

06;11;12

# Напыление покрытий боридов, нитридов и силицидов с заданной морфологией и структурным совершенством

© П.И. Игнатенко

Донецкий национальный университет  
83055 Донецк, Украина

(Поступила в Редакцию 13 апреля 2010 г. В окончательной редакции 29 июня 2010 г.)

На основе данных рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии и вторичной ионной масс-спектрометрии оценена роль относительного пересыщения, энергии упругой деформации нарастающей фазы и энергии адгезии на морфологию и ориентацию покрытий боридов, нитридов и силицидов. Представлена диаграмма, позволяющая качественно определять условия получения фаз с заданной морфологией и структурным совершенством.

## Введение

При получении пленок и покрытий стремятся создавать такие условия, при которых поверхность нарастаемых фаз имела бы требуемую морфологию, кристаллографическую ориентацию и содержала минимальное количество различных дефектов. Но на дефектность, морфологию и кристаллографическую ориентацию поверхности нарастающих фаз влияет множество факторов [1–6]: материал и кристаллическое совершенство подложки, величина пересыщения и несоответствия сопрягаемых решеток, адгезия фазы на подложке, энергия конденсирующихся атомов, температура напыления, размеры кристаллитов и другие. Вместе с тем известно [7,8], что морфология и кристаллографическая ориентация нарастающих фаз существенно влияют на степень их структурного совершенства, что важно для материалов, применяемых в твердотельной микроэлектронике и в приборном машиностроении [9]. Эта проблема является особенно актуальной при получении пленок или покрытий боридов, нитридов и силицидов благодаря ряду их ценных механических и физико-химических свойств [5,10–13].

В данной работе на основе экспериментальных данных [14–20] по напылению, главным образом фаз внедрения на основе переходных металлов анализируется роль основных факторов, определяющих морфологию и кристаллографическую ориентацию покрытий, полученных разными методами ионного осаждения.

## Экспериментальная часть

Покрытия получались с помощью различных методов ионного осаждения: ионно-плазменного распыления (ИПР), ВЧ магнетронного реактивного и нерективного распыления (ВЧРМР, ВЧНРМР), конденсации и ионной бомбардировки (КИБ), которые различаются энергией конденсирующихся на поверхности подложки атомов и ионов. В качестве подложки использовались монокристаллические пластинки (111), (100)Si и (00.1)Ti. В качестве мишеней были выбраны пластинки Ti, Al

и спеченные диски  $\text{VB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{TaB}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$ . Реактивным газом служил азот, рабочим — аргон. Время напыления 30 min, температура напыления 300–870 К.

Фазовый, элементный состав и структура напыляемых покрытий изучались методами рентгеновской дифракции (ДРОН-4, отфильтрованное Co- и Cu-излучение), электронной микроскопии (УЭМВ-100 АК при ускоряющем напряжении 75 kV), масс-спектропии вторичных ионов (МС-4201 М,  $\text{Ar}^+$  с энергией 5 keV, плотностью тока  $20 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ ).

## Результаты и обсуждение

Методами ВЧНРМР и ВЧРМР были получены покрытия  $\text{VB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{TaB}_2$ , AlN, VN; методом КИБ — покрытия TiN,  $\text{Ti}_2\text{N}$  и методом ИПР — покрытия  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}$ . Как известно [3], методы магнетронного распыления характеризуются небольшими энергиями ускоряемых ионов ( $\sim 10 \text{ eV}$ ), небольшой степенью ионизации ( $< 10\%$ ) и низкой скоростью осаждения (2–4 nm/s). Методы ИПР и КИБ обеспечивают высокую степень ионизации ( $> 30\%$ ), более высокие значения энергии ионов (10–400 eV) и скорость осаждения (20–50 nm/s).

Вариация режимов вышеуказанных методов позволила получить покрытия фаз внедрения, параметры которых приведены в таблице. При этом значения эпитаксиальной температуры  $T_e$  и относительного пересыщения

Параметры напыляемых фаз

Напыляемая фаза	$\sigma_0, \text{mJ}/\text{m}^2$	$\ln P$	$T_e, \text{K}$	$L, \text{GPa}$
$\text{Ti}_2\text{N}$	70	4.8	860	1.1
TiN	–30	5.2	800	2.1
AlN	–230	8.5	820	1.1
$\text{VB}_2$	190	10.8	910	0.9
$\text{TaB}_2$	210	13.3	1100	1.2
$\text{ZrB}_2$	180	12.2	1050	1.0
VN	–70	7.2	590	1.7
$\text{Si}_3\text{N}_4$	40	5.1	600	1.3
$\text{CrSi}_2$	–50	7.0	620	1.4
$\text{Ni}_3\text{Si}$	50	7.1	490	0.8

$P$  находились экспериментально [6], а соотношения свободных граничных энергий  $\sigma_0$  и значения упругой энергии рассчитывались по формуле (134) монографии [21] и по соотношению (1) работы [5].

Из таблицы следует сложная зависимость  $T_c$  от энергии упругой деформации  $L$  (рис. 1) и от пересыщения  $\ln P$  (рис. 2). Согласно рис. 1, столбчатые структуры фаз внедрения (полученные методами ВЧНРМР, ВЧРМР) требуют более высоких температур для их ориентированного нарастания, чем слоистые структуры фаз внедрения (полученные методами ИПР, КИБ), причем зависимость  $T_c$  от  $L$  более резкая. Из рис. 2 следует более резкая обратная зависимость  $T_c$  от  $\ln P$  для слоистых структур и прямолинейная — для столбчатых. В обоих случаях сказывается влияние метода напыления фаз.

На основе теоретических [5,6] и экспериментальных данных построена диаграмма формирования структурного состояния боридных, нитридных и силицидных покрытий (рис. 3), на которой выделены области с сильной ( $\sigma_0 < 0$ ), средней ( $\sigma_0 \approx 0$ ) и слабой ( $\sigma_0 > 0$ ) адгезией исследуемых фаз на подложке. Здесь же по

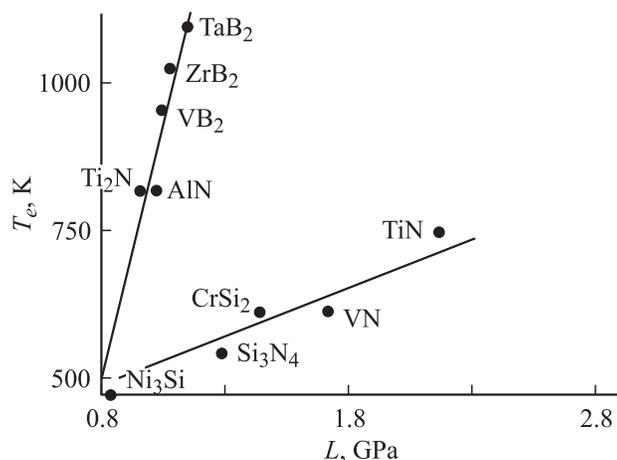


Рис. 1. Зависимость эпитаксиальной температуры от энергии упругой деформации.

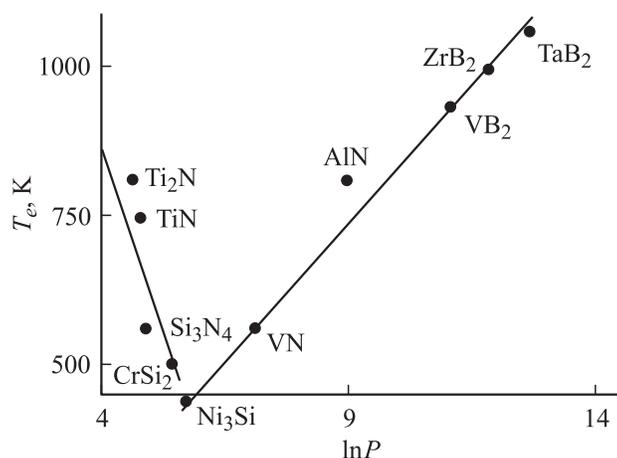


Рис. 2. Зависимость эпитаксиальной температуры от пересыщения материнской фазы.

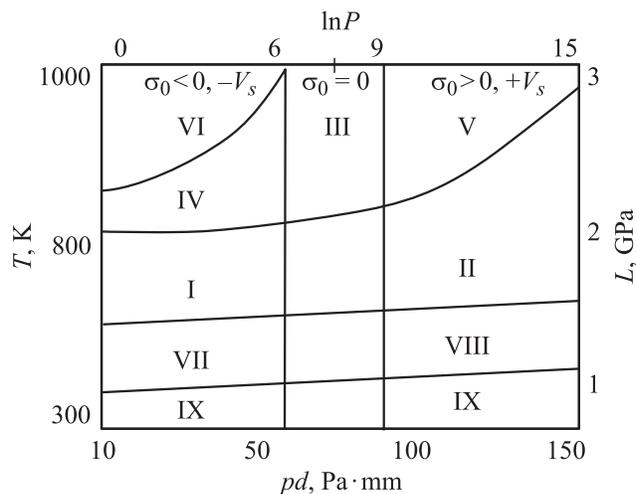


Рис. 3. Диаграмма формирования структурного состояния наращиваемых покрытий.

вертикальным прямым отложены значения  $T$  (температуры напыления) и  $L$ , а по горизонтальным прямым произведение  $pd$  (давления рабочего газа и расстояния от мишени до подложки) и значение  $\ln P$ . На диаграмме выделены: области слоистой структуры (I, IV, VI, VII), области столбчатой структуры (II, V, VII), область смешанной (слоисто-столбчатой) структуры (III) и область аморфно-кристаллической структуры (IX). При этом область VI соответствует монокристаллической слоистой структуре, содержащей определенное количество дефектов, области IV и V — соответственно слоистой и столбчатой текстурированной структуре, области I и II — соответственно слоистой и столбчатой микроструктуре и области VII и VIII — соответственно слоистой и столбчатой наноструктуре.

Как показало моделирование методом Монте-Карло процесса массопереноса распыленного вещества к поверхности конденсации [20], происходит изменение энергетического спектра распределения приходящих на подложку атомов и их подвижности при изменении режима распыления. При этом установлено, что в условиях невысокой скорости распыления мишени, когда процесс роста покрытия лимитируется доставкой распыляемого материала к поверхности конденсации, главным фактором, определяющим фазо- и структурообразование покрытий, является энергия конденсирующихся на поверхности подложки атомов, которая предопределяет и механизм роста покрытий, и пересыщение напыляемых фаз. Энергия этих атомов зависит от условий переноса распыляемого вещества, и прежде всего — от давления рабочего газа  $p$  и расстояния от мишени до подложки  $d$ . Эти условия удобно характеризовать произведением  $pd$ , отражающим количество столкновений распыленного атома на длине разрядного промежутка.

Как и ожидалось, при больших значениях произведения  $pd$  (150–90 Па·мм) в потоке вещества, приходящего на подложку, преобладают термализованные атомы

(с энергией 1–3 eV), температура которых примерно равна температуре рабочего газа. В этих условиях энергия приходящих на подложку атомов мала, поэтому их подвижность в адсорбционном слое низка, что и обуславливает высокое пересыщение. Такие „холодные“ атомы будут формировать на подложке небольшое количество напыляемых фаз с большим количеством изломов, что в условиях слабой адгезии [29] приводит к преимущественно нормальному механизму нарастания покрытий, в том числе и к формированию столбчатой структуры (область II).

При средних значениях произведения  $pd$  (в интервале 90–60 Па · мм) будет преобладать преимущественно смешанный механизм нарастания покрытий, обуславливая слоисто-столбчатую структуру (область III).

При дальнейшем снижении произведения  $pd$  (в интервале 60–10 Па · мм) увеличивается доля (до 50% и более) „горячих“ атомов, приходящих на подложку (т.е. атомов с температурой, близкой к температуре плавления напыляемых фаз, с энергией порядка 30–50 eV), которые обладают высокой подвижностью и создают малые пересыщения. Эти пересыщения снижаются также за счет усиления диффузионных процессов в плоскости, параллельной поверхности подложки. Все это в условиях сильной адгезии [22] создает благоприятные условия для протекания преимущественно послойного механизма роста покрытий и создания слоистой структуры (область I). В этих условиях на поверхности подложки формируются крупные двумерные кристаллиты наращиваемых фаз. Количество „горячих“ атомов в потоке осаждения в этом случае на порядок и более превосходит количество „холодных“ атомов. Когда количество „горячих“ и „холодных“ атомов сопоставимо, наблюдается смешанный механизм роста, а преобладание „холодных“ атомов способствует нормальному росту.

В последнем случае наличие значительного градиента температуры в направлении нормали к поверхности подложки создает в этом направлении поток тепла и конденсируемых атомов (так называемый терморрадиационный эффект [23]), который в наращиваемой фазе создает резкое возрастание пересыщения, обеспечивающее условия реализации нормального механизма роста и формирования столбчатой структуры покрытий. Этому же способствуют положительный потенциал смещения  $V_s$ , приложенный к подложке, и эпитаксиальное влияние подложки при высоких температурах.

В случае послойного механизма роста действие терморрадиационного фактора сведено к минимуму из-за малого градиента температуры в направлении нормали к поверхности подложки. Увеличение плотности потока пленкообразующих частиц и угла отклонения его от нормального падения приводит к более равномерному термическому нагреву поверхности при конденсации. Этому же способствуют и интенсивно протекающие диффузионные процессы в направлении, параллельном поверхности подложки. В условиях сильной адгезии покрытия на подложке и повышенной температуре напыления возникает эпитаксиальное влияние подложки [6],

в результате которого формируется слоистое покрытие с монокристаллической структурой, содержащей различные дефекты (область VI), или текстурированное покрытие (область IV). Регулируя режимы ионного осаждения, можно минимизировать образование текстур в покрытиях либо максимально развить благоприятную текстуру (области II, IV, V).

Формирование структуры покрытий (особенно столбчатой) сопровождается значительными отклонениями наращиваемых фаз от стехиометрии. Наиболее отчетливо это наблюдается в случае нарастания гексагональных кристаллов, где, судя по изменению параметров решетки, атомы бора заполняют октаэдрические пустоты, а атомы азота — тетраэдрические пустоты в решетках нарастающих фаз внедрения, усиливая тем самым ковалентную связь в них в результате  $sp$ - или  $sd$ -гибридизации [24].

Если такое формирование покрытий происходит при низкой температуре, то в создающихся структурах возникает значительная дефектность в виде скопления дислокаций на межфазных границах, дефектов упаковки, субблоков, двойников, аморфных прослоек между фазами и др. [25]. Все это приводит к созданию аморфнокристаллической структуры (область IX).

При повышении температуры напыления до  $\sim 400$  К наблюдается формирование наноструктур (области VII и VIII). В работе [5] определены основные факторы, ответственные за формирование столбчатых и слоистых наноструктур напыляемых фаз. Получено выражение, позволяющее находить условия формирования наноструктур по данным относительного пересыщения  $P$ , величины упругой энергии  $L$  и соотношения свободных граничных энергий  $\sigma_0$ . Размер нанокристаллитов можно находить по формуле

$$\langle x \rangle \approx \frac{4}{3} \frac{\sigma_0}{R_v T \ln P - L},$$

где  $\sigma_0 = \sigma + \sigma_1 - \sigma_{AB}$  ( $\sigma$ ,  $\sigma_1$  и  $\sigma_{AB}$  — удельные свободные энергии соответственно на границах подложка–кристаллит, кристаллит–слой адсорбции и подложка–слой адсорбции). Разность  $(2\sigma_1 - \sigma_0) = \sigma_{ad}$  определяет удельную свободную энергию адгезии, нарастающей на подложку фазы;  $T$  — температура напыления;  $R_v = R/V_m$  ( $R$  — газовая постоянная,  $V_m$  — молярный объем нарастающей фазы внедрения);

$$L = 0.5 \{ (a - a_1) / a_1 \}^2 E / \nu,$$

где  $(a - a_1) / a_1$  — величина несоответствия сопрягаемых решеток,  $E$  и  $\nu$  — модуль Юнга и коэффициент Пуассона нарастающей фазы.

В наших экспериментах при напылении фаз внедрения в интервале  $\ln P$  от 0 до  $\sim 6$ , когда  $\sigma_0 < 0$  (т.е. в интервале от  $[L + (4/3\sigma_0)]R_v T$  до  $[L + (4/300)\sigma_0]/R_v T$ ), формируются слоистые наноструктуры (область VII), в интервале от  $\sim 6$  до  $\sim 9$  — смешанные наноструктуры (область III), а в интервале от  $\sim 9$  до 15, когда  $\sigma_0 > 0$  — столбчатые наноструктуры (область VIII).

При дальнейшем повышении температуры напыления на 100–200 К формируются слоистые, смешанные и столбчатые микроstructures (области I, II и III), а при температурах в интервале 800–1100 К помимо терморadiационного фактора на формирование структуры сильное действие оказывает ориентирующее влияние монокристаллической подложки [6]. Максимально такое влияние подложки на нарастающую фазу будет наблюдаться вблизи эпитаксиальной температуры, которую можно приближенно определить из соотношения

$$T_e \approx \frac{L + \sigma_0/h}{R_v \ln P},$$

где  $h$  — высота двумерного зародыша нарастающей фазы. Оба эти фактора будут создавать в покрытиях аксиальные текстуры (области III, IV и V) и таким образом повышать их структурное совершенство. Причем во всех случаях ось текстуры перпендикулярна кристаллографической плоскости с максимальной ретикулярной плотностью. В случае нарастания гексагональных кристаллов ( $ZrB_2$ ,  $VB_2$ ,  $CrSi_2$ ,  $AlN$ ,  $TaB_2$ ,  $Ti_2N$  и др.) этой плоскостью является базисная плоскость (00.1), в случае кристаллов с ГЦК-решеткой ( $ZrB_{12}$ ,  $TiN$  и др.) — плоскость (111), а напыляемые фазы  $VN$ ,  $Ni_3Si$ ,  $Si_3N_4$  „ложатся“ на подложку преимущественно плоскостью (110). Возникновение вышеуказанных текстур обусловлено общеизвестным фактом — грани с максимальной ретикулярной плотностью обладают минимальной поверхностной энергией и растут с минимальной скоростью. Более быстро растущие плоскости зарастают и в конечном счете исчезают, поэтому форма кристалла будет определяться гранями с наибольшей ретикулярной плотностью.

Из диаграммы следует, что слоистые структуры (области VI, VII, I, IV) формируются в условиях сильной адгезии низкого пересыщения. При этом с повышением температуры напыления растет размер кристаллитов — от 1 до 100 нм и более — и одновременно уменьшается их число на единицу поверхности подложки; затем наблюдается их преимущественная ориентация, и при температуре вблизи эпитаксиальной для наращиваемой фазы последняя приобретает монокристаллическую структуру с несколькими кристаллитами одинаковой ориентации, на границе которых содержится некоторое количество дефектов. Это наблюдается в случае фаз  $TiN$ ,  $AlN$ ,  $VN$ ,  $CrSi_2$ .

Столбчатые структуры (области V, II, VIII), напротив, формируются в условиях слабой адгезии и высокого пересыщения. Их структура с повышением температуры изменяется аналогичным образом, но отсутствует область VI из-за меньшего эпитаксиального влияния подложки. Это наблюдается в случае фаз  $VB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $TaB_2$ . Смешанные структуры (область III) формируются в условиях средней адгезии и среднего относительного пересыщения, а их структурное совершенство также растет с повышением температуры. Это относится к фазе  $Ti_2N$ .

Таким образом, приведенная диаграмма позволяет качественно определять параметры напыления для получения покрытий с заданной морфологией и структурным совершенством. В частности, чтобы получить слоистое покрытие с максимальным структурным совершенством (область VI), необходимо вести напыление фаз при температуре, близкой к эпитаксиальной для данной фазы, при низких пересыщениях ( $\ln P < 6$ ), высокой энергии конденсируемых атомов ( $pd = 10–60 \text{ Pa} \cdot \text{mm}$ ) и сильной адгезии напыляемых фаз на подложке. Чтобы получить покрытие со столбчатой наноструктурой (область VIII), необходимо напыление вести при небольшой температуре (400–500 К), высоком пересыщении ( $\ln P > 9$ ), низкой энергии конденсируемых атомов ( $pd = 90–150 \text{ Pa} \cdot \text{mm}$ ) и слабой адгезии напыляемых фаз на подложке.

Из таблицы и диаграммы следует: чтобы получить вышеуказанные слоистые структуры в виде столбчатых, необходимо изменить значение  $\sigma_0$  (сделав его положительным). Этого можно достичь с помощью легирования подложки определенным третьим элементом и одновременно изменить условия переноса распыляемого вещества, понизив энергию конденсирующихся на поверхности подложки атомов (увеличив произведение  $pd$ ).

Из вышеизложенного следует, что для получения столбчатых структур покрытий боридов предпочтительными являются методы ВЧНРМР и ВЧРМР, а для получения слоистых структур нитридов и силицидов — методы ИПР и КИБ. При этом необходимо отметить одну особенность наращиваемых фаз — отсутствие четко выраженного габитуса этих фаз, что, по-видимому, связано с невысокими значениями их энтропии плавления (порядка 3.0 и меньше), при которых анизотропия скорости роста фаз ничтожна [26].

## Заключение

Установлено, что морфология и структурное совершенство покрытий, полученных разными методами ионного осаждения, определяются рядом параметров напыления: энергией конденсируемых пленкообразующих частиц, относительным пересыщением, величиной и знаком потенциала смещения на подложке, соотношением удельных свободных граничных энергий и упругой энергией наращиваемой фазы. Представленная диаграмма формирования структурного состояния боридных, нитридных и силицидных покрытий позволяет прогнозировать морфологию и структурное совершенство конкретно наращиваемой фазы.

## Список литературы

- [1] *Игнатенко П.И.* // Изв. РАН. Неорг. матер. 1990. Т. 26. № 9. С. 1859.
- [2] *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // ФТТ. 1993. Т. 35. Вып. 7. С. 1897.
- [3] *Андреевский Р.А.* // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 11. С. 57.

- [4] *Игнатенко П.И., Терпий Д.Н., Кляхина Н.А.* // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 7. С. 101.
- [5] *Игнатенко П.И.* // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 8. С. 1632.
- [6] *Игнатенко П.И.* // Физ. метал. и металловедение. 2008. Т. 105. № 4. С. 412.
- [7] *Уманский Я.С., Скаков Ю.А.* // Физика металлов. М.: Атомиздат. 1978. 352 с.
- [8] *Томенцев А.Н., Пинжин Ю.П., Коротаяев А.Д.* // Физ. метал. и металловедение. 1997. Т. 83. № 2. С. 109.
- [9] *Chena G.S., Lee P.Y., and Chena S.T.* // Thin Solid Films. 1999. Vol. 353. N 1–2. P. 264.
- [10] *Штанский Д.В., Кулинич С.А., Левашов Е.А., Moore J.J.* // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 6. С. 1122.
- [11] *Maurohofer P.H., Kunc F., Musil J., Mitterer C.* // Thin Solid Films. 2002. Vol. 415. P. 151.
- [12] *Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М.* // УФН. 2009. Т. 179. № 1. С. 1.
- [13] *Коротаяев А.Д., Овчинников С.В., Томенцев А.Н.* и др. // Поверхность. 2004. № 1. С. 46.
- [14] *Игнатенко П.И., Терпий Д.Н., Гончаров А.А.* // Изв. РАН. Неорг. матер. 2003. Т. 39. № 5. С. 560.
- [15] *Игнатенко П.И., Муза М.А., Гончаров А.А.* // Изв. РАН. Неорг. матер. 1991. Т. 27. № 8. С. 1628.
- [16] *Игнатенко П.И., Терпий Д.Н., Петухов В.В., Гончаров А.А.* // Изв. РАН. Неорг. матер. 2001. Т. 37. № 10. С. 1201.
- [17] *Игнатенко П.И., Кляхина Н.А., Бадекин М.Ю.* // Изв. РАН. Неорг. матер. 2005. Т. 41. № 1. С. 40.
- [18] *Игнатенко П.И., Гончаров А.А., Терпий Д.Н., Кляхина Н.А.* // Металловед. и новейш. технологии. 2007. Т. 29. № 1. С. 135.
- [19] *Игнатенко П.И.* // Изв. РАН. Неорг. матер. 2008. Т. 44. № 11. С. 1335.
- [20] *Игнатенко П.И., Терпий Д.Н.* // Поверхность. 2004. № 12. С. 102.
- [21] *Миссол В.* Поверхностная энергия раздела фаз в металлах и сплавах. М.: Металлургия, 1978. 176 с.
- [22] *Чернов А.А.* // Современная кристаллография. М.: Наука, 1980. Т. 3. С. 7.
- [23] *Соболь О.В.* // Сб. докл. Междунар. конф. ОТТОМ-6. Харьков, 2005. С. 209.
- [24] *Гончаров А.А.* // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 1. С. 163.
- [25] *Игнатенко П.И., Терпий Д.Н., Гончаров А.А., Кляхина Н.А.* // Материаловедение. 2006. № 11. С. 37.
- [26] *Алфимцев Г.А., Овсиенко Д.Е.* // Рост кристаллов. 1980. Т. 13. С. 121.