

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НА УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ПОКРЫТИЙ Ti–B–C, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

© 2024 г. Ф. В. Кирюханцев-Корнеев^а*, А. Д. Чертова^а, В. В. Куц^а, Ю. С. Погожев^а

^а Университет науки и технологий МИСИС, Москва, 119049 Россия

*E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.07.2024 г.

После доработки 11.07.2024 г.

Принята к публикации 15.07.2024 г.

Методом магнетронного распыления с использованием гетерофазной мишени TiB₂–TiC, при осаждении на наклонную подложку Si (111), получены покрытия Ti–B–C различного состава. Проведены исследования методами оптической эмиссионной спектроскопии, рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии. Удельное электросопротивление измерено четырехзондовым методом. Покрытия имели плотную малодефектную структуру на основе гексагональной фазы TiB₂ и характеризовались равномерным распределением элементов по толщине. Установлено, что при увеличении содержания титана в покрытиях с 27 до 42 ат. % значение удельного электросопротивления снижалось с 314 до 249 мкОм·см.

Ключевые слова: магнетронное распыление, покрытия, TiB₂, TiC, Ti–B–C, удельное электросопротивление

DOI: 10.56304/S2079562924060186

ВВЕДЕНИЕ

Эвтектические и околоэвтектические боридно-карбидные системы перспективны для напыления резистивных пленок — за счет высокой термической стабильности структуры композиционные керамические пленки, как правило, обладают неизменным и относительно низким электросопротивлением в широком температурном диапазоне. По температурному коэффициенту удельного сопротивления они выгодно отличаются от других материалов, используемых в качестве резисторов (сплавы, простые тугоплавкие соединения, например, NiCr, TaHf, TaN, NiSi) с относительно низкой термостойкостью.

В одной из первых работ по получению покрытий Ti–B–C было показано, что скорость и температура начала рекристаллизации сильно зависят от состава распыляемого катода-мишени [1]. Наиболее высокая термическая стабильность пленок достигалась при минимальном размере нанокристаллитов основных фаз при распылении мишени состава TiC–40% TiB₂. Температурный коэффициент удельного сопротивления пленки был чрезвычайно низким и снижался при увеличении температуры отжига, достигая при 600°C значения $2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Покрытия Ti–B–C показали высокую коррозионную стойкость в водных раство-

рах H₂SO₄ и HCl, а также высокой износостойкостью в условиях абразивного воздействия в водной среде. Увеличение содержания TiC в тонкой пленке приводило к повышению коррозионной стойкости (оптимальный состав TiC–20% TiB₂), в то время как коррозионная стойкость тонких пленок была на 2–3 порядка выше, чем у соответствующего объемного материала мишени, из которого они были нанесены [2].

В работе [3], посвященной нанокompозитным покрытиям Ti–B–C, полученным ВЧ-магнетронным распылением, исследована кинетика и механизмы окисления при нагреве на воздухе. Установлено, что: катастрофическое окисление начинается при 920 К; фазы TiB₂ и TiC в покрытиях Ti–B–C окисляются последовательно; окисление покрытий Ti–B–C в интервале температур от 1173–1323 К протекает по параболическому закону; оксидные поверхностные пленки, образовавшиеся после окисления при 1173 К в основном состоят из рутила TiO₂ с гексагональным B₂O₃. Пленки Ti–B–C, полученные распылением мишеней из борида титана и графита, обладали структурой типа *nc*-TiB₂–*x*C_{*x*}/*a*-BCO (*nc*-нанокристаллиты, *a*-аморфная фаза) и имели рекордный уровень твердости 51.5 ГПа [4]. Относительно высокие трибологические свойства покрытий в условиях тре-

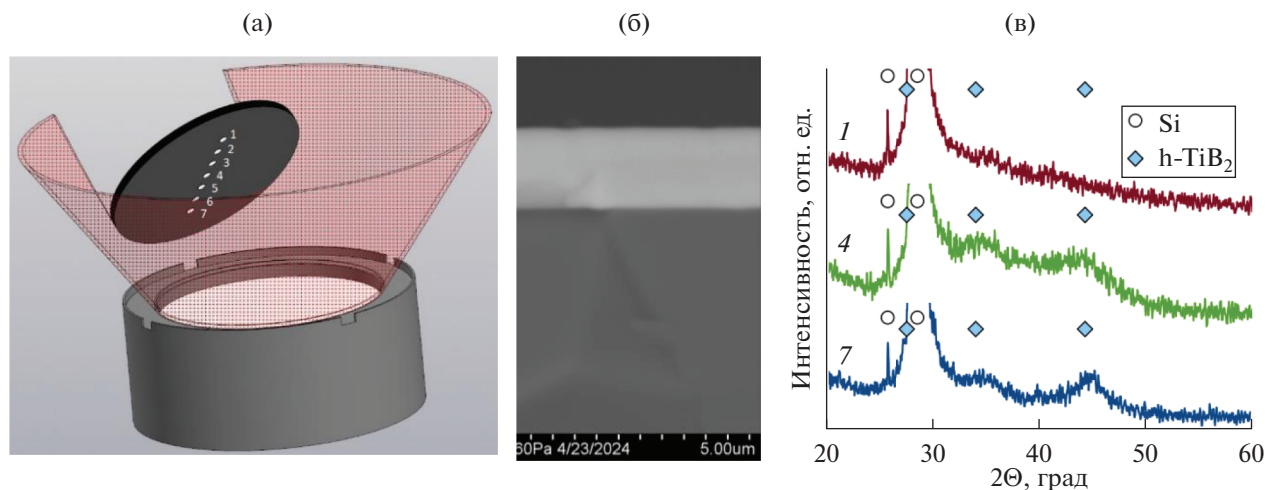


Рис. 1. Схема геометрии напыления (а), РЭМ (б) и РФА данные (в) покрытий.

ния скольжения и ударных нагрузок обеспечивают преимущественно углеродсодержащими фазами, выполняющими роль твердой смазки [5, 6]. Высокая износостойкость отмечена для легированных азотом покрытий Ti–B–C, полученных методом химического осаждения из пара в диапазоне средних температур подложки [7]. Наноккомпозитные покрытия Ti–B–C, описываемые формулой $nc\text{-TiC:B/a-BC}_x/\text{a-C}$, нанесенные магнетронным распылением с использованием мишеней B_4C , Ti и C, в процессе электрофизических измерений показали контактное сопротивление ~ 0.005 Ом, сравнимое с Ag, при использовании нагрузок ≈ 1 Н, несмотря на высокое удельное сопротивление ($380\text{--}4000$ мкОм $\cdot$ см) и содержание кислорода ≈ 16 ат. %. Авторы отмечали перспективу применения покрытий для электрических контактов [8]. Важным является установление закономерностей влияния состава покрытий на электрофизические свойства, такие, как удельное электро-сопротивление.

Целью настоящего исследования являлось получение покрытий Ti–B–C с разным составом за счет использования при напылении наклонной подложки, а также установление закономерностей влияния состава на значения удельного электро-сопротивления.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия были нанесены с помощью метода магнетронного напыления. Распыляемая керамическая мишень $\text{TiB}_2 + 40\%$ TiC диаметром 120 мм и толщиной 6 мм была изготовлена путем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с использованием экзотермической смеси порошков титана, углерода и бора [1, 9]. В качестве подложки использовалась пластина крем-

ния марки КДБ (111) диаметром 100 мм. Подложки перед нанесением покрытия подвергались очистке в изопропиловом спирте. Перед началом осаждения также производилась очистка подложек в вакууме с помощью ионного источника щелевого типа (ионы Ar^+ , ускоряющее напряжение 2 кэВ) в течение 20 мин. Покрытия осаждались при следующих условиях: остаточное давление 10^{-3} Па, рабочее давление в вакуумной камере 0.1–0.2 Па, рабочий газ Ar (99.9995%). Мощность, подаваемая на магнетрон с помощью источника питания Pinnacle+ (Advanced Energy, USA) поддерживалась постоянной на уровне 1 кВт, время осаждения составляло 20 мин. Принципиальная схема рабочего пространства вакуумной установки типа УВН-2М, используемой для нанесения покрытий, представлена в работе [10]. С целью варьирования состава покрытие осаждалось на подложку, наклоненную под углом, по схеме, представленной на рис. 1а. Держатель позиционировался под углом 45° к поверхности мишени. Анализ структуры и свойств покрытий проводился в точках подложки, расположенных на расстоянии около 1 см друг от друга в вертикальном направлении.

Распределение элементов по толщине определялись с помощью метода оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на приборе Profiler 2 (“Horiba Jobin Yvon”, Франция) [11]. В качестве контрольных образцов дополнительно к имеющимся стандартам были измерены WC-Co (твердый сплав ВК6М), СВС-керамические материалы TiB_x (сплав СТИМ-4) и TiC_x . Структуру покрытий изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа S-3400 (“Hitachi”, Япония), оснащенного приставкой Noran-7 Thermo для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Рентгенофазовый анализ проводили на дифрак-

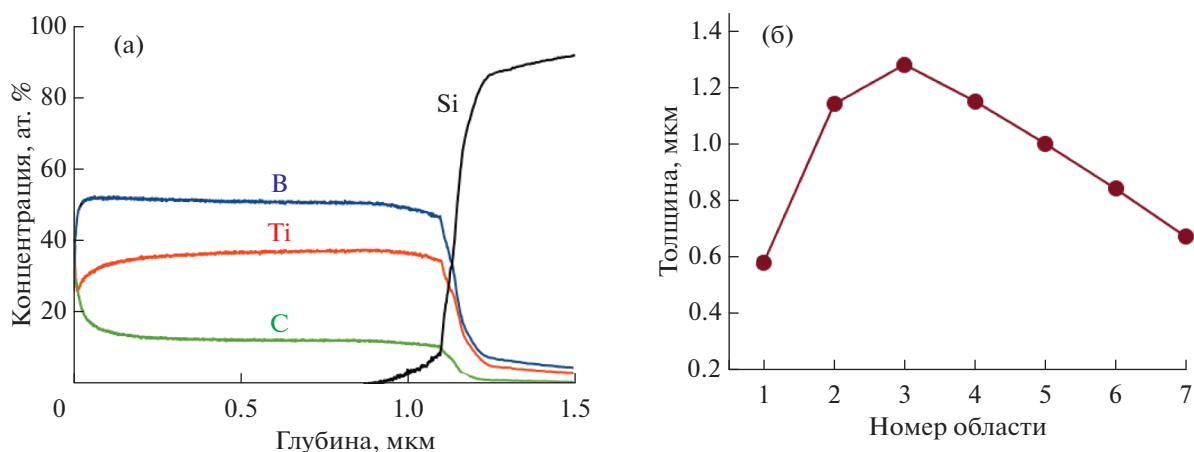


Рис. 2. Типичные ОЭСТР-профили и зависимость толщины покрытий от области на подложке.

тометре Phaser D2 Bruker с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения. Удельное электросопротивление определялось четырехзондовым методом [12]. Для этих целей применялся прибор ВИК-УЭС А производства ООО «РИИС» [13]. Стандартное отклонение в каждой точке составляло около 1% от фиксируемого значения. Алгоритм расчета учитывал толщину слоев.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные структурные исследования показали, что покрытия обладали плотной структурой без выраженных столбчатых зерен (рис. 1б), типичных для двухкомпонентных покрытий TiB_2 или TiC [14, 15]. Данный эффект может быть объяснен подавлением интенсивного роста зерен за счет конкурирующего формирования различных фаз (TiB_2 , TiC , C и т.д.), поскольку в тройной диаграмме Ti-B-C отсутствуют тройные соединения [16]. Отметим, что столбчатая структура является неблагоприятной с точки зрения механических, трибологических свойств покрытий, а также их коррозионной стойкости и стойкости к окислению [17, 18]. Толщина покрытий зависела от положения исследуемой области относительно потока материала и определялась методом ОЭСТР, а не РЭМ.

На рис. 1в представлены рентгенограммы покрытий, снятые в точках 1, 4, и 7. На рентгенограммах покрытий присутствовали острые пики в положениях $2\theta = 25.7^\circ$ и 28.5° , соответствующие подложке из кремния, Si (ICDD 17-0901). Также были обнаружены сильно уширенные линии в положениях $2\theta = 27.5^\circ$, 34.0° и 44.3° относящиеся к гексагональной фазе h-TiB_2 (ICDD 89-3923). Размер кристаллитов фазы h-TiB_2 , определенный по самой интенсивной линии (101) с использованием формулы Дебая–Шеррера, составил 3–4 нм.

РФА покрытий был несколько затруднен вследствие относительно малых толщин отдельных областей и высокой дисперсности структурных составляющих. Так, минимальная интенсивность пиков основной фазы на дифрактограммах наблюдалась для области 1 с минимальной толщиной 0.58 мкм. Отсутствие рефлексов от углеродсодержащих фаз на дифрактограммах может свидетельствовать о том, что они имеют аморфную структуру.

Исследования, проведенные методом ОЭСТР, показали, что во всех точках образца элементы распределены равномерно по толщине покрытий. В качестве примера на рис. 2а показан элементный профиль для покрытия Ti-B-C в области 4. Из полученных ОЭСТР-профилей были определены средние по толщине концентрации титана, бора и углерода, а также толщина в каждой области образца. Толщина покрытий возрастала с 580 до 1140 нм при уменьшении дистанции «подложка–мишень» (рис. 2б). Однако затем происходило ее линейное снижение с 1280 до 670 нм. Снижение толщины покрытий можно связать с возрастанием угла между нормалью к поверхности мишени и направлением массопереноса, что объясняется законом Ламберта. Максимальная и минимальная скорости роста покрытий, определенные с учетом времени осаждения, составляли 64 и 29 нм/мин.

Установлено, что состав покрытий изменялся линейно (рис. 3а). Концентрация титана увеличивалась с 27 до 42 ат. % при уменьшении дистанции «подложка–мишень». Содержание более легких элементов, бор и углерода, снижалось с 57 до 46 ат. % и с 16 до 12 ат. %, соответственно. Различия в поведении атомов каждого компонента покрытия можно связать с их атомными радиусами и атомными массами. Атомы титана менее подвержены рассеянию на атомах рабочего газа (аргон), по сравнению с атомами бора и углерода,

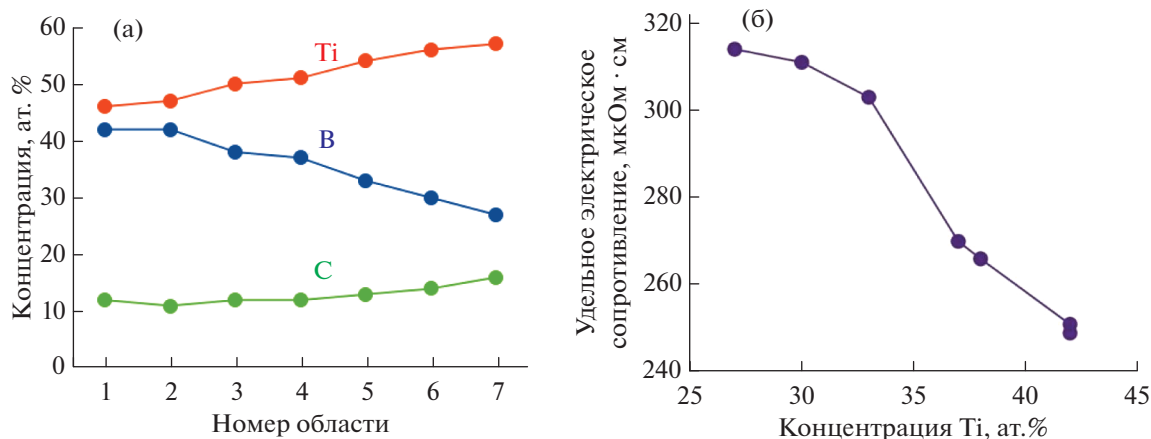


Рис. 3. Зависимости состава покрытий от положения области на подложке (а) и удельного электросопротивления от содержания титана в покрытиях (б).

поскольку обладают существенно более высокой атомной массой 47.9 (10.8 и 12.0 для В и С).

Снижение содержания неметаллов в покрытии и рост концентрации титана приводили к закономерному снижению величины удельного электросопротивления. На рис. 3б показана зависимость удельного электросопротивления от концентрации титана в покрытиях. Значения снижались с 314 до 249 мОм·см при возрастании концентрации титана с 27 до 42 ат. %. Повышение доли металлических связей, а также повышение степени кристалличности при переходе от области 1 к области 7, способствовали росту электропроводности материала. Важно отметить, что разработанные покрытия Ti–B–C имели более низкое удельное электросопротивление (249 мОм·см) по сравнению с известными покрытиями, такими, как TiC (660 мОм·см), TiB₂ (320 мОм·см), TiSiC (291–302 мОм·см) [19–21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены покрытия в системе Ti–B–C с содержанием титана от 27 до 42 ат. %, бора от 46 до 57 ат. %, углерода от 11 до 16 ат. %, и толщиной от 580 до 1280 нм при магнетронном напылении при мощности 1 кВт на наклонную подложку из монокристаллического кремния. Основу покрытий составляла гексагональная фаза TiB₂ с размером кристаллитов от 2 до 4 нм. Установлено, что при уменьшении дистанции “подложка–мишень” происходит увеличение содержания титана в покрытиях с 27 до 42 ат. %, что сопровождается падением удельного электросопротивления с 314 до 249 мОм·см.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 24-13-00085).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Levashov E.A. et al. // Surf. Coat. Technol. 1997. V. 92 (1–2). P. 34–41.
2. Andreev Yu.Ya. et al. // Surf. Coat. Technol. 1997. V. 90. P. 42–52.
3. Zhong D. et al. // Surf. Coat. Technol. V. 2003. V. 163–164. P. 50–56.
4. Onoprienko A.A. et al. // Thin Solid Films. 2021. V. 730. P. 138723.
5. Vyas A. et al. // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 204. P. 1528–1534.
6. Qian J.C. et al. // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 270. P. 290–298.
7. Holzschuh H. // Int. J. Refract. Hard. Met. 2002. V. 20. P. 143–149.
8. Lauridsen J. et al. // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258 (24). P. 9907–9912.
9. Levashov E.A. et al. // Int. Mater. Rev. 2017. V. 62. 4. P. 203–239.
10. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. et al. // Surf. Coat. Technol. 2022. V. 442. P. 128141.
11. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2012. V. 48 (5). P. 585–590.
12. Васильев И. // Вектор высоких технологий. 2020. Т. 2 (47). С. 7–14.
13. <https://all-pribors.ru/opisanie/82668-21-vik-ues>.
14. Berger M. et al. // Surf. Coat. Technol. 2004. V. 185 (2–3). P. 240–244.
15. Kumar N. et al. // Surf. Coat. Technol. 2014. V. 258. P. 557–565.
16. Ivanov Yu. F. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2015. V. 652. P. 012015.

17. Sytchenko A.D. *et al.* // Surf. Interfaces. 2023. V. 37. P. 02654.
18. Zhang C.H. *et al.* // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. P. 6141–6153.
19. Aihaiti L. *et al.* // Coatings. 2021. V. 11. P. 457.
20. Shutou A. *et al.* // Mater. Letters. 2000. V. 45. P. 143–148.
21. Kiryukhantsev-Korneev P. *et al.* // Materials. 2023. V. 16. P. 936.

Study of the Influence of Elemental Composition on Specific Electrical Resistance of Ti–B–C Coatings Obtained by Magnetron Sputtering Method

Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev¹, *, A. D. Chertova¹, V. V. Kuts¹, and Yu. S. Pogozhev¹

¹ National University of Science and Technology MISIS, Moscow, 119049 Russia

*e-mail: kiruhantsev-korneev@yandex.ru

Received July 5, 2024; revised July 11, 2024; accepted July 15, 2024

Abstract—Ti–B–C coatings of various compositions have been obtained by magnetron sputtering using a TiB₂–TiC heterophase target and have been deposited on a Si(111) substrate. The studies have been carried out using glow discharge optical emission spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The electrical resistivity has been measured using the four-probe method. The coatings had a dense, low-defect structure based on the hexagonal TiB₂ phase and have been characterized by a uniform distribution of elements throughout the thickness. It has been established that the electrical resistivity decreases from 314 to 249 μΩ cm with an increase in the titanium content in coatings from 27 to 42 at %.

Keywords: magnetron sputtering, coatings, TiB₂, TiC, Ti–B–C, electrical resistivity