

О.А. Гончаров^{1,2}, П.І. Ігнатенко¹, В.В. Петухов², В.А. Коновалов², Д.М. Терпій²

Фазоутворення і структура плівок боридів перехідних металів

¹Донецький національний університет, Донецьк, Україна

²Донбаська державна машинобудівна академія, Краматорськ, Україна

Описано процеси фазоутворення плівок боридів перехідних металів п'ятої групи - ванадію і танталу.

Стаття поступила до редакції 07.07.2005; прийнята до друку 15.11.2005

Вступ

Бориди перехідних металів знаходять широке застосування в промисловості завдяки їхнім фізико-механічним властивостям і здатності зберігати ці властивості при високих температурах. Плівкові покриття тугоплавких з'єднань боридів і боронітридів перехідних металів (Ti, Cr, V, Ta, Zr) почали вивчатися порівняно недавно, після розробки фізичних методів їхнього одержання. Найбільш вивченими з цього класу з'єднань є плівки боридів титану [1-5], у меншому ступені цирконію [6,7] і хрому [8-10]. Як показує аналіз, умови, при яких відбувається синтез плівкових з'єднань, істотно впливають на процеси фазоутворення, що досить часто приводить до невідповідності одержуваних результатів.

У даній роботі досліджені процеси фазоутворення і структура плівок боридів танталу і ванадію. Інтерес до цих з'єднань викликаний тим, що по-перше, вони в плівковому стані мало вивчені, роботи [11-13], а по-друге, діаграми фазової рівноваги Ta-B і V-B дуже схожі в частині утворення боридних фаз Me_3B_2 , MeB , Me_3B_4 , MeB_2 , відрізняючись тільки шириною областей гомогенності [14]. Виходячи з цього, можна припустити, що фазоутворення і структура боридів танталу і ванадію, конденсованих при аналогічних умовах, можуть мати спільні закономірності, що у свою чергу, допоможе пояснити особливості фазоутворення плівок боридів перехідних металів IV і V груп. Оскільки кристалічна структура позначається на анізотропії багатьох фізико-механічних властивостей (твердості, міцності, пластичності й ін.).

I. Зразки і методика досліджень

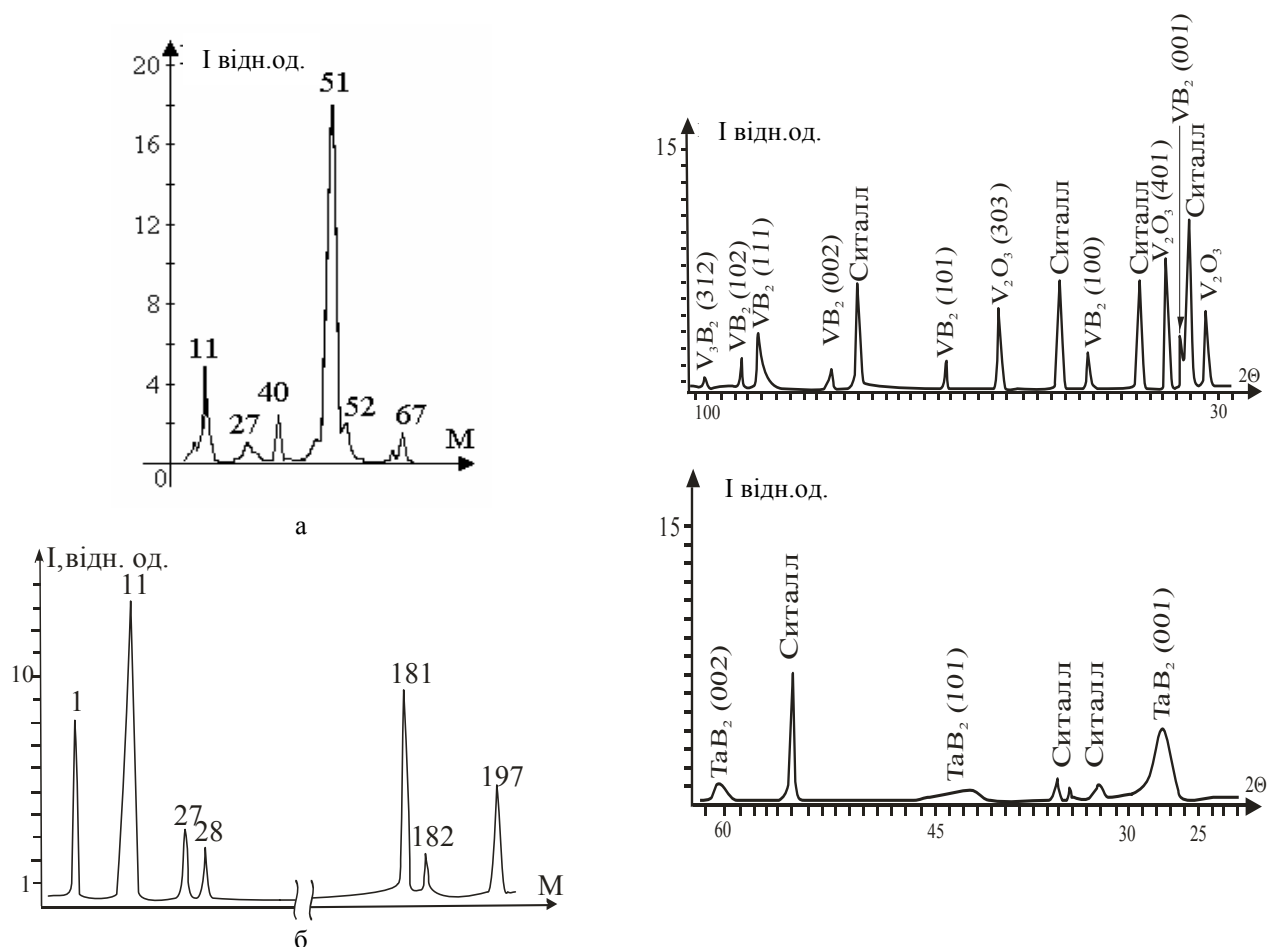
Плівки боридів танталу і ванадію одержували на

установці УВН-75РЗ методом ВЧ-магнетронного розпилення (13,56 МГц) мішеней TaB_2 і VB_2 . Підкладками були сталеві зразки (Ст.3, сталь 45, сталь 40Х13), а також ситал і Si. Товщина плівок змінювалась від часу напилювання (від 200 до 3000 нм) і контролювалась методом багатопроменевої інтерферометрії (МІП-4). Фазовий аналіз плівок досліджувався за допомогою рентгенівської дифрактометрії (ДРОН-3, ДРОН-2 у $Cu-K\alpha$ та $Co-K\alpha$ випромінюванні). Структура і фазовий склад досліджувалися методами електронної мікроскопії (JEMM-200). Елементний аналіз плівок досліджувався за допомогою вторинної іонної мас-спектрометрії (МС-7201). Концентраційні профілі розподілу елементів по глибині плівки будувалися за стандартною методикою.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Для розпилення використовувалися мішені, що складаються з фаз TaB_2 і VB_2 . Дифрактометричні дослідження у $Cu-K\alpha$ та $Co-K\alpha$ випромінюванні показали наявність всіх основних ліній, без наявності яких-небудь домішок. Однак, аналізуючи склад порошків мішеней за допомогою ВІМС, видно присутність окремих мас оксидів металів, аналогічних по своїй фізичній природі. На мал. 1 а, б приведені мас-спектри порошків мішеней VB_2 і TaB_2 відповідно.

З малюнка видно, що крім основних елементів V (51) і B (11) у мішені VB_2 є присутнім пік, що відповідає кластеру VO (67), а в мішені TaB_2 крім основних елементів Ta (181) і B (11) присутній пік, що відповідає кластеру TaO (197). Оскільки рентгенографічно фази оксидів ванадію і танталу не виявляються, можна припустити, що їхня кількість у мішені не велика, проте досить велика інтенсивність піків зв'язана, на наш погляд, з окислюванням



Мал. 1. Мас-спектр а – мішень VB_2 , б – мішень TaB_2 .

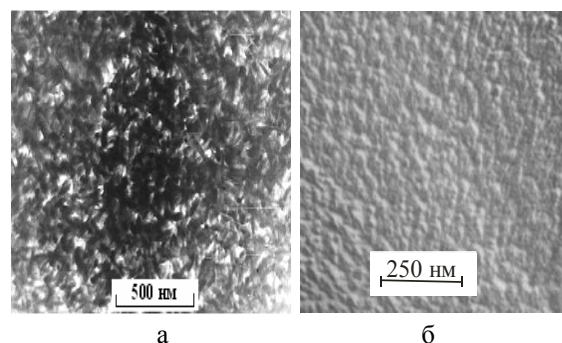
порошків мішеней в атмосфері.

При розпиленні мішеней в аргоні при тих самих умовах – тиску 0,32 Па і потужності генератора від 200 до 600 Вт – на всіх підкладках утворювалися в основному фази MeB_2 . Спостерігалися деякі особливості у фазоутворенні плівок у системі Ta-B і V-B. На мал. 2 представлені дифрактограми плівок, отриманих на сітловій підкладці. З нього можна зробити висновок, що на підкладці формується в основному стехіометрична фаза MeB_2 . На мал. 2 а видно, що крім слабких рефлексів ліній фази VB_2 спостерігаються досить інтенсивні лінії V_2O_3 d_{401} ($I = 100$) і d_{303} ($I = 90$). Це пов'язано, на наш погляд з тим, що тонка плівка бориду ванадію, знаходячись в атмосфері, досить швидко окисляється.

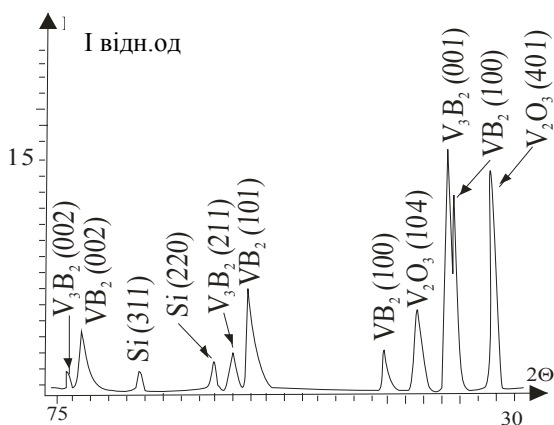
На мал. 2 б представлена дифрактограма плівки TaB_2 , з якої видно, що має місце слабо виражена аксіальна текстура в напрямку $\langle 001 \rangle$ та видні піки ліній, що відповідають фазі TaB_2 : $d_{001} = 3,24$ ($d_{\text{табл}} = 3,228$) ($I = 39$), $d_{101} = 2,063$ ($d_{\text{табл}} = 2,06$) ($I = 100$) і $d_{002} = 1,61$ ($d_{\text{табл}} = 1,61$) ($I = 10$). При цьому, лінія (001) дуже сильно розмита, що вказує на нанокристалічність фази. Даний факт підтверджується також і електронно-мікроскопічними знімками мікроструктури синтезованих плівок (мал. 3 а,б). З представлених знімків видно, що при цьому розмір зерна фази TaB_2 складає 10 - 20 нм, а фази VB_2 – 20 - 50 нм. Крім

того, присутні зерна і другої фази – V_2O_3 [13].

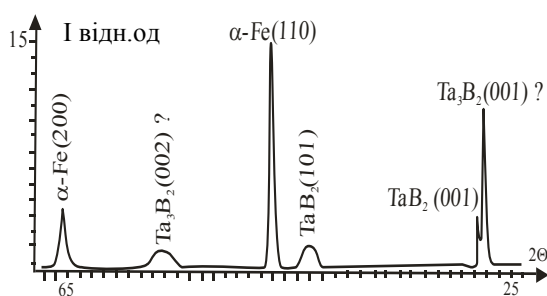
Як повідомлялося раніше [10,15,16] при конденсації плівок боридів перехідних металів (титана і хрому) спостерігалася аксіальна текстура, при цьому напрямок текстури в залежності від умов одержання змінювався. Наявність текстури істотно затрудняє ідентифікацію фазового складу плівки [16]. Виявилось, що структура підкладки мала вплив на ступінь текстурованості плівки, що раніше не відзначалося [10,15], хоча особливості, що спостерігаються, мають конденсаційну природу. На мал. 4 а,б представлені дифрактограми плівок боридів ванадію (а) і танталу (б), отриманих на кремнієвій Si (111) і сталевій (Ст.3 із пластинчастим перлітом) підкладках.



Мал. 3 Мікроструктура плівок а) VB_2 , б) TaB_2



а



б

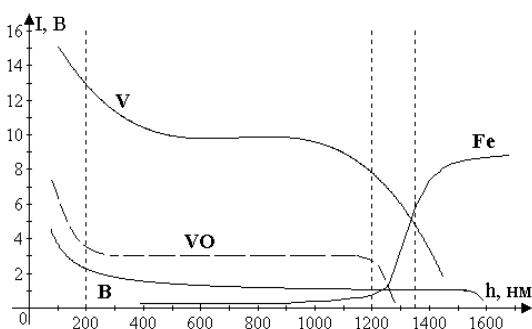
Мал. 4. Дифрактограми плівок боридів ванадію (а) і танталу (б), отриманих на кремнієвій і сталевій підкладках

- Загальними характерними рисами даних плівок є:
- 1) наявність аксіальної текстури в напрямку $\langle 001 \rangle$,
 - 2) асиметрія форми піків для ліній (001) і (002).

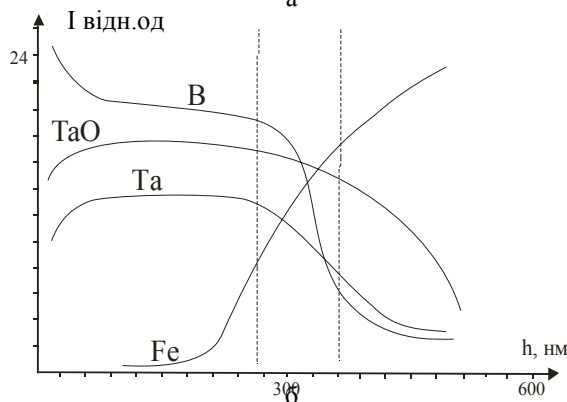
Розходження ж полягає в тому, що для боридів ванадію означена асиметрія має місце з боку малих кутів, а для боридів танталу – з боку великих кутів. Для бориду танталу характерне зміщення піків ліній (001) і (002) у бік малих кутів, що говорить про збільшення параметру d_{hkl} . Для боридів ванадію також характерне зміщення піків ліній у бік великих кутів, але в меншому ступені. При цьому має місце зростання інтенсивності піків V_2O_3 (мал. 1 а і мал. 2 а).

Зазначена асиметрія форми піків ліній (001) і (002) (мал. 4 б) дозволяє зробити припущення про наявність у складі плівки двох фаз: стехіометричної TaB_2 ($d_{001} = 3,228$; $d_{002} = 1,61$) і нестехіометричної фази ($d_{001} = 3,284$; $d_{002} = 1,65$). Однак, вказані відстані останньої дуже близькі по величині до відповідних і для фази Ta_3B_2 . На жаль, текстурованість отриманих плівок не дозволила провести остаточну ідентифікацію зазначених фаз. Характерно, що особливості, що спостерігаються, мали місце і для боридів ванадію, однак у меншій мері, тому що плівки мали велику кількість оксидних фаз.

Для перевірки факту наявності двох фаз використовувався метод ВІМС із побудовою концентраційних профілів по глибині. Як показують дослідження, на різних підкладках великих



а



б

Мал. 5. Пошаровий елементний аналіз плівок боридів ванадію (а) і танталу (б), отриманих на сталевій підкладці.

відмінностей у відношенні В/Та не виявляється. Аналогічна картина спостерігається і для плівок боридів ванадію, що говорить про подібність фізичних процесів, що відбуваються при конденсації плівок зазначених боридів перехідних металів V групи.

На мал. 5 а,б представлений пошаровий елементний аналіз плівок боридів ванадію (а) і танталу (б), отриманих на сталевій підкладці. У випадку плівок бориду танталу відсутня аномально широка (~200 нм) ростова поверхнева зона, яка має місце у випадку боридів ванадію [13], що пов'язано з їх високою до окислення активністю [17]. У стабільній зоні для плівок боридів ванадію і танталу всі елементи рівномірно розподілені по глибині. У перехідній зоні (~100 нм) спостерігається плавний спад бору в порівнянні з різким спадом металів і оксидів, що дозволяє говорити про його дифузію в поверхневі шари металевої підкладки.

Робота буде мати подальше продовження в області дослідження фазоутворення плівок боридів перехідних металів.

Висновки

Зроблено спробу встановлення подібності і розходження фізичних процесів фазоутворення тонких плівок боридів перехідних металів V групи –

ванадію і танталу. Синтезовані плівки склалися зі стехіометричної фази MeB_2 і нестехіометричної фази Me_3B_2 або MeB_x і мали яскраво виражену аксіальну текстуру в напрямку $\langle 001 \rangle$

- [1] Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, Н.П. Кобелеви др. // *ФТТ*, **39**(10), с. 1859 (1997).
- [2] Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, Д.В. Штанский. // *ФТТ*, **42**(4), с. 741 (2000).
- [3] Д.В. Штанский, Е.А. Левашов, В.И. Косякин, Н.Б. Дьяконова, И.В. Лясоцкий // *ФММ*, **5** сс. 121-132 (1995).
- [4] Д.В. Штанский, С.А. Кулинич, Е.А. Левашов, J.J. More // *ФТТ*, **45**(6), сс. 1122-1129 (2003).
- [5] Р.А. Андриевский // *Успехи химии*, **66**(1), сс. 57-76 (1997).
- [6] J.F. Pierson, A. Billard, T. Belmonte, H. Michel, C. Frantz. // *Thin Solid Films*, **347**, pp. 78-84 (1999).
- [7] J.F. Pierson, T. Belmonte, H. Michel. // *Surface and Coatings Technology*, **133-134**, pp. 301-306 (2000).
- [8] M. Zhon, M. Noze, Y. Makino, K. Nogi. // *Thin Solid Films*, **234**, pp. 343-344 (1999).
- [9] M. Zhon, M. Noze, Y. Makino, K. Nogi. // *Thin Solid Films*, **359**, pp. 165-170 (2000).
- [10] Д.В. Штанский, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Н. Шевейко, И.А. Башкова, О.В. Малочкин, Е.А. Левашов, В.И. Косякин, Н.Б. Дьяконова, И.В. Лясоцкий // *ФТТ*, **47**(2), сс. 242-251 (2005).
- [11] Игнатенко П.И., Терпий Д.Н., Петухов В.В., Гончаров А.А. // *РАН, Неорг.материалы*. 2001. Т.37. N 10. С.1201.
- [12] П.И. Игнатенко, О.А. Гончаров, В.В. Петухов, Д.М. Терпий. // *Фізика і хімія твердого тіла*, **4**(2), сс. 378-381 (2003).
- [13] А.А. Гончаров, В.В. Петухов, Д.Н. Терпий, П.И. Игнатенко, В.А. Ступак. // *Неорг. материалы*, **41**(6), сс. 1-4 (2005).
- [14] Р.А. Андриевский, И.И. Спивак. *Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе* // Справочник, Челябинск, Металлургия, 368 с. (1989).
- [15] Е.А. Соболев, О.В. Соболев, А.Н. Стеценко. // *Сб. докладов Харьковской науч. ассамблеи*, Харьков, сс. 187-190 (2003).
- [16] Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. // *ФММ*, **88**(1), сс. 50-73 (1999).
- [17] Г.В. Самсонов, Л.Я. Валяшко, А.Ф. Жигач, Л.Я. Марковский. *Бор, его соединения и сплавы*. К., Изд-во АН УССР, 590 с. (1960).

A.A. Goncharov^{1,2}, P.I. Ignatenko¹, V.V. Petuhov², V.A. Konovalov², D.N. Terpij²

Formation of Phases and Structure Films of Borides the Transitive Metals

¹ Donetsk national university, Donetsk, Ukraine

² Donbass state machine-building academy, Kramatorsk, Ukraine

Processes formation of phases films of borides the transitive metals of the fifth group – vanadium and a tantalum are featured.