

Получение наноструктур пленок фаз внедрения с заданным размером кристаллитов

© П.И. Игнатенко

Донецкий национальный университет,
Донецк, Украина

E-mail: nata_v1975@mail.ru

(Поступила в Редакцию 15 января 2010 г.)

На основе данных рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии и вторичной ионной масс-спектрометрии оценены значения относительного пересыщения, температуры напыления, упругой энергии нарастающей фазы и соотношения свободных граничных энергий для получения фаз внедрения с заданным размером нанокристаллитов.

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

1. Введение

В обзорной работе Погребняка с соавторами [1] при анализе твердых и сверхтвердых нанокомпозитных покрытий большое значение придается размеру кристаллитов. Авторы отмечают, что согласно работам Мазилы с соавторами, существует критическая величина характерного размера нанокристаллитов $d_c \sim 10$ nm, при которой может быть достигнута максимальная твердость покрытия. По их мнению, вызвано это тем, что вблизи значения d_c происходит непрерывный переход от микроскопических процессов зарождения и движения дислокаций (при $d > d_c$), описываемых законом Холла–Петча $G \sim d^{-1/2}$ для обычных поликристаллических материалов, к межкуристаллитным процессам локального проскальзывания по границам зерен и фаз (при $d < d_c$). Считается, что в нанокристаллах размером менее 10 nm отсутствуют источники размножения дислокаций.

В связи с этим проблема управления размером нанокристаллитов наращиваемых фаз для получения покрытий и пленок с заданными свойствами становится весьма актуальной. В предыдущей работе [2] были рассмотрены основные факторы, определяющие образование наноструктур боридных и нитридных пленок на основе переходных металлов. В настоящей работе на основе пленок боридов, нитридов и силицидов, полученных методами ВЧ-магнетронного реактивного и неактивного распыления (ВЧРМР, ВЧНЧМР), ионно-плазменного распыления (ИПР) и конденсации и ионной бомбардировки (КИБ), режимы которых описаны в [2,3], оцениваются значения относительного пересыщения P , температуры напыления T , упругой энергии наращиваемой фазы L и удельной свободной энергии адгезии σ_{ad} , при которых могут получиться фазы внедрения с заданным размером нанокристаллитов x .

2. Результаты и обсуждение

В таблице приведены структура и параметры L , P , σ_{ad} и x фаз внедрения, полученных различными методами

напыления. Величина σ_{ad} , как известно [4], связана с соотношением граничных удельных свободных энергий σ_0 равенством

$$\sigma_{ad} = 2\sigma_1 - \sigma_0, \quad (1)$$

где

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

(σ , σ_1 и σ_{ab} — удельные свободные энергии на границах подложка–кристаллит, кристаллит–слой адсорбции и подложка–слой адсорбции соответственно). Данные таблицы свидетельствуют о зависимости размеров нанокристаллитов напыленных пленок фаз внедрения от их адгезии, определяющих тот или иной механизм нарастания фаз внедрения. Слабая столбчатость боридов ZrB_2 и VB_2 , видимо, связана с интенсивным образованием на границах кристаллитов оксидов ванадия и бора (V_2O_5 , B_2O_3).

Из таблицы и рис. 1 следует прямолинейная зависимость размера кристаллитов от удельной свободной энергии адгезии при данных P и T : чем сильнее сцепление нарастающей фазы с подложкой, тем крупнее размеры кристаллитов в направлении, параллельном поверхности подложки, и тем меньше их размеры в направлении нормали к этой поверхности. Таким образом, в случае сильной адгезии в условиях сравнительно высокой температуры (~ 800 K) и высокой скорости роста двумерных зародышей (порядка 10^{-4} m/s) независимо от метода напыления на подложке формируются слоистые наноструктуры толщиной 1–100 nm, достигающие микрона в направлении, параллельном поверхности подложки. В случае же слабой адгезии, наоборот, размеры кристаллитов в плоскости, параллельной поверхности подложки, незначительны (1–100 nm), но достигают больших значений (порядка 600 nm и более) в направлении нормали к поверхности подложки благодаря действию терморadiационного фактора [5,6].

Зависимость размера кристаллитов от упругой энергии нарастающей фазы (рис. 2) при данных P и T является менее четкой, хотя качественно в случае слоистых наноструктур видно, что чем больше L фазы внедрения, тем крупнее ее кристаллиты в направлении,

Параметры наноструктурных пленок фаз внедрения

Подложка/пленка	Метод напыления	Структура пленки	L , GPa	$\ln P$	σ_{ad}, σ_0 , mJ/m ²	x , nm
α -Fe/TaB ₂	ВЧНРМР	Сильно столбчатая	1.2	13.3	5, 210	10
Si/ZrB ₂	То же	Слабо столбчатая	0.99	12.2	30, 270	15
Si/VB ₂	» »	То же	0.86	10.8	15, 190	10
Si/VN	ВЧРМР	Сильно слоистая	1.9	7.2	320, -70	90
Si/Si ₃ N ₄	ИПП	Слоистая	1.3	5.1	195, 330	70
Si/CrSi ₂	То же	Сильно слоистая	1.4	7.0	200, -50	45
Si/Ni ₃ Si	» »	Слоистая	0.84	7.1	75, 195	30
Si/TiN	КИБ	Сильно слоистая	1.3	5.2	205, 280	75

перпендикулярно поверхности подложки, что очевидно обусловлено повышением упругих свойств нарастающей фазы и ухудшением сопряжения кристаллических решеток подложки и фаз внедрения. Это в свою очередь по-

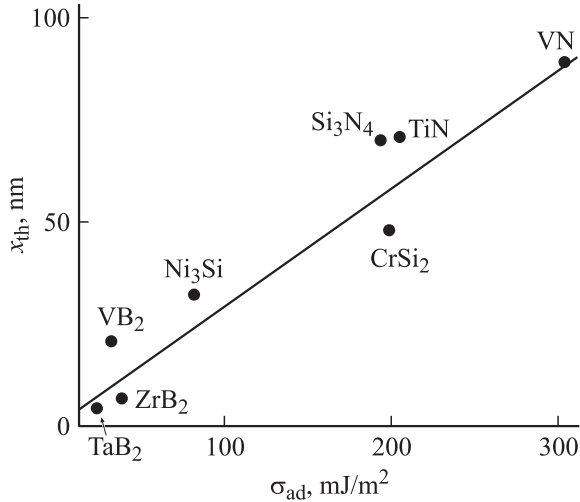


Рис. 1. Зависимость размера нанокристаллитов x_{th} от удельной свободной энергии адгезии σ_{ad} .

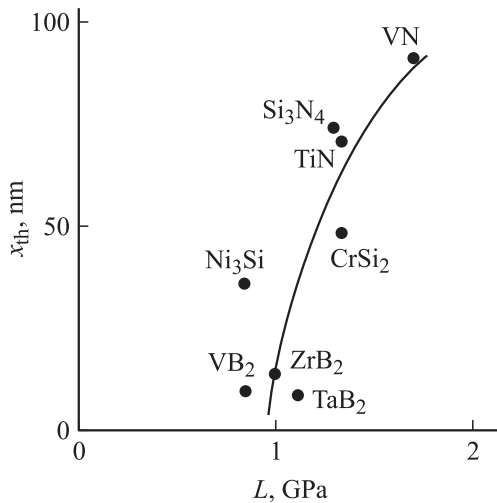


Рис. 2. Зависимость размера нанокристаллитов x_{th} от упругой энергии L .

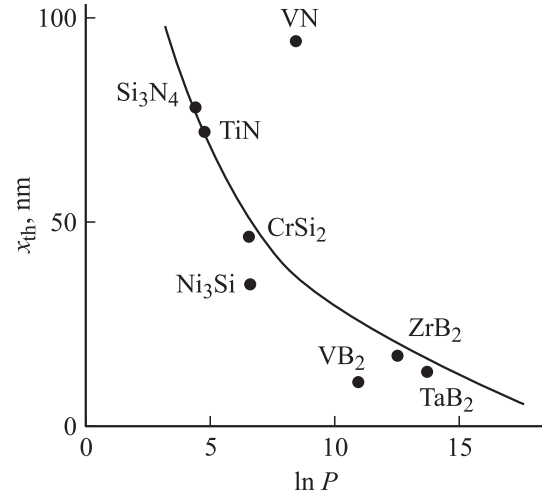


Рис. 3. Зависимость размера нанокристаллитов x_{th} от пересыщения $\ln P$.

рождает значительные сжимающие напряжения и искажения решетки фазы внедрения, которые способствуют интенсивному росту ее кристаллитов.

Существует непрямолинейная зависимость размера кристаллитов от пересыщения (рис. 3) при постоянных T и L : с ростом пересыщения размеры кристаллитов наращиваемых фаз внедрения уменьшаются.

Для уточнения указанных выше зависимостей в условиях постоянной температуры напыления T воспользуемся соотношением, полученным в [2],

$$x_{th} \approx 4\sigma_0 / 3(R_v T \ln P - L), \quad (3)$$

где x_{th} — равновесное (теоретическое) значение размера нанокристаллитов, $R_v = R/V_m$ (R — газовая постоянная, V_m — молярный объем нарастающей фазы). Перепишем соотношение (3) в следующем виде:

$$(4/3)\sigma_0/x_{th} = R_v T \ln P - L. \quad (4)$$

Из этого равенства следует, что при данном σ_0 размеры кристаллитов зависят от разности $(R_v T \ln P - L)$: чем она больше, тем меньше размеры кристаллитов нарастающей фазы. При постоянных L и T эта разность зависит лишь от пересыщения.

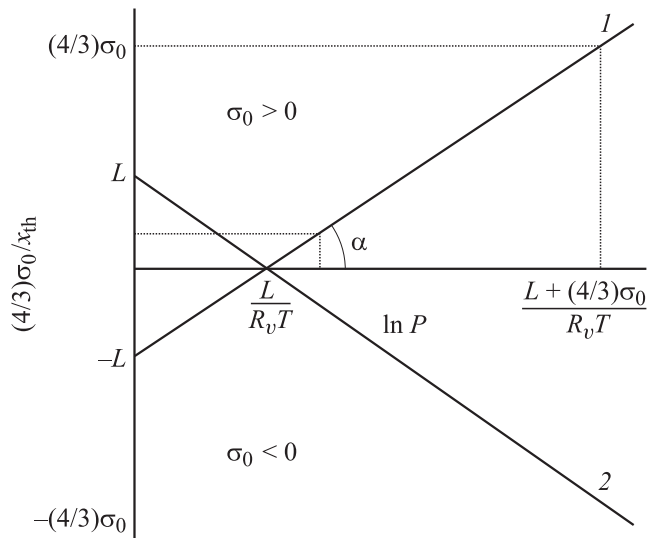


Рис. 4. Зависимость отношения $(4/3)\sigma_0/x_{th}$ от пересыщения $\ln P$.

На рис. 4 изображена зависимость $(4/3)\sigma_0/x_{th}$ от $\ln P$. Она представлена в виде двух прямых (прямая 1 в случае $\sigma_0 > 0$, т.е. при слабой адгезии, и прямая 2 в случае $\sigma_0 < 0$, т.е. при сильной адгезии), которые пересекают ось абсцисс в точке $L/R_v T$ и ось ординат в точках $\pm L$. Обе прямые наклонены к оси абсцисс под углом α , тангенс которого $\operatorname{tg} \alpha = R_v T$. Из последнего равенства можно найти температуру напыления.

Из рис. 4 следует, что положение обеих прямых зависит от значения L . При уменьшении L прямые параллельно перемещаются: первая вверх, вторая вниз, что свидетельствует о том, что наноструктуры фаз внедрения в этих условиях образуются при более низких пересыщениях. Иначе говоря, при лучшем сопряжении кристаллических решеток подложки и нарастающей фазы (что может быть достигнуто легированием последней) кристаллиты данных размеров возникают при более низких пересыщениях. Кроме того, из рис. 4 следует, что нанокристаллиты формируются в определенном интервале пересыщений $\Delta(\ln P) = [L + (4/3)\sigma_0]/R_v T - [L + (4/3)\sigma_0/100]/R_v T$. Причем величина этого интервала очень сильно зависит от температуры напыления. Например, при $T = 600$ К, $L = 1$ ГПа, $\sigma_0 = 200$ мДж/м², $R_v = 3 \cdot 10^3$ Дж/м³ этот интервал равен $7 - 5.6 = 1.4$, а при $T = 400$ К при прочих равных условиях $\Delta(\ln P) = 15.8 - 12.5 = 3.3$. Таким образом, при снижении температуры напыления интервал пересыщений, в котором образуются нанокристаллиты, увеличивается. Это означает, что получать наноструктуры фаз внедрения целесообразно в условиях пониженных температур. Следует также иметь в виду, что интервал $\Delta(\ln P)$ смещается в сторону меньших пересыщений при уменьшении L .

Используя данные по константе напыления и температуре напыления, по формуле (2) с использованием

соотношения (134) монографии [7] можно рассчитать σ_0 и по формуле [2] найти L

$$L = 0.5[(a - a_1)/a]^2(E/\nu). \quad (5)$$

Здесь $(a - a_1)/a$ — величина изменения параметра кристаллической решетки фазы внедрения при отклонении ее состава от стехиометрического, которая оценивалась по смещению центра тяжести рентгеновских дифракционных линий этой фазы, E и ν — ее модуль Юнга и коэффициент Пуассона соответственно.

Полученные данные позволяют через две точки L и $L/R_v T$ провести прямую (рис. 4), а по константе напыления [2] найти пересыщение P_1 , при котором наращивается данная фаза. Отметив величину $\ln P_1$ на оси абсцисс, можно найти отношение $(4/3)\sigma_0/x_{th}$, а затем и размер нанокристаллитов x_{th} в анализируемой фазе внедрения.

Из рис. 4 следует также, что для получения столбчатых и слоистых наноструктур с размером кристаллитов примерно 10 нм, т.е. фаз внедрения с максимальной твердостью [1], необходимо обеспечить высокое (порядка $10^4 - 10^7$) относительное пересыщение напыляемой фазы внедрения при данных T и L . Для получения же наноструктур с максимальным размером кристаллитов (100 нм) следует, наоборот, напыление проводить при низких пересыщениях ($10 - 10^3$).

В использованных нами режимах напыления высокие пересыщения создавались при напылении боридов, которые имели столбчатые структуры с размером кристаллитов в интервале 10–20 нм в направлении нормали к поверхности подложки. Что касается слоистых наноструктур нитридов и силицидов, то указанные размеры кристаллитов фаз внедрения можно получить только при малых пересыщениях, причем тем меньших, чем меньше L (вплоть до значения ~ 1 ГПа), т.е. в условиях малых несоответствий сопрягаемых решеток и упругих констант фаз внедрения, чего можно достигнуть путем легирования этих фаз. Как показано в работах [8,9], с увеличением содержания азота в наращиваемом соединении TiN, обладающем широкой областью гомогенности, наблюдается отклонение от стехиометрии; при этом атомы азота занимают свободные тетраэдрические пустоты в ГЦК-решетке нитрида, порождая направленные ковалентные связи вследствие *sd*-гибридизации и вызывая расширение решетки нитрида TiN.

Если напыление проводится при определенных L и P , то независимо от метода напыления путем указанного выше легирования необходимо снизить адгезию пленок до значения $\sim 20 - 40$ мДж/м² (рис. 1) за счет усиления направленных ионно-ковалентных связей [2], появление которых стимулируется терморрадиационным фактором.

В качестве примера рассмотрим условия получения пленки нитрида TiN с заданным размером кристаллитов. В наших экспериментах размеры кристаллитов этой фазы были равны ~ 75 нм, что следовало также из теоретического расчета по формуле (3) в [2]: $x = (4/3) \cdot 280 \cdot 10^{-3} / (5.1 \cdot 10^5 \cdot 510 \cdot 5.2$

$-0.5 \cdot 3.25 \cdot 10^{-3} \cdot 825 \cdot 10^9) \approx 75$ nm. Чтобы получить пленку этого нитрида с размерами нанокристаллитов, примерно в 3 раза меньшими (рис. 4), мы увеличили пересыщение до ~ 320 (за счет увеличения константы нарастания) при неизменных значениях L и T . В результате в напыляемом нитриде TiN формировались кристаллиты в 3 раза меньшего размера, что подтверждалось и расчетами: $x = 373.3 \cdot 10^{-3} / (5.1 \cdot 10^5 \cdot 510 \cdot 5.75 - 13.45 \cdot 10^8) \approx 25$ nm. Аналогичные расчеты можно дополнить для нитрида VN и для силицидов, указанных в таблице.

3. Заключение

Экспериментально и теоретически показана возможность управления размерами нанокристаллитов фаз внедрения боридов, нитридов и силицидов, полученных различными методами ионного осаждения. Указаны пути получения нанокристаллов размером в интервале 10–20 nm при варьировании таких параметров напыления, как относительное пересыщение, энергия упругой деформации наращиваемых пленок и удельная свободная энергия адгезии, нарастающей на подложку фазы.

Список литературы

- [1] А.Д. Погребняк, А.П. Шпак, Н.А. Азаренков, В.М. Береснев. УФН **179**, 1, 1 (2009).
- [2] П.И. Игнатенко. ФТГ **51**, 8, 1632 (2009).
- [3] П.И. Игнатенко, А.А. Гончаров, Д.Н. Терпий, Н.А. Кляхина. Металлофизика и новейшие технологии **29**, 1, 135 (2007).
- [4] А.А. Чернов. В кн.: Современная кристаллография. Наука, М. (1980). Т. 3. С. 7.
- [5] Д.Н. Штанский, С.А. Кулинич, Е.А. Левашов, J.J. Moore. ФТГ **45**, 6, 1122 (2003).
- [6] О.В. Соболев. ФТГ **49**, 6, 1104 (2007).
- [7] W. Missol. Energia powierzchni rozdialu faz w metalach. Slask, Katowice (1978). 176 p.
- [8] В.Ф. Моисеев, Г.С. Фукс-Рабинович, Г.К. Досбаева, Н.К. Шаурова, А.И. Ковалев. Физика и химия обраб. материалов **2**, 118 (1991).
- [9] Р.А. Андриевский. Успехи химии **66**, 11, 57 (1997).