

Фазовый состав пленок системы Ti–C, полученных при технологических условиях алмазообразования и содержания углерода свыше 50 ат.%

В. И. Перекрестов, А. В. Павлов

*Сумский государственный университет
40007 Сумы, Украина*

Поступила в редакцию 28 августа 2000 г.

После переработки 9 ноября 2000 г.

Методом дифракции электронов изучен фазовый состав пленок системы Ti–C (концентрация C изменялась от 50 до 100 ат.%), полученных методом ионного распыления C и Ti с последующим осаждением паров, которые обладали предельно низким пересыщением. При конденсации паров в соответствующих пропорциях установлено образование соединения TiC₂, имеющее ОЦК решетку с периодом 0.294 нм. Увеличение содержания C свыше 64 ат.% сопровождается переходом к алмазной фазе.

PACS: 68.55.-a, 81.15.Ef

Среди известных ионных низкотемпературных вакуумных технологий по получению алмазных и алмазоподобных форм углерода в пленочном виде выделены три направления [1]. Первое из них включает в себя последовательные процессы ионного распыления графита, осаждения парового потока и образование конденсатов, структура которых впоследствии превращается в алмазную фазу при быстром нагреве и охлаждении под действием электронных пучков. Во втором направлении превращение пленок графита в алмаз происходит при воздействии ионных пучков в процессе ионного распыления и осаждения углерода. И, наконец, к третьему направлению относятся технологии по синтезу алмазоподобных пленок, полученных при осаждении на подложку ионов C с энергией 80–110 эВ. Наряду с этим в работе [2] подчеркивается, что основным общим условием образования алмазных и алмазоподобных форм при использовании ионных технологий является прохождение процессов при больших пересыщениях, обеспечивающих повышение вероятности образования алмазных зародышей. Последнее утверждение, по нашему мнению, не всегда является правомерным, поскольку осаждение паров с предельно низким пересыщением приводит к повышению вклада в структурообразование диффузионных процессов, которые также должны стимулировать образование алмазных зародышей. В этой связи в предлагаемой работе была поставлена цель исследовать процесс структурообразования в пленках системы Ti–C при конденсации паров с предельно низким пересыщением и содержанием C от 50 до 100 ат.%.

Методика проведения экспериментов. Известно [3], что в отличие от термического испарения использование ионного распыления предполагает конденсацию пленок при сколь угодно малой пересыщенности паров. Этот факт позволяет реализовать предельно низкие скорости наращивания пленок и положен в основу построения эксперимента.

Пленки системы Ti–C на начальном этапе были получены при помощи двух магнетронных распылителей, оси которых ориентированы под углом 30° по отношению друг к другу и лежат в одной плоскости. Причем, один из магнетронов распылял C, а другой – Ti. Ориентация продолговатого подложкодержателя по отношению к распылителям обеспечивала изменение химического состава конденсатов от 10 до 80 ат.% C. Температура осаждения варьировалась от 60 до 500 °C. Тонкие пленки конденсировались на сколы KCl и затем, после растворения подложки, исследовались при помощи микродифракции электронов. Для изучения закономерности изменения микротвердости в зависимости от химического состава были получены покрытия толщиной 10–18 мкм на продолговатых стеклянных подложках, расположенных вдоль оси подложкодержателя. С целью более точного определения характера изменения микротвердости в зависимости от химического состава алмазным индентором проводилась вдоль образца царапина, ширина которой определялась в растровом электронном микроскопе. Для установления более точного численного значения микротвердости параллельно царапанью проводилось также вдавливание индентора. Исполь-

зую соотношение микротвердостей, полученных этими двумя способами, производился пересчет численного значения микротвердости при царапанье.

На основании толщинного распределения покрытий Ti и C, осажденных в течение одного и того же времени при работе каждого из распылителей в отдельности, произведена оценка изменения концентрации компонент вдоль оси подложкодержателя. В дальнейшем, при получении покрытий системы Ti-C, режимы работы каждого из распылителей соответствовали режимам работы при определении химического состава.

Существенной технологической проблемой при получении пленок с предельно низкими скоростями наращивания является конкурирующее с карбидизацией взаимодействие Ti с химически активными остаточными газами. Поэтому в работе особое внимание было уделено оптимизации вакуумных условий получения конденсатов. Используемый в качестве рабочего газа аргон подвергался глубокой очистке, что позволяло поддерживать парциальное давление химически активных газов не выше чем 10^{-6} Па в течение всего технологического процесса. С целью проверки вакуумных условий осаждения был изучен фазовый состав пленок Ti, осажденных в условиях малых скоростей наращивания [4]. Полученные в этих условиях конденсаты обладали ГПУ решеткой α -Ti, что, с учетом геттерных свойств Ti, подтверждает низкие парциальные давления химически активных газов.

На втором этапе исследований осаждение пленок производилось распылением составной мишени из Ti и C одним магнетроном.

Результаты исследований и их обсуждение. В случае получения пленок двумя магнетронами при температуре конденсации $T_{\text{cond}} \sim 60^\circ\text{C}$ и последующем отжиге конденсатов при $T = 430^\circ\text{C}$ в течение 3 час отклонение от диаграммы состояний системы Ti-C не обнаружено [5]. Это косвенно подтверждает правильность расчетов химического состава. Соответствие фазового состава пленок диаграмме состояний системы Ti-C сохранялось с повышением T_{cond} до 350°C . При этом микротвердость с ростом содержания C свыше 55 ат.% снижалась, а дисперсность пленок существенно усиливалась. Электронографические исследования показали, что период ГЦК решетки TiC при содержании в пленках C свыше 65 ат.% возрастал до $\sim 4.55 \text{ \AA}$. Столь значительное повышение периода решетки, по-видимому, свидетельствует об образовании дефектов внедрения при осаждении высокоэнергетичных атомов, которые всегда присутствуют в распыленном потоке [3]. Следует также

отметить, что с повышением концентрации C свыше 60 ат.% интенсивность дифракционных линий постепенно снижается, а фон, связанный с диффузным рассеянием электронов, усиливается. Все это в совокупности свидетельствует о повышении концентрации несвязанного C.

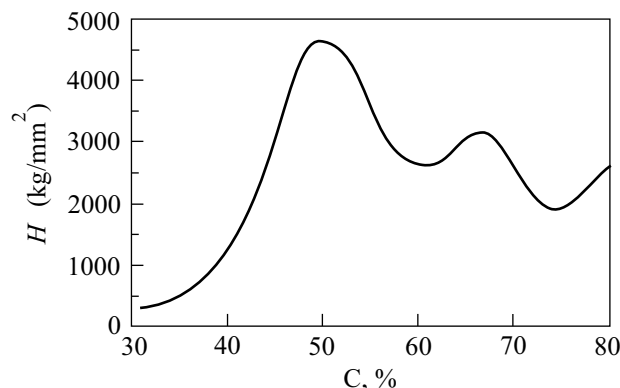


Рис.1. Изменение микротвердости покрытий системы Ti-C в зависимости от концентрации углерода

При $T_{\text{cond}} \sim 400^\circ\text{C}$ механизм структурообразования изменяется. В области содержания C 65 ат.% отмечается существенный рост микротвердости (см. рис.1), а также появление на электронограммах трех достаточно интенсивных, но размытых линий ОЦК решетки с периодом $\sim 0.3 \text{ нм}$. Динамика изменения фазового состава пленок при увеличении концентрации C от 50 до 65 ат.% представлена на рис.2а,б,с.

С целью подтверждения образования ОЦК решетки в дальнейшем получение пленок производилось при использовании одного магнетрона, снабженного составной мишенью из Ti и C. Необходимая геометрия составной мишени была рассчитана по специальной методике и позволяла создавать паровой поток с содержанием C ~ 66 и 82 ат.%. При этом скорость наращивания пленки была снижена примерно в 60 раз (до $0.008 - 0.01 \text{ нм/с}$), а $T_{\text{cond}} \approx 500^\circ\text{C}$. Одновременно с этим парциальное давление химически активных газов было также снижено до $8 \cdot 10^{-8}$ Па. Такие экстремальные условия позволили выделить ОЦК решетку в чистом виде одновременно с существенным снижением дисперсности (см. рис.2д) и периода решетки до 0.294 нм . При содержании C = 82 ат.% на электронограммах появляются линии алмазной фазы (см. рис.2е). Причем, дифракционные максимумы плоскостей (111) и (220) алмазной фазы накладываются на дифракционные максимумы (110) и (211) ОЦК фазы, что приводит к относительному росту ин-

Рис.2. Фазовый состав пленок системы Ti-C (в ат.%C): a - ~ 50; b - 58; c - 65; d - 66; e - 82; f - 100

тенсивностей и размытости соответствующих линий электрограммы.

При использовании одного магнетрона и чисто углеродной мишени, а также технологических параметров предшествующего эксперимента были получены пленки, содержащие алмазную фазу (см. рис.2f).

Из приведенных выше экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы:

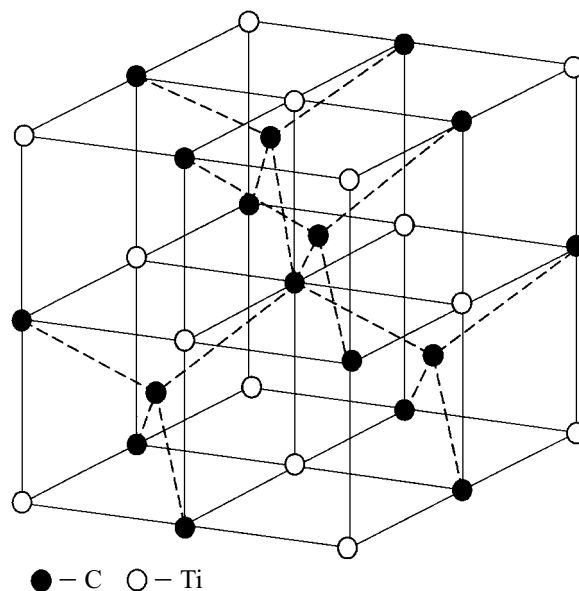
- 1) ОЦК фаза имеет химический состав, примерно соответствующий соединению TiC_2 ,
- 2) образование ОЦК фазы сопровождается повышением микротвердости.

На основании полученных экспериментальных данных была построена решетка TiC_2 , представленная на рис.3. Построенная решетка, по своей сути, является итогом внедрения в междоузлия ГЦК решетки TiC четырех атомов C. Переход от TiC_2 к алмазной фазе при снижении концентрации Ti, по-видимому, определяется сжатием углеродной подрешетки до алмазной формы.

Кристаллографическая плотность TiC_2 составляет 2350 кг/м^3 .

Снижение T_{cond} , повышение скорости наращивания пленки (то есть рост пресыщенности паров), а также увеличение парциального давления химических активных газов в нашем случае приводят к уси-

лению дисперсности и появлению фазы графита. По-видимому, необходимым условием образования алмазной фазы и TiC_2 является также наличие в распыленном ионами потоке атомов с повышенными энер-

Рис.3. Структура решетки TiC_2

гиями. Возможно, определенную роль играют также разогрев ростовой поверхности вторичными электронами и абсолютная стабильность технологического процесса.

Необходимо отметить, что вопрос о существовании TiC_2 рассматривался и ранее. В работе [6] при высоких температурах обнаружили продукт взаимодействия этилена с тетрахлоридом Ti , в котором концентрация связанного C превышала 50 ат.%. По мнению авторов, полученный карбид также имел состав TiC_2 и кубическую решетку типа $CsCl$ с периодом 0.313 нм. Однако результаты этой работы не были подтверждены [7]. Полученная в [6] фаза, возможно, являлась переходной между TiC и TiC_2 .

Таким образом, рост вклада диффузии в структурообразование пленок расширяет технологические возможности получения алмазной и сопутствующих фаз.

-
1. А.П.Семенов, И.А.Семенова, Н.Н.Смирнягина и др., в сб. Докл. IV Международного симпозиума по алмазным пленкам и родственным материалам, ННЦ ХФТИ, Харьков, 1999.
 2. Д.В.Федосеев, Алмаз в электронной технике, М.: Энергоатомиздат, 1990.
 3. Технология тонких пленок (справочник), т.1, под ред. Л.Майселла, Р.Глэнга, М.: Советское радио, 1977.
 4. В.И.Перекрестов, С.Н.Кравченко, А.В.Павлов, ФММ **88**, 72 (1999).
 5. В.И.Перекрестов, С.Н.Кравченко, А.В.Павлов, ВАНТ **2(10)**, 82 (1999).
 6. S.Raman and G.Ramachandran, Current Sci. **A31**, 321 (1962).
 7. Г.В.Самсонов, Г.Ш.Упадхая, В.С.Нешпор, Физическое материаловедение карбидов, Киев, Наукова думка, 1974.