

05;11;12

Кинетика нарастания и свойства наноструктурных пленок диборида гафния

© В.А. Коновалов,¹ Д.Н. Терпий²

¹ Донецкий национальный университет,
83055 Донецк, Украина
e-mail: kvadon@ukr.net

² Донбасская государственная машиностроительная академия,
84313 Краматорск, Украина

(Поступило в Редакцию 14 мая 2008 г. В окончательной редакции 11 ноября 2008 г.)

Методами рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии, рентгенографирования фотометодом проведено исследование состава, структуры, субструктуры и физико-механических свойств пленок диборида гафния, полученных нереактивным ВЧ магнетронным распылением. На основании анализа результатов выявлена кинетика процесса их нарастания.

PACS: 68.55.-a, 81.07.-b

Введение

Обладая высокой термодинамической стабильностью, твердостью, электропроводностью, коррозионной стойкостью и значительными температурами плавления, бориды переходных металлов являются привлекательными материалами с точки зрения практического применения в различных областях машиностроения, металлургии, приборостроения, химической промышленности и др. Диборид гафния (HfB_2) является типичным представителем боридов переходных металлов (в массивном поликристаллическом состоянии температура плавления $\approx 3250^\circ\text{C}$, микротвердость $\approx 29 \pm 5 \text{ GPa}$, удельное электросопротивление $\approx 10.6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ [1]).

Переход вещества из массивного состояния в наноразмерное (в частности, пленочное) приводит к существенному изменению его физико-механических свойств [2–4]. В настоящее время наиболее широко изучены покрытия на основе диборидов титана, циркония, вольфрама, хрома и тантала [5–12]. Данные, касающиеся пленок, получаемых на основе диборида гафния, в периодической научной литературе носят несистематизированный, фрагментарный характер [12]. В работе [13] проведено изучение структурных особенностей плоскости (00.1) монокристаллического диборида гафния, полученного из расплава.

Целью настоящей работы являлось изучение кинетики формирования структуры пленок диборида гафния, полученных методом нереактивного ВЧ магнетронного распыления.

Образцы и методики

Исследованные покрытия были получены на подложках Ст.3 и сталь 40Х с использованием метода нереактивного ВЧ магнетронного распыления горячепеченной порошковой мишени HfB_2 в среде аргона.

Мощность ВЧ генератора составляла 500 W; время напыления — 5–90 min, рабочее давление в камере распылительной системы — 0.32–0.75 Pa, температура подложки — 20–500°C. Все образцы в процессе напыления были заземлены. Значения толщины пленок определялись методом многолучевой интерферометрии (МИИ-4). Рентгенографирование фотометодом проводилось на аппарате УРС-2.0, в фильтрованном $\text{CoK}\alpha$ -излучении. Фотосъемка проводилась в камере РКУ-114 по методу „со шлифа“ на пленку РТ-1.

Структура и фазовый состав исследовались на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении (Ni-фильтр). Расчет величины областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей и уровень микродеформации решетки (ϵ) проводился по усовершенствованному методу аппроксимации (Смыслова–Миркина). При оценке величины макронапряжений σ применялось приближение плосконапряженного состояния.

В качестве эталона использовались результаты рентгеновской дифрактометрии материала мишени. Электронно-микроскопические исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200A. Состав покрытий контролировался методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), (СМ-7201М) в непрерывном режиме, энергия бомбардирующих ионов аргона — 5 KeV. Микротвердость покрытий определялась при помощи микротвердомера ПМТ-3 при нагрузках от 5 до 20 g с последующей обработкой результатов по методике [14], позволяющей в значительной мере элиминировать влияние подложки.

Результаты и обсуждение

Проведенные исследования фазового состава и структуры пленок диборида гафния с помощью методов рентгеновской дифрактометрии показали, что все образцы, полученные при различных режимах нанесения,

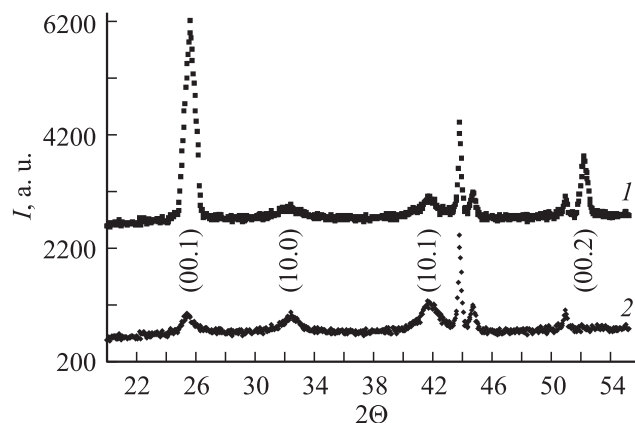


Рис. 1. Дифрактограммы пленок диборида гафния: 1 — давление аргона 0.32, 2 — 0.75 Па.

соответствовали фазе HfB_2 (структурный тип AlB_2), пространственная группа симметрии — $P6/mmm$). Отношение интенсивностей дифрактометрических пиков отличалось от табличного и характеризовало пленки как в большей или меньшей степени текстурированные (рис. 1). Ориентация плоскости текстуры (00.1) параллельно поверхности подложки была определена с использованием фотометода.

Анализ полученных результатов и данных исследований структуры с помощью электронной микроскопии выявил общую кинетику нарастания. На начальном этапе роста до достижения некоторой критической толщины (~ 20 nm) формировался квазиаморфный слой, на основе которого впоследствии начинался рост столбчатой структуры.

Электронно-микроскопические снимки структуры пленок приведены на рис. 2. Размер четко видимых „зерен“ в плоскости, параллельной поверхности подложки, составлял 5–15 nm (наблюдавшееся максимальное значение ≈ 50 nm) и коррелировал с величиной ОКР по направлению оси a .

На рис. 2, *a* представлен снимок пленки с различной толщиной в плоскости изображения, полученной с применением „затенения“ части поверхности образца металлическим экраном в процессе напыления. В данном случае с увеличением толщины пленки происходило изменение формы роста от двумерной (подобной плоской) к характерной для рассматриваемого соединения трехмерной. По мере нарастания количество таких трехмерных зерен, отмеченных сплошными стрелками, возрастало, что приводило к образованию структуры, представленной на рис. 2, *b*.

Как видно из снимка поперечного излома пленки (рис. 2, *c*), в конечном итоге образовывалась структура, состоящая из четырех областей: *A* — подложка, *B* — квазиаморфный слой, *D* — зона столбчатых кристаллитов, *C* — ростовая зона столбчатых кристаллитов. Наличие последней, на наш взгляд, позволяет выдвинуть предположение о том, что процесс формирования столб-

чатой структуры основного объема пленки происходит на поверхности зоны *B* за счет изменения термодинамических характеристик адсорбционного слоя, а не внутри нее за счет протекания твердофазных реакций.

Одной из главных причин указанных изменений, на наш взгляд, является влияние температурного фактора, а именно возникающие в ходе роста различия во вре-

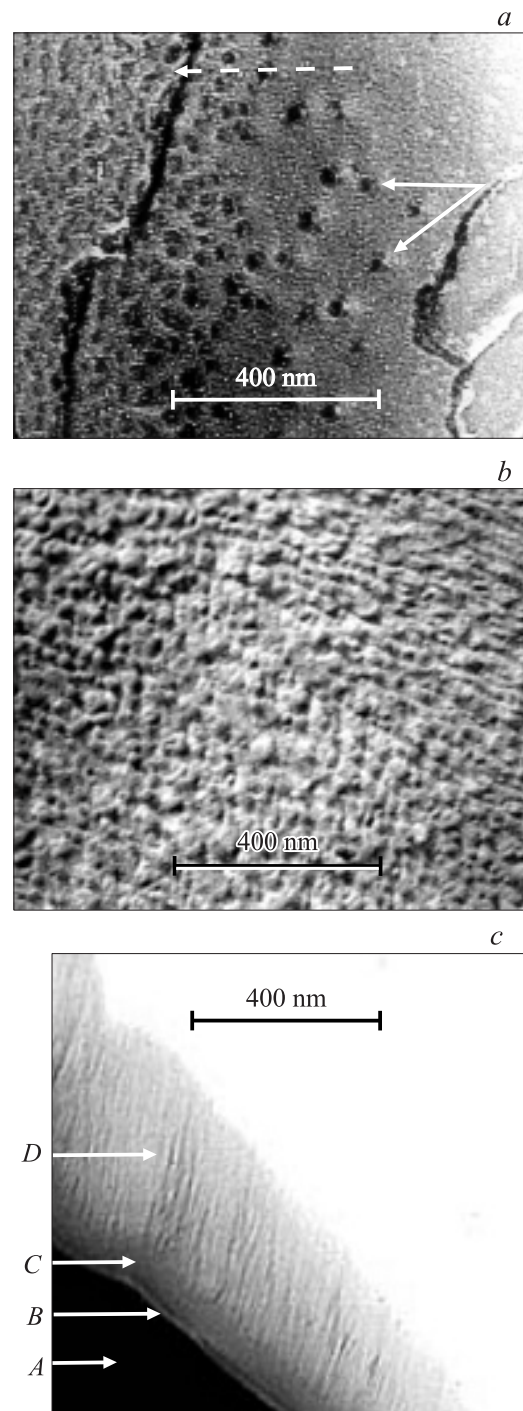


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки пленок диборида гафния: *a* — структура пленки различной толщины (пунктирной стрелкой указано направление увеличения); *b* — структура пленки равномерной толщины; *c* — излом.

менных масштабах скоростей теплоотвода от ростовой поверхности.

Основными источниками тепла, поступающего в процессе осаждения на ростовую поверхность, являются энергия, выделяющаяся в результате протекания разнообразных процессов, происходящих при ее бомбардировке различного рода частицами (электронами, ионами, атомами, комплексами), выделение теплоты кристаллизации, а также энергия электромагнитного излучения ВЧ-разряда. Как отмечалось нами ранее [15], в результате такого воздействия происходит разогрев подложки, причем устанавливающаяся равновесная температура существенно зависит от величины давления рабочего газа. Проведенные измерения скорости нагрева подложки и оценки величины общего теплового баланса позволили установить, что основной вклад в указанный процесс приходится на долю электромагнитного излучения. Это подтверждается и тем фактом, что с повышением давления рабочего газа температура и скорость нагрева подложки заметно снижались вследствие увеличения плотности пространственного заряда в разрядном промежутке.

На начальной стадии осаждения на ростовую поверхность указанный разогрев практически не оказывает влияния на процессы ее формирования и роста вследствие высокой скорости теплоотвода через материал подложки. Подогрев до температуры $\sim 500^\circ\text{C}$ также не может приводить к существенному снижению высоких значений переохлаждения, характерных для процессов конденсации пленок тугоплавких соединений ($T_s \approx 2500\text{--}3500^\circ\text{C}$). Поскольку в этих условиях характерный размер критических зародышей сравним с размером атомов, то на начальных этапах роста пленок и происходит формирование указанного квазиаморфного слоя, имеющего атомно-гладкую поверхность, подобную получаемой при послойном росте.

Очевидно, что после формирования сплошного слоя и по мере увеличения толщины нарастающего покрытия, система с точки зрения теплопроводности становится сильно неоднородной. Указанная выше „слоистая“ структура пленки приводит к возникновению заметного сопротивления на пути отвода теплоты от поверхности роста через подложку, что существенно изменяет величину теплопроводности системы в сторону ее резкого уменьшения. В конечном итоге температура адсорбционного слоя может многократно увеличиваться, приводя к снижению величины переохлаждения и увеличению подвижности адатомов. Как следствие, в процессе роста на первый план выходят другие факторы — поверхностное натяжение, ориентация температурных полей, когезия, адгезия и др., в результате чего изменяется характер роста пленки. В данном случае — упоминавшийся ранее переход к образованию и дальнейшему росту трехмерных зародышей. При этом наличие температурного градиента и направленность потока частиц, приходящих на поверхность конденсации, обуславливают формирование столбчатой структуры. Кроме того,

разогрев адсорбционного слоя может оказывать влияние и на степень упорядоченности нарастающей пленки.

В случае диборидов переходных металлов наличие заметной анизотропии в строении идеальной гексагональной кристаллической решетки, обусловленное последовательным чередованием слоев металл-бор, приводит к возможности образования текстуры. Повышение абсолютной величины температуры эквитемпературной поверхности адсорбционного слоя увеличивает вероятность образования ориентированной вдоль нее плоской сетки, состоящей из атомов бора, соединенных между собой сильными sp^2 -гибридизированными связями. Последняя при этом служит основой для развития простой аксиальной текстуры, присутствие которой в пленочных покрытиях указанных соединений отмечается многими исследователями.

Подобная картина роста наблюдалась нами и ранее при осаждении пленок TaB_2 [15], а также очевидна из экспериментальных результатов, полученных другими авторами для покрытий на основе TiB_2 [5,12,16,17], CrB_2 [8,9], ZrB_2 [6], TaB_2 [11,18], HfB_2 [12]. Таким образом, на наш взгляд, можно сделать вывод об общности кинетики роста пленок для соединений данного класса, получаемых с помощью метода неактивного магнетронного распыления мишени.

Описанная кинетика образования и роста пленок, естественно, влияет на физико-механические свойства получаемых покрытий. Результаты структурных, субструктурных исследований и измерений микротвердости пленок представлены в таблице (изменение параметров решетки указано относительно данных для поликристаллического образца).

Наибольшую микротвердость показали покрытия, полученные при рабочем давлении аргона в камере распылительной системы 0.32 Pa. Эти же пленки характеризовались наибольшими уровнями сжимающих макронапряжений и степени текстурированности. С увеличением давления рабочего газа происходило увеличение размеров ОКР, снижение степеней макродеформации решетки и текстурированности покрытий с одновременным уменьшением микротвердости.

Качественный экспресс-анализ адгезионно-когезионных свойств проводился по результатам царапания покрытий алмазным индектором прибора ПМТ-3 с одинаковой ориентацией граней пирамидки относительно направления ее перемещения [19,20]. В указанном методе основной характеристикой сил адгезии является величина нагрузки, приводящая к появлению „наплывов“ вдоль траектории движения индентора. Появление разломов, трещин и т.п. соответствует преимущественному недостатку когезионных сил внутри покрытия.

Полученные данные (рис. 3) позволили сделать вывод о снижении адгезионно-когезионных свойств пленок с высокой степенью текстурированности, что вполне согласуется со значительной разницей соответствующих величин внутренних напряжений (см. таблицу).

Структурные, субструктурные характеристики и микротвердость пленок диборида гафния

№	Рабочее давление, Па	Δa , nm	Δc , nm	c/a (табличное значение 1.1062)	ОКР по направлению c , nm	ОКР по направлению a , nm	$\sigma_1 + \sigma_2$, GPa	Микродеформация $\langle \epsilon \rangle$, %	Микротвердость, GPa
I	0.32	0.0026	0.0043	1.109	30	11	-7	0.5	51
II	0.75	0.0026	0.0012	1.099	37	15	-2	0.6	32

Характеристики кристаллической решетки, определяемые по абсолютным значениям параметров c , a и их отношению, свидетельствуют о снижении уровня микронапряжений с увеличением степени совершенства текстуры. Увеличение значений макронапряжений, а также уменьшение размеров ОКР может указывать на тот факт, что в процессе роста и по мере развития текстурированности все большее количество „избыточных“ атомов вытесняется на границы столбчатых кристаллитов [21].

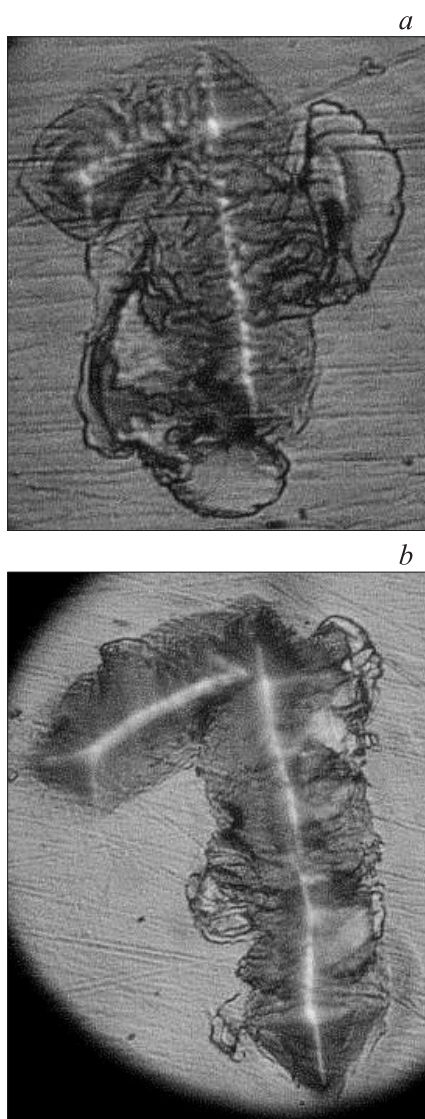


Рис. 3. Результаты царапания поверхности пленок диборида гафния (увеличение $\times 400$): *a* — пленка I, нагрузка 30 г; *b* — пленка II, нагрузка 40 г.

Опираясь на результаты исследования методом ВИМС и моделирование методом Монте-Карло [22] рассеяния распыленных атомов мишени в процессе их движения к подложке, можно выдвинуть предположение, что в данном случае „избыточными“ являются атомы металла. Как результат усиления степени химической разнородности вещества на границах раздела и внутри столбчатых кристаллитов, а также увеличения доли межзеренного пространства в покрытии должны увеличиваться макронапряжения и снижаться когезионные силы.

Заключение

Таким образом, проведенный анализ экспериментальных данных, результатов исследований структуры и свойств покрытий на основе диборидов переходных металлов, полученных методом неактивного ВЧ магнетронного распыления нами и другими авторами, позволил выявить общую кинетику их нарастания.

Установлено, что рост пленок указанных соединений происходит в два этапа:

- 1) образование тонкого квазиаморфного слоя,
- 2) дальнейший рост на его основе столбчатой структуры (как правило, в различной степени текстурированной) основного покрытия.

Определяющие влияние на процессы формирования и роста пленок оказывают условия осаждения, а именно степень разогрева адсорбционного слоя за счет воздействия электромагнитного излучения и связанного с ним воздействия потока частиц, бомбардирующих ростовую поверхность.

Изменение кинетики роста образующейся структуры приводит к изменению физико-механических свойств получаемых покрытий.

Список литературы

- [1] Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения. М., 1976.
- [2] Андриевский Р.А., Глезер А.М. // ФММ. 1999. Т. 88. № 1. С. 50.
- [3] Андриевский Р.А., Глезер А.М. // ФММ. 2000. Т. 89. № 1. С. 91.
- [4] Шулаев В.М., Неклюдов И.М., Андреев А.А. // Сб. докл. 7-й Междунар. конф. „ОТТОМ-7“. Харьков, 2006. С. 6.
- [5] Larsson T., Blom H.-O., Berg S. // Thin Solid Films. 1989. Vol. 172. P. 133.

- [6] *Randstetter E., Mitterer C., Ebner R.* // Thin Solid Films. 1991. Vol. 201. P. 123.
- [7] *Willer J., Pompl S., Ristow D.* // Thin Solid Films. 1990. Vol. 188. P. 157.
- [8] *Zhou M., Noseb M., Makinoa Y., Nogi K.* // Thin Solid Films. 2000. Vol. 359. P. 165.
- [9] *Dahm K.L., Jordan L.R., Haase J., Dearnley P.A.* // Surf. and Coat. Tech. 1998. Vol. 108–109. P. 413.
- [10] *Chen J.S., Wang J.L.* // J. Electrochem. Soc. 2000. Vol. 147. P. 1940.
- [11] *Гончаров А.А., Игнатенко П.И., Коновалов В.А. и др.* // ФММ. 2007. Т. 103. С. 80.
- [12] *Herr W., Broszeit E.* // Surf. and Coat. Tech. 1997. Vol. 97. P. 335.
- [13] *Wataru Hayami, Ryutaro Souda, Takashi Aizava, Takaho Tanako.* // Surface Sci. 1998. Vol. 415. P. 433.
- [14] *Jonsson B., Hogmark S.* // Thin Solid Films. 1984. Vol. 114. P. 257.
- [15] *Konovalev V.A., Terpiy D.N., Klyahina N.A. et al.* // Functional Materials. 2008. Vol. 15. N 1. P. 144.
- [16] *Panich N., Wangyao P., Hannongbua S. et al.* // Rev. Adv. Mater. Sci. 2006. Vol. 13. P. 117.
- [17] *Kunc F., Musil J., Mayrhofer P.H., Mitterer C.* // Surf. and Tech. 2003. Vol. 174–175. P. 744.
- [18] *Shun Tang Lin, Chiaryng Lee.* // J. of Electrochemical Society. 2003. Vol. 150 (10). P. G607.
- [19] *Benjamin P., Weaver C.* // Proc. Roy. Soc. London. 1060. Vol. A 254. P. 163.
- [20] *Борисенко Ю.Н., Грицына В.Т., Поляков Н.И.* // Зав. лаборатория. 1984. Е. 50. № 12. с. 52.
- [21] *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 10. С. 112.
- [22] *Игнатенко П.И., Терпий Д.Н., Петухов В.В.* // МФиНТ. 2004. Т. 26. № 8. С. 1063.