

06;12

Состав, структура и свойства наноструктурных пленок боридов тантала

© А.А. Гончаров,^{1,2} П.И. Игнатенко,¹ В.В. Петухов,² В.А. Коновалов,² Г.К. Волкова,³
В.А. Ступак,¹ В.А. Глазунова³

¹Донецкий национальный университет,
83055 Донецк, Украина

²Донбасская государственная машиностроительная академия,
84313 Краматорск, Украина
e-mail: applmath@digma.donetsk.ua

³Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,
83114 Донецк, Украина

(Поступило в Редакцию 7 ноября 2005 г.)

Методами рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии и вторичной ионной масс-спектрометрии исследованы структура, фазовый и элементный состав наноструктурных пленок на основе диборида тантала, полученных ВЧ магнетронным распылением при различных режимах. Изучены физико-механические свойства покрытий (твердость, упругие и пластические характеристики). Синтезированные покрытия имели максимальную твердость порядка 42 и модуль упругости 240 ГПа. Отмечено влияние размера зерна на физико-механические и электрические характеристики пленок.

PACS: 68.55.-a

Введение

В настоящее время становится возможным получение новых наноструктурных материалов с улучшенными физико-механическими характеристиками и размером зерна от 5 до 100 nm. Наноструктурные покрытия на основе боридов и боридонитридов переходных металлов вызывают повышенный интерес благодаря высокой твердости, термостабильности и стойкости к окислению при высоких температурах. Достаточно много работ посвящено исследованию боридных и боридонитридных пленок титана, хрома, циркония и ванадия [1–13]. Однако, как показывает анализ литературных данных, систематическое изучение пленочных покрытий боридов тантала не проводилось, хотя известно [14], что их массивные образцы по своим свойствам не уступают, а по некоторым характеристикам превосходят остальные бориды переходных металлов.

Образцы и методика

В настоящей работе приводятся результаты синтеза и исследования состава, структуры и физико-механических свойств пленочных покрытий, полученных в системе Та–В. Указанные покрытия получали путем ВЧ магнетронного распыления спеченной порошковой мишени ТаВ₂ в среде аргона. Диаметр мишени составлял 120 mm, расстояние между подложкой и мишенью — 110 mm. В процессе напыления в вакуумной камере поддерживалось давление 0.32 Pa, в качестве подложки использовались пластины Ст. 3, стали 45, мелкокристаллического кремния и ситалла. Подготовка поверхности включала в себя механическую шлифовку

и полировку до 13–14 классов шероховатости (Ст. 3, сталь 45), последующую обработку этиловым спиртом, а также дополнительную очистку в плазме тлеющего разряда. Время осаждения покрытий — 5–75 min. Подложкодержатель в процессе напыления был изолирован, температура подложек находилась в пределах 80–120°C. Толщина пленок определялась методом многолучевой интерферометрии (МИИ-4), выборочно — рентгеновским методом. Остаточная атмосфера в рабочей камере и состав рабочего газа контролировались при помощи газового масс-спектрометра МХ-7304А. Мощность ВЧ-генератора изменялась дискретно от 300 до 600 W с шагом 100 W.

Фазовый и структурный анализ мишени и пленок проводился с помощью рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-3 в фильтрованном Cu-K_α-излучении), а также методом просвечивающей электронной микроскопии (JEM-200). Для определения структуры пленок на стальных подложках использовалась известная методика напыления угольных реплик. Элементный состав пленок исследовался методом вторичной ионной масс-спектрометрии, прибор MS-7201M, первичный пучок Ag⁺, энергия 5 KeV, плотность тока 20 μA/mm², угол бомбардировки 45°. Концентрационные профили распределения элементов по глубине пленки строились по стандартной методике [15].

Твердость и модуль упругости определялись с помощью ПМТ-3 с использованием нагрузок 0.2, 0.3 и 0.5 N на основании 10–15 измерений с оценкой среднеквадратического отклонения. Наноиндентирование проводилось по методу Оливера и Фарра, с использованием индентора Берковича (Nano Indenter II, ИСМ НАН Украины), по методике, предложенной в [16].

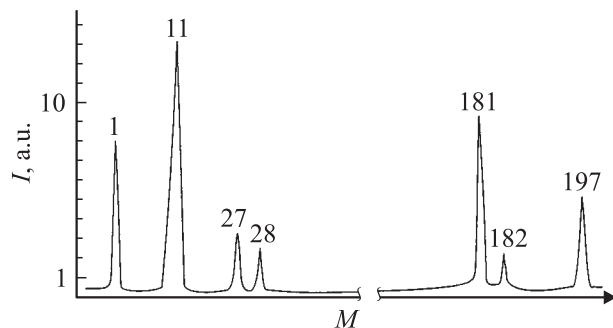


Рис. 1. Масс-спектр мишени.

Результаты и обсуждение

Структура и состав

На рис. 1 приведен масс-спектр использовавшейся мишени. Кроме основных элементов Ta (181) и В (11) в составе присутствует пик, соответствующий кластеру TaO (197). Поскольку рентгенографически данная фаза не обнаружена, то можно предположить, что ее количество в мишени невелико, а довольно большая интенсивность пика связана, на наш взгляд, с окислением порошка мишени в процессе спекания.

ВЧ-магнетронное распыление мишени TaB₂ в среде Ar приводило к образованию однофазных покрытий на основе TaB₂ (структура AlB₂, Sys. Hexagon., S.G.P6/mmm), с размерами кристаллитов, не превышающими 30 нм. Параметр решетки *a* (0.3098 нм) не изменялся и соответствовал табличному значению (карточка № 38-1462, картотека стандартов дифракционных данных JCPDS, Международный центр дифракционных данных). Параметр *c* изменялся в пределах 0.3318–0.3327 нм, что может свидетельствовать о наличии в пленках сжимающих напряжений (по результатам расчетов — от –3.3 до –3.8 ГПа). Поскольку присутствие в структуре макронапряжений, как правило, сопровождается микродеформацией решетки, была сделана оценка величины микродеформации (ϵ) и величины области когерентного рассеяния (ОКР) усовершенствованным методом аппроксимации (метод Смыслова–Миркина). Величина микродеформации кристаллической решетки составила 0.67–0.75%, величина ОКР — ~ 20 нм для различных образцов.

На рис. 2 представлены результаты микроструктурных исследований пленок TaB₂. Размеры блоков находились в пределах от 5 до 30 нм. Замечено влияние режимов напыления на дисперсность синтезированных пленок, однако данный факт требует дальнейших исследований. Наибольший размер блоков мозаики (ОКР) наблюдался в случае $P = 600$, наименьший — при 300 W.

Данные рентгенографии коррелируют в пределах погрешности с результатами электронно-микроскопических исследований: величина ОКР практически совпадает с размерами зерен.

Фазовый анализ с помощью электронно-микроскопического метода оказался невозможным из-за сильного размытия линий, вызванного мелкодисперсностью пленок (рис. 2, *c*).

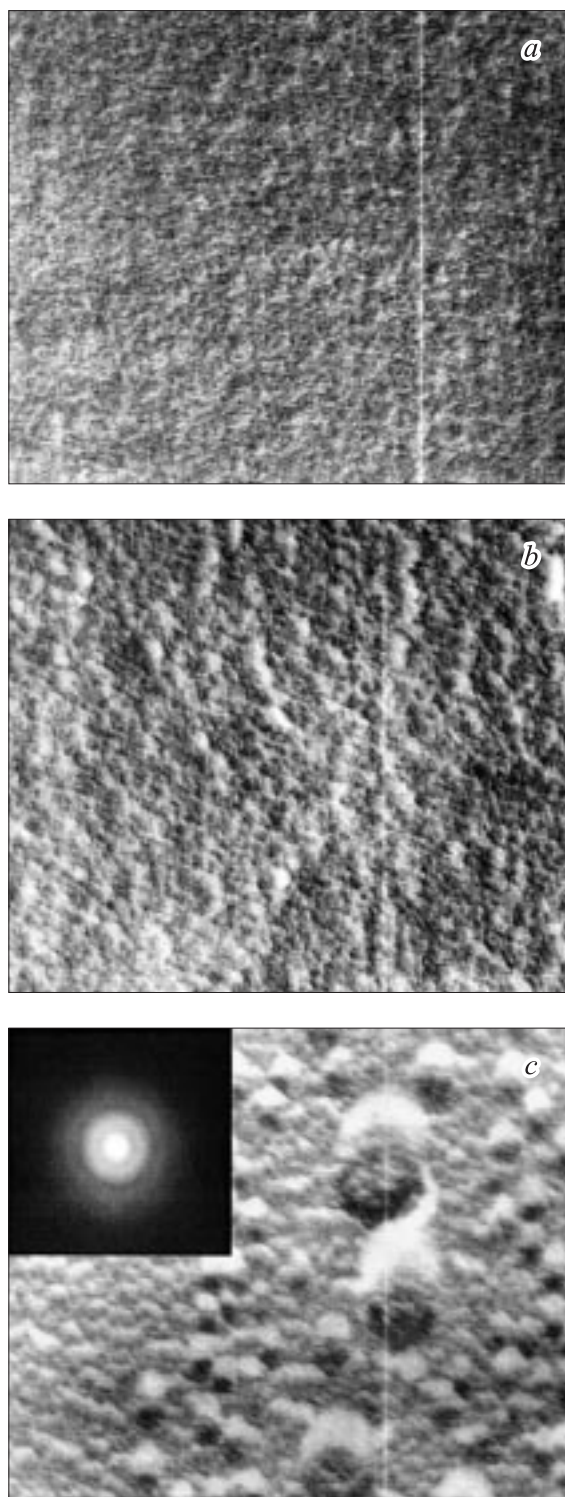


Рис. 2. Микроструктура: *a* — $P = 300$ W, размер блока 5–10 нм; *b* — 400, 10–15; *c* — 600, 25–30, и микродифракция пленок.

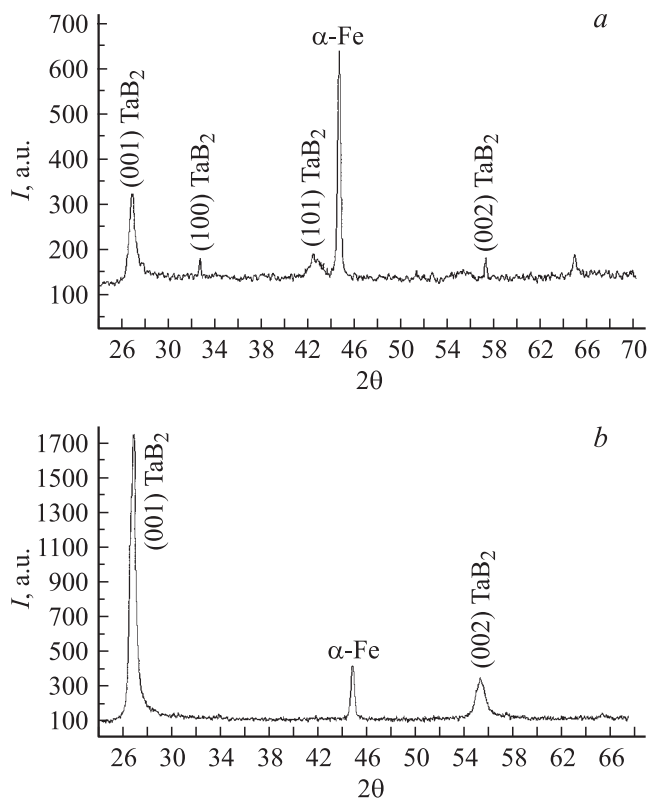


Рис. 3. Дифрактограммы пленок на стальной подложке.

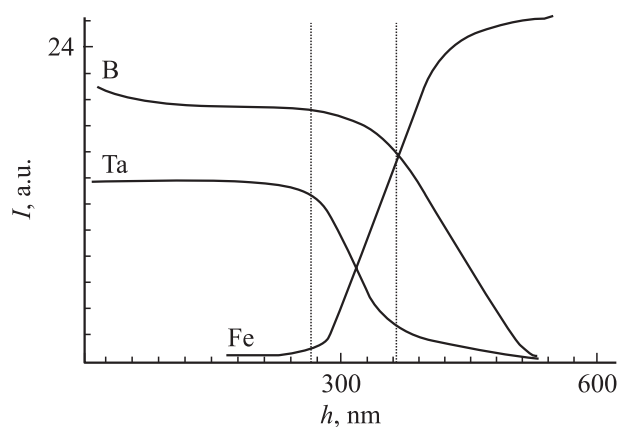


Рис. 4. Послойный элементный анализ пленок.

На рис. 3 приведена дифрактограмма пленки, на которой видна явно выраженная асимметрия пика (001)–(002), что может быть следствием наложения двух пиков (001), сдвинутых друг относительно друга и свидетельствующих о существовании в структуре пленки плоскостей „с“ с значениями 0.3226 и 0.3284 nm. Иначе говоря, сосуществуют элементарные ячейки с большими и меньшими значениями параметра „с“, но практически одинаковыми параметрами „а“. Авторы [17] обращают внимание на наличие в подобных соединениях широких областей гомогенности от стехиометрических составов до достехиометрических. Отклонения от сте-

хиометрии в подавляющем большинстве случаев связаны с появлением структурных дефектов в металлоидной (боровской) подрешетке, содержание которых может достигать десятков процентов.

В полученных покрытиях (особенно на Ст. 3 с пластинчатым перлитом) имела место сильная аксиальная текстура фазы TaB₂ (рис. 3) в направлении нормали к поверхности пленки (ось *c*), что наблюдалось и в покрытиях TiB₂ и CrB₂ [10,18].

Для полученных пленок по результатам ВИМС были построены концентрационные профили распределения бора и тантала по глубине (рис. 4). Существенных отличий в отношении В/Та для различных режимов напыления не обнаружено. В стабильной зоне все элементы равномерно распределены по глубине. В переходной зоне (~ 100 nm) наблюдалось плавное уменьшение концентрации бора по сравнению с резким спадом концентрации тантала, что позволяет предположить диффузию бора в поверхностные слои металлической подложки.

Подобные результаты наблюдались нами ранее при изучении пленок боридов ванадия [13]. Хотя для боридов тантала и не характерна широкая ростовая зона, но общий характер получаемых результатов исследований может свидетельствовать о сходстве физических процессов, происходящих при конденсации боридов переходных металлов V группы.

Свойства

Как известно, металлоподобная природа фаз внедрения проявляется в низком удельном сопротивлении, что связано с их электронным строением. Существующее влияние на электрические свойства пленок оказывают отклонение от стехиометрии, содержание примесей и наличие различного рода дефектов [5,19].

Электрическое сопротивление синтезированных пленок оказалось на 2–3 порядка выше, чем у массивных образцов (30 μΩ · cm) [14] и имело тенденцию к снижению с увеличением размера зерна (табл. 1).

Твердость и модуль упругости — основные параметры, определяющие такую важную с точки зрения практического применения характеристику материала, как пластичность. Способность сочетать высокую твердость (> 30 GPa) и низкий модуль упругости (~ 200 GPa) является уникальным свойством наноструктурных пленок. В частности, пленки боридов титана демонстрируют увеличение значения твердости в 1.5–2 раза и снижение модуля упругости на 20% по сравнению с массивными образцами [1]. Авторы работы объясняют данный факт

Таблица 1. Удельное электросопротивление пленок

Размер блоков, nm	Удельное сопротивление, μΩ · cm
~ 10	5.4 · 10 ³
~ 15–20	3.3 · 10 ³
~ 25–30	1.3 · 10 ³

Таблица 2. Механические характеристики пленок

Размер зерен, nm	Твердость H_v , GPa	Модуль упругости E , GPa	H/E	H^3/E^2 , GPa
~ 10	40	242	0.173	1.56
~ 15	36	237	0.156	0.9
~ 20	33	231	0.147	0.72

неравновесными процессами, происходящими на межзеренных границах. Влияние размера зерен не затрагивается, хотя дисперсность синтезированных пленок может изменять их физико-механические характеристики [20].

Величины твердости, модуля упругости, упругой деформации разрушения (H/E) и сопротивления пластической деформации (H^3/E^2) для пленок с различной дисперсностью приведены в табл. 2.

Микротвердость оценивалась по методике [21], позволяющей элиминировать влияние более мягкой подложки и толщины пленки, и находилась в пределах 30–40 GPa, модуль Юнга равнялся 230–240 GPa, что соответственно в ~ 1.2 раза выше и на ~ 10% ниже, чем в случае массивных образцов TaB₂ ($H_v = 28$ GPa, $E = 262$ GPa) [14]. Значения твердости, полученные методом наноиндентирования при нагрузке 0.5 N, составляли 20–25 GPa, что несколько ниже, чем при обычных измерениях вследствие известного влияния релаксации и более мягкой подложки [22]. Модуль упругости при этом отличался незначительно, и его значение составило 250–260 GPa. Представляет интерес продолжение исследований влияния величины зерна на результаты измерения физико-механических характеристик пленок методом наноиндентирования.

Таким образом, покрытия, синтезированные неактивным ВЧ магнетронным распылением диборида тантала, характеризуются размером кристаллитов от 10 до 30 nm. Значения твердости, модуля упругости и электросопротивления свидетельствуют о нестехиометрическом составе пленок и существенном влиянии размерного эффекта. Изменение режимов распыления оказывает влияние на субструктурные характеристики получаемых пленок и открывает возможность управления процессами фазообразования, что в конечном итоге приводит к получению покрытий с заранее заданными физико-механическими свойствами.

Авторы выражают благодарность С.Н. Дубу (ИСМ НАН Украины) за проведение наноиндентирования синтезированных пленок.

Работа выполнена в рамках госбюджетных научно-исследовательских тем в соответствии с координационными планами Министерства образования и науки Украины (номера госрегистрации проектов № 0100U001544 и № 0103U003509).

Список литературы

- [1] Андриевский Р.А., Калинин Г.В., Кобелев Н.П. и др. // ФТТ. 1997. Т. 39. Вып. 10. С. 1859.
- [2] Андриевский Р.А., Калинин Г.В., Штанский Д.В. // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 4. С. 741.
- [3] Штанский Д.В., Левашов Е.А., Косякин В.И. и др. // ФММ. 1995. Вып. 5. С. 121.
- [4] Штанский Д.В., Кулинич С.А., Левашов Е.А., Море Ж.И. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 6. С. 1122.
- [5] Андриевский Р.А. Успехи химии. 1997. Т. 66. № 1. С. 57.
- [6] Pierson J.E., Billard A., Belmonte T. et al. // Thin Solid Films. 1999. Vol. 347. P. 78.
- [7] Pierson J.F., Belmonte T., Michel H. // Surface and Coatings Technology. 2001. Vol. 133–134. P. 301.
- [8] Zhon M., Noze M., Makino Y., Nogi K. // Thin Solid Films. 1999. Vol. 234. P. 343.
- [9] Zhon M., Noze M., Makino Y., Nogi K. // Thin Solid Films. 2000. Vol. 359. P. 165.
- [10] Штанский Д.В., Кирюханцев–Корнеев Ф.В., Шевейко А.Н. и др. // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 2. С. 242.
- [11] Игнатенко П.И., Терпий Д.Н., Петухов В.В., Гончаров А.А. // Неорг. материалы. 2001. Т. 37. № 10. С. 1201.
- [12] Гончаров А.А., Петухов В.В., Терпий Д.Н. и др. // Неорг. материалы. 2005. Т. 41. № 7. С. 799.
- [13] Гончаров А.А., Петухов В.В., Чайка Д.С. // ФММ. 2005. Т. 100. Вып. 3. С. 26.
- [14] Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения. Металлургия. М., 1976.
- [15] Черепин В.Т., Васильев М.А. Вторичная ионно-ионная эмиссия металлов и сплавов. Киев: Наук. думка, 1975.
- [16] Дуб С.Н. // Сб. докл. Харьк. науч. ассамблеи. Харьков, 2003. С. 343.
- [17] Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справочник. Челябинск, 1989.
- [18] Соболев Е.А., Соболев О.В., Стеценко А.Н. // Сб. докл. Харьк. науч. ассамблеи. Харьков, 2003. С. 187.
- [19] Johansson B.O., Hentrell H.T.G., Harper J.M.E., Cuomo J.J. // J. Mater. Res. 1986. Vol. 1. P. 442.
- [20] Андриевский Р.А., Глезер А.М. // ФММ. 1999. Т. 88. Вып. 1. С. 50.
- [21] Jonsson B. and Hogmark S. // Thin Solid Films. 1984. Vol. 114. P. 257.
- [22] Андриевский Р.А., Калинин Г.В., Hellgren N. и др. // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 9. С. 1624.