

Механизм формирования столбчатой структуры пленок диборидов переходных металлов

© А.А. Гончаров*,**

* Донецкий национальный университет,
84000 Донецк, Украина

** Донбасская государственная машиностроительная академия,
83013 Краматорск, Донецкая обл., Украина

E-mail: applmath@dgma.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию 15 февраля 2007 г.)

Методами рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии исследован процесс формирования пленочных покрытий на основе диборидов переходных металлов. Предложена схема перестройки кристаллической решетки и сделаны соответствующие расчеты межплоскостных расстояний. На основании полученных результатов качественно описан механизм формирования столбчатой структуры пленок диборидов переходных металлов на примере TaB_2 . Показано, что при сверхстехиометрическом составе синтезируемых пленок образуется октаэдрическая координация атомов металла и неметалла, что приводит к образованию сильной ковалентной связи в направлении $\langle 00.1 \rangle$, которая и способствует формированию текстуры и столбчатой структуры. Полученные результаты подтвердились при исследовании физико-механических характеристик синтезированных пленок.

Работа выполнена в рамках госбюджетной научно-исследовательской темы в соответствии с координационными планами МОиН Украины (проект № 0103U003509).

PACS: 68.55.Ac, 68.55.Jk, 81.07.Bc

1. Введение

Пленки диборидов переходных металлов (TiB_2 , CrB_2 , ZrB_2 , TaB_2 и т.д.), синтезированные физическими методами напыления из паровой фазы, исследуются в последнее время достаточно интенсивно благодаря их высоким физико-механическим свойствам. Как показывает анализ литературных данных [1–10], для указанных пленок характерна столбчатая структура с преимущественной ориентацией $\langle 00.1 \rangle$. Практически малоизученными остаются закономерности упорядочения в пленках боридов переходных металлов, приводящие к формированию различных структур. Для выяснения заселенности металлической и неметаллической подрешеток необходимы прецизионные изменения рентгеновской и пикнометрической плотностей, что не является тривиальным. В отличие от массивного состояния особенности электронного строения многоэлементных пленочных соединений могут приводить к несколько отличным закономерностям формирования структуры. Наиболее адекватной моделью, описывающей соединения переходных металлов с неметаллами, является конфигурационная модель их электронного строения, предложенная Самсоновым [11]. Согласно этой модели, строение, свойства и характер поведения соединений переходных металлов с неметаллами в различных условиях во многом определяются степенью локализации внешних валентных электронов подоболочек атомов, из которых образованы эти соединения.

В настоящей работе предложен механизм формирования столбчатой структуры пленок диборидов переходных металлов IV и V групп на примере диборида

тантала и рассмотрено влияние электронного строения на механизм ее формирования.

Методика их получения и подробные исследования формирования структуры, состава и свойств пленочных структур изложены в наших предыдущих работах [12–14].

2. Результаты и обсуждение

Как было отмечено в [12], в полученных покрытиях имела место сильная аксиальная текстура фазы TaB_2 (структура AlB_2 , C32) в направлении нормали к поверхности роста пленки (или оси C), что наблюдалось ранее другими авторами практически для всех исследованных пленок диборидов переходных металлов: TiB_2 [1,2,7], CrB_2 [4,5,9], TaB_2 [12–14], VB_2 [15], а также и квазибинарной системы $TiB_2-W_2B_5$ [16–18].

Отклонение от стехиометрии для фаз внедрения в большинстве случаев связано с появлением структурных дефектов в неметаллической подрешетке, содержание которых может достигать десятков процентов, на что указывалось в работе [10].

Для достехиометрических фаз отклонение от стехиометрии в подавляющем большинстве случаев связано с появлением структурных дефектов в неметаллической подрешетке. Сверхстехиометрия может быть реализована за счет присутствия неметаллических атомов во всех типах межатомных промежутков, т.е. октаэдрических и тетраэдрических междоузлиях. Это приводит к сдвигу дифракционных максимумов, что указывает на отклонение формируемой фазы от стехиометрии. Данный

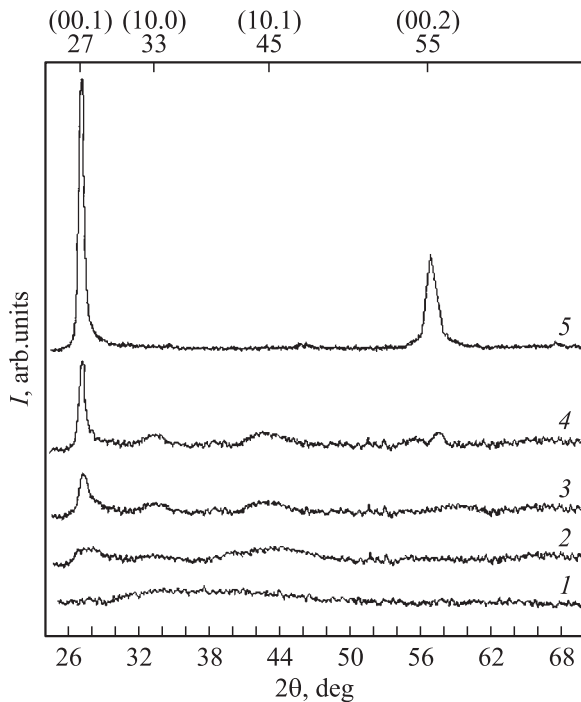


Рис. 1. Дифрактограммы пленок TaB_2 , влияние толщины h на формирование текстуры сверхстехиометрического состава. h , nm: 1 — 150, 2 — 300, 3 — 600, 4 — 900, 5 — 1200.

факт имеет место при формировании пленок диборида тантала и подробно описан в работах [12,13].

На рис. 1 представлено влияние толщины пленки на характер рентгеновских пиков. Для тонких пленок характерна преимущественно хаотическая ориентация (рис. 1, кривая 1). Текстура $\langle 00.1 \rangle$ начинает отчетливо проявляться лишь при увеличении толщины. Данный факт наблюдали еще десять лет назад для пленок TiB_2 Chen и Barnard [7], однако механизм процесса они не описывали. Дифрактометрически пленка проявлялась с толщины ~ 300 – 600 nm, имела сильно размытые пики (00.1) и (10.1), что указывает на ее нанокристалличность. При увеличении толщины до 700–900 nm исследованные пленки всегда дифракционно проявлялись с появлением рефлекса (00.1), т. е. были текстурированными с преимущественным ростом плоскостей типа (00.1) параллельно поверхности пленки (оси C).

Дифракционная картина (рис. 1, кривые 2, 3) получена при малых мощностях напыления на мишени ~ 200 – 300 W и при заземленном подложкодержателе. При малых толщинах ~ 300 – 800 nm наблюдается присутствие пиков, соответствующих фазе TaB_2 : (00.1), (10.0), (10.1) и (00.2).

При этом имеет место асимметрия пика (00.1)–(00.2), которая может быть следствием наложения двух пиков (00.1), сдвинутых друг относительно друга и свидетельствующих о существовании в структуре пленки дефектов упаковки, порождающих образование плоскостей c с большими и меньшими значениями их параметров [12].

При увеличении мощности на мишени либо при подаче на подложкодержатель положительного потенциала смещения скорость напыления возрастала и с увеличением роста толщины до $\sim 1.2 \mu m$ степень текстуры повышалась, асимметрия линии (00.1) практически исчезала. При этом линии (10.1) и (10.0) удавалось обнаружить только при применении дополнительных приспособлений.

Параметры решетки пленок образцов диборидов тантала, рассчитанные по линиям (10.0) и (00.2), с увеличением степени текстуры изменялись следующим образом: если параметр a возрастал от 3.11 до 3.18 Å, то параметр c увеличивался более существенно и изменялся от 3.224 до 3.32 Å, при этом отношение c/a изменялось от 1.037 до 1.044, что свидетельствует об отклонении состава фазы от стехиометрического.

Рентгеноструктурные исследования коррелируют с электронно-микроскопическими. На рис. 2, *a* представлены дифракционная картина и микроструктура пленки

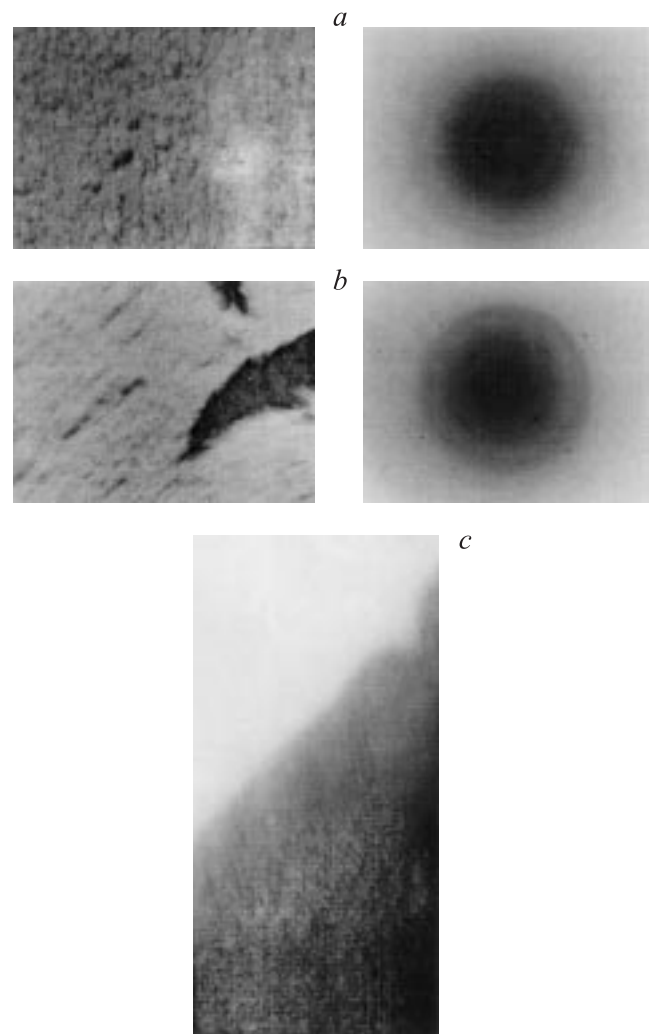


Рис. 2. Микроструктура, дифракция и излом пленок TaB_2 при наличии столбчатой структуры: *a* и *b* — микроструктура и дифракция пленок толщиной ~ 100 и ~ 200 nm соответственно, *c* — излом пленки толщиной более $1 \mu m$.

толщиной до ~ 100 nm. Видно, что она имеет нанокристаллическую структуру с размером зерен 5–7 nm. При увеличении толщины пленки до ~ 200 nm пленка начинает кристаллизоваться с образованием практически стехиометрической фазы TaB_2 , при этом видно начало формирования текстуры (00.1). На микроструктурном снимке видно начало формирования столбчатой структуры, что можно заметить на разорванных краях пленки. При этом на поверхности виден аморфный слой толщиной ~ 100 nm, соответствующий аморфному „гало“ на дифракционной картине (рис. 2, b).

При увеличении толщины пленки происходит упорядочение частиц, приводящее к формированию столбчатой структуры. Анализируя рис. 2, c, можно сделать вывод, что структура пленки состоит из столбчатых зерен диаметром 10–20 nm и высотой ~ 1 μ m, состоящих из множества субзерен размером ~ 20 nm, ориентированных по направлению $\langle 00.1 \rangle$, что ранее наблюдалось для CrB_2 в [4]. Таким образом, столбчатое зерно состоит из кластеров, которые имеют конфигурацию базовых октаэдрических или тетраэдрических блоков. Это также подтверждено дифрактограммой пленки (рис. 1, кривая 5), являющейся твердым раствором внедрения. Межзеренное пространство заполнено аморфно-кристаллической фазой [6], идентифицировать которую не представляется возможным.

На основании экспериментальных данных качественно опишем механизм формирования структуры пленочного покрытия.

Как видно из дифрактограмм и электронно-микроскопических снимков, на стадии формирования пленка имеет хаотическое распределение элементов. При этом система обладает значительным запасом свободной энергии из-за большого числа оборванных связей. Можно предположить, что процесс кристаллизации начинается с возникновения области расположения атомов, в которой наблюдается соответствие их расположению в кристаллическом состоянии, и происходит с уменьшением свободной энергии системы.

Как известно [19], в гексагональной решетке существуют октаэдрические и тетраэдрические типы позиций, удобные для размещения внедренных атомов. При этом в ГПУ-решетках тетраэдрические пустоты занимают объем, соответствующий радиусу вписанного шара $0.22r$, а октаэдрические — радиусу $0.41r$ [20]. Поэтому энергетически выгоднее (вероятнее) заполнение в первую очередь октаэдрических пустот. На рис. 3, b представлена схема внедрения атомов бора в октаэдрические позиции, что приводит к расширению кристаллической решетки по параметру c . Поэтому образуются элементарные ячейки с меньшими значениями параметра c , близкими к табличному и соответствующими стехиометрическому составу, а также ячейки с внедренными атомами бора, что приводило к увеличению параметра c до значения, соответствующего 3.32 Å. При этом параметр c изменялся в пределах ~ 3.284 –3.31 Å, что указывало на изменение процентного соотношения бора

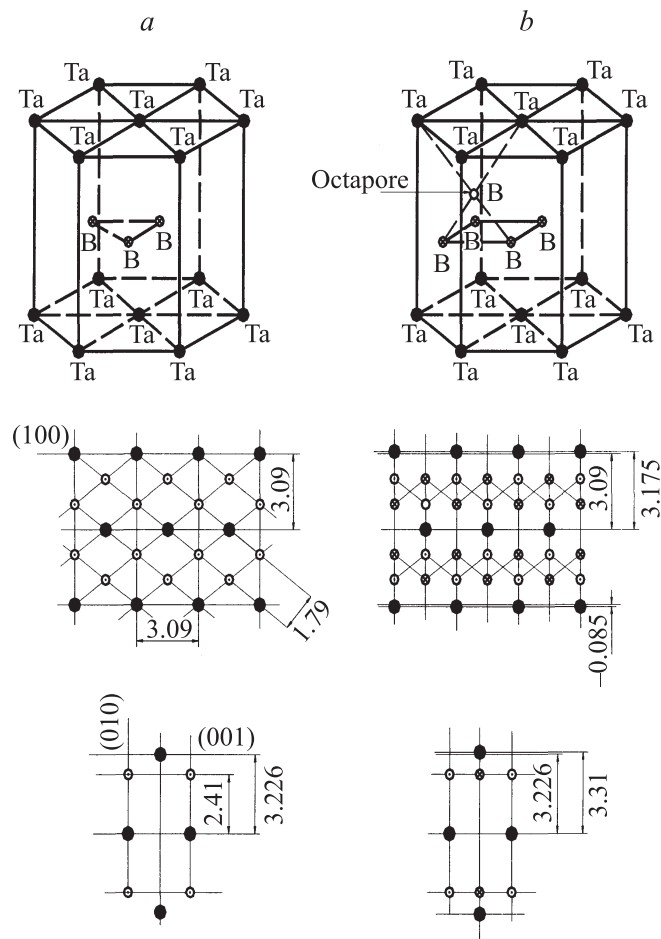


Рис. 3. Схема перестройки кристаллической решетки. *a* — стехиометрическая решетка фазы TaB_2 , *b* — сверхстехиометрическая решетка с заполненными октапорами атомами бора. Межатомные расстояния приведены в Å.

в составе твердого раствора и на наличие дефектов упаковки.

На основании того, что вероятность заполнения октаэдрических пустот выше, чем тетраэдрических, выполнены геометрические расчеты параметров решетки a и c . Расчеты, сделанные на основании данных о расстояниях между атомами Ta–B; B–B и Ta–Ta, согласно схеме на рис. 3, имели практически аналогичные экспериментальным результатам значения.

Таким образом, образуется октаэдрическая координация атомов металла и неметалла, что может приводить к образованию сильной ковалентной связи.

Направление текстуры определяется электронным строением атомов бора и металла. Как известно [20], в боридах с общей формулой (MeB_2) передача электронов направлена к подрешетке бора и главная роль в электронной структуре боридов принадлежит уже sp -состояниям бора, межатомные расстояния определяются связями B–B, которые в итоге являются определяющими при формировании структуры пленочных боридов переходных металлов.

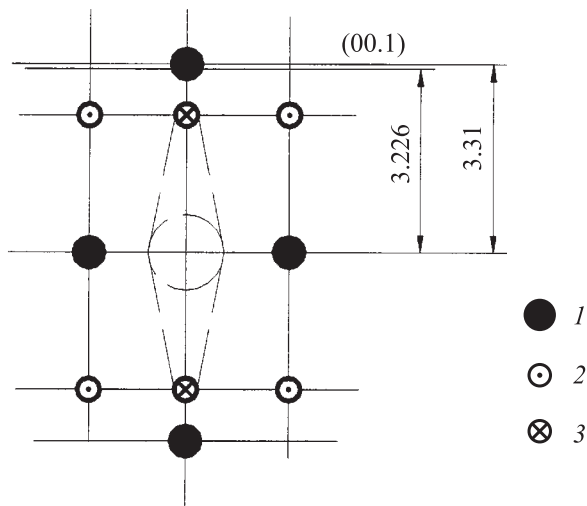


Рис. 4. Схема образования парноэлектронной связи между внедренными атомами бора. 1 — Та, 2 — бор стехиометрического состава, 3 — внедренные атомы бора.

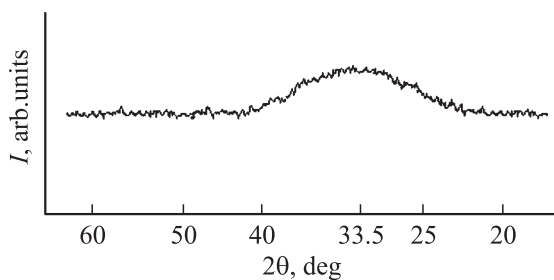


Рис. 5. Дифрактограмма пленки достехиометрического состава.

Распределение электронов в атоме бора $1s^22s^22p^1$ указывает на наличие единственного неспаренного $2p$ -электрона на внешней орбитали, обладающего тремя p^3 -функциями, пригодными для связи. Это обстоятельство обуславливает способность атомов бора к прочной ковалентной связи как в собственных кристаллах, так и в соединениях бора с переходными тугоплавкими металлами и выражается в образовании в решетке боридов характерных цепочек и сеток (рис. 3, а) из атомов бора, соединенных друг с другом прочными ковалентными связями.

При образовании соединений боридов переходных металлов Самсонов и Уманский указывали [21], что из-за наличия у атомов бора и у атомов переходных металлов атомных функций, пригодных для образования парноэлектронных связей, возможно также существование этих связей между атомами бора и металла. Исходя из ячеистого расположения атомов бора и их тенденции к образованию весьма сильной ковалентной связи, возможно образование ковалентных связей между бором и металлом с преимущественным направлением роста, что, по-видимому, и происходит при образовании пленочных

столбчатых структур боридов переходных металлов IV и V групп (TaB_2 , TiB_2 , CrB_2 и т.д.). Этого следует ожидать у боридных фаз, имеющих гексагональную структуру MeB_2 , стехиометрического или сверхстехиометрического состава, октаэдрическая координация атомов металла и неметалла которых характерна для фаз внедрения и способствует установлению пространственной ориентации электронных облаков $2p$ -электрона (рис. 4) на внешней орбитали по направлению z , что соответствует направлению c структурного типа AlB_2 .

Таким образом, создаются условия для сильной ковалентной связи в направлении $\langle 00.1 \rangle$, которая и приводит к росту текстуры пленки в данном направлении и к формированию столбчатой структуры.

При образовании достехиометрических фаз столбчатая структура не образуется и при этом не происходит роста текстуры по направлению $\langle 00.1 \rangle$. Как известно, характеристики в базисном слое для диборидов переходных металлов в основном определяются взаимодействием металлических атомов, в то время как между расположенными вдоль оси C слоями определяющей (величину периода) является связь металл-бор, что делает его очень чувствительным к недостатку по легкому элементу. Таким образом, октаэдрическая координация атомов металла и неметалла не образуется, что соответственно не приводит к образованию сильной ковалентной связи по направлению $\langle 00.1 \rangle$ и к росту текстуры в данном направлении. На рис. 5 представлена дифрактограмма пленки, полученная при подаче отрицательного потенциала смещения на подложкодержатель. Видно, что образуется нанокристаллическая фаза TaB_x с центром $2\theta \approx 33.5^\circ$.

Полученные результаты по особенностям формирования пленочных структур нашли свое подтверждение при исследовании их физико-механических свойств.

Текстурированные покрытия со столбчатой структурой имели нано- и микротвердость в пределах $\approx 32-44$ ГПа [22], причем сверхстехиометрические по составу пленки имели более высокую микротвердость, относительно невысокий модуль упругости и достаточно высокую пластичность.

Нетекстурированные покрытия по своим физико-механическим характеристикам существенно отличаются от покрытий, описанных выше. Нано- и микротвердость оказалась ниже, чем для массивных образцов стехиометрического состава, модуль упругости также был намного ниже, что характерно для нанокристаллических материалов. Известно [23], что с ростом дефектности структуры соединений переходных металлов с неметаллами в массивном состоянии, связанном в первую очередь с дефектностью, обусловленной дефицитом неметаллических атомов, их твердость снижается, что, на наш взгляд, косвенным образом также подтверждает достехиометрический состав синтезированных пленок.

3. Заключение

Таким образом, в данной работе предложен механизм формирования столбчатой структуры пленок диборидов переходных металлов. Показано, что октаэдрическая координация атомов металла и неметалла способствует установлению пространственной ориентации электронных облаков $2p$ -электрона на внешней орбитали бора по направлению z и приводит к формированию текстуры пленок по направлению (00.1) .

Особенности структуры синтезируемых пленок подтвердились при исследовании их физико-механических свойств.

Автор выражает благодарность П.И. Игнатенко за участие в обсуждении данной статьи.

Список литературы

- [1] R.A. Andrievski, G.V. Kalinnikov, J. Jauberteau, J. Bates. *J. Mag. Sci.* **35**, 2799 (2000).
- [2] F. Kunc, I. Musil, P.H. Mayrhofer, C. Mitterer. *Surf. Coat. Technol.* **174–175**, 744 (2003).
- [3] Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. *ФММ* **88**, 50 (1999).
- [4] Д.В. Штанский, С.А. Кулинич, Е.А. Левашов, Л.И. Морс. *ФТТ* **45**, 1122 (2003).
- [5] Д.В. Штанский, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Н. Шевейко, И.А. Башкова, О.В. Малочкин, Е.А. Левашов, В.И. Косякин, Н.Б. Дьяконова, И.В. Лясоцкий. *ФТТ* **47**, 242 (2005).
- [6] Р.А. Андриевский. *Успехи химии* **66**, 57 (1997).
- [7] I. Chen, I.A. Barnand. *Mater. Sci. Eng. A* **191**, 233 (1995).
- [8] S.T. Lin, C. Lee. *J. Electrochem.* **150**, 607 (2003).
- [9] K.L. Dahm, L.R. Jordan, I. Huase, P.A. Dearuley. *Surf. Coat. Tech.* **108–109**, 413 (1998).
- [10] Р.А. Андриевский, И.И. Спивак. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справочник. Металлургия, Челябинск (1989). С. 368.
- [11] Г.В. Самсонов, И.Ф. Прядко, Л.Ф. Прядко. Конфигурационная модель вещества. Наук. думка, Киев (1971). С. 232.
- [12] А.А. Гончаров, П.И. Игнатенко, В.В. Петухов, В.А. Коновалов, Г.К. Волкова, В.А. Ступак, В.А. Глазунова. *ЖТФ* **76**, 87 (2006).
- [13] А.А. Гончаров, П.И. Игнатенко, В.А. Коновалов, В.А. Ступак, Г.К. Волкова, В.А. Глазунова, В.В. Петухов. *ФММ* **103**, 80 (2007).
- [14] А.А. Гончаров, В.А. Коновалов, В.А. Ступак. Письма в *ЖТФ* **33**, 12 (2007).
- [15] А.А. Гончаров, В.В. Петухов, Д.Н. Терпий, П.И. Игнатенко, В.А. Ступак. *Неорган. материалы* **41**, 6 (2005).
- [16] О.В. Соболев, О.Н. Григорьев, С.Н. Дуб, А.Н. Стеценко, А.А. Подтележников. *Сверхтвердые материалы* **5**, 38 (2005).
- [17] О.В. Соболев. Сб. докл. Междунар. конф. ОТТОМ-6. ННЦ „ХФТИ“, Харьков (2005). С. 209.
- [18] S.N. Dub, O.N. Grigoryev, O.V. Sobol', A.N. Stetsenko, A.A. Podtelezhnikov. *Functional Mater.* **13**, 105 (2006).
- [19] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков. *Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов*. Атомиздат, М. (1978). 352 с.
- [20] Е.М. Соколовская, Л.С. Гузей. *Металлохимия*. Изд-во МГУ, М. (1986). 264 с.
- [21] Г.В. Самсонов, Я.С. Уманский. Твердые соединения тугоплавких металлов. Изд-во лит. по чер. и цв. металлургии, М. (1957). 388 с.
- [22] А.А. Гончаров, В.А. Коновалов, С.Н. Дуб, В.А. Ступак, В.В. Петухов. Сб. докл. Харьков. нанотехнолог. ассамблеи. ННЦ „ХФТИ“, Харьков (2006). С. 365.
- [23] В.М. Шулаев, И.М. Неклюдов, А.А. Андреев. Сб. докл. Междунар. конф. ОТТОМ-7. ННЦ „ХФТИ“, Харьков (2006). С. 6.