

Василенко Н.П., Терпій Д.М., Костенко І.Г.

НАНЕСЕННЯ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТЬ ДІБОРИДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Vasilenko N.A, Terpiy D.N, Kostenko I.G.

DISPERSING, STRUCTURE AND PROPERTIES OF TRANSITION METAL DIBORIDE COATINGS

Визначені головні фактори, що спричиняють відмінності фазового складу, структурної довершеності та морфології плівок високотемпературних сполук при осадженні їх за допомогою іонно-плазмового розпилення бінарних мішеней. Виявлено, що головним чинником, що впливає на фазовий склад плівок матеріалів з високими температурами плавлення є енергія атомів, які конденсуються на підкладці.

Ключові слова: захисні покриття, бориди, ВЧ-магнетронне розпилення, фазовий склад.

Вступ

Протягом останнього часу все більшого поширення набувають тонкі плівки та функціональні покриття, отримані методами фізичного осадження. Найбільш поширеними, досконалими та екологічно чистими з них на теперішній час є іонно-плазмові методи. Починаючи з 90-х років зусилля багатьох дослідницьких груп зосереджено на створенні плівок наноструктурних матеріалів на основі так званих фаз вторгнення [1], які мають дуже привабливі для застосування у багатьох галузях властивості: надвисоку твердість (40–70 ГПа), що поєднується з достатньо високою пластичністю. Також перспективним напрямком є отримання епітаксійних шарів на кристалічних підкладах. Останнім часом, за згаданою тематикою з'явилась череда публікацій, автори яких наводять експериментальні результати про властивості плівок (переважно систем Ti–B, Ti–N та Cr–B, Cr–N) тотожного складу, отриманих за допомогою аналогічних систем осадження [2-8]. При цьому мають місце досить великі розбіжності (більш ніж удвічі) багатьох властивостей, що викликає деякі непорозуміння. Така ситуація обумовлена тим, що багато дослідників, на жаль, не приділяють належної уваги до параметрів розпилення мішені сукупно з умовами осадження покриття.

Мета

Метою роботи є дослідження впливу швидкості зростання плівки, що забезпечувалось зміною потужності ВЧ генератора, на її структуру

та фазовий склад. Осадження плівок проводилось переважно у режимі, який сприяє утворенню боридних фаз.

Методика досліджень

Плівки осаджувались за допомогою ВЧ МРС, яка дозволяла змінювати наступні параметри (без зміни електродної конфігурації): тиск робочого газу (Ar), відстань підкладка-мішень, потужність ВЧ генератора, температуру підкладки та величину ВЧ потенціалу на її поверхні. Фазовий склад та структурна досконалість плівок визначались методами просвічуючої електронної мікроскопії, рентгенодіфракції та маспектрометрії. Кількісне співвідношення атомів різних сортів на поверхні підкладки та їх розподіл за енергіями вивчались комп'ютерним моделюванням за методом Монте-Карло.

Результати досліджень

Встановлено, що підвищення швидкості розпилення мішені призводить до зміни процесу, який лімітує зростання плівок (рис. 1).

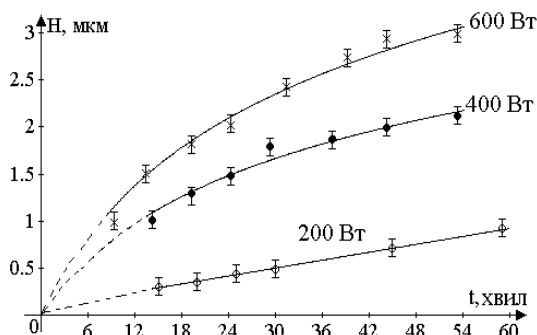


Рис. 1. Швидкість зростання плівки залежно від потужності ВЧ-генератора, $p = 0,24$ Па та $d = 210$ мм

Коли $W < 250-300$ Вт, ним є доставлення розпиленої речовини на поверхню конденсації, але за потужностей, більших ніж 400 Вт, визначну роль у зростанні плівок починають відігравати процеси дифузії.

Плівки, осаджені за умови високих швидкостей розпилення мішені ($W \sim 500-600$ Вт) були полікристалічними та мали характерну стовбчасту структуру (рис. 2) з малими розмірами зерна (~ 1 мкм на NaCl та $\sim 0,25$ мкм на Si та сіталі). Така структура обумовлена високими значеннями пересичення шару адсорбції. Такі плівки були багатofазними та містили наступні сполуки: VB_2 , VB та V_2O_3 , які складають переважну частину, а також, у менших кількостях — V_3B_2 , V_2O_5 , V_3O_5 та B_2O_3 .

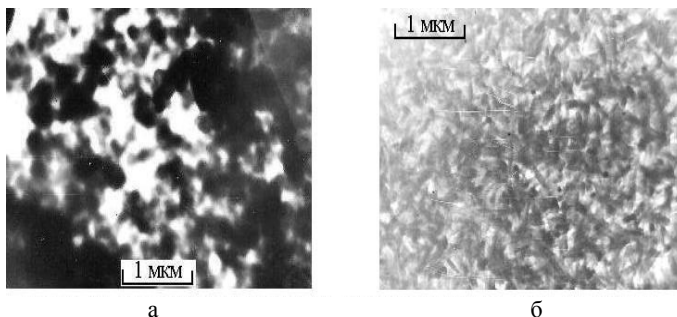


Рис. 2. Типова морфологія поверхні плівок, осаджених за умов: $W = 500$ Вт, $p_d = 30$ Па мм, $V_c = -7$ В, $T = 90^\circ\text{C}$, на підкладках NaCl (а) та Si (б)

Наявність великої кількості оксидних фаз, на наш погляд, пов'язано з великою спорідненістю ванадію до кисню, а також з тим, що й самі бориди ванадію також легко окисляються навіть у присутності атмосферного кисню. Наявність таких боридних фаз як VB та V_3B_2 викликана тим, що співвідношення атомів різних сортів, яке встановлюється на поверхні підкладки, завдяки впливу умов переносу речовини крізь проміжки розряду, відрізняється від зображеного для попередньої системи та має вигляд, поданий на рис. 3.

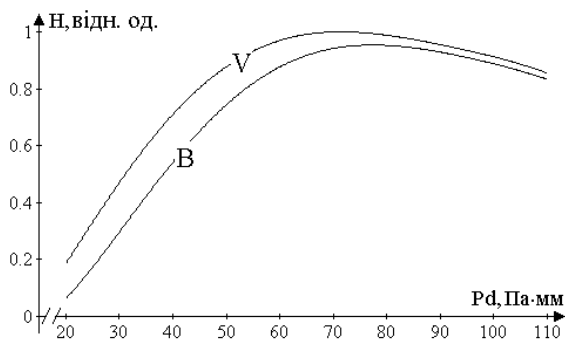


Рис. 3. Кількісне співвідношення атомів В та V, що конденсуються на підкладці залежно від режиму

Зменшення потужності генератора до рівня 350–450 Вт призводить до значного покращення структурної довершеності плівок та збільшенню впливу пошарового механізму зростання. Для оксидів, які мають великі ентропії плавлення, на підкладках NaCl стає помітним орієнтоване зростання, також, зменшується їх кількість (так, за цих умов виявляються лише слабкі сліди оксиду V_2O_3). Зерна фаз дають

зображення мікродіфракції, характерні для текстурованих (переважно боридні фази) та дефектних монокристалічних (оксиди) станів.

Подальше зменшення потужності до 150 – 250 Вт сприяє формуванню монокристалічних кристалітів усіх фаз, загалом плівки стають текстурованими. На деяких зразках виявлено кристаліти V_2O_5 , які мають чітко окреслений габітус та за розмірами досягають 25 – 30 мкм.

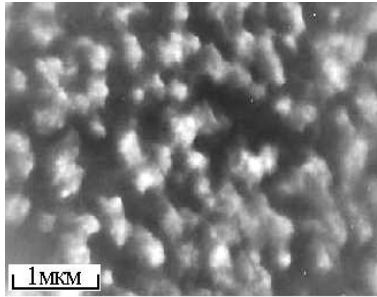


Рис. 4. Морфологія плівки, осадженої на Si підкладку за умов: $W = 500$ Вт, $pd = 30$ Па·мм, $V_c = -7$ В, $T = 300^\circ\text{C}$

Вплив умов осадження (тобто температури підкладки та наявності потенціалу на її поверхні) в цілому не відрізнявся від описаного для попередньої системи. Слід лише зауважити, що наявність додаткового нагрівання за великих швидкостей осадження значно більше впливає на укрупнення зерна (рис. 4), яке може становити 500–700 %, проти 10–20 % для малих швидкостей нанесення.

Найкраща відповідність складу плівок до складу мішені спостерігалась за наступних умов: $W \sim 160\text{--}200$ Вт, $V_c \sim 55$ В, $30 < pd < 50$ Па·мм, $T \sim 400^\circ\text{C}$. При цьому плівки були текстурованими зв'язаними із підкладкою такими орієнтаційними співвідношеннями: Si (111) // VB_2 (001); $\text{Si (111) // V}_2\text{O}_5$ (110). На деяких зразках, які осаджені в інтервалі температур $150 \div 300^\circ\text{C}$, спостерігалась наявність борного ангідриду у кристалічному стані, для якого: Si (111) // VB_2 (001) // B_2O_3 (100), що може свідчити на його утворення у результаті твердофазної взаємодії боридів та оксидів ванадію.

За своїми властивостями плівки системи V – В суттєво відрізнялись від властивостей масивних зразків та плівок попередньої системи. Так, величина питомого опору електричному струму коливалась від $10^2\text{--}10^3$ Ом·см для плівок, які осаджені за великими потужностями генератора на “холодну” підкладку до $0,9\text{--}1,7$ Ом·см, для плівок, що осаджені за умов малих швидкостей зростання та додаткового підігріву. Повторні виміри, проведені через 4 місяці по тому, показали, що значення опору усіх зразків майже вирівнялися та визначались величиною $\sim(3\text{--}7) \times 10^3$ Ом·см, що свідчить про дуже низьку стійкість плівок проти окислення.

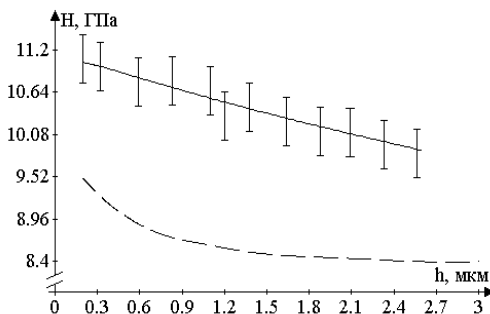


Рис. 5. Зміна мікротвердості власне плівки (пунктир) та системи плівка-підкладка (безперервна)

Значення величин мікромеханічних властивостей мали помітну залежність від товщини плівок. На рис. 5 показано зміну мікротвердості.

Така залежність є достатньо характерною і відмічалась багатьма авторами, щоправда, переважно для однофазних систем. Наявність такої залежності для багатофазних плівок нашої системи може пояснюватись тим, що у їх складі достатньо велика кількість ламких оксидів. До того ж, осаджені вони були за умов $W \sim 300$ Вт, $V_c \sim 11$ В, $pd \sim 50$ Па·мм, $T \sim 350^\circ\text{C}$, що сприяло формуванню структури з крупними зернами та гранними формами зростання оксидів.

Були також розраховані температури епітаксійного зростання, які були дещо нижчими, порівняно з попередньою системою завдяки меншій невідповідності параметрів ґраток. Значення цих температур становили в середньому для зростання $\text{NaCl}(100)/\text{VB}_2(100) - 415 \div 440^\circ\text{K}$; для $\text{NaCl}(100) // \text{VB}_2(001) - 520-550^\circ\text{K}$; для $\text{Si}(111) // \text{VB}_2(001) - 585 \div 750^\circ\text{K}$ та нарешті для $\text{Si}(111) // \text{VB}_2(100) - 2150 \div 2400^\circ\text{K}$, в залежності від швидкості зростання.

Висновки

Плівки, отримані розпиленням мішені ZrB_2 у даному режимі роботи системи розпилення за умов додаткового нагріву підкладки до $T \sim 500^\circ\text{C}$ разом з подачею $V_c \sim 100$ В, за оцінками мають мікротвердість майже 55 ГПа та проявляють стабільність властивостей, що дозволяє віднести їх до розряду надтвердих матеріалів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Андриевский Р.А. Синтез и свойства пленок фаз внедрения / Р.А. Андриевский // Успехи химии. – 1997. – Т.66, №1. – С.57 – 86.
2. Структура и физико-механические свойства наноструктурных боридонитридных пленок / Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, Н.П. Кобелев [и др.] // ФТТ. – 1997. – Т. 39, №10, – С. 1859 – 1864.

3. Low temperature ZrB₂ remote plasma enhanced chemical vapor deposition / J.F. Pierson, T. Belmonte, T. Czerwiec [et al] // Thin Solid Films.–2000.–Vol.359, №1.– P. 68–76.
4. Pierson J.F. Structural characterisation of ZrB₂/oxides nanocomposite films synthesised in flowing Ar-BCl₃ post-discharges / J.F. Pierson, T. Belmonte, H. Michel // Appl. Surf. Science. – 2001. – V. 172, № 3–4. – P. 285–294.
5. Kelosogly E. Structure and properties of TiB₂ based coatings prepared by unbalanced DC magnetron sputtering / E. Kelosogly, C. Mitterer // Surf. Coating Technol. – 1998. – V. 98. – P. 1483 – 1489.
6. Some peculiarities of fracture of nanocrystalline nitride and boride films / R.A. Andrievski, G.V. Kalinnikov, J. Jauberteau [et al] // Journal of Mater. Science. – 2000. – V. 35. – P. 2799 – 2806.
7. Андриевский Р.А. Размерный эффект в нанокристаллических материалах. Механические и физические свойства / Р.А. Андриевский, А.М. Глезер // Физика металлов и металловедение. – 2000. – Т. 89 (1). – С. 83–102.
8. The properties TiB₂ films prepared by the dual ion beam deposition technique / M.K. Bukhovets, I.V. Svadkovski, D.A. Golosov [et al] // Int. Conf. «Modification of properties of Surface Layers of Non-Semiconducting Materials Using Particle Beams», May 25 – 29, 1999, Sumy, Ukraine. Abstract Booklet. – P. 48.

REFERENCES

1. Andrievskiy RA Synthesis and Properties of interstitial phases // Russian Chemical. –1997. – v.66, No. 1. – p. 57 – 86.
2. Andrievskiy R.A., Kalinnikov G.V., Kobelev N.P., Soifer Y.M., Shtansky D.V. The structure and physical properties of on-the-nostrukturyh boridonitridnyh films // Phys. – 1997. – V. 39, No. 10. – p. 1859 – 1864.
3. J.F. Pierson, T. Belmonte, T. Czerwiec, D. Hertz, H. Michel. Low temperature ZrB₂ remote plasma enhanced chemical vapor deposition // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 359, No. 1. – P. 68 – 76.
4. J.F. Pierson, T. Belmonte, H. Michel. Structural characterisation of ZrB₂/oxides nanocomposite films synthesised in flowing Ar-BCl₃ post-discharges // Appl. Surf. Science. – 2001. – V. 172, No. 3–4. – P. 285 – 294.
5. Kelosogly E., Mitterer C. Structure and properties of TiB₂ based coatings prepared by unbalanced DC magnetron sputtering // Surf. Coating Technol. – 1998. – V. 98. – P. 1483 – 1489.
6. Andrievski R.A., Kalinnikov G.V., Jauberteau J., Bates J. Some peculiarities of fracture of nanocrystalline nitride and boride films // Journal of Mater. Science. – 2000. – V. 35. – P. 2799 – 2806.
7. Andrievskiy R.A., Glazer A.M. Size effect in nanocrystal-metallic materials. Mechanical and physical properties of the // Phi-ics of metals and metallurgy. – 2000. V. 89(1). – p. 83 – 102.
8. Bukhovets M.K., Svadkovski I.V., Golosov D.A., Zavadski S.M. The properties TiB₂ films prepared by the dual ion beam deposition technique // Int. Conf. «Modification of properties of Surface Layers of Non-Semiconducting Materials Using Particle Beams», May 25–29. – 1999, Sumy, Ukraine. Abstract Booklet. – P. 48.

Василенко Н.А., Терпий Д.Н., Костенко И.Г. Нанесение, структура и свойства покрытий диборидов переходных металлов.

Выполнено определение главных факторов, вызывающих различия фазового состава, структурного совершенства и морфологии пленок высокотемпературных соединений, при осаждении их с помощью ионно-плазменного распыления бинарных мишеней. Рассмотрены процессы конденсации, фазообразования,

механізми росту і свойства плінок, котрі змінюються під впливом технологічних факторів роботи системи распылення і умов конденсації. Виявлено, що основним фактором, впливаючим на фазовий склад плінок матеріалів з високими температурами плавлення є енергія атомів, конденсуються на підложку.

Ключеві слова: покриття, бориди, ВЧ-магнетронного распылення, фазовий склад.

Vasilenko N.A., Terpiy D.N., Kostenko I.G. Dispersing, structure and properties of transition metal diboride coatings.

The main objective of this work was to identify the main factors causing the differences in the phase composition, structural quality and morphology of the films of high-temperature compounds while precipitating them using binary target ion-plasma sputtering. The subject of the research is the processes of condensation, phase formation, growth mechanisms and properties of the films, which vary under the influence of technological factors of the spray system and condensation conditions. It has been found that the main factor influencing the film phase composition of materials having high melting points is the energy of atoms condensing on the substrate.

A set of experimental and theoretical methods has been used in this paper. The films were deposited by HF MRS, which allowed changing the following settings (without changing the electrode configuration): the pressure of the working gas (Ar), the target-substrate distance, the capacity of the HF generator, the substrate temperature and the magnitude of the HF potential on its surface. Phase composition and structural quality of the films were determined by radiograph electron microscopy, X-ray diffraction and mass spectrometry. The ratio of different kinds of atoms on the substrate surface and their energy distribution were studied by computer simulation using the Monte Carlo method.

The mechanism of sputtered material transportation to the substrate surface, which allows to receive data as to the flow characteristic changes of condensing atoms with the help of computer simulation and thus to perform the prediction of structure and properties of the resulting films has been proposed.

The influence of the transportation conditions of sputtered atoms of the target through the discharge gap to the substrate on the flow characteristics of the condensing atoms has been investigated and analyzed, the effect of these characteristic changes on the processes of phase formation and film growth has been specified.

Keywords: cover, borides, HF magnetron sputtering, phase composition.

Василенко Н.А. – кандидат фіз.-мат. наук, завідувач кафедри загальної фізики і технічної механіки Інституту хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, м. Рубіжне,
e-mail: klyahina@iht.lg.ua, 0473nata@mail.ru

Терпій Д.М. – кандидат фіз.-мат. наук, доцент кафедри металознавства та термічної обробки металів Донбаської державної машинобудівної академії, м. Краматорськ,
e-mail: dgma.dmitry@rambler.ru

Костенко І.Г. – старший викладач кафедри загальної фізики і технічної механіки Інституту хімічних технологій (м. Рубіжне) Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, м. Рубіжне,
e-mail: oftm@iht.lg.ua.