

05

Некоторые закономерности формирования структуры и свойств пленок диборидов и боридонитридов переходных металлов

© А.А. Гончаров, А.В. Агулов, В.В. Петухов

Донбасская государственная машиностроительная академия,
Краматорск, Украина
E-mail: alexander-031@rambler.ru
applmath@ dgma.donetsk.ua

Поступило в Редакцию 22 июня 2009 г.

Исследовались закономерности формирования структуры и свойств пленок боридов и боридонитридов переходных металлов. Определены наиболее характерные: 1) формирование столбчатой структуры и аксиальной текстуры роста плоскостью (00.1) пленок диборидов переходных металлов; 2) при реактивном распылении в среде $Ar + N_2$ формируется композит, состоящий из нанокристаллической фазы MeB_2 и аморфной фазы BN.

PACS: 81.07.Bc.

Пленочные покрытия боридов и боридонитридов переходных металлов исследуются в настоящее время очень интенсивно благодаря их уникальным физико-механическим характеристикам [1–7]. Это связано с возможностью получения данных соединений в наноструктурном состоянии. При этом возникают довольно большие расхождения в физико-механических характеристиках синтезируемых наноструктурных пленках.

Наиболее исследованными из данного класса соединений являются пленки боридов и боридонитридов титана [1–6], в наименьшей мере исследованы боридонитриды тантала [6–9] и гафния [10].

В данной работе представлены результаты, отражающие особенности формирования структуры и свойств пленок боридов и боридонитридов тантала и гафния, полученных реактивным ВЧ — магнетронным распылением, с целью выявления общих закономерностей формирования пленочных покрытий данного класса соединений.

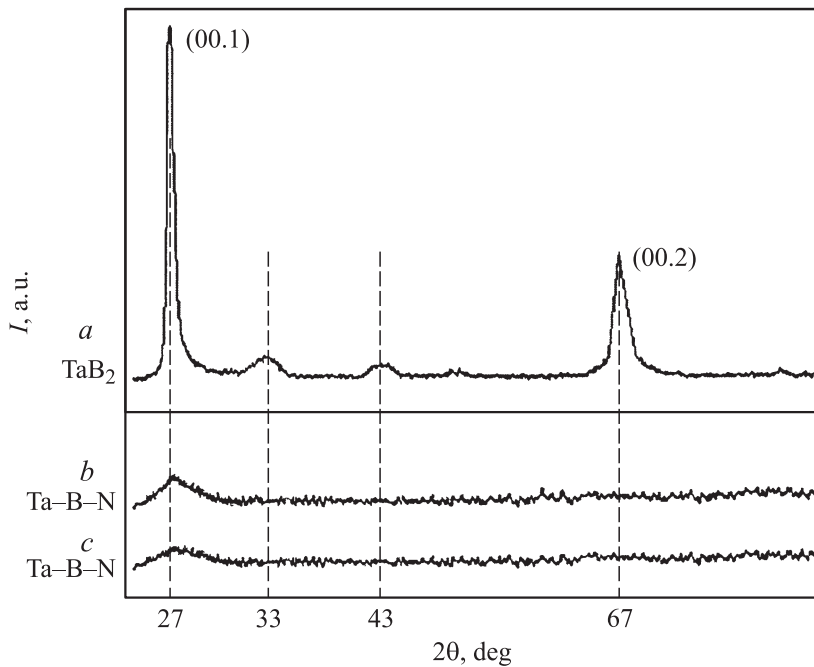


Рис. 1. Дифрактограммы пленок: *a* — TaB₂, *b* — Ta-B-N (2% N₂), *c* — Ta-B-N (5% N₂).

Методики получения исследований структуры, состава и свойств пленок боридов и боридонитридов подробно описаны в работах [8–10].

Показано [7], что при неактивном ВЧ-магнетронном распылении мишеней TaB₂ и HfB₂ при определенных энергетических условиях (т.е. при подаче положительного потенциала смещения формируются нанокристаллические пленки фазы MeB₂ (рис. 1, *a*, 2, *a*) имеющие столбчатую структуру и явно выраженную аксиальную текстуру в направлении нормали к плоскости (00.1).

При этом обращает на себя внимание тот факт, что нанотвердость пленок диборида тантала и диборида гафния составляла соответственно 44 и 42 GPa и была наибольшей по сравнению с пленками, таковой структурой не обладающими. Еще более высокие значения твердости

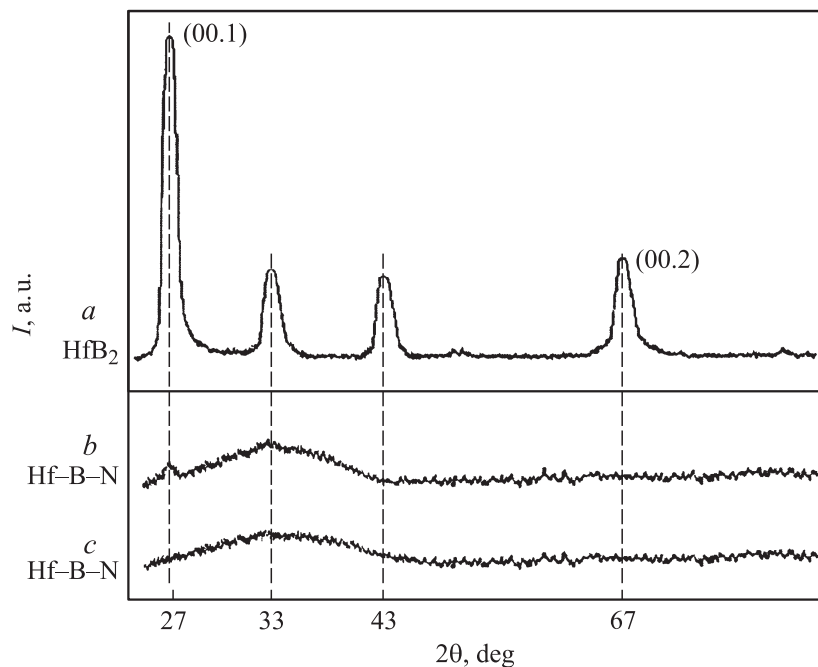


Рис. 2. Дифрактограммы пленок: *a* — HfB₂, *b* — Hf-B-N (5% N₂), *c* — Hf-B-N (10% N₂).

(~ 70 GPa) для пленок диборидов титана, обладающих столбчатой структурой и текстурой роста (00.1) отмечали авторы в работе [1].

Высокая нанотвердость тонких пленок диборидов тантала и гафния сочетается с относительно невысоким модулем упругости (соответственно 348 и 396 GPa). Низкий модуль упругости характерен для тонких пленок, полученных магнетронным распылением и имеющих нанокристаллическую структуру [3], и обусловлен высокой долей границ зерен и тройных стыков в объеме пленки.

Следующей характерной особенностью, присущей пленочным покрытиям диборидов переходных металлов, имеющих текстуру роста плоскостью (00.1) и столбчатую структуру, являются высокие остаточные сжимающие макронапряжения, которые, достигая некоторого критического значения, приводят к разрушению пленочного покрытия.

Поэтому, используя реактивный метод напыления, многие авторы пытаются управлять составом и структурой синтезируемых пленок с целью получения заданных физико-механических характеристик и снижения остаточных макронапряжений.

Показано [11], что при тех же режимах распыления мишеней TaB₂ и HfB₂ добавление в состав рабочего газа азота приводит к исчезновению текстуры роста и столбчатой структуры. Формируются аморфно-кристаллические пленочные покрытия систем Ta–B–N и Hf–B–N. Причем для пленок, полученных в системе Ta–B–N, характерно аморфно-кристаллическое „гало“ с центром $2\theta \approx 17^\circ$, т.е. сохраняется слабая ориентация по направлению (00.1). Проведенные в работе [12] исследования структуры, состава и свойств пленок Ta–B–N позволили сделать вывод, что при реактивном распылении мишени TaB₂ в среде Ar + N₂ образуется композит, состоящий из зерен нанокристаллической фазы TaB₂, пространство между которыми заполнено прослойками аморфной фазы BN.

Данное предположение, сделанное на основании рентгеноструктурного анализа и исследования состава пленок, нашло свое подтверждение при исследовании их физико-механических свойств методом наноиндентирования (рис. 3). При 2% содержания азота в газовой смеси нанотвердость пленки снижалась до 15 GPa и модуль упругости до 174 GPa (здесь и далее указаны атомные проценты). При дальнейшем увеличении содержания азота в смеси твердость снижается до 6 GPa, а модуль упругости до 100 GPa. При этом появляется вязкоупругость [3], характерная для аморфных материалов. Об этом можно судить по образованию небольшой ступеньки в месте остановки для измерения теплового дрейфа на кривой разгрузки.

При реактивном распылении мишени HfB₂ в среде Ar + N₂ (5–10%) формируются аморфно-кластерные пленки диборида гафния, о чем можно судить по „размытости“ линий (00.1) и (10.0) на дифрактограмме (рис. 2, *b*), и наличии „гало“ (рис. 2, *c*). При этом нанотвердость полученных пленок Hf–B–N соответственно составляла 9.4 и 9.3 GPa и модуль упругости соответственно (176 и 157 GPa). Также обращает на себя внимание ступенька на кривой разгрузки характерная для вязкоупругих материалов, однако она менее „выражена“ чем для пленок Ta–B–N.

Снижение твердости при увеличении содержания азота в газовой смеси связано, на наш взгляд, с увеличением доли аморфной фазы BN, которая заполняет межзеренное пространство.

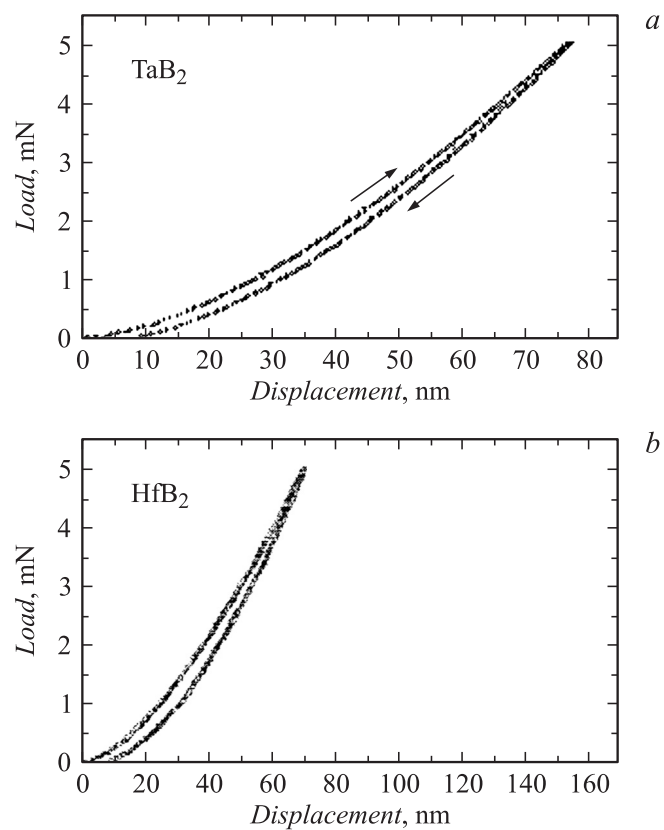


Рис. 3. Кривые нагрузки–разгрузки пленок систем Ta–B–N (a, c) и Hf–B–N (b, d).

Таким образом, анализируя полученные результаты, можно выделить общие закономерности формирования структуры и свойств пленок боридов и боридонитридов переходных металлов структурного типа AlB_2 :

1. Формирование аксиальной текстуры плоскостью (00.1) и столбчатой структуры. При этом нанотвердость пленок диборида тантала составляла 44 GPa, а пленок диборида гафния 42 GPa, и являлась

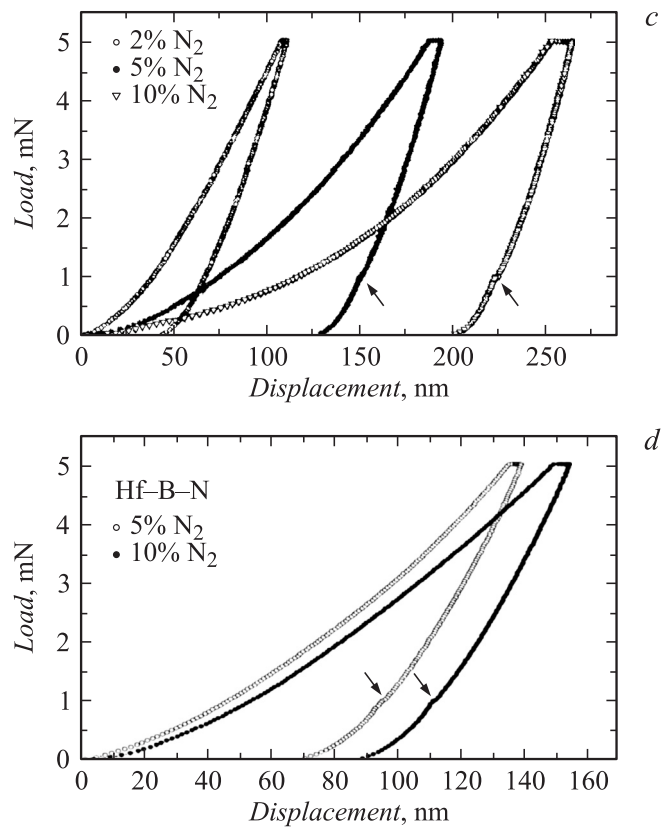


Рис. 3 (продолжение).

наибольшей по сравнению с нанотвердостью наноструктурных пленок, таковой структурой не обладающих.

2. Добавка азота в состав рабочего газа приводит к исчезновению текстуры и столбчатой структуры, пленки становятся аморфно-кристаллическими.

3. Сравнительный анализ полученных результатов по распылению диборидов переходных металлов реактивным методом в среде Ag + N₂ показывает, что образуется композит, состоящий из зерен нанокри-

сталлической фазы MeB_2 , пространство между которыми заполнено прослойками аморфной фазы BN.

Список литературы

- [1] *Kunc F., Musil J., Mayrhofer P.H., Mitterer C.* // Surf. And Coat. Tech. 2003. V. 174–175. P. 744–753.
- [2] *Андреевский Р.А., Калинин Г.В., Кобелев Н.П., Соيفер Я.М., Штанский Д.В.* // ФТТ. 1977. Т. 39. В. 10. С. 1859.
- [3] *Андреевский Р.А., Калинин Г.В., Штанский Д.В.* // ФТТ. 2000. Т. 42. В. 4. С. 741.
- [4] *Штанский Д.В., Кулинич С.А., Левашов Е.А., More J.J.* // ФТТ. 2003. Т. 45. В. 6. С. 1122.
- [5] *Штанский Д.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Швейко А.Н., Башкова И.А., Малочкин О.В., Левашов Е.А., В.И. Косякин, Дьяконова Н.Б., Лясоцкий И.В.* // ФТТ. 2005. Т. 47. В. 2. С. 242.
- [6] *Shun-Tang Lin, Chiaryng Lec.* // Materials Chemistry and Physics. 2003. V. 82. P. 691.
- [7] *Гончаров А.А., Коновалов В.А., Дуб С.Н., Петухов В.В., Ступак В.А.* // ФММ. 2009. Т. 107. В. 3. С. 303.
- [8] *Гончаров А.А., Игнатенко П.И., Коновалов В.А.* и др. // ФММ. 2007. Т. 103. В. 1. С. 80.
- [9] *Гончаров А.А., Игнатенко П.И., Петухов В.В.* и др. // ЖТФ. 2006. Т. 76. В. 10. С. 87.
- [10] *Herr W., Broszeit E.* // Surf. Coat. Technol. 1997. V. 97. P. 335.
- [11] *Гончаров А.А., Коновалов В.А., Ступак В.А.* // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. В. 5. С. 12.
- [12] *Гончаров А.А., Петухов В.В., Дуб С.Н., Коновалов В.А.* // ФММ. 2008. Т. 105. В. 4. С. 391.