направлении нормали к

поверхности подложки (что подтверждается размытием дифракционных линий нитрида титана) и макроразмерами в направлениях, параллельных поверхности подложки (свыше 700 nm).

Высокая энергия (10–200 eV) конденсирующихся на подложке атомов („горячих“ атомов) в методе КИБ делает их высокоподвижными, что, как указано выше, ведет к снижению пересыщения. Дополнительное снижение пересыщения вызывается нагревом подложки, еще более активизирующим диффузионные процессы. Все это приводит к образованию интенсивного потока ионов вдоль поверхности подложки, устраняющих центры зародышеобразования и делающих поверхность роста атомарно-гладкой. Таким образом, при низких пересыщениях создаются благоприятные условия для роста пленки присоединением адатомов к изломам и ступенькам на поверхности подложки, приводящие к тангенциальному перемещению этих дефектов структуры, разрачиванию агрегатов из адатомов, образованию двумерных зародышей, последовательному отложению слоев и в конечном итоге к послойному росту [5]. По такому механизму формируются пленки нитрида TiN. При низких  $P$ ,  $L$  и  $\sigma_0$ , имеющих место в пленках, нарастающих на подложках Ta, Mo и W, нанокристаллы TiN имеют несколько меньшие размеры, чем на подложках Si, Ti и Ni.

Экспериментальные данные [23,24] подтверждают тот факт, что если количество подвижных атомов в потоке осаждающих на порядок и более превосходит количество „холодных“, то создаются более благоприятные для послойного нарастания условия. Когда количество „горячих“ и „холодных“ атомов сопоставимо, наблюдается смешанный механизм роста, а преобладание „холодных“ атомов способствует нормальному росту.

Поскольку процесс формирования наноструктурных пленок так или иначе связан с параметрами  $P$ ,  $L$  и  $\sigma_0$ , получим соотношение, связывающее размеры кристаллитов с этими параметрами. Будем исходить из того, что общее изменение свободной энергии термодинамической системы при формировании кристаллитов нарастающих фаз представляет собой сумму объемной  $\Delta G_v$ , поверхностной  $\Delta G_s$  и упругой  $\Delta G_e$  составляющих [5,25]

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_e, \quad (4)$$

которые можно представить в виде [21]

$$\Delta G_v = -R_v VT \ln P,$$

$$\Delta G_s = \sum \sigma_1 S_i = \sigma S + \sigma_1 S_1 - \sigma_{AB} S_{AB},$$

$$\Delta G_e = 0.5[(a - a_1)/a_1]^2 (E/\nu) V = LV.$$

Тогда выражение (4) приобретает вид

$$\Delta G = -R_v VT \ln P + \sigma S + \sigma_1 S_1 - \sigma_{AB} S_{AB} + LV. \quad (5)$$

Здесь  $R_v = R/V_m$  ( $R$  — газовая постоянная,  $V_m$  — молярный объем нарастающей фазы внедрения),  $V$  — объем

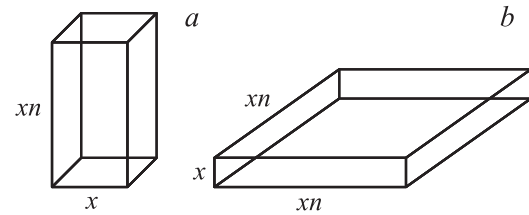


Рис. 2. Кристаллиты столбчатой (a) и слоистой (b) наноструктуры.

этой фазы,  $P$  — относительное ее пересыщение,  $S$ ,  $S_1$  и  $S_{AB}$  — площади поверхности раздела фаз на границах подложка–кристаллит, кристаллит–слой адсорбции и подложка–слой адсорбции.

Для простоты расчета будем считать, что трехмерные (столбчатые) кристаллиты имеют вид параллелепипедов с размерами  $x$  (сторона квадрата) и  $xn$  (высота параллелепипеда), а двумерные (слоистые) кристаллиты — вид квадратных пластинок (рис. 2). Тогда выражение (5) для дву- и трехмерных кристаллитов будет иметь вид

$$\begin{aligned} \Delta G_2 = & -R_v(xn)^2 x T \ln P + \sigma(xn)^2 + \sigma_1(x^2 n^2 + 4x^2 n) \\ & - \sigma_{AB}(xn)^2 + L(xn)^2 x = -x^3 n^2 z + \sigma_0 x^2 n^2 + 4\sigma_1 x^2 n, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_3 = & -R_v(xn)x^2 T \ln P + \sigma x^2 + \sigma_1(x^2 + 4x^2 n) \\ & - \sigma_{AB} x^2 + Lx^3 n = -x^3 n z + \sigma_0 x^2 + 4\sigma_1 x^2 n. \end{aligned}$$

Наибольшая вероятность формирования столбчатой или слоистой структуры нарастаемых фаз связана с экстремальным значением разности

$$\Delta = \Delta G_2 - \Delta G_3 = -x^3 n z (n - 1) + \sigma_0 x^2 (n^2 - 1).$$

Из условия экстремума этой разности находим равновесное (теоретическое) значение размера нанокристаллитов  $x_{th}$

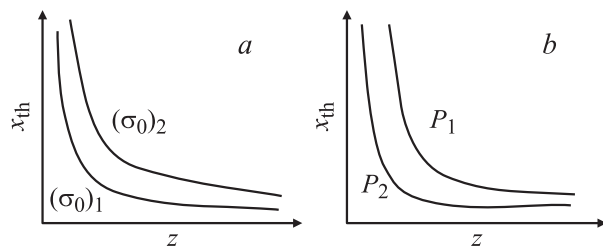
$$2x_{th}(n^2 - 1)\sigma_0 - 3x_{th}^2 n(n - 1)z = 0,$$

откуда

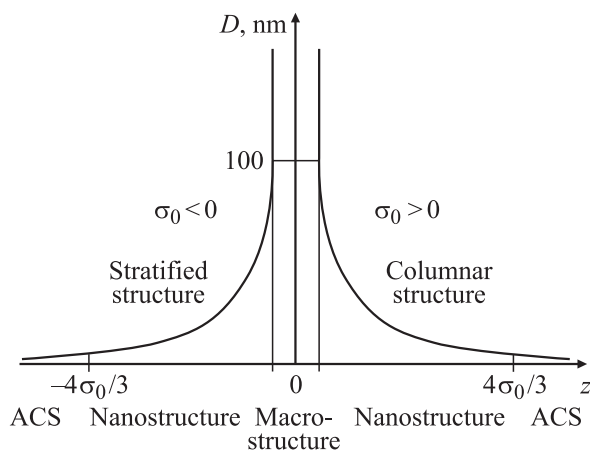
$$x_{th} = (2\sigma_0/3z)(n + 1)/n \approx (4\sigma_0/3z) \quad (6)$$

(в случае наноразмеров  $n = 1$ ).

Из равенства (6) следует, что в случае  $\sigma_0 \gg 0$  (слабой адгезии, когда имеет место преимущественно нормальный механизм роста пленки [5])  $x_{th}$  тем меньше, чем меньше  $\sigma_0$  и больше положительное значение  $z$ , а значит (рис. 3), чем больше пересыщение  $P$  при данном значении энергии упругой деформации  $L$ . При этом формируется твердый раствор внедрения сверхстехиометрического состава. При  $\sigma_0 \leq 0$  (сильная и средняя адгезия) реализуется преимущественно послойный или смешанный механизм роста пленки. При этом  $z < 0$  и, поскольку  $L > 0$ , пленка будет формироваться при низком пересыщении. На рис. 4 указаны области формирования



**Рис. 3.** Зависимость равновесных размеров нанокристаллитов от  $z$  при разных  $\sigma_0$  и  $P$ .  $(\sigma_0)_1 < (\sigma_0)_2$ ,  $P_1 < P_2$ .



**Рис. 4.** Зависимость размера кристаллитов  $D$  от  $z$  при разных  $\sigma_0$ . ACS — аморфно-кристаллическое состояние.

наноструктуры (слоистого и столбчатого роста) пленок боридов и нитридов, области аморфно-кристаллической наноструктуры и область формирования макроструктуры. Зная значение  $\sigma_0$  для данной фазы внедрения, можно прогнозировать условия получения соответствующей пленки (режимы распыления) с заданной структурой по данным величины пересыщения и значения упругих напряжений. В таблице приведены расчетные значения размеров нанокристаллов  $x_{th}$ , полученные по формуле (6). Соответствие с экспериментально найденными значениями  $x$  является удовлетворительным.

Из дифрактограмм (рис. 5) следует, что пленки боридов и нитридов переходных металлов, полученных методами ВЧНРМР и КИБ, оказываются текстурированными. В случае боридов тантала и циркония кристаллиты „ложатся“ на поверхность подложки преимущественно плоскостью (00.1), создавая аксиальную текстуру роста (00.1), а в случае нитрида титана — плоскостью (111) независимо от типа подложки. Интенсивность соответствующих линий на дифрактограммах наращиваемых пленок в 10–15 раз больше, чем тех же линий в массивных нетекстурированных бориде тантала или нитриде титана. Данные ориентации ГПУ-решеток боридов и ГЦК-решетки нитрида обусловлены тем, что указанные выше плоскости имеют максимальную ретикулярную плотность, а значит, им энергетически выгодно рас-

полагаться параллельно поверхности соответствующей подложки.

В случае монокристаллических подложек Si и NaCl дополнительно может наблюдаться ориентированная кристаллизация за счет эпитаксиального влияния подложки. Однако это влияние оказывается пренебрежимо малым в условиях высоких пересыщений и больших несоответствий сопрягаемых решеток ( $> 15\%$ ), что и подтверждается в наших опытах по напылению боридов. Указанное влияние оказывается заметным лишь при малых пересыщениях и небольших величинах несоответствия сопрягаемых кристаллических решеток ( $< 10\%$ ), имеющих место в случае нарастания TiN на (111)Si.

Кроме того, в наших экспериментах было обнаружено новое явление — преимущественная ориентация кристаллитов в некоторых поликристаллических подложках, связанная с эпитаксиальным влиянием сильно текстурированных пленок TiN в условиях нагрева подложек в методе КИБ. По существу мы имеем дело с термически стимулированным эпитаксиальным влиянием текстурированного TiN. Так, кристаллиты подложки W под действием текстуры (111) TiN приобретают преимущественную ориентацию (100) (величина несоответствия сопрягаемых решеток  $\Delta a/a$  составляет 6.2%), кристаллиты подложки Ni — ориентацию (110) ( $\Delta a/a = 3.7\%$ ), кристаллиты подложки Mo — ориентацию (100) ( $\Delta a/a = 5.6\%$ ) и кристаллиты подложки Ta — ориентацию (100) ( $\Delta a/a = 11.1\%$ ). Таким образом, метод КИБ позволяет с помощью эпитаксиального влияния напыленной текстурированной пленки добиваться определенной преимущественной ориентации кристаллитов поверхностного слоя подложки, повышая тем самым его структурное совершенство. В случае подложки Ti подобного эпитаксиального влияния текстурированного TiN не наблюдалось из-за большого несоответствия ГЦК- и ГПУ-решеток сопрягаемых фаз ( $> 25\%$ ) и значительного различия их симметрии.

Наличие текстурированной столбчатой или слоистой структуры борида тантала и нитрида титана, обладающих широкой областью гомогенности, предопределяет характер размещения атомов бора или азота в наращиваемых нестехиометрических соединениях. Благодаря невысокому ионизационному потенциалу бора (8.4 eV) его валентные электроны будут переходить на недостроенные уровни атомов переходного металла. В результате связующие орбиты дополнительных связей останутся пустыми и могут играть роль акцептора электронов, а атомы бора выполняют в этом случае роль доноров. Наличие у атомов бора и у атомов переходных металлов атомных функций, пригодных для образования ковалентных связей, приводит к тому, что в случае напыления сверхстехиометрического соединения TaB<sub>2</sub> атомы бора будут занимать (частично или полностью) октаэдрические пустоты (их шесть в ГПУ-решетке), образуя направленные связи вдоль оси  $c$ , параллельной оси текстуры (00.1), что в свою очередь вызывает расширение исходной ГПУ-решетки в направлении [00.1]

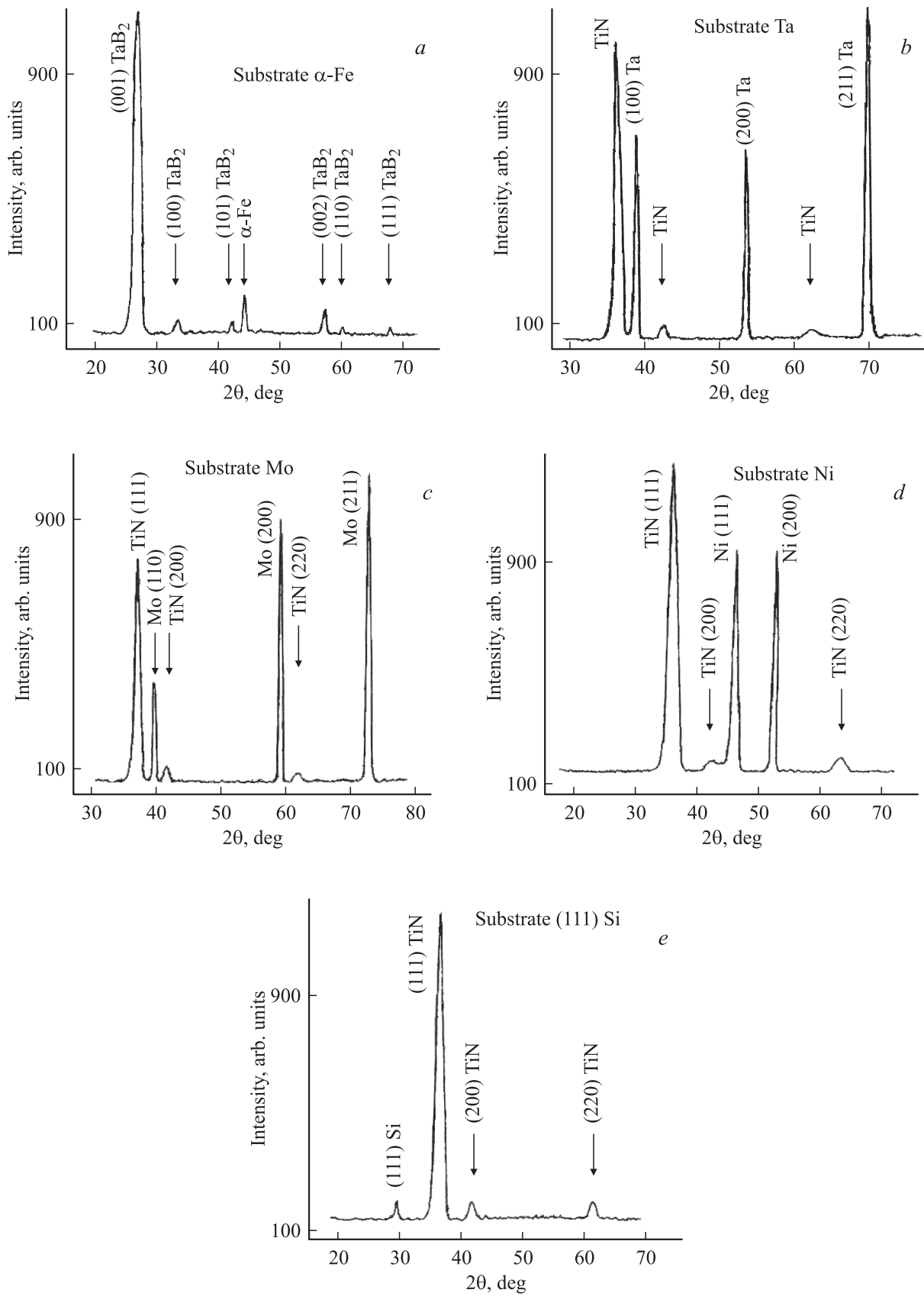


Рис. 5. Фрагменты дифрактограмм столбчатых боридных (a) и слоистых нитридных (b–e) текстурированных пленок.

и появление значительных упругих напряжений сжатия. Такая направленная связь возникает за счет валентных  $sp$ -электронов бора и части нелокализованных валентных  $sd$ -электронов металла тантала. В результате часть металлической связи в бориде  $TaB_2$  будет заменена ковалентной связью: в возбужденном состоянии электронная конфигурация у  $TaB_2$   $5d^36s^16p^1$ ; гибридизация связей дает две ковалентные связи, направленные вдоль оси  $c$ , что и приводит к повышению твердости борида до 40–52 GPa.

Из-за узкой области гомогенности борида  $ZrB_2$  при его напылении отклонение от стехиометрии будет менее значительным, чем при нарастании  $TaB_2$ , но тем не менее и здесь наблюдается появление ковалентных связей за счет  $sp$ - и  $sd$ -гибридизации (разность электроотрицательности атомов, как и в случае борида тантала, мала и равна 0.5). Но поскольку ковалентные связи в этом случае будут менее строго направлены вдоль  $[00.1]$  (из-за менее совершенной текстуры роста), твердость нитрида  $ZrB_2$  будет повышена менее значительно, достигая величины 36 GPa. Наличие  $sp$ - и  $sd$ -гибридизации и появление ковалентных связей наблюдается и в случае  $VB_2$ , но из-за отсутствия текстуры в нарастающей фазе эти связи не имеют определенной направленности, и по тому повышение твердости еще менее значительно (20–28 GPa).

Нарастающий нитрид  $TiN$  также нестехиометричен. Как известно, в решетке  $TiN$  стехиометрического состава (типа  $NaCl$ ) все узлы ГЦК-решетки занимают атомы азота (одна ГЦК-подрешетка), а все октапустоты (другая ГЦК-подрешетка) — атомы титана. Дополнительное внедрение в решетку  $TiN$  атомов азота вызывает отклонение от стехиометрии: при этом атомы азота занимают свободные тетраэдрические пустоты частично или полностью (их в элементарной ячейке восемь), приводя к появлению ковалентных связей вследствие  $sd$ -гибридизации. Их доля несколько меньше, чем в случае боридов, из-за большей разности электроотрицательностей атомов, равной 1.4. В результате решетка  $TiN$  расширяется, и на разных подложках наблюдается увеличение параметра решетки нитрида от 0.422 до 0.439 nm.

#### 4. Заключение

Установлено, что для получения столбчатых наноструктурных пленок боридов на основе переходных металлов предпочтительным является метод ВЧНРМР, а для получения слоистых наноструктурных пленок нитридов — метод КИБ. Последний позволяет с помощью эпитаксиального влияния напыленной текстурированной пленки повышать структурное совершенство поверхностного слоя подложки. Найдено соотношение, связывающее величину наноразмеров наращиваемых кристаллитов с пересыщением, величиной упругих сжимающих напряжений и значением свободных энергий на границах

подложка–кристаллит–слой адсорбции. Данное соотношение позволяет прогнозировать получение пленок подобных боридов и нитридов с заданной наноструктурой. Появление ковалентных связей в результате  $sp$ - и/или  $sd$ -гибридизаций при внедрении атомов бора или азота в решетки напыляемых фаз внедрения (в первом случае в октапустоты, во втором — в тетраэдрические пустоты) приводит к повышению твердости получаемых пленок.

#### Список литературы

- [1] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **35**, 7, 1897 (1993).
- [2] С.А. Кукушкин. Поверхность **10**, 36 (1984).
- [3] S.A. Kukuchkin. Thin Solid Films **207**, 302 (1992).
- [4] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ЖТФ **67**, 10, 112 (1997).
- [5] А.А. Чернов. В кн.: Современная кристаллография. Наука, М. (1980). Т. 3. С. 7.
- [6] Р.А. Андриевский. Успехи химии **66**, 11, 57 (1997).
- [7] Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, Н.П. Кобелев, Я.М. Соيفер, Д.В. Штанский. ФТТ **39**, 10, 1859 (1997).
- [8] П.И. Игнатенко, А.А. Гончаров, Д.Н. Терпий, Н.А. Кляхина. Металлофизика и новейшие технологии **29**, 1, 135 (2007).
- [9] А.А. Гончаров, В.В. Петулов, Д.Н. Терпий. Неорган. материалы **41**, 7, 799 (2005).
- [10] А.А. Гончаров, П.И. Игнатенко, В.В. Петухов, В.А. Коновалов, Г.К. Волкова, В.А. Ступак, В.А. Глазунова. ЖТФ **76**, 10, 87 (2006).
- [11] А.А. Гончаров, П.И. Игнатенко, В.А. Коновалов, В.А. Ступак, Г.К. Волкова, В.А. Глазунова, В.В. Петухов. ФММ **103**, 1, 80 (2007).
- [12] Дж.П. Хирс, С.Дж. Хручка, Г.М. Паунд. В кн.: Монокристаллические пленки. Мир, М. (1966). С. 15.
- [13] J.M. Lopez, F.J. Gordillo-Vazquez, O. Bohme, J.M. Albella. Appl. Surf. Sci. **173**, 3–4, 280 (2001).
- [14] А.Н. Тюменцев, Ю.П. Пинжин, А.Д. Коротаев, С.В. Овчинников. ФММ **83**, 2, 109 (1997).
- [15] H.B. Nie, S.Y. Xu, S.J. Wang, L.P. You, Z. Yang, C.K. Ong, J. Li, T.Y.F. Liew. Appl. Phys. A **73**, 229 (2001).
- [16] P. Le Clair, G.P. Berera, J.S. Moodera. Thin Solid Films **376**, 9 (2000).
- [17] О.В. Соболев. Сб. докл. Междунар. конф. ОТТОМ-6. Харьков (2005). С. 209.
- [18] О.В. Соболев. Сб. докл. Междунар. конф. ОТТОМ-7. Харьков (2006). С. 72.
- [19] Д.В. Штанский, С.А. Кулинич, Е.А. Левашов, J.J. Moore. ФТТ **45**, 6, 1122 (2003).
- [20] О.В. Соболев. ФТТ **49**, 6, 1104 (2007).
- [21] П.И. Игнатенко. Физика высоких давлений **9**, 4, 111 (1999).
- [22] В. Миссол. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. Металлургия, М. (1978). 176 с.
- [23] A.V. Krajnikov, V.M. Yurchenko, E.P. Feldman, D.B. Williams. Surf. Sci., **515**, 1, 36 (2002).
- [24] П.И. Игнатенко, Д.Н. Терпий. Поверхность **12**, 102 (2004).
- [25] Дж. Кристиан. Теория превращений в металлах и сплавах. Мир, М. (1978). Т. 1. 806 с.