

УДК 546.471.2.539.23

П.І. Ігнатенко¹, О.А. Гончаров², Д.М. Терпій², В.В. Петухов²

Морфологія і фізико-механічні властивості плівок боридів ванадію, отриманих методом ВЧ-магнетронного розпилення

¹Донецький національний університет, Україна
²Донбаська державна машинобудівна академія, Україна

Описано дослідження впливу режимів ВЧ-магнетронного розпилення на морфологію і фізико-механічні властивості плівок боридів ванадію, отриманих на різних підкладках.

Ключові слова: ВЧ-магнетронне розпилення, плівки боридів ванадію.

Стаття постуила до редакції 07.03.2003; прийнята до друку 23.05.2003.

I. Вступ

У наш час великого поширення набувають плівки і покриття на основі фаз вторгнення (переважно боридів, нітридів та карбідів перехідних металів), для яких характерні високі антикорозійні та фізико-механічні властивості. Сучасні методи осадження дозволяють отримувати подібні об'єкти різної структурної довершеності та фазового складу. Цим викликана необхідність дослідження зв'язку між умовами одержання і, як наслідок, структурою і морфологією плівок, та їхніми властивостями. Крім того, наноструктурні плівки боридів тугоплавких металів широко вивчаються останнім часом у зв'язку з інтересом до виявлення особливостей речовини у нанокристалічному стані, що зазвичай характеризується зернами меншими за 100 нм. Інформація про вплив умов одержання на структуру, склад, морфологію і властивості наноструктурних плівок боридів перехідних металів дуже обмежена і несистематична і, як показано в роботах [1-4], у залежності від способів одержання має дещо суперечливий характер і потребує додаткових досліджень. Дана робота є продовженням наших робіт у цьому напрямку [5]. Інтерес до плівок, системи V-B, як і інших боридів тугоплавких металів, обумовлений їхньою високою твердістю, зносо- і корозійностійкістю, а також здатністю зберігати властивості при високих температурах. Це робить їх перспективними матеріалами для застосування у різних галузях науки і техніки. У зв'язку з цим, дані про структуру і властивості цих сполук у нанокристалічному стані представляються важливими як для теоретичного матеріалознавства, так і для прикладних галузей.

II. Техніка експерименту

Плівки V-B осаджувались за допомогою неактивного ВЧ-магнетронного розпилення мішені VB₂, яку спечено із порошку, на модернізованій установці УВН-75-Р3 [6]. Робоча схема цієї системи дозволяла реалізувати поблизу підкладкоутримувача ВЧ-розряд, аналогічний за параметрами ВЧ-діодному розряду і змінювати потенціал зміщення на підкладці. Максимальний тиск залишкових газів складав 10–3 Па. Система дозволяла змінювати тиск робочого газу (Ar), напругу на мішені, струм

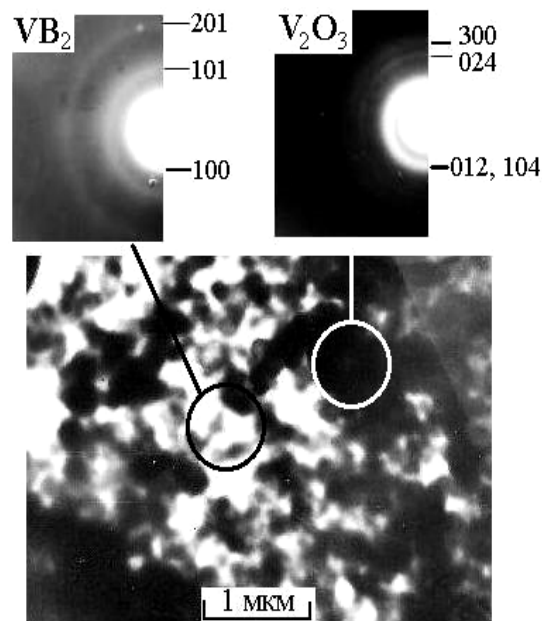


Рис. 1. Електронно-мікроскопічні дослідження плівки на NaCl, осадженої за умов: $T_n \sim 90^\circ\text{C}$ та $W = 600 \text{ Вт}$.

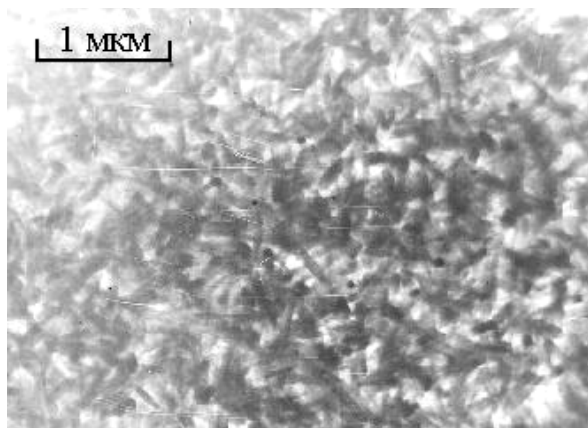


Рис. 2. Типова морфологія поверхні плівок, осаджених за умов, аналогічних рис.1, але на Si та ситалових підкладках.

розряду, температуру підкладки, електричний стан утримувача підкладки і потужність генератора. Підкладками були сталі Ст 3, 45 та У 7, а також ситал, Si(111) і відкол кристалу NaCl. Товщина

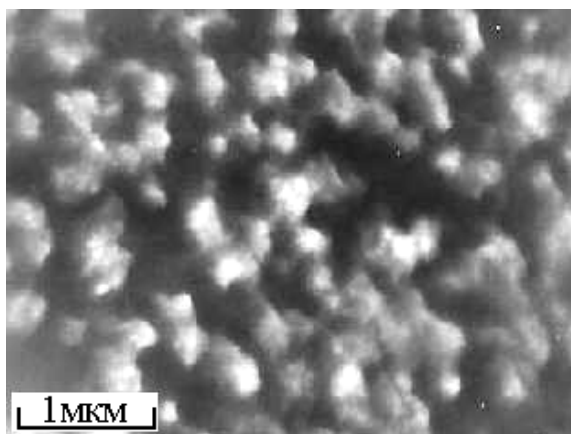


Рис. 3. Морфологія поверхні плівок, осаджених на Si та ситал, за умов: $T_n = 300^\circ\text{C}$ та $W = 600$ Вт.

плівок варіювалася часом нанесення (15-75 хв) і оцінювалася методом багатопроменевої інтерферометрії (МП-4). Структура і фазовий склад плівок вивчалися методами рентгенівської дифракції (ДРОН-4, Co-K α) і електронної мікроскопії (УЭМВ-100 АК, 75 кВ). Дослідження мікротвердості плівок проводилося на приладі ПМТ-3 з використанням навантажень від 0,1 до 1 Н, на підставі 10-20 вимірів.

III. Результати і обговорення

1) Морфологія і структура. Всі осаджені плівки були багатофазними і містили у своєму складі бориди та оксиди ванадію у різних кількісних співвідношеннях, залежно від умов розпилення та зростання. Плівки, осаджені без додаткового підігріву підкладки ($T_n \sim 90^\circ\text{C}$) при великих потужностях ВЧ генератора ($W \sim 500-600$ Вт) виявилися полікристалічними, їх

морфологія вказує на зростання за нормальним механізмом (рис. 1)

Розмір зерна залежав також від матеріалу підкладки (рис. 2). Фазовий склад плівок змінювався переважно, в залежності від тиску робочого газу. Із його зменшенням підвищувалась кількість боридних фаз.

Додатковий підігрів ($T_n \sim 320^\circ\text{C}$), призводив до значного збільшення розмірів зерен, мікродифракція плівок вказує на наявність текстури (рис. 3). Це, на наш погляд, обумовлено значним зниженням пересичення (за рахунок переохолодження) адсорбційного шару. Характерна стовбчаста структура та малий розмір зерна, дозволяють класифікувати плівки, одержані за великих W , як нанокристалічні.

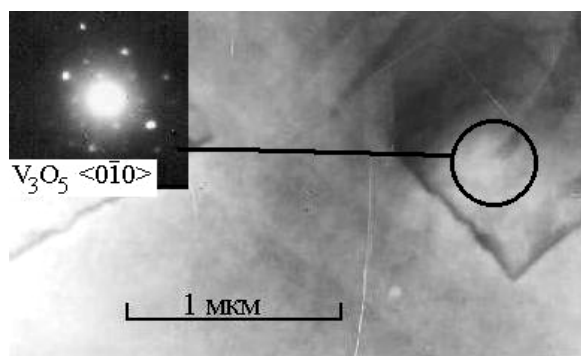


Рис. 4. Морфологія оксиду у плівках, осаджених на підкладку NaCl, при $T_n \sim 150^\circ\text{C}$ та $W = 400$ Вт.

Зниження W до 450-350 Вт, сприяло збільшенню розміру зерна, покращенню структурної довершеності та помітному епітаксійному впливу матеріалу підкладки. Однак мікродифракційні знімки свідчать про наявність великої кількості двійників зростання, насамперед для боридних фаз. Утворення двійників, дислокацій і інших структурних недосконалостей, повинне бути ще більш характерним для плівок, що осаджені за попередніх умов, бо обумовлені великими величинами пересичень в системі, однак, воно не виявлялося мікродифракцією, через низьку структурну досконалість зразків. Морфологія плівок, осаджених

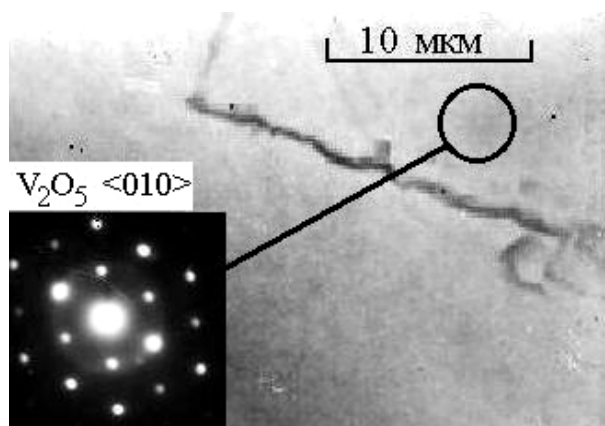


Рис. 5. Електронно-мікроскопічні дослідження плівки на NaCl, осадженої за умов: $T_n \sim 130^\circ\text{C}$ та $W = 250$ Вт.

за цих значень W , вказує на змішаний характер зростання (нормальний та пошаровий). Такі умови виявились сприятливими для орієнтованого зростання кристалітів тих фаз, що мають достатні значення ентропії плавлення (у нашій системі це насамперед оксиди ванадію), але їх розміри не

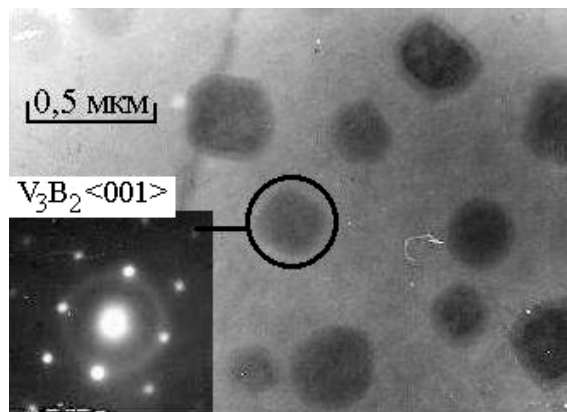


Рис. 6. Електронно – мікроскопічні дослідження плівки на NaCl, осадженої за умов: $T_n \sim 130^\circ\text{C}$ та $W = 250$ Вт.

перевищували декількох мікрометрів (рис. 4).

Найбільш досконалі за структурою плівки отримані при потужностях розряду порядку $150 \div 250$ Вт, при додатковому нагріванні до $T_n \sim 300^\circ\text{C}$. Поверхня зростаючої плівки фактично не містила явно виражених тривимірних форм зростання, була практично гладкою. Зросли розміри зерна нарощуваних фаз, особливо оксидних (рис. 5).

Деякі ознаки наявності габітусу наростання стають помітними і для боридної фази із найбільшою ентропією плавлення – V_3B_2 (рис. 6).

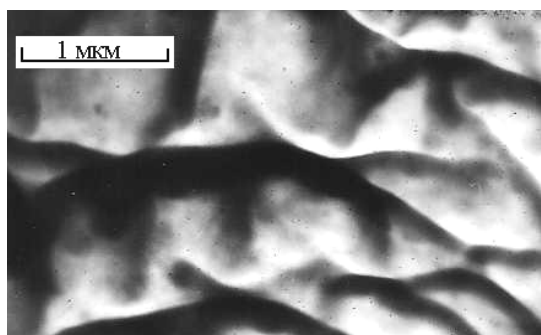


Рис. 7. Типова морфологія поверхні плівок на силікатових та Si підкладках при $T_n \sim 130^\circ\text{C}$ та $W = 250$ Вт.

В цих умовах стає суттєвою зміна морфології поверхні плівок, зрощених на Si та силікатових підкладках, вона також свідчить про переважне пошарове зростання (рис. 7).

Дослідження за допомогою рентгенівської дифракції показали, що за умов конденсації на монокристалічні підкладки, при будь-якому режимі плівки були текстурованими, з різним ступенем довершеності. Підвищенню епітаксійного впливу

сприяли додатковий нагрів та зменшення швидкості наростання. Встановлені такі співвідношення:

$\text{Si} (111) // \text{V}_2\text{O}_5 (110)$ або $\text{V}_2\text{O}_3 (102)$;
 $\text{Si} (111) // \text{VB}_2 (001)$.

На деяких зразках, осаджених при $T_n \sim 150\text{-}250^\circ\text{C}$, спостерігалась наявність борного ангідриду у кристалічному стані, зв'язаного так:

$\text{Si} (111) // \text{VB}_2 (001) // \text{B}_2\text{O}_3 (100)$,

що може свідчити про його утворення у результаті твердофазної взаємодії боридів та оксидів ванадію.

2) *Властивості*. Виміри механічних властивостей, проводились переважно для плівок, що знаходились у нанокристалічному стані, осаджених на сталеві підкладки. Час нанесення варіювався від 15 до 75 хв.

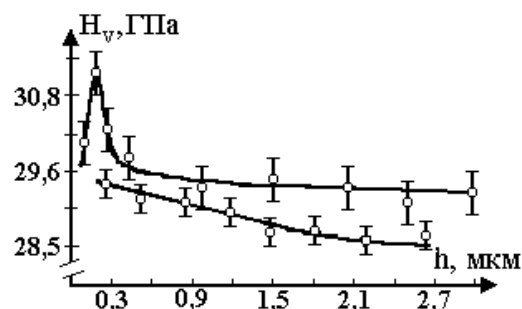


Рис. 8. Зміна мікротвердості власне плівки (верхня крива) і системи плівка – підкладка (нижня лінія) від товщини плівки.

Швидкість зростання плівки становила $V = 15\text{-}35$ нм/хв, в залежності від W та марки сталі.

Виміри мікротвердості проводилися при різних навантаженнях 0,1, 0,5 та 1 Н і показали після невеликого підвищення для малої товщини зниження твердості плівки з ростом її товщини (рис. 8).

На цьому малюнку приведені значення твердості (верхня крива), що відносяться до твердості власне плівок, оцінені по методу [7], що дозволяють у значній мірі елімінувати вплив підкладки при вимірванні тонких і неоднакових по товщині плівок. При порівнянні даних мікротвердості потрібно, звичайно, мати на увазі вплив величини навантаження на величину мікротвердості. З урахуванням цієї обставини, аналіз отриманих нами результатів дозволяє зробити висновок про те, що твердість плівок у 1,5-2 рази вище відповідних показників для звичайних полі- і монокристалічних об'єктів. Таку відмінність природно зв'язати із впливом наноструктури та проявом залежності відомого співвідношення Холла-Петча, яке поєднує твердість (міцність) із розміром зерна, що засновано на механізмі взаємодії «дислокація – границя зерна», що допускає скупчення на міжфазній границі. Очевидно з ростом товщини плівки збільшується розмір зерна, зменшується кількість дислокацій і твердість знижується. На рис. 8 (нижня лінія) приведені усереднені значення мікротвердості системи «плівка-підкладка». Також спостерігається факт зниження твердості системи з ростом товщини плівки. Порівнюючи дві криві рис. 8 можна зробити висновок про істотний вплив матеріалу підкладки на твердість системи.

Абсолютні величини твердості іноді важко визначити і вони вимагають ретельного аналізу.

IV. Висновки

Досліджено вплив режимів нанесення на структуру і морфологію плівок. Показано, що швидкість зростання плівки істотно впливає на морфологію поверхні та структурну досконалість плівок. З'ясовано, що додатковий нагрів підкладки до температур близько 400°C, не має істотного впливу на процеси фазоутворення при осадженні високотемпературних сполук. Але суттєво

позначається на епітаксійному впливі монокристалічної підкладки та збільшенні розмірів зерна.

Показано, що із збільшенням товщини плівки знижується її мікротвердість, величина якої прагне досягти значення, характерного для масивних зразків. Це зв'язується із збільшенням розміру зерна і зменшенням кількості дислокацій на границях зерен. Результати експериментальних досліджень підтвердили існування такого явища, як наноефект, коли при товщині близько 100-300 нм спостерігається найбільше значення мікротвердості.

- [1] Р.А. Андриевский. Синтез и свойства пленок фаз внедрения. // *Успехи химии*, **66**(1), сс. 57-76 (1997).
- [2] Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, Н.П. Кобелев, Я.М. Сойфер, Д.В. Штанский. Структура и физико-механические свойства наноструктурных боридонитридных пленок // *ФТТ*, **10**(39), сс. 1859-1864 (1997).
- [3] Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, Д.В. Штанский. Высокорастворимая просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия наноструктурных боридонитридных пленок // *ФТТ*, **4**(42), сс. 741-746 (2000).
- [4] R.A. Andrievski, G.V. Kalinnikov, J. Jauberteau, J. Bates. Some peculiarities of fracture of nanocrystalline nitride and boride films // *Journal of Mater. Science*, (35), pp. 2799-2806 (2000).
- [5] П.И. Игнатенко, Д.Н. Терпий, В.В. Петухов, А.А. Гончаров. Влияние режима ВЧ-магнетронного распыления мишени VB2 на состав и структуру напыляемых пленок // *Неорг. материалы*, **10**(37), сс. 1201-1204 (2001).
- [6] А.А. Гончаров, В.В. Петухов, Д.Н. Терпий и др. Высокочастотная магнетронная распылительная система на базе установки УВН-75Р3 // *ВАИТ*, **5**(6)-6(7), сс. 57-58, Харьков, (1998).
- [7] B. Jonsson and S. Hogmark. Hardness measurements of thin films. // *Thin Solid Films*, 114, pp. 257-269 (1984).

P.I. Ignatenco¹, A.A. Goncharov², V.V. Petuchov², D.N. Terpiy²

Research of Morphology and Physics-Mechanical Properties of Films of Borides of Vanadium Obtained by a Method of a not Jet HF-Magnetron Sputtering

¹Donetsk National University, Ukraine

²Donbass State Mechanical Engineering Academy, Ukraine

In the given article the research of influencing of modes of a HF-magnetron sputtering on morphology and physics-mechanical properties of films of borides of vanadium obtained on different substrates is described.