

06;09

## Эффект прозрачности в пленках Zr–B–N, полученных с помощью магнетронного распыления мишени ZrB<sub>2</sub>

© Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Е.А. Левашов

Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия  
E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru

Поступило в Редакцию 2 октября 2019 г.

В окончательной редакции 2 октября 2019 г.

Принято к публикации 15 ноября 2019 г.

Проведены исследования тонких покрытий в системе Zr–B–N, обладающих оптической прозрачностью. Показано, что повышение объемной доли азота в газовой смеси и, как следствие, концентрации азота в покрытиях приводит к увеличению оптического коэффициента пропускания вследствие образования фазы BN.

**Ключевые слова:** покрытия ZrBN, катод ZrB<sub>2</sub>, магнетронное напыление, химический состав, оптические свойства, коэффициент пропускания, фаза BN.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.04.49047.18057

Покрытия на основе ZrB<sub>2</sub> представляют практический интерес с точки зрения таких свойств, как электропроводность [1], твердость [2,3], стойкость к диффузии [4], термическая стабильность и химическая стойкость [5,6]. Дополнительное легирование азотом, кремнием и углеродом позволяет влиять на эти характеристики в широком диапазоне [5,7,8]. Так, в пленках ZrBCN ранее была обнаружена закономерность понижения электропроводности на 13 порядков при повышении концентрации азота с 0 до 20%, что авторы связывали с увеличением объемной доли диэлектрической аморфной фазы [9]. Представляется важным установление влияния величины парциального давления азота на оптические характеристики подобных покрытий. На данный момент исследования ограничены определением цветовых координат покрытий на основе ZrB<sub>2</sub> [10]. Настоящая работа посвящена изучению оптических характеристик покрытий Zr–B–N, в которых в ходе предварительных экспериментов был визуально зафиксирован эффект прозрачности. Проводится анализ влияния концентрации азота в покрытии на коэффициент пропускания покрытий.

Покрытия были нанесены с помощью метода магнетронного напыления. Распыляемая керамическая мишень ZrB<sub>2</sub> (33 at.% Zr, 67 at.% B) диаметром 120 mm и толщиной 6 mm была изготовлена путем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием экзотермических смесей порошков циркония и бора. В качестве подложек использовались пластины из стекла (ГОСТ 683–75) и кремния марки КЭФ-4.5 (100). Подложки перед нанесением покрытия подвергались очистке в изопропиловом спирте на установке УЗДН-2Т с рабочей частотой 22 kHz в течение 5 min. Перед началом осаждения покрытий также проводилась очистка подложек в вакууме с помощью ионного источника щелевого типа (ионы Ar<sup>+</sup>, 2 keV) в течение 2 min. Покрытия осаждались при следующих условиях: расстояние между подложкой и мишенью 80 mm, оста-

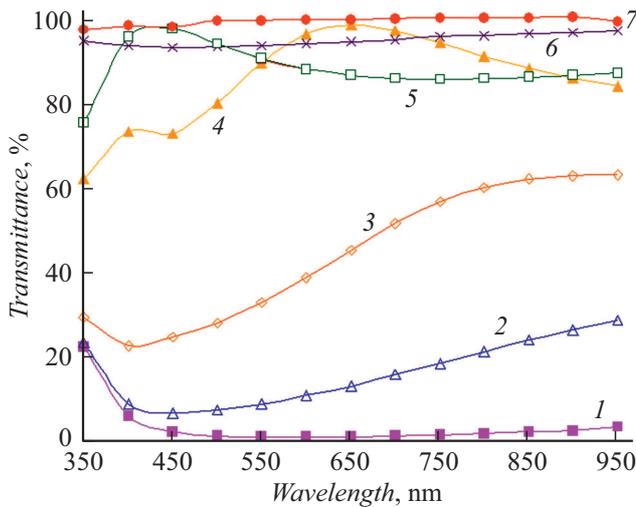
точное давление 10<sup>–3</sup> Pa, рабочее давление в вакуумной камере 0.18–0.24 Pa. В качестве рабочих газов использовались Ar (99.9995%) и N<sub>2</sub> (99.999%). Смешивание газов производилось с помощью системы газоподдачи ООО „Элтотприбор“ на основе регуляторов расхода газа PPG-12. Значения расхода газов представлены в таблице. Мощность на магнетроне с помощью источника питания Pinnacle+ (Advanced Energy, USA) поддерживалась постоянной на уровне 1 kW, время осаждения составляло 1 min (подложка — стекло) и 15 min (подложка — кремний).

Распределение элементов по толщине получалось с помощью метода оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на приборе Profiler 2 („Horiba Jobin Yvon“, Франция). Коэффициент пропускания определялся прибором КФК-3 (Россия) при одновременном измерении образца покрытия и непокрытой подложки. Спектры комбинационного рассеяния света были получены с помощью прибора NTEGRA NT-MDT с использованием красного лазера (633 nm).

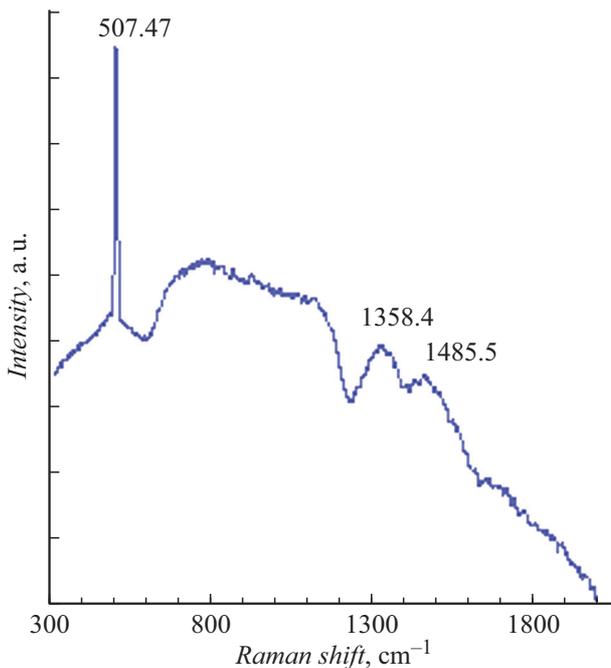
С помощью ОЭСТР-исследований было установлено, что Zr, B и N равномерно распределены по глубине. В таблице представлены значения концентраций, усред-

Химический состав и толщина покрытий (H), нанесенных на Si

Номер покрытия	Расход газа, ml/min		Концентрация, at.%			H, nm
	Ar	N <sub>2</sub>	Zr	B	N	
1	40	0	14.3	85.7	0	2100
2	30	10	12.9	80.3	6.8	2310
3	25	15	10.0	67.4	22.6	1710
4	20	20	9.1	54.4	36.5	950
5	15	25	10.0	51.9	38.1	710
6	5	35	11.9	49.2	38.9	490
7	0	40	11.4	45.0	43.6	450



**Рис. 1.** Зависимость оптического коэффициента пропускания покрытий ( $T$ , transmittance) от длины волны ( $W$ , wavelength). Номера кривых соответствуют номерам покрытий (см. таблицу).



**Рис. 2.** Спектр комбинационного рассеяния света для покрытия № 7.

ненные по толщине покрытий. Концентрация циркония в покрытиях с увеличением содержания азота в газовой смеси незначительно изменялась и составляла от 9.1 до 14.3 at.%. В то же время содержание бора снижалось с 85.7 до 45.0 at.%, а азота росло с 0 до 43.6 at.% при увеличении расхода  $N_2$  с 0 до 100%. Важно отметить, что для образца № 7 достигалась приблизительно одинаковая концентрация бора и азота, их соотношение составляло 1.03. Таким образом, вероятным является

образование в покрытии фазы на основе BN. Введение азота в состав газовой среды приводило к пропорциональному уменьшению скорости роста покрытий. Так, нереакционное покрытие № 1 имело толщину  $2.1 \mu\text{m}$ , а покрытие № 7, нанесенное в чистом азоте, было в 4.7 раз тоньше, и его толщина составляла  $0.45 \mu\text{m}$ .

Зависимости оптического коэффициента пропускания ( $T$ , transmittance) от длины волны для покрытий № 1–7 представлены на рис. 1. Покрытие № 1 показало значения, близкие к нулю. Небольшое повышение  $T$ , особенно выраженное в области больших длин волн, может быть связано с присутствием в покрытии локальных адгезионных отслоений. Для покрытий № 2 и 3, содержащих 6.8 и 22.6 at.% азота, значения  $T$  составляли 10–30 и 20–60% соответственно, причем более высокие значения  $T$  наблюдались в области длин волн 650–950 nm. Для покрытий № 4 и 5 с концентрацией азота 36.5–38.1 at.% величина  $T$ , так же как и для образцов № 2 и 3, сильно зависела от длины волны, однако в обоих случаях значения  $T$  превышали 60%. Слабая зависимость  $T$  от длины волны была зафиксирована для образцов № 6 и 7. В случае покрытия № 7, содержащего 43.6 at.% азота,  $T$  равнялось 100% с учетом ошибки эксперимента, которая для всех образцов не превышала 2%. В спектре комбинационного рассеяния света покрытия № 7 (рис. 2) с максимальным содержанием азота наблюдаются пики от подложки Si ( $\sim 510 \text{ cm}^{-1}$ ), а также два пика в положениях  $\sim 1360$  и  $\sim 1490 \text{ cm}^{-1}$ , которые можно отнести к фазе BN.

Таким образом, установлено, что повышение концентрации азота при осаждении покрытий Zr–B–N приводит к росту его содержания в материале, что ведет к повышению объемной доли фазы BN. Фаза BN, обладая неметаллическим характером связей, обеспечивает высокий оптический коэффициент пропускания покрытий. В образцах с содержанием азота 43.6 at.% значение  $T$  равно 100%.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-08-00187).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Беляев А.Е., Болтовец Н.С., Иванов В.Н., Капитанчук Л.М., Конакова Р.В., Кудрик Я.Я., Миленин В.В. // ФТП. 2009. Т. 43. В. 6. С. 755–758.
- [2] Broitman E., Tengdelius L., Hangen U.D., Lu J., Hultman L., Högborg H. // Scripta Mater. 2016. V. 124. P. 117–120.

- [3] *Tengdelius L., Broitman E., Lu J., Eriksson F., Birch J., Nyberg T., Hultman L., Högberg H.* // *Acta Mater.* 2016. V. 111. P. 166–172.
- [4] *Sung J., Goedde D.M., Girolami G.S., Abelson J.R.* // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. P. 3904–3911.
- [5] *Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Лемешева М.В., Швындина Н.В., Левашов Е.А., Потанин А.Ю.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2018. № 6. С. 602–612.
- [6] *Dong Z.H., Peng X., Wang F.H.* // *Mater. Lett.* 2015. V. 148. P. 76–78.
- [7] *Chapusot V., Pierson J.F., Lapostolle F., Billard A.* // *Mater. Chem. Phys.* 2009. V. 114. P. 780–784.
- [8] *Zhang M., Jiang J., Houška J., Kohout J., Vlček J., Meletis E.I.* // *Acta Mater.* 2014. V. 77. P. 212–222.
- [9] *Vlček J., Steidl P., Kohout J., Čerstvý R., Zeman P., Prokšová Š., Peřina V.* // *Surf. Coat. Technol.* 2013. V. 215. P. 186–191.
- [10] *Übleis A., Mitterer C., Ebner R.* // *Surf. Coat. Technol.* 1993. V. 60. P. 571–576.