ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 11, № 1 (2010) С. 100-103

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 11, № 1 (2010) P. 100-103

УДК 546.471.2.539.23

ISSN 1729-4428

В.А. Коновалов[1], Д.М. Терпій[2]

Структура плівок диборида танталу

[1]Донецький національний університет, вул. Університетська, 24, м. Донецьк, 83055, Україна
[2]Донбаська державна машинобудівна академія, вул. Шкадинова, 72, м. Краматорськ, 84313, Україна

Методом нереактивного ВЧ-магнетронного розпилення при різних умовах осадження одержані плівки диборида танталу. За допомогою рентгенівської дифрактометрии, вторинної іонної масспектрометрії та електронної мікроскопії досліджено фазовий склад і структуру плівок. Вивчено вплив температури підкладки та величини позитивного потенціалу зсуву на зміну ступеня текстурованості і складу покрить. Установлено деякі загальні закономірності росту плівок: утворення квазіаморфної структури і її перехід у текстурований конденсат різного ступеня досконалості.

Ключові слова: диборид танталу, пленки, ВЧ-магнетронне розпилення, потенціал зсуву, структура.

Стаття поступила до редакції 04.03.2008; прийнята до друку 15.12.2009.

Вступ

Бориди перехідних металів завдяки високій термодинамічній стабільності, твердості, електропровідності в сполученні зі значними температурами плавлення є дуже привабливими матеріалами для широкого спектра практичного застосування в різних областях машинобудування, металургії, приладобудування, хімічної промисловості та ін. Тонкі плівки, які отримані на їх основі, дозволяють ще більш розширити область застосування цих матеріалів, зокрема, у мікроелектроніці в ролі дифузійних бар'єрів. Найбільше широко вивчені і знаходять практичне застосування дибориди титану, цирконію, вольфраму і хрому [1-6]. Особливості формування тонких плівок, одержуваних на основі диборида танталу, що є типовим представником класу боридів перехідних металів (температура плавлення – 3037°С, мікротвердість – 25 ГПа [7]) дотепер залишаються недостатньо вивченими. Авторами [8] досліджені особливості росту тонких плівок борида танталу, що отримані ВЧ-магнетронним розпиленням на кремнієвих підкладках. Відзначається істотний вплив прикладеного до підкладки негативного потенціалу зсуву на структуру, фазовий склад і електричні властивості покрить.

У даній роботі проведено дослідження структури і складу плівок TaB_2, що одержані на сталевих підкладках ВЧ-магнетронним розпиленням у середовищі аргону, в залежності від умов їх осадження.

I. Зразки і методика експерименту

Для розпилення використовувався спечений диск TaB_2 діаметром 120 мм. Робочий тиск складав 0,32 Па, потужність ВЧ-генератора – 500 Вт, потенціал зсуву змінювався в межах від 0 В (заземлена підкладка) до +75 В, час напилювання - 10...90 хв. Товщини плівок визначалися методом багатопроменевої інтерферометрії (МИИ-4). Структура і фазовий склад досліджувалися на дифрактометрі ДРОН-3 у CuKα-випромінюванні (Ni-фильтр). Розрахунок величини областей когерентного розсіювання (ОКР) проводився по удосконаленому методі апроксимації (Смислова-Міркіна). Склад покрить контролювався методом ВІМС (МС-7201М). Відносна атомна концентрація бора до танталу (C_B/C_{Ta}) знаходилася за стандартною методикою [9] з використанням значення коефіцієнта відносної чутливості бора відносно танталу, що був знайдено для порошку мішені. Електронномікроскопічні дослідження проводилися на приладі JEM-200A. Ступінь текстурованності покрить, що були одержані, оцінювалася з використанням орієнтаційного фактору f_{hkl}:

$$f_{hkl} = \frac{\frac{I_{hkl}}{F_{hkl}}}{\sum_{hkl} \frac{I_{hkl}}{F_{hkl}}},$$

де I_{hkl} – інтенсивність дифракційного піка обраної площини, F_{hkl} – фактор розсіювання для відповідної площини, що був обчислено для порошку мішені (безтекстурний зразок).

II. Результати експерименту та їх обговорення

Відомо, що найбільш істотними факторами, які стимулюють процеси упорядкування в зростаючій плівці, є термічний розігрів і радіаційний вплив високоенергійних часток (атомів і іонів), що її бомбардують. Для методу розпилення, що використано в даній роботі, характерні порівняно невеликі енергії часток, що конденсуються, – 1...50 еВ. У той же час, будь-яка поверхня росту має велику кількість обірваних атомних зв'язків, що визначають рухливість часток адсорбційного шару. Тому, у даних умовах найбільш вагомого внеску у процеси упорядкування набуває термічний фактор. Розігрів поверхневого шару підкладки і зростаючої плівки може також відбуватися і за рахунок бомбардування електронним потоком. Виходячи з цього, досліджені плівки були отримані різними способами:

I – на заземленій підкладці без додаткового нагрівання;

II – на заземленій підкладки, що розігріто до 773 К (потужність нагрівача залишалася незмінної протягом усього часу осадження);

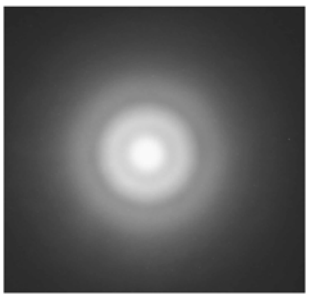
III – з подачею на підкладку позитивного потенціалу зсуву $U_{зс}$=+75 В и без додаткового нагрівання;

IV – з подачею на розігріту до 773 К (потужність нагрівача залишалася незмінної протягом усього часу осадження) підкладку позитивного потенціалу зсуву $U_{зс}$=+75 В.

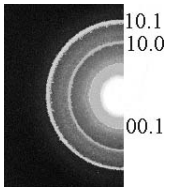
Товщини покрить змінювалися в залежності від часу і способу нанесення і складали 0,05...1,5 мкм. За інших рівних умов найбільші величини товщини були отримані при осадженні I способом, найменші - IV-м.

Характерною рисою всіх досліджених плівок було те, що до досягнення деякої визначеної товщини (h_c) усі вони рентгенографічно являли собою квазіаморфні структури. У той же час мікродифракційні дослідження дозволили знайти крім характерних у цьому випадку сильно розмитих дифузійних кілець (рис. 1а) ділянки з мікродифракційною картиною, яка є типовою для упорядкованих полікристалів диборида танталу (рис. 1б). Такі результати дозволяють зробити висновок про наявність характерної для тонких плівок, що одержані при великих переохолодженнях (а отже і великих значеннях пересичення в адсорбційному шарі), аморфно-кристалічної структури, яка обумовлена також впливом розмірного фактору [10].

Значення "критичної" товщини h_c змінювалися в залежності від способу одержання (див. табл.). Плівки товщиною більш h_c рентгенографічно характеризувалися присутністю чітких рефлексів, що дозволяли впевнено ідентифікувати фазу TaB_2. Подібна структурна перебудова може відбуватися під впливом великих внутрішніх напружень і супроводжується помітним укрупненням розмірів

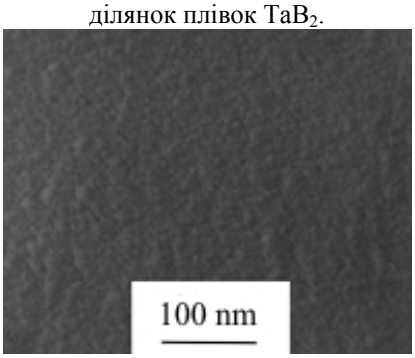


а

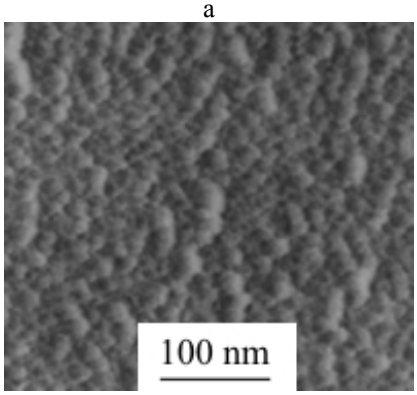


б

Рис. 1. Мікродифракція різних ділянок плівок TaB_2.



а



б

в

Рис. 2. Мікрофотографії поверхні плівок: а) товщина менше hc, б) товщина більше hc, в) поперечний злам плівки товщиною 400 нм.

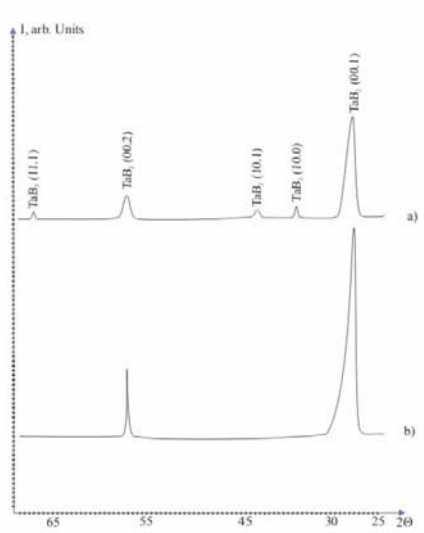


Рис. 3. Типові дифрактограми покрить, що були одержані: а) способом II, б) способом III.

зерна і більш вираженим глобулярним (тривимірним) характером наростання (рис. 2). Привертає до себе увагу "шарувата" структура покриття. Нижній шар товщиною ~ 70 нм являє собою певну перехідну зону між підкладкою і наступним масивом плівки з вираженої стовпчастою (волокнистою) структурою.

Іншою характерною рисою плівок з товщиною більше h_c була наявність текстури [11]. Причому, для всіх способів одержання текстура, що спостерігається, наростала в напрямку ‹00.1› перпендикулярно поверхні росту покриття. Ступінь текстурованості змінювалася в залежності від способу одержання: найбільша спостерігалася в плівках при осадженні способом III, найменша – способом II (рис. 3).

Дифрактограми плівок, що одержані способами II і IV, аналогічні до рис. 3б, для них змінювалися лише абсолютні значення висот піків відображень від площин (00.1), (00.2) та їхнє співвідношення.

Відзначено зміну структурних характеристик плівок у залежності від способу одержання. У першу чергу розходження розмірів ОКР і параметрів ґратки (див. табл.).

Останнє може вказувати на зміну ступеня дефектності плівкових покрить, що досліджено, і, як результат, на відхилення від стехіометриченого складу [12]. Крім значного макронапруження збільшення параметра ґратки "*c*" може бути викликано великою кількістю вакансій у неметалічній частині ґратки, а збільшення параметра ґратки "*a*" - вакансіями в металевій. Певним чином надані висновки підтверджуються результати ВІМС досліджень.

Таким чином, можна стверджувати, що підігрів підкладки в процесі осадження покрить сприяє зниженню ступеня їх текстурованості і зниженню дефектності структури. Подача на підкладку позитивного потенціалу зсуву хоча і знижує ступінь дефектності, але значно збільшує ступінь текстурованості покрить.

Контроль температури підкладки в ході експериментів показав, що при осадженні плівок способом I протягом 10-15 хвилин встановлювалася температура порядку 343-353 К і в подальшому не змінювалася. При способі III протягом того ж проміжку часу температура встановлювалась в межах 363-373°C. Очевидно, вплив електронного бомбардування, у діапазоні енергій, що мали місце, може полягати лише в розігріві приповерхневих шарів плівки, що росте, і не призводить до створення скільки-небудь помітних радіаційних ушкоджень. У результаті чого і відбувається зниження напруженого стану конденсату, а також до деякої міри збільшується рухливість атомів адсорбційного шару, що приводить до зниження дефектності покрить.

Висновки

Аналізуючи отримані результати, можна зробити наступні висновки:

- підігрів підкладки сприяє формуванню найменш текстурованих покрить з одночасним збільшенням розміру зерна і зниженням дефектності структури;
- вплив позитивного потенціалу зсуву в цілому аналогічне впливу термічного фактора. Однак, цілком імовірний і деякий радіаційний вплив, що призводить до збільшення дефектності структури, кількості центрів зародкоутворення на поверхні росту і до загального здрібнювання структури покрить.

Структурні характеристики плівок диборида танталу істотно залежать від способу одержання й обумовлені впливом терморадіаційних факторів. Структури, які найбільш близькі до рівноважних, формуються при додатковому нагріванні підкладок до температур не нижче 500°C. На початковій стадії росту у всіх випадках формується квазіаморфна структура, що переходить зі збільшенням товщини в текстурований конденсат різного ступеня досконалості. Розходження в структурі плівок, безумовно, мають впливати на їх фізико-механічні властивості.

Таблиця

Спосіб одержання	T, K	$U_{зс}$, B	h_c, нм	ОКР, нм	Δa, нм	Δc, нм	h, нм	C_B/C_{Ta}
I	273	0	35	35	—	+0.0052	850	1.9
II	773	0	15…20	24	+0.00621	+0.0001	800	2.0
III	273	+75	20…25	25	—	+0.0040	820	1.8
IV	773	+75	10…15	28	+0.01489	+0.0052	750	1.9

[1] T. Larsson, H. -O. Blom and S. Berg. Reactive sputtering of titanium boride // *Thin Solid Films*, **172**(1), pp. 133-140 (1989)
[2] E. Brandstetter, C. Mitterer and R. Ebner. A transmission electron microscopy study on sputtered Zr-B and Zr-B-N films // *Thin Solid Films,* **201**(1), pp. 123-135 (1991)
[3] J. Willer, S. Pompl and D. Ristow. Sputter-deposited WB_x films // *Thin Solid Films.* **188**(1), pp. 157-163 (1990)
[4] M. Zhou, M. Noseb, Y. Makinoa and K. Nogi. Annealing effects on the structure and mechanical properties of r.f.-sputtered Cr-B hard thin films // *Thin Solid Films.* **359**(2), pp. 165-170 (2000)
[5] K.L. Dahm, L.R. Jordan, J. Haase and P.A. Dearnley. Magnetron sputter deposition of chromium diboride coatings // *Surface and Coatings Technology.* **108-109**(1-3), pp. 413-418 (1998)
[6] J.S. Chen and J.L. Wang. Diffusion Barrier Properties of Sputtered TiB_2 Between Cu and Si // *Journal of Electrochemical Society,* **147** (5), pp. 1940-1944 (2000)
[7] Г.В. Самсонов, И.М. Винницкий. *Тугоплавкие соединения*. Металлургия, М. 560 с. (1976)
[8] Shun Tang Lin and Chiapyng Lee. Grows of tantalum borides films by RF magnetron sputtering. Effect of bias // *Journal of Electrochemical Society*., **150**(10), G607-G611 (2003)
[9] В.Т. Черепин, М.А. Васильев. *Вторичная ионная эмиссия металлов и сплавов.* Наукова думка, Киев, 239 с. (1975)
[10] В.М. Иевлев. Компактные пленочные наноструктуры // *Сб. докладов 15-го междунар. симпозиума «Тонкие пленки в оптике и электронике»,* Харьковская научная ассамблея ISTFE-15, Харьков 21-26 апреля, с. 82-96 (2003)
[11] А.А. Гончаров, П.И. Игнатенко, В.А. Коновалов, В.А. Ступак, Г.К. Волкова, В.А. Глазунова, В.В. Петухов Фазообразование, структура и напряженное состояние наноструктурных пленок боридов тантала // *ФММ*, **103**(1), с. 80-85 (2007).
[12] Benjamin Post, J. Frank, W. Glaser and David Moskowitz. Transition metal diborides // *Acta Metallurgia*, **2**, Jan. (1954).

V.A. Konovalov[1], D.N. Terpiy[2]

The Structure of Tantalum Diboride Films

[1]*Donetsk National University, 24 University Street, Donetsk, 83055, Ukraine*
[2]*Donbass State Machinery Academy, 72 Shkadinova Street, Kramatorsk, 84313, Ukraine*

The tantalum diboride films were deposited by rf magnetron sputtering under various conditions of precipitation. The phase compositions and the structures were determinated by x-ray diffraction, secondary ion mass spectrometry and electron microscopy. The effect of the substrate temperature and value of positive potential of displacement to degree of the texture and phase composition was defined. Some common laws of growth of films were established: the formation quasi-amorphous structures and its transition to textured condensate with various degree of the texture.