

Высокоразрешающая просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия наноструктурных боридонитридных пленок

© Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, Д.В. Штанский*,**

Институт новых химических проблем Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

* Российский научный центр "ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина",
107005 Москва, Россия

** Department of Materials Science and Engineering, Ehime University,
3 Bunkyo-cho, Matsuyama 790-77, Japan

(Поступила в Редакцию 12 мая 1999 г.
В окончательной редакции 6 августа 1999 г.)

Приведены результаты электронно-микроскопического изучения границ зерен и структуры изломов пленок на основе борида и нитрида титана, полученных методом неактивного магнетронного распыления. Химический и фазовый состав пленок анализировался с помощью оже-электронной спектроскопии и микроэлектронной дифракции. Обсуждается структура границ, наличие аморфных включений, присутствие дислокаций и других искажений структуры, а также характер деформации при индентировании.

Работа выполнялась при поддержке программ ИНТАС (проект N 96-2232) и "Интеграция" (проект N 855).

В продолжение нашей работы [1] представляло интерес получить более подробную информацию о структуре границ зерен в боридонитридных пленках и исследовать характер их изломов. Изучению структуры боридных и нитридных пленок посвящено несколько работ (см., например, [2–11], а также обзор [12]). В некоторых из исследований [4–6,12] отмечена возможность образования аморфных фаз как результат неравновесных условий осаждения. Однако эти сведения носят несистематический характер, а информация о характере границ, наличии дислокаций и особенностях деформации применительно к пленкам на основе фаз внедрения практически отсутствует, что и побудило к проведению предлагаемой работы с применением высокоразрешающей просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.

1. Образцы и методика

Методика получения пленок с использованием мишеней TiB₂-TiN различного состава описана ранее [1]. В таблице представлены некоторые из характеристик исследованных пленок, нанесенных на кремниевые подложки. Структура изучалась с помощью микроскопа JEM-3010 с ускоряющим напряжением 300 kV. Фольги

для исследований готовились из пленок, напыленных на бритвенные лезвия с последующим утонением электролитической и ионной полировкой. Размеры кристаллитов оценивались на основании темно- и светлопольных изображений; фазовый состав определялся из рентгенографических и микроэлектроннографических данных. Химический и примерный формульный состав пленок оценивался из результатов оже-электронной спектроскопии (установка Varian Scanning Auger electron spectrometer).

Измерение микротвердости пленок на кремниевых подложках осуществлялось методом Виккерса на приборе ПМТ-3 с использованием нагрузок 0.2–0.3 N на основании 5–7 определений с оценкой значения H₀, относящегося к твердости собственно пленок, по методу [13], позволяющему в значительной степени исключить влияние подложки и толщины пленок на измерения.

Для фрактографических исследований использовался сканирующий микроскоп Hitachi S-4000, причем применялась методика [3,8], позволяющая наблюдать поведение материала в очаге деформации, т.е. изучалась поверхность трещин, проходящих через уколы, наносимые при микроиндентировании (нагрузки 1–5 N).

Предварительные данные о структуре и фрактурологии пленок I и IV сообщались в [8,14].

Характеристики исследованных пленок (ПТ — распыление в режиме постоянного тока; ВЧ — высокочастотный режим)

Тип пленки	Режим распыления (мишень)	Толщина, μm	Структурный тип	Период решетки, nm		Размер кристаллитов, nm	Твердость H _v , GPa при нагрузке P, N		H ₀ , GPa	Состав
				a	c		0.2	0.3		
I	ПТ(TiB ₂)	1	AlB ₂	H/o		2–5	34	24	70–80	H/o
II	ВЧ(TiB ₂)	1.7	AlB ₂	0.3048	0.318	3–5	31	21.5	40–49	Ti(B _{0.92} O _{0.05} C _{0.03}) _{1.61}
III	ВЧ(50TiB ₂ -50TiN)	0.4	NaCl	~ 0.428		0.5–3	26	21	47–54	Ti(B _{0.34} N _{0.49} O _{0.12} C _{0.05}) _{1.49}
IV	ВЧ(25TiB ₂ -75TiN)	1.3	NaCl	~ 0.4307		5–15	23	19	42–43	H/o

2. Результаты и обсуждение

2.1. Структура и состав. На рис. 1 приведены некоторые темнопольные изображения пленок, из которых наглядно явствует наличие нанокристаллической структуры — размер кристаллитов составляет в основном менее 5–15 нм (пленки I, II, IV), причем особенно мелкие зерна характерны для пленок III, полученных распылением из мишеней эквимольного состава и имеющих наименьшую толщину.

Рис. 2 иллюстрирует некоторые из микроэлектроннограмм синтезированных пленок. От одного из наиболее крупных кристаллитов пленки IV удалось получить микроэлектроннограмму (рис. 2, *c*), подтверждающую наличие структуры типа NaCl. Приводимые в таблице значения периодов решетки рассчитывались преимущественно из микродифракционных данных и точность их соответственно невелика. Ранее [1] уже обсуждалось отличие периодов решетки от табличных значений, что связано как с составом и наличием большого количества примесей, так и со смещением дифракционных максимумов в результате деформационных искажений. По дан-

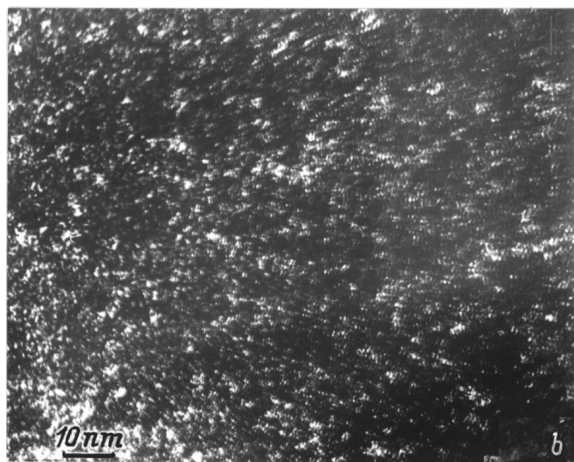
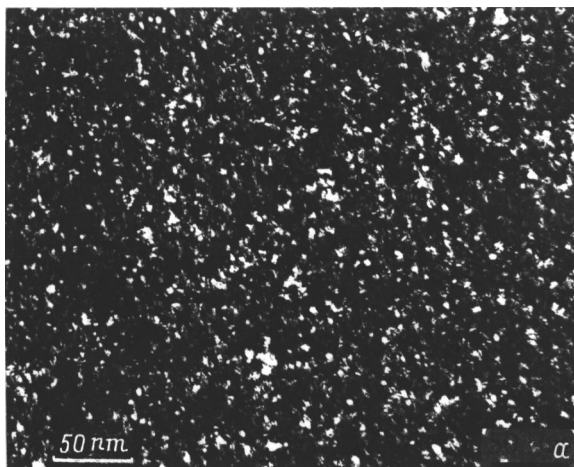


Рис. 1. Темнопольные электронно-микроскопические снимки. *a* — пленка I, *b* — III.

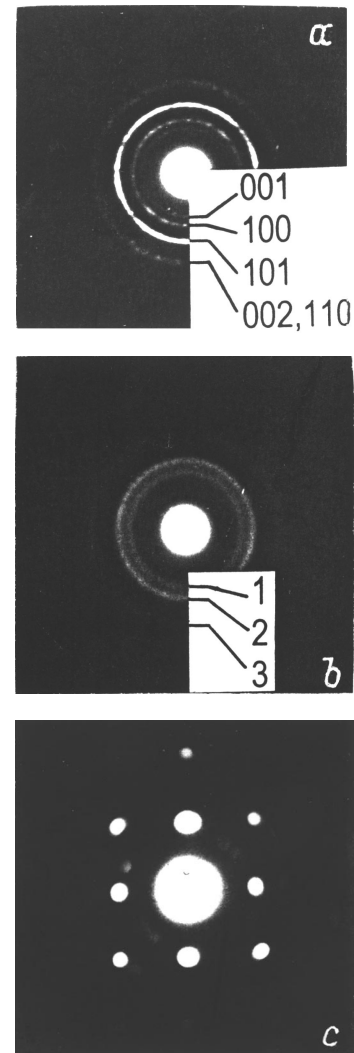


Рис. 2. Микроэлектроннограммы. *a* — пленка II, *b* — III, *c* — IV (монокристалл, ось [001]).

ном [5], в нитридоборидных пленках можно ожидать значительные сжимающие остаточные напряжения.

Общий анализ вида рентгенограмм и микроэлектроннограмм позволяет также сделать вывод, что, судя по отсутствию явных признаков галло, аморфные фазы либо отсутствуют, либо их количество невелико.

Как следует из результатов Оже-анализа, распределение элементов по толщине пленок, за исключением тонкого поверхностного слоя ($\delta \sim 30$ нм), было вполне равномерным. Отметим, что эти результаты хорошо коррелируют с предыдущими данными [1] и подтверждают образование достехиометрической фазы на основе диборида титана и сверхстехиометрической фазы на основе нитрида титана. Как и ранее [1], при записи формульного состава предполагалось, что структура пленок, судя по рентгеновским и электронографическим данным, однофазна и все атомы внедрения находятся в неметаллической подрешетке.

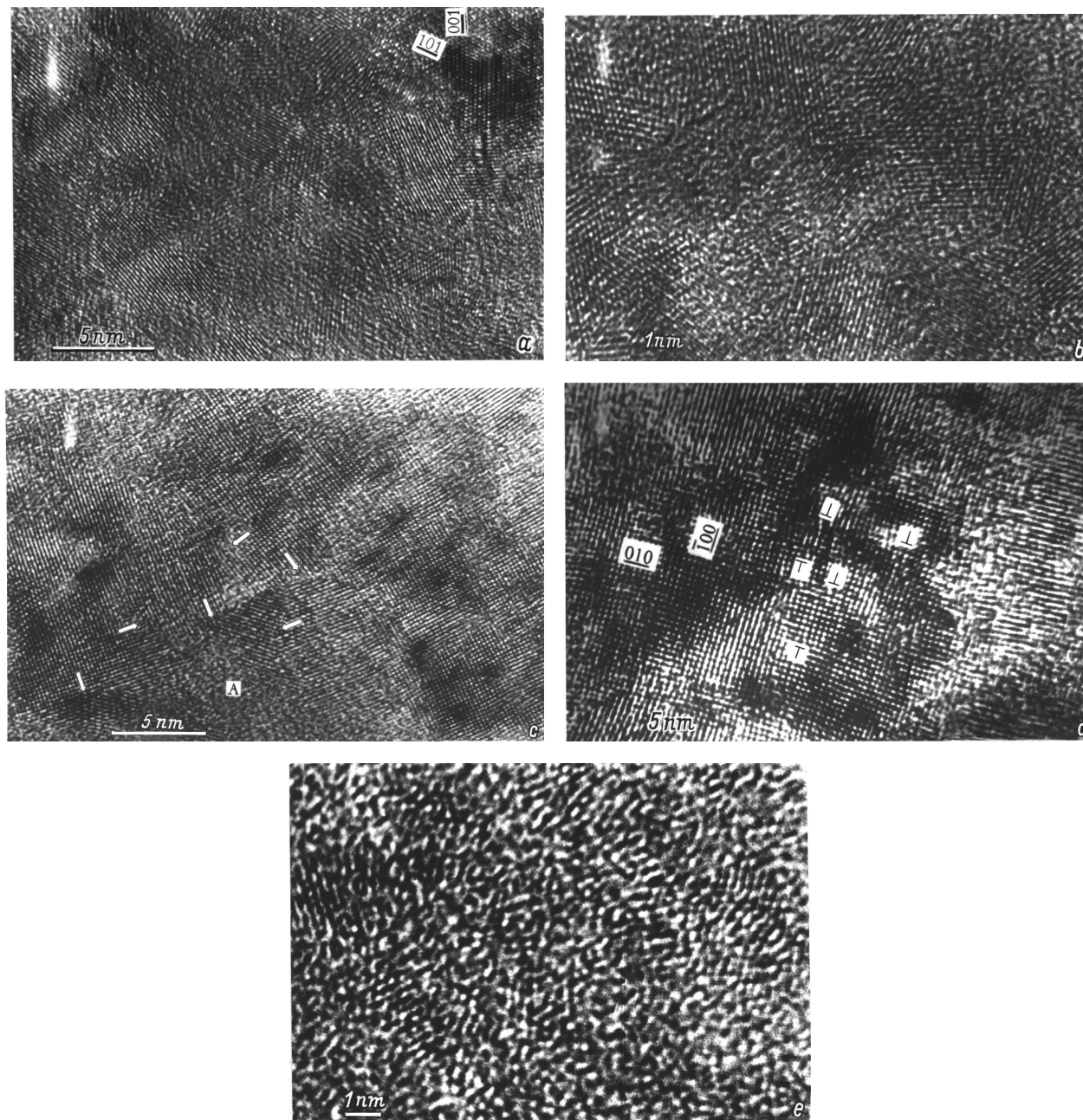


Рис. 3. Изображения структуры пленок в режиме прямого разрешения. *a* — пленка I, *b* — II, *c* — IV, *d* — IV (один кристаллит), *e* — III.

Отличий в фазовом составе и структуре исследованных пленок, напыленных на кремниевые и стальные подложки, не было обнаружено.

2.2. Высокое разрешение. На рис. 3 показаны некоторые из снимков, полученные в режиме прямого разрешения. Как видно, в отличие от нанокристаллических материалов, изготовленных методами консолидации ультрадисперсных порошков и характеризуемых обычно тем или иным количеством остаточных пор [15], пленочные наноструктурные объекты являются практически беспористыми. Заметно также, что подавляющее число

зерен имеет характерную для кристаллического состояния полосчатую структуру, хотя отдельные участки можно было бы охарактеризовать и как аморфные. Один из таких участков, обозначенный "А", показан на рис. 3, *c*. В структуре пленки III (рис. 3, *e*) количество областей с размытым изображением, нарушением полосчатости и подозрениями на "аморфность" становится весьма заметным и создается впечатление, что кристаллические зерна размером 0.5–2 nm расположены в аморфной матрице. Заметим, что в кристаллите размером ~ 1 nm помещается всего восемь элементарных ячеек NaCl ($a \sim 0.43$ nm),

а из элементарных оценок следует, что доля приграничных областей для кристаллитов этих размеров при ширине границы ~ 0.3 nm может составлять от 50% и выше. По существу в пленке III, изображение которой и по общему виду отличается от других объектов, мы имеем дело как бы с кристаллитами-кластерами со значительными искажениями структуры, что фиксировалось и по смещению дифракционных линий.

Но, скорее всего, "аморфный" характер некоторых других участков связан с влиянием на изображение многочисленных межкристаллитных границ, непараллельных электронному пучку, и отмеченных ранее возможных внутренних напряжений в пленках. Кроме того, для кристаллитов размером < 5 nm, когда по толщине исследуемой фольги (обычно около 5 nm) могут оказаться два и более из них, размытие изображения становится также весьма вероятным и трактовка наличия или отсутствия аморфных включений делается очень проблематичной. Для пленок I–III (и в особенности III), в структуре которых преобладают весьма мелкие кристаллиты (см. таблицу), это кажется особенно существенным. Таким образом, если применительно к пленкам IV и в значительной степени к I и II отсутствие аморфных включений представляется довольно вероятным, то для самого мелкозернистого из наших объектов (пленка III) с учетом большой доли приграничных областей вопрос остается открытым, хотя, как отмечалось ранее, отсутствие явного галло на рентгено- и электронограммах было общим для всех типов исследованных пленок.

На рис. 3, *a, c* во многих местах видны межзеренные границы, на которых более или менее отчетливо заметна кристаллическая структура обоих зерен; атомные полосы обрываются на границах, структура которых имеет кристаллический вид (на рис. 3, *c* это обозначено стрелками). Ширина большеугловых границ составляет ~ 0.5 nm, а иногда и менее. В некоторых случаях заметно наличие когерентных границ.

На рис. 3, *d* показан при большем увеличении нижний правый угол изображения рис. 3, *c* — крупное зерно размером около 20 nm пленки IV. Отчетливо виден неоднородный контраст (фокусировка менялась на расстояниях менее 5 nm), что может быть связано с внутренними напряжениями и различиями в составе, но последнее маловероятно.

Наконец, важный момент наблюдений структур прямого разрешения — выявление дислокаций и других искажений структуры. Искривления полос в полосчатых картинах плоскостей заметны во многих случаях (см., например, рис. 3, *a*); здесь же можно различить и несколько краевых дислокаций, которые отчетливо также выявляются и в пределах большого нанокристалла пленки IV (рис. 3, *d*). В структуре гексагональных пленок (рис. 3, *a, b*) дислокации выявляются реже, они расположены большей частью вблизи границ.

Как известно [16,17], наличие и движение дислокаций в малоразмерных кристаллических объектах лимитируется не только силами трения решетки (напряжением

Пайерлса–Набарро — σ), но в значительной степени и так называемыми силами изображения, возникающими на поверхностях раздела и определяющими стабильность существования дислокаций. Сделанные авторами [17] оценки относятся к ряду металлических нанокристаллов (Cu, Al, Ni, Fe) и свидетельствуют о том, что для последних характерный линейный размер, ниже которого существование краевых дислокаций маловероятно, составляет 2–24 nm. К сожалению, сведения о величине σ_{PN} применительно к исследуемым тугоплавким соединениям практически отсутствуют. Если воспользоваться оценкой критического напряжения сдвига для TiN ($\sigma_{cr} = 3.7$ GPa) [18] и принять, как обычно принято для тугоплавких соединений [19], что $\sigma_{PN} \sim \sigma_{cr}$, то из выражения $\Lambda = 0.04 Gb/\sigma_{PN}$ [17], где G — модуль сдвига (248 GPa [1,19]), b — вектор Бюргерса (0.298 nm), получаем величину характерного линейного размера, ниже которого существование краевых дислокаций в нанокристаллах маловероятно, $\Lambda \sim 0.8$ nm, что находится в удовлетворительном согласии с нашими опытными данными. Приближенность оценок Λ , однако, не дает возможности уловить различия между фазами на основе нанокристаллов TiN и TiB₂.

2.3. Фрактография. На рис. 4 показаны характерные изломы пленок с кубической (*a-c*) и гексагональной (*d, e*) структурой. Если в первом случае, судя по характеру плоскости отпечатка и излома, деформация носит более или менее однородный характер, то во втором случае образование ступенек и локализация сдвигов в направлении усилия при индентировании вполне очевидны и деформация выглядит негомогенной. При использовании больших нагрузок при индентировании (> 1 N) на поверхностях отпечатка в случае кубических пленок фиксируются кольцевые и радиальные трещины (рис. 4, *b*), как это обычно наблюдается при измерении твердости хрупких твердых тел, но наличие ступенек сдвига не наблюдалось в исследованном интервале нагрузок (вплоть до 5 N). Анализ изломов гексагональных пленок показывает, что высота и ширина ступеней колеблется в интервале от ~ 100 nm до нескольких сот нанометров.

Как известно, локализованная негомогенная деформация обнаружена для многих типов твердых тел: металлических стекол, металлов и сплавов (включая монокристаллы), ионных кристаллов, полимеров и др. Природа этого явления оживленно обсуждается, хотя удовлетворительного физического объяснения этому явлению пока нет (см., например [20–23]). С другой стороны, в последнее время появились работы по изучению деформации наноструктурных материалов (изготовленных из ультрадисперсных порошков Fe, Fe–Cu, ZrO₂+3%Y₂O₃), в которых также отмечается образование ступенек и наличие локализации сдвигов [24–26]. В этой связи выявленная нами негомогенная деформация наноструктурных пленок на основе TiB₂ с гексагональной структурой, о чем впервые упоминалось в нашей работе [8], не является странной. Однако возникает вопрос, почему

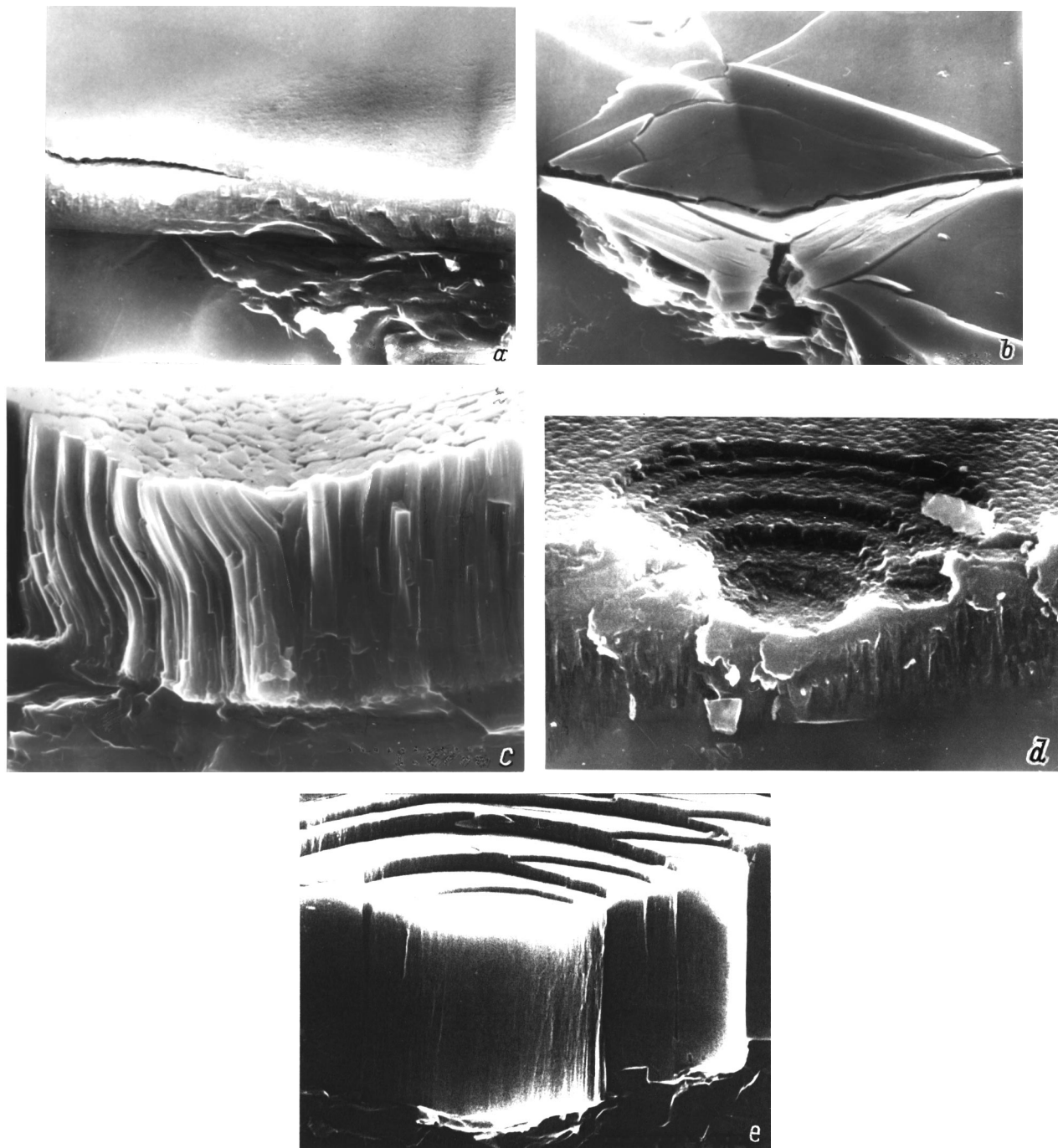


Рис. 4. Фрактограммы изломов пленок с кубической структурой на основе TiN (*a–c*) и с гексагональной структурой на основе TiB₂ (*d, e*). Снимок *c* любезно предоставлен авторами [27].

наноструктурные пленки на основе TiN с кубической структурой деформируются гомогенно, что также можно увидеть, анализируя характер изломов этого типа пленок в работах [3,8,27]. Предполагалось [14,28], что это связано с разным количеством независимых систем скольжения в TiB₂ (2 системы типа $\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0\rangle$) и в TiN (5 систем типа $\{111\}\langle 110\rangle$). Однако последние данные о поведении дислокаций в монокристаллических пленках и поликристаллических компактах нитрида титана [18,29] убеждают в преимущественном скольжении по плоскостям типа $\{110\}$ в том же направлении $\langle 110\rangle$ (в данном случае число независимых систем скольжения тоже 2).

Особенности деформации кубических и гексагональных боридонитридных пленок можно также предположительно связать с различием в поведении межстолбчатых границ этих пленок. В первом случае характерна, как правило, ярковыраженная столбчатая структура

(рис. 4, *c*) и однородное скольжение вдоль столбцов под действием индентора очевидно. Во втором случае столбчатость бывает менее выражена (рис. 4, *d*), и деформация локализуется посредством образования ступеней, хотя механизм этого явления, как и для других перечисленных выше объектов [20–26], остается неясным и требует дополнительных исследований.

Важно отметить, что исследуемые объекты являются по природе хрупкими, а по характеру излома интеркристаллитными [28]. Отмеченное выше наличие внутрикристаллитных дислокаций (рис. 3, *d*) тем не менее способствует проявлению пластической деформации, уникальный пример которой показан на рис. 4, *c*. Четливо видна остаточная деформация части “столбов” хрупкого по природе нитрида титана после индентирования, т.е. дислокации в соединениях этого типа могут быть не только “сидячими”, хотя во многих случаях картина разрушения имеет хрупкий (откольный) характер.

Обратим внимание также на то, что микротвердость пленки I (таблица, приведенные значения H_0), для которой характерна неомогенная деформация, существенно выше таковой для пленки IV, деформируемой гомогенно. Различие в твердости гексагональных пленок I и II, полученных разными режимами магнетронного синтеза, что наблюдалось и в других работах [15], пока не находит объяснения.

Таким образом, применение высокоразрешающей просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии позволило выявить, что аморфные включения и прослойки на межкристаллитных границах в большинстве исследованных наноструктурных нитридоборидных пленок не обнаруживаются и границы имеют преимущественно кристаллический характер. Для пленки III с размером кристаллитов 0.5–3 nm этот вопрос остается открытым и требует особого изучения. Обнаружено наличие внутрикристаллитных краевых дислокаций, что совпадает с оценками [16,17]. Деформация при индентировании пленок может носить как гомогенный, так и неомогенный локализованный характер, что предположительно связывается с различиями в поведении столбчатой структуры пленок. Обращено внимание на возможность пластической деформации “столбов” нитрида титана, что коррелирует с выявленным наличием внутрикристаллитных дислокаций.

Авторы признательны А.С. Аронину, А.М. Глезеру, Н.И. Носковой и Р.З. Валиеву за обсуждение результатов, а К. Ма (Тайвань) и Д. Халлу (Великобритания) — за помощь в фрактографических и Оже-экспериментах. Мы благодарим также кафедры материаловедения университетов Эгайма (Ehime, Япония), Бирмингема и Лафборо (Birmingham, Loughborough, Великобритания) за возможность использовать их оборудование.

Список литературы

- [1] Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, Н.П. Кобелев, Я.М. Соифер, Д.В. Штанский. ФТТ **39**, 10, 1859 (1997).
- [2] J.-E. Sundgren, L. Hultman. In: Materials and Processes for Surface and Interface Engineering / Ed. by Y. Pauleau. Kluwer Acad. Publ., Dordrecht (1995). P. 453.
- [3] M. Shiwa, E. Wepelmann, D. Munz, W. Swain, T. Kishi. J. Mater. Sci. **31**, 23, 5985 (1996).
- [4] J.P. Riviere, Ph. Guesdon, J. Delafond, M.F. Denanot, G. Farges, D. Degout. Thin Solid Films **204**, 1, 151 (1991).
- [5] H. Deng, J. Chen, R.B. Inturi, J.A. Barnard. Surf. Coat. Technology **76–77**, 1, 609 (1995).
- [6] X. Wang, P.J. Martin, T.J. Kinder. Surf. Coat. Technology **78**, 1, 37 (1996).
- [7] R. Wiedemann, H. Oettel, M. Jerenz. Surf. Coat. Technology **97**, 1, 313 (1997).
- [8] K. Ma, A. Bloyce, R.A. Andrievski, G.V. Kalinnikov. Surf. Coat. Technology **94–95**, 1, 322 (1997).
- [9] R.A. Andrievski. J. Solid State Chem. **133**, 1, 249 (1997).
- [10] E. Kelesoglu, C. Mitterer. Surf. Coat. Technology **98**, 4, 1483 (1998).
- [11] R.A. Andrievski. In: Surface — Controlled Nanoscale Materials for High-Added-Value Application / Ed. by K.E. Goncalves, M.-I. Baraton, R. Singh et al. Mater. Res. Soc., Warrendale (1998). **501**. P. 149.
- [12] Р.А. Андриевский. Успехи химии **66**, 1, 57 (1997).
- [13] B. Jonsson, S. Hogmark. Thin Solid Films **114**, 2, 257 (1984).
- [14] Р.А. Андриевский. Материаловедение **8** (1999), в печати.
- [15] Р.А. Андриевский. Успехи химии **63**, 5, 431 (1994).
- [16] В.Г. Грязнов, А.М. Капрелов, А.Е. Романов. Письма в ЖТФ **15**, 2, 39 (1989).
- [17] V.G. Gryaznov, I.A. Polonsky, A.E. Romanov, L.I. Trusov. Phys. Rev. **B44**, 1, 42 (1991).
- [18] M. Oden, H. Liungerantz, L. Hultman. J. Mater. Res. **12**, 8, 2134 (1997).
- [19] Р.А. Андриевский, И.И. Спивак. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Металлургия, Челябинск (1989). 368 с.
- [20] А.М. Глезер, Б.В. Молотилов. Структура и механические свойства аморфных сплавов. Металлургия, М. (1992). 208 с.
- [21] В.И. Альшиц, Г.В. Бережкова. В сб. “Физическая кристаллография”. Наука, М. (1992). С. 129.
- [22] Н.П. Скворцова. ФТТ **37**, 11, 3347 (1995).
- [23] G. Spathis. J. Mater. Sci. **32**, 9, 1943 (1997).
- [24] D.S. Yan, Y.S. Zheng, L. Gao. J. Mater. Sci. **33**, 13, 2719 (1998).
- [25] J.E. Carsley, A. Fisher, W.W. Milligan, E.C. Aifantis. Metall. Mater. Trans. **29A**, 9, 2261 (1998).
- [26] T.R. Malow, C.C. Koch. Metall. Mater. Trans. **29A**, 9, 2285 (1998).
- [27] K.J. Ma, A. Bloyce. Surf. Eng. **11**, 1, 71 (1995).
- [28] R.A. Andrievski. In: Nanostructured Materials: Science & Technology / Ed. by G.-M. Chow, N.I. Noskova. Kluwer Acad. Publ., Dordrecht (1998). P. 263.
- [29] R. Yamamoto, S. Murakami, K. Maruyama. J. Mater. Sci. **33**, 8, 2047 (1998).