

Свойства наноструктурных и аморфных пленок системы TiB_2-V_4C

© Г.В. Калинин, Р.А. Андриевский, В.Н. Копылов*, D. Louzguine**

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

* Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

** Institute for Materials Research, Tohoku University,
Sendai, 980-8577, Japan

E-mail: kgv@icp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 21 июня 2007 г.)

Исследовались свойства наноструктурных и рентгеноаморфных пленок системы TiB_2-V_4C , полученных с помощью метода магнетронного неактивного распыления, в том числе с наложением внешнего дополнительного магнитного поля с индукцией до 0.3 Т. Методы электронно-микроскопического анализа на просвет, микродифракции и рентгенофазового анализа, а также атомно-силовой микроскопии и микродюрометрии использовались для изучения размера зерен, фазового состава, преимущественной текстуры, шероховатости и твердости напыленных пленок. Обсуждаются особенности фазовой диаграммы применительно к пленкам и влияние наложения магнитного поля на их свойства.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН (П-9) и проектов РФФИ (№ 05-03-32248 и 06-03-90566).

PACS: 68.37.Lp, 81.07.Bc

1. Введение

В продолжение наших исследований наноструктурных пленок системы TiB_2-TiN [1–3] представляло интерес изучить особенности структуры и свойств пленок системы TiB_2-V_4C . В равновесном состоянии обе системы характеризуются псевдобинарными эвтектическими диаграммами состояния с очень малой растворимостью компонентов друг в друге, но в отличие от металлоподобного нитрида титана TiN карбид бора V_4C — это типичное ковалентное соединение с ярко выраженными диэлектрическими свойствами и высокой твердостью. Кроме того, как показали наши предварительные исследования [4], ряд составов в этой пленочной системе осаждается в виде рентгеноаморфных образований. Все отмеченное, а также практическое отсутствие литературных сведений по этим объектам послужило основанием для постановки настоящей работы.

2. Образцы и методика

Как и ранее [1,4], для изготовления пленок использовалось неактивное магнетронное распыление (в среде аргона при разряжении 0.4 Па) в высокочастотном режиме с использованием порошковых спеченных мишеней из индивидуальных соединений TiN_2 и V_4C , а также их смесей, содержащих 25, 50 и 75 wt.% компонентов. Мощность катода составляла 400 W, расстояние от мишени до подложки — 8 см, температура подложки 150°C. Как и в работе [4], кроме обычного напыления пленки осаждались с использованием дополнительного внешнего магнитного поля (ДВМП), создаваемого с

помощью постоянных магнитов, расположенных непосредственно за подложкой. Величина индукции B ДВМП измерялась датчиком Холла; отклонения B от среднего значения на поверхности всей подложки не превышали $\pm 2\%$.

Толщина пленок составляла 1–2 μm и измерялась с использованием профилометра и путем взвешивания. Для определения микротвердости H_V и изучения рентгенофазового анализа (РФА) в качестве подложек использовался монокристаллический кремний. Фольги для определения среднего размера зерен L методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) готовились напылением на бритвенные лезвия с последующим их удалением при электролитическом растворении и ионной полировкой пленок. Распределения зерен по размерам строились на основании анализа светловольных и темнопольных ПЭМ-изображений, полученных при увеличении $(0.5-1) \cdot 10^4$ (JEOL-200CX) с использованием специальных компьютерных программ Image-Pro Express 4.0 и Statistica. Для каждого из распределений использовались массивы кристаллитов, содержащих не менее $(1-2) \cdot 10^3$ зерен, с расчетом среднеквадратичного отклонения при вероятности 0.76. Из некоторых пленок фольги для ПЭМ высокого разрешения (JEM 2010) готовились по стандартной методике механического утонения с последующей ионной полировкой.

Для изучения фазового состава кроме РФА использовалась также микродифракция ПЭМ и нанолучевая микродифракция (JEM 2010). Шероховатость поверхности изучалась с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ; прибор NanoScore IIIa). Измерения H_V проводили на приборе ПМТЗ при нагрузках 0.2, 0.3 и 0.5 N с пересчетом по методу [5], что позволяло нивелировать

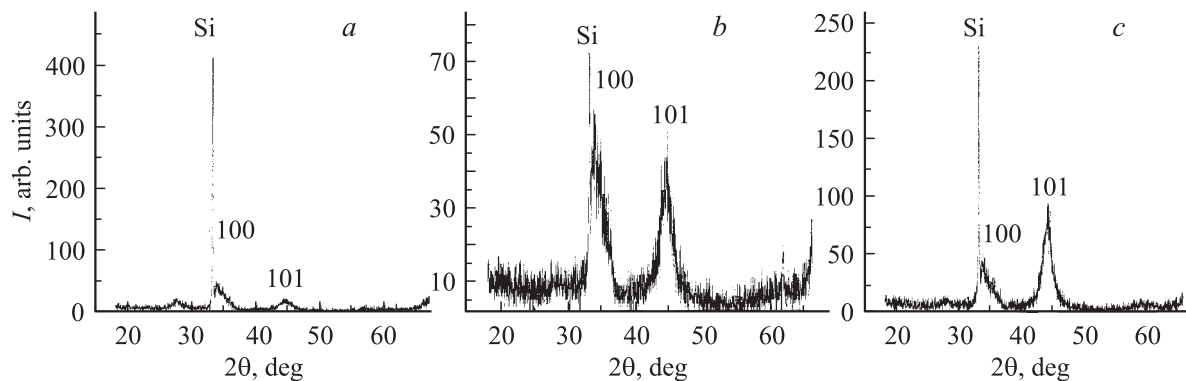


Рис. 1. Дифрактограммы пленки 1, напыленной без ДВМП (а), при $B = 0.06$ (b) и 0.11 Т (c).

влияние толщины пленок и величины нагрузки, а также сблизить значения твердости, получаемые при измерениях на обычных твердомерах типа ПМТ и при наноиндентировании [3]. Приводимые интервалы максимальных и минимальных значений H_V даются на основании десяти измерений при каждой нагрузке. Метод [5] позволяет по крайней мере в первом приближении нормализовать значения микротвердости и облегчить их сравнение.

3. Результаты и обсуждение

В табл. 1, а также на рис. 1–5 приведены основные результаты исследования пленок, напыленных из различных по составу мишеней без внешнего магнитного поля и с его приложением.

Как видно из данных табл. 1, твердость в системе TiB_2-V_4C в результате добавок с той и другой стороны повышается с максимумом для составов, напыленных из мишеней, содержащий 50 и 75% V_4C . Причем эти пленки, как и пленка V_4C , оказались рентгеноаморфными. Кристаллическая пленка 2, по данным РФА, была однофазной (структурный тип AlB_2 , т.е. такой же, как и в случае диборида титана).

Ранее для системы TiB_2-TiN наблюдалось практически аддитивное изменение со снижением H_V при переходе от TiB_2 к TiN , причем все пленки были кристаллическими [1,4].

Таблица 1. Средний размер зерна (L , nm) и интервал значений микротвердости (H_V , GPa) пленок, напыленных без наложения магнитного поля и с наложением ДВМП ($B \sim 0.04$ Т) из различных по составу мишеней

Номер пленки	Мишень (wt.%)	Без ДВМП		С ДВМП	
		L	H_V	L	H_V
1	TiB_2	3.6 ± 1.8	32–39	3.3 ± 1.1	38–42
2	$TiB_2 + 25V_4C$	8.5 ± 4.0	36–42	2.9 ± 0.3	46–50
3	$TiB_2 + 50V_4C$	Аморфная	44–50	Аморфная	52–57
4	$TiB_2 + 75V_4C$	« «	42–48	« «	50–56
5	V_4C	« «	36–44	« «	42–50

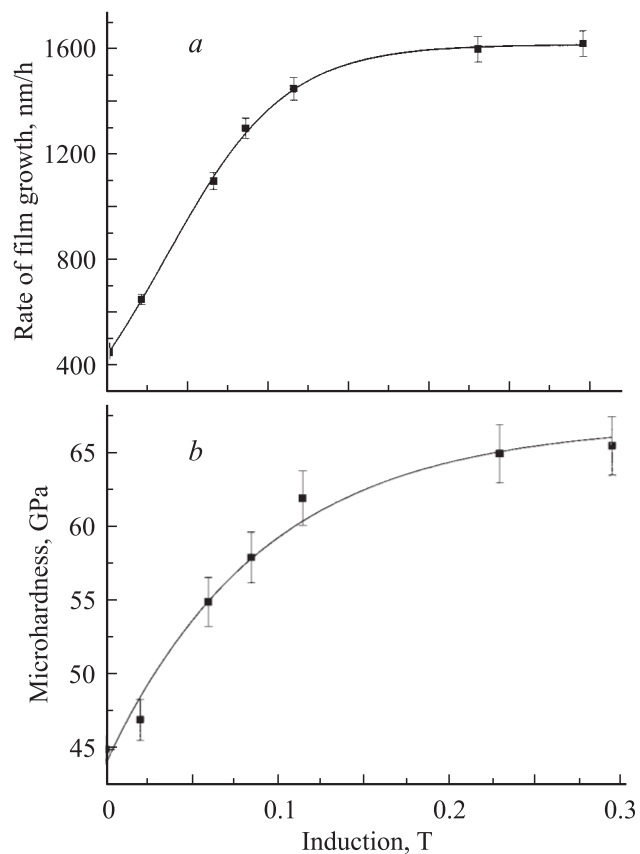


Рис. 2. Влияние индукции дополнительного внешнего магнитного поля на скорость роста пленок (а) и их микротвердость (b).

Наложение ДВМП проявилось в повышении твердости как для кристаллических пленок, так и для аморфных. Заметно также, что магнитное поле для кристаллических пленок оказывает влияние на снижение величины кристаллитов и особенно на сужение их распределения по размерам. Анализ рентгенограмм показал также, что наложение ДВМП сопровождается изменением текстуры для кристаллических пленок. Обычная для пленок TiB_2 преимущественная ориентация $\langle 100 \rangle$

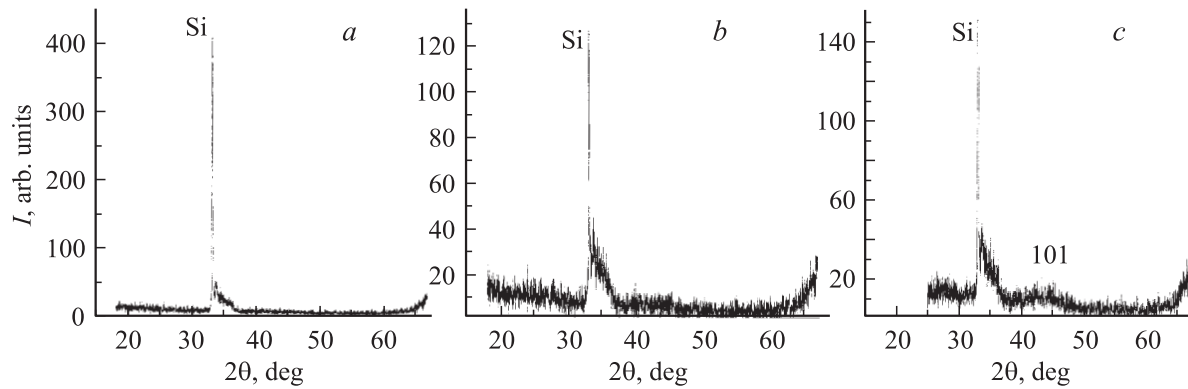


Рис. 3. Дифрактограммы пленки 3, напыленной без ДВМП (*a*), при $B = 0.06$ (*b*) и 0.23 Т (*c*). На части *c* обозначен размытый рефлекс (101) от наночастицы TiB_2 .

при осаждении с наложением магнитного поля меняется на ориентацию $\langle 101 \rangle$ (рис. 1). Изменение текстуры и повышение твердости для кристаллических пленок TiN и TiB_2 отмечалось также ранее в работах [6,7].

Представляло интерес исследовать влияние индукции ДВМП. На рис. 2 показано изменение микротвердости

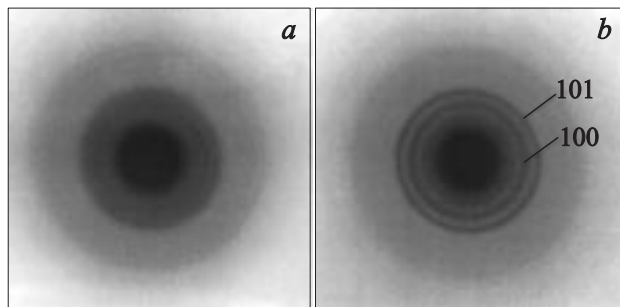


Рис. 4. Микроэлектронграммы пленки 3, напыленной без ДВМП (*a*) и при $B = 0.23$ Т (*b*).

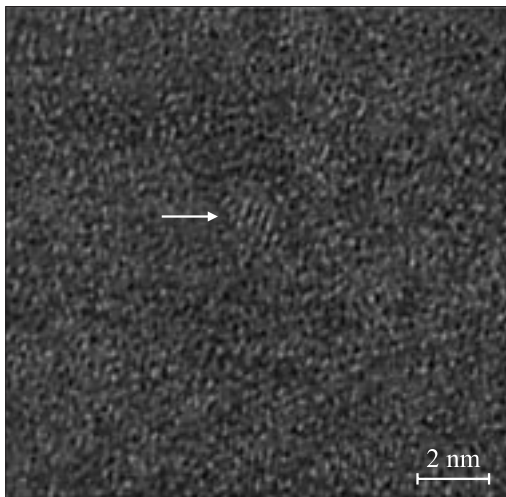


Рис. 5. Высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение пленки 3, напыленной при $B = 0.23$ Т. Стрелкой указана наночастица TiB_2 .

и скорости напыления с увеличением индукции поля. Легко видеть, что обе кривых симбатны и имеют затухающий характер — при $B > 2$ Т и микротвердость, и скорость роста меняются весьма незначительно. Сходный характер имеют аналогичные зависимости для пленок других составов.

Однако осаждение рентгеноаморфных пленок в интервале $B > 0.2$ Т сопровождается нанокристаллизацией. На рис. 3–5 представлены результаты РФА, микродифракции и высокоразрешающей ПЭМ. Хотя рефлексы новой фазы довольно „вялые“ и характерный кристаллический „муар“ (полосчатая структура) наночастицы на рис. 5 выражен слабо, нанокристаллизацию можно считать вполне очевидной. Из анализа данных нанолучевой дифракции следует, что выделяющиеся при кристаллизации из аморфной фазы наночастицы размером $1\text{--}2$ нм можно отнести к дибориду титана TiB_2 (пространственная группа $P6/mmm$) с искаженной решеткой ($a = 0.3$ нм, $c = 0.32$ нм; наиболее характерные литературные данные $a = 0.3028\text{--}0.3040$ нм и $c = 0.3228\text{--}0.3234$ нм [8]).

Ранее [4,9] уже обращалось внимание на то, что напыление с ДВМП сопровождается также заметным снижением шероховатости пленок. По данным изучения поверхности последних методом АСМ этот эффект наблюдается и для кристаллических и для аморфных пленок. Так, параметры шероховатости (R_{rms} — среднеквадратичная величина пиков, R_{max} — максимальная величина пиков и R_a — средняя величина пиков) для аморфной пленки 2, полученной без поля и с ДВМП, имели соответственно следующие значения: $R_{\text{rms}} = 0.175$, $R_{\text{max}} = 0.75$, $R_a = 0.138$ и $R_{\text{rms}} = 0.139$, $R_{\text{max}} = 0.7$, $R_a = 0.107$ (все величины в нм). Для кристаллических пленок эти отличия более значительны [9].

Совокупность полученных результатов интересна для обсуждения по крайней мере в двух аспектах: 1) фазовые равновесия в исследуемых пленках; 2) влияние ДВМП на изменение свойств пленок.

1) Ранее отмечалось, что для крупнокристаллических объектов псевдобинарная диаграмма состояния

Таблица 2. Оценка понижения эвтектической температуры T_E в наноструктурных пленках TiB_2-V_4C

Поверхностная энергия на границах нанозерен σ , J/m ²	Примерное снижение эвтектической температуры, К	
	$L = 5$ nm	$L = 10$ nm
3	1000	500
2	670	340
1	340	170

TiB_2-V_4C имеет эвтектический характер с малой растворимостью компонентов друг в друге; температура эвтектики $T_E = 2310^\circ\text{C}$, максимальная растворимость V_4C в TiB_2 при этой температуре $x_s \sim 2.5 \text{ mol}\%$ [10]. Как видно из табл. 1, растворимость компонентов друг в друге для наших пленок довольно значительна, и следовательно, равновесная диаграмма состояния претерпевает существенные изменения.

В этой связи интересно оценить и эволюцию эвтектической температуры. Ранее для оценки снижения T_E в пленках TiB_2-TiN и TiB_2-TiC с учетом их нанокристалличности был использован подход, основанный на приближении регулярных растворов [11]. Применение соотношения $\Delta T_E = \Delta F/R \ln x$, где R — газовая постоянная, ΔF — вклад избыточной поверхностной энергии, который в расчете на 1 mol записывался в виде $\Delta F = 6V\sigma/L$ (V — объем 1 mol, σ — поверхностная энергия на границах нанозерен, L — размер нанозерен), для пленочных систем TiB_2-TiN и TiB_2-TiC привело к вполне правдоподобным результатам, учитывая приближенность подхода и неопределенность в значениях σ . В табл. 2 приведены величины снижения T_E , оцененные из приведенного выше соотношения, для добавок V_4C к TiB_2 с использованием различных величин L (табл. 1) и σ , а также с учетом значения $x_s = 0.025$. Следует также иметь в виду, что значение σ может снижаться при уменьшении размера частиц, что особенно заметно при $L < 10$ nm (см., например, [12–14]). По всей вероятности, полученные оценки дают верхний и нижний пределы величины ΔT_E .

2) Влиянию слабых магнитных полей (обычно $B < 1$ Т) на процессы в твердых телах и их свойства посвящено много работ (см., например, [6,7,15–19]). Применительно к влиянию ДВМП на осаждение и свойства пленок отмечается роль магнитного поля в повышении концентрации осаждаемых на подложку ионов (ion-to-atom ratio), что фиксировалось специальными спектроскопическими и масс-спектрометрическими методами [6,15] и сопровождалось повышением твердости и скорости роста пленок TiN и TiB_2 . Из общих соображений понятно, что последние характеристики пленок непосредственно связаны с количеством осаждаемых ионов. Наши прямые оптические наблюдения светящейся области плазменного разряда в районе подложки также подтвердили это: ДВМП концентрирует плазменный

разряд вблизи подложки — размер светящейся области уменьшается, а интенсивность ее свечения увеличивается.

Повышение концентрации осаждаемых ионов в результате действия ДВМП можно предположительно объяснить из следующих качественных соображений. Как показывают несложные оценки, используемые слабые магнитные поля, практически не влияя на ионную подсистему в пределах плазменного разряда в наших опытах, изменяют электронную конфигурацию. Величины ларморовских радиусов „закруток“ электронов и ионов вокруг направления поля (R_L) за счет различия в массах и в скоростях отличаются примерно на два порядка. В исследуемых полях значение R_L для электронов составляет примерно 1 см, т.е. последние, концентрируясь около подложки, могут уменьшать поверхностный положительный заряд, играющий роль „барьерного слоя“ и рассеивающий осаждаемые ионы.

Таким образом, можно считать, что при использовании ДВМП на подложку в единицу времени оседает большее число ионов, что приводит к увеличению центров кристаллизации и повышению скорости роста пленок.

Изложенные соображения, конечно, нуждаются в конкретизации механизма изменения структуры осаждаемых покрытий (величина зерен и сужение их распределения по размерам, преимущественная текстура, шероховатость, нанокристаллизация).

Наблюдаемую нанокристаллизацию рентгеноаморфных пленок под действием ДВМП (рис. 2–4) интересно сопоставить с данными по ионному облучению металлических стекол. Так, по данным [20], облучение при комнатной температуре рентгеноаморфных фольг $Zr_{35}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ ионами H, Cu, Ag и Au с энергией 150–500 keV при потоках до $8 \cdot 10^{16}$ ions/cv² не приводит к нанокристаллизации, которая фиксируется лишь после отжига при $\sim 500^\circ\text{C}$ в течение 30 s. Последующее облучение металлическими ионами отожженных фольг сопровождается сложной эволюцией рентгеновских рефлексов выделившихся фаз типа Zr_2Ni и др. Все описанное выше свидетельствует о том, что аналогия в поведении рентгеноаморфных пленок при ДВМП и ионном облучении не прослеживается в исследованных условиях.

4. Заключение

Проведенные исследования показали, что твердость в нанокристаллических и рентгеноаморфных пленках TiB_2-V_4C меняется в зависимости от состава немонотонно с максимумом, причем наложение при напылении дополнительного внешнего магнитного поля (B до 0.3 Т) сопровождается повышением скорости роста пленок и их твердости, а также уменьшением шероховатости поверхности и изменением преимущественной текстуры. Установлено, что в отличие от равновесной псевдобинарной диаграммы состояния TiB_2-V_4C в пленочных

образцах наблюдается значительное растворение компонентов друг в друге. Приведены оценочные значения снижения эвтектической температуры в результате влияния нанокристалличности. Обсуждаются возможные механизмы влияния ДВМП на структуру и свойства пленок.

Вполне очевидно, что для уточнения диаграммы состояния в пленочных образцах и выяснения деталей механизма влияния ДВМП необходимы дополнительные исследования.

Авторы признательны Д.Л. Дьяконову и Э.Б. Фельдману, а также Й. Нейдхардту (J. Neidhardt) за помощь в проведении экспериментов и обсуждение механизма влияния ДВМП.

Список литературы

- [1] Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, Н.П. Кобелев, Я.М. Сойфер, Д.В. Штанский. ФТТ **39**, 1859 (1997).
- [2] Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, Д.В. Штанский. ФТТ **42**, 743 (200).
- [3] Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, N. Hellgren, P. Sandstrom, Д.В. Штанский. ФТТ **42**, 1624 (200).
- [4] R.A. Andrievski, G.V. Kalinnikov. In: Nanostructured thin films and nanodispersion strengthened coatings / Eds A.A. Voevodin, D.V. Shtansky, E.A. Levashov, J.J. Moore. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers (2004). P. 175.
- [5] B. Jonsson, S. Hogmark. *Thin Solid Films* **114**, 257 (1984).
- [6] P. Losbichter, C. Mitterer. *Surf. Coat. Technol.* **97**, 567 (1997).
- [7] E. Kelosoglu, C. Mitterer, M.K. Kazmanli, M. Urgan. *Surf. Coat. Technol.* **116–119**, 133 (1999).
- [8] J.L. Murray, P.K. Liao, K.E. Spear. *Bull. Alloy Phase Diagr.* **7**, 550 (1986).
- [9] Р.А. Андриевский, З.М. Дашевский, Г.В. Калинин. Письма в ЖТФ **30**, 1 (2004).
- [10] Р.А. Андриевский, И.И. Спиван. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Металлургия, Челябинск (1989).
- [11] Р.А. Андриевский. ЖВХО **36**, 137 (1991).
- [12] М.Н. Магомедов. ФТТ **46**, 924 (2004).
- [13] В.М. Самсонов. Изв. АН Сер. физ. **69**, 1036 (2005).
- [14] А.И. Русанов. Коллоид, журн. **68**, 368 (2006).
- [15] J.M. Schneider, A. Anders, G.Yu. Yushkov. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 150 (2001).
- [16] Ю.И. Головин. ФТТ **46**, 789 (2004).
- [17] Р.Б. Моргунов. УФН **174**, 131 (2004).
- [18] N.M. Sundaram, E.K. Girija, M. Ashok, T.K. Anee, R. Vani, R.V. Suganthi, Y. Yokogawa, S.N. Kalkura. *Mater. Lett.* **60**, 761 (2006).
- [19] S.E. Rodil, J.J. Olaya, S. Muhl, B. Shunshan, G. Wei. *Sci. Coat. Technol.* **201**, 6117 (2007).
- [20] S. Nagata, S. Higashi, B. Tsuchiya, K. Toh, T. Shikama, K. Takahiro, K. Ozaki, K. Kawatusra, S. Yamamoto, A. Inouye. *Nucl. Instrum. Meth. B* **257**, 420 (2007).