

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ И ДРУГИЕ ДВУМЕРНЫЕ ОБЪЕКТЫ

УДК 539.217.23.4.461

**В.Ю. Куликовський^{1,2}, В.І. Іващенко¹, М.І. Даниленко¹, V. Vorlicek²,
R. Ctvrtlik^{2,3}, M. Stranyanek^{2,3}, Л.А. Іващенко¹**

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
м. Київ, вул. Кржижановського, 3, Україна, 03142

²Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic
Na Slovance 2, 182 21 Prague 8, Czech Republic

³Joint Laboratory of Optics, Palacky University and Institute of Physics of Academy
of Sciences of the Czech Republic
17 listopadu, 50, 772 07 Olomouc, Czech Republic

СТРУКТУРНІ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНИХ І ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК B_4C

Ключові слова: магнетронне розпилення, твердість, модуль пружності, плівки карбиду бору, структура, молекулярна динаміка

Магнетронним розпиленням мішені B_4C виготовлено аморфні та кристалічні плівки. Досліджено їхній склад, твердість, модуль пружності, внутрішні напруги й структуру залежно від зміщення на підкладці та її температури. Твердість і модуль пружності змінювалися зі збільшенням від'ємного зміщення при осадженні плівок на холодні підкладки, але зростали з підвищенням температури осадження до 970 °С. Низькотемпературні плівки були аморфними, полікристалічна фаза B_4C виникала при $T > 900$ °С. Плівка, осаджена при максимальній температурі 970 °С, мала великий розкид значень твердості й модуля пружності. У деяких місцях її твердість значно перевищувала твердість монокристалічного B_4C , що може бути пов'язано з особливостями локальної мікроструктури. Для з'ясування впливу структури на механічні властивості плівок було виконано першопринципні обчислення атомної та електронної будови кристалічного й аморфного B_4C . Встановлено, що при переході від кристалічного ($B_{11}C$ – CB_3) до аморфного B_4C зникнення ланцюжків, які з'єднують ікосаедри в аморфній матриці, призводить до зниження об'ємного модуля з 270 до 259 ГПа. Такі структурні особливості α - B_4C , очевидно, й відповідають за зниження механічних властивостей аморфних плівок порівняно з полікристалічними.

Вступ

Вивчення механічних властивостей твердих аморфних і нанокристалічних плівок із переважно ковалентними зв'язками викликає нині неабиякий інтерес. Такі плівки можуть мати підвищену твердість по-

© В.Ю. КУЛИКОВСЬКИЙ,
В.І. ІВАЩЕНКО, М.І. ДАНИЛЕНКО,
V. VORLICEK, R. CTVRTLÍK,
M. STRANYANEK, Л.А. ІВАЩЕНКО,
2009

рівняно з компактними матеріалами того ж самого складу завдяки особливостям наноструктури та наявності великої кількості дефектів росту.

Карбід бору B_4C за твердістю є третім матеріалом після алмазу й кубічного нітриду бору. Вирізняючись високими значеннями твердості, модуля пружності та зносостійкості в сполученні з термічною й хімічною стабільністю, він має великі перспективи застосування для захисту або зміцнення різального інструменту. Відповідно до фазової діаграми В–С карбід бору за кімнатної температури існує в широкій області гомогенності з концентрацією вуглецю від ~9 до 22 ат.% [1]. Структура в цьому інтервалі залишається ромбоєдричною, хоча параметри ґрат змінюються; її можна також уявити у вигляді гексагональних ґрат, які мають три ромбоєдричні елементарні комірки (рис. 1). Тriaтомні ланцюжки (Cb) С–В–С чи С–С–С вздовж ромбоєдричної осі (111) зв'язують різні $B_{11}C$ або B_{12} -ікосаедри, локалізовані у вузлах ромбоєдричних ґрат Браве [2]. Атоми вуглецю хаотично займають екваторіальні (Е), сусідні до ланцюжкових атомів або полярні (Р), найближчі до атомів ікосаедра позиції в комірці (рис. 1). Зазначмо, що теоретичні дослідження свідчать: експериментальні кристалічні фази B_4C

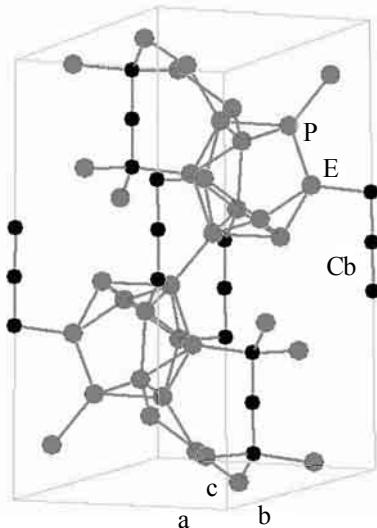


Рис. 1. Гексагональна елементарна комірка B_4C з С–С–С-ланцюжками. Позначення: a , b , c – вектори ґрат, Р – полярна позиція, Е – екваторіальна позиція, Сb – позиція атома в ланцюжку

слід ідентифікувати переважно як полярні структури з С–В–С-ланцюжками (Р-структури), а не як структури з С–С–С-ланцюжками (Сb-структури).

Плівки карбіду бору отримували різними методами іонно-плазмової технології [3–10]. Плівки осаджували за низької (≤ 700 °С) температури або при 900–1200 °С [3]. Низькотемпературні плівки були аморфними, натомість високотемпературні мали полікристалічну структуру. Зокрема в плівках B_4C , отриманих високочастотним розпиленням, полікристалічна структура виникала починаючи з 950 °С [3]. Величини твердості плівок, наведені в роботах [3–10], змінюються від ~20 до ~70 ГПа і мають різні тенденції температурної поведінки, що може залежати як від умов їхнього осадження, так і від інструментарію та умов вимірювання твердості. Ще однією причиною розбіжності результатів може бути певна різниця у складі мішеней карбіду бора, про які йдеться в роботах [3–10]. Поява незначного надлишку вуглецю в плівках складу, близького до B_4C , може перевести однофазний матеріал у двофазний і цим істотно змінити його механічні властивості. Аналіз літератури свідчить про надто малу кількість систематичних досліджень у широкому температурному інтервалі твердості та модуля пружності плівок B_4C й порівняння результатів із даними для відповідних масивних зразків, отриманими за використання тієї ж самої вимірювальної техніки та методології.

Теоретично кристалічний карбід бору вивчали із залученням першопринципного методу псевдопотенціалу [11–13]. Автори акцентували увагу на вивченні впливу конфігурації вуглецю на стабільність структури. Моделювання аморфного карбіду бору досі ще не здійснювалося.

У цій роботі ми вивчали вплив структури на механічні властивості (твердість, модуль пружності) різних аморфних і кристалічних плівок B_4C , отриманих у широкому інтервалі температур аж до 970 °С, а також плівок, отриманих без спеціального нагрівання підкладки, але з різною напругою зміщення на ній. Вимірювані величини порівнюються з аналогічними для масивного зразка B_4C , з якого виготовлено мішень для розпилення, причому всі вимірювання здійсню-

вали за однакових умов наноіндентування. Для інтерпретації отриманих результатів було проведено теоретичні дослідження атомної структури кристалічної й аморфної модифікацій V_4C_3 .

Експериментальна частина

Аморфні (*a*) та полікристалічні (*c*) плівки карбиду бору було виготовлено методом магнетронного розпилення при постійному струмі на установці «Leibold-heraeus Z 550m». Вакуумна система складалася з ротаційного й турбомолекулярного насосів. Базовий тиск у робочій камері становив близько $5 \cdot 10^{-4}$ Па. Мішень полікристалічного V_4C_3 (діаметр 75 мм) розпилювали в аргоні (чистота 99,999%) за тиску 0,5 Па та потужності розряду 300 Вт. Відстань між мішенню й підкладкою — 50 мм. Плівки осаджували на монокристалічні підкладки Si(111). У процесі осадження підкладка або була заземлена, або на неї подавали негативне зміщення до -200 В за допомогою ВЧ-джерела з частотою 13,56 МГц. Ряд плівок було нанесено на заземлені підкладки, заздалегідь нагріті до 300, 500, 700, 800, 900, 940 і 970 °С. Плівки іншої серії було нанесено на підкладки, які не нагрівали, але на них подавали зміщення від 0 до -200 В. Усі підкладки заздалегідь обробляли в ультразвуковій ванні протягом 10 хв у суміші ацетону, толуолу та ізопропілового спирту (1:1:1). Перед осадженням плівок підкладки очищували шляхом розпилення їхньої поверхні іонами аргону за тиску $5 \cdot 10^{-1}$ Па та напруги зміщення -300 В. Перед кожним циклом осадження мішень очищували впродовж 15 хв в розряді аргону за потужності 300 Вт. Кінець процесу очищення контролювали за напругою розряду. Товщину плівок вимірювали на профілометрі «Alfa-step»; вона варіювалася в межах 1,1–1,6 мкм залежно від умов осадження. Хімічний склад плівок визначали методом електронно-зондового рентгенівського мікроаналізу (ЕРМА) на приладах «Jeol JXA-733» і «Camebax-50». Структуру плівок досліджували за кімнатної температури методом раманівської спектроскопії (Renishaw Ramascope, модель 1000, $\lambda_{Ar} = 514,5$ нм) на дифракції електронів на віддзеркалення (електронограф ЕМР-100).

Структуру плівки, осадженої за 970 °С, вивчали за допомогою просвічувального електронного мікроскопа «JEM-100CX II (Jeol)». У цьому випадку після механічного потоншування підкладки зразок піддавали іонному травленню.

Частоти раманівських смуг визначали прямо зі спектрів без будь-якого розкладання їх. Твердість плівок і зведений модуль пружності $E_r = E/(1 - \nu^2)$, де E і ν — модуль Юнга та коефіцієнт Пуассона відповідно, вимірювали на апаратурі «Nanotest™ Nt600» з індентором Берковича за навантажень 5–50 мН. Середні величини твердості й модуля пружності обчислювали з кривих навантаження-розвантаження за п'ятьма незалежними вимірюваннями, використовуючи аналіз, запропонований Олівером і Фарром [14]. Максимальне навантаження, за якого глибина проникнення індентора не перевищувала $\sim 12\%$ товщини плівок, дорівнювало 10 мН. За таких умов наноіндентування підкладка кремнію не впливала суттєво на твердість плівки, водночас глибина проникнення індентора була чималою, що зменшувало похибку вимірювання. Вимірювання за різних навантажень здійснювали в одному локальному місці для порівняння.

Розрахунки атомної й електронної структур *c*- і *a*- V_4C_3 здійснювали за допомогою першопринципного методу псевдопотенціалу, реалізованого в кодах «Quantum espresso» [15]. Розглядали 15-атомні ромбоєдричні та 45-атомні гексагональні елементарні комірки для Р- й Св-кристалічних структур. Нормозбережні псевдопотенціали генеровано з урахуванням наближення локальної густини для обмінно-кореляційного члена в трактуванні [16]. Розкладання плоских хвиль здійснювали до енергій 36 Рідберг, а інтегрування виконували за набором спеціальних точок (6 6 6) і (2 2 2) для кристалічних та аморфної структур відповідно шляхом розмиття власних значень гауссіаном із параметром розмиття, що дорівнює 0,02 Рідберг. Усі структури було релаксовано як за об'ємом, так і за положенням атомів в елементарній комірці з точністю 0,007 еВ/А [15]. Аморфний зразок отримували в рамках молекулярної динаміки шляхом охолодження розплаву V_4C_3 , одержаного за температури (4227 °С) та ви-

тримки протягом 1 пс. Швидкість охолодження зразка до кімнатної температури становила $\sim 10^{13}$ град/с. Моделювання здійснювали із застосуванням NVT-ансамблю для кубічної елементарної комірки зі 135 атомів. Густина аморфного зразка дорівнювала густині кристала. Результуючий зразок було релаксовано з урахуванням об'єму та положення в комірки.

Результати та їх обговорення

Результати дослідження хімічного складу залежно від температури підкладки й негативного зміщення на ній свідчать, що в межах точності вимірювань склад усіх плівок близький до складу, що відповідає формулі B_4C , й практично не залежить ані від температури підкладки, ані від напруги зміщення. Вміст кисню в плівках — до 0,1 ат.%. Аргон зовсім не фіксується в плівках, осаджених при $T \geq 700$ °С. У помітній кількості (до 5 ат.%) він спостерігається лише в плівках, осаджених на холодні підкладки, та за негативних зміщень на підкладці.

На рис. 2 показано залежність величини твердості (H) і модуля пружності (E) плівок, осаджених на непрогрітих підкладках, від негативної напруги зміщення на підкладці. Видно, що первинне збільшення негативного зміщення на підкладці до -100 або -165 В призводить до зменшення твердості й модуля пружності. Подальше зростання зміщення до -220 В зумовлює незначне збільшення цих величин, імовірно, завдяки певному відпалюванню плівки внаслідок зростання інтенсивності іонного бомбардування. Поведінка цих величин корелює також із часткою Ag у плівках, яка спочатку зростає зі збільшенням зміщення до -100 В, а далі трохи зменшується при збільшенні зміщення до -165 та -220 В.

На рис. 3 показано залежність механічних властивостей плівок карбіду бору від температури осадження аж до 940 °С. Із рис. 3 видно, що твердість і модуль пружності збільшуються при зростанні температури підкладки, проте їхні значення залишаються меншими, аніж відповідні значення для масивного матеріалу, з якого виготовлено мішень: $H \sim 41$ ГПа, $E_f \sim 518$ ГПа, $H/E = 0,08$.

Наші дослідження свідчать, що кремнієва підкладка завтовшки 350 мкм істотно впливає на значення модуля пружності плівки, тому його реальну величину краще було б визначати за мінімального навантаження на індентор, хоча при цьому збільшується похибка вимірювання; такий підхід потребує подальшого вивчення. Із цієї причини величини E_r , отримані при навантаженні 10 мН, не є реальними величинами, а лише відображають тенденцію зміни цих параметрів залежно від умов осадження. Кристалічна плівка, отримана при 970 °С, на відміну від усіх інших, показує зменшення й твердості, й модуля пружності при збільшенні навантаження до 50 мН. Значний розкид цих величин спостерігається навіть за постійного навантаження. Присутність зламів на деяких кривих навантаження для цієї плівки говорить про появу в ній тріщин у процесі навантаження. Такі криві й відповідні дані ми тут не розглядаємо. Ми аналізуємо гладкі криві навантаження-розвантаження. При цьому в більшості

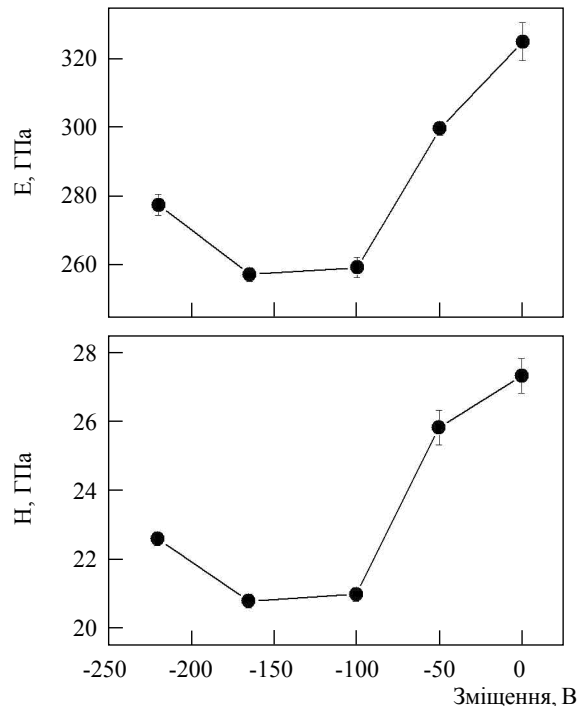


Рис. 2. Твердість (H) і модуль пружності (E) плівок як функції зміщення на підкладці. Підкладки спеціально не нагрівалися

вимірювань твердість кристалічної плівки становила ~40 ГПа, однак у деяких випадках досягла величин 44–60 ГПа, що перевищує значення для масивного матеріалу (~41 ГПа). Такі високі значення можуть свідчити про можливу межу твердості, досягнувши для даного матеріалу, та пояснюються локальним формуванням наноконпозиційної структури, яка складається з карбіду бору й сегрегованого за цієї температури вуглецю, про що піде мова нижче. Модуль пружності (518 ГПа) у цих випадках нижчий, аніж у масивному матеріалі для монокристалічного $B_{4,3}C$ (~530–540 ГПа) [17]. Слід зазначити, що недавно з'явилося повідомлення про нову надтверду кубічну фазу BC_x із величинами твердості 78 ГПа та модуля пружності 900–1000 ГПа, визначеними з кривих наноіндентування [18].

Із картин електронної дифракції на відбиття (тут не показаних) впливає, що плівки зростають аморфними аж до температури осадження 900 °C й починають кристалізуватися за $T_s = 940$ °C.

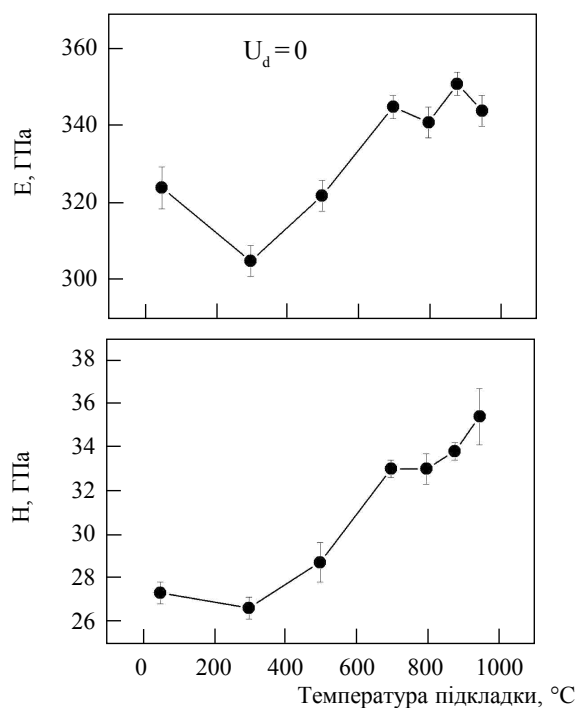
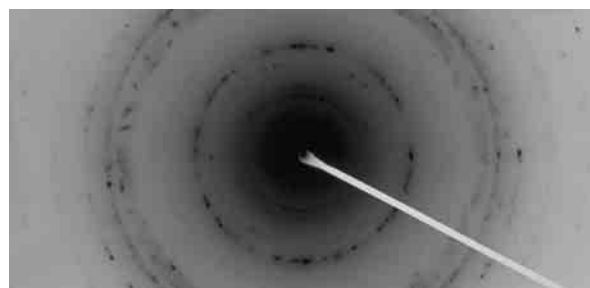


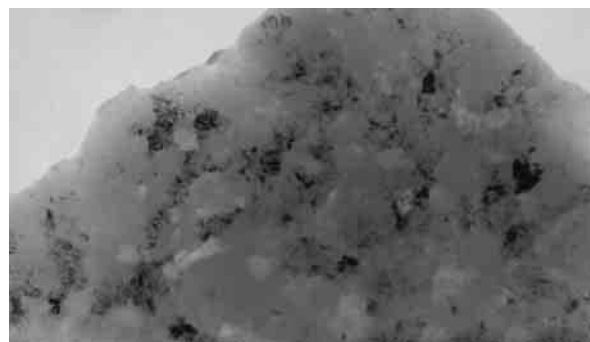
Рис. 3. Твердість (H) і модуль пружності (E) плівок як функції температури підкладки. Підкладки було заземлено

На рис. 4 показано мікроструктуру кристалічної плівки, осадженої за $T_s = 970$ °C, та її мікроелектронну дифракційну картину, отриману за допомогою просвічувального електронного мікроскопа. У таблиці наведено міжплощинні відстані для кристалічного B_4C (таблиці ICDD) та для високотемпературної плівки. Порівняння міжплощинних відстаней, узятих із таблиць ICDD для кристалічного B_4C , з такими самими, отриманими для плівки, осадженої за $T_s = 970$ °C, свідчить про їхню ідентичність. Розмір зерен у плівці змінюється в межах 10–200 нм, хоча зустрічаються й зерна розміром 400 нм.

Дані раманівської спектроскопії підтверджують і доповнюють висновки, зроблені на підставі аналізу результатів електронної мікроскопії. На рис. 5 показано раманівські спектри плівок, отриманих за різних температур підкладки від 500 і до 970 °C, а також спектр від мішені полікристалічного карбіду бору. Положення й відносна інтенсивність чітких смуг у спектрі від міше-



a



б

Рис. 4. Картина мікродифракції (a) та мікроструктура плівки (b), осадженої при $T_s = 970$ °C

Таблиця. Міжплощинні відстані для кристалічного V_4C_5 , взяті з таблиць ICDD [75-424], та для плівки, осадженої за $T_s = 970^\circ C$

hkl	Плівка	ICDD
	d_{hkl} [Å]	d_{hkl} [Å]
101	4,52	4,4995
012	3,80	3,7828
110	2,78	2,8031
021	2,37	2,3769
211	1,78	1,8128
205	1,70	1,712
303	1,48	1,5004
220	1,37	1,3995
131	1,31	1,3369
306	1,25	1,2605

ні (320, 480, 533, 725, 825, 1000 і 1087 см^{-1}) добре узгоджуються з літературними даними для полікристалічного V_4C_5 , виготовленого гарячим пресуванням [19]. В окремих локальних місцях мішені видно також сліди від сегрегації аморфного вуглецю. Треба зазначити, що ідентифікація

раманівських мод V_4C_5 залишається поки що предметом дискусій. Зокрема незначний пік при 380 см^{-1} має невідоме походження. Нині встановлено, що ікосаедри $V_{11}C$ відповідальні за появу смуг в області 533 см^{-1} (коливальна мода) й 1087 см^{-1} (дихальна мода). Коливання зв'язків В–В всередині ікосаедрів і між ними припадають на інтервал $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$, а смуга 481 см^{-1} відповідає коливанням (розтягуванню) ланцюжків С–В–С [20]. Смуга поблизу 1000 см^{-1} приписується моді обертання ланцюжкових атомів [20]. Спектри від полікристалічних плівок, осаджених за $\sim 940^\circ C$ та $970^\circ C$, схожі на спектр мішені V_4C_5 , але смуги для них трохи розширені. Окрім смуг, обумовлених V_4C_5 , у спектрах цих плівок є слабка широка смуга при $\sim 1550\text{ см}^{-1}$, яку спричинено сегрегацією аморфного вуглецю, та інтенсивна смуга при 520 см^{-1} від підкладки Si. Ці смуги не спостерігаються в спектрах аморфних плівок, осаджених за температур, нижчих від $900^\circ C$. Оскільки товщина плівок приблизно однакова (1,1–1,6 мкм), поява сигналу від підкладки Si означає,

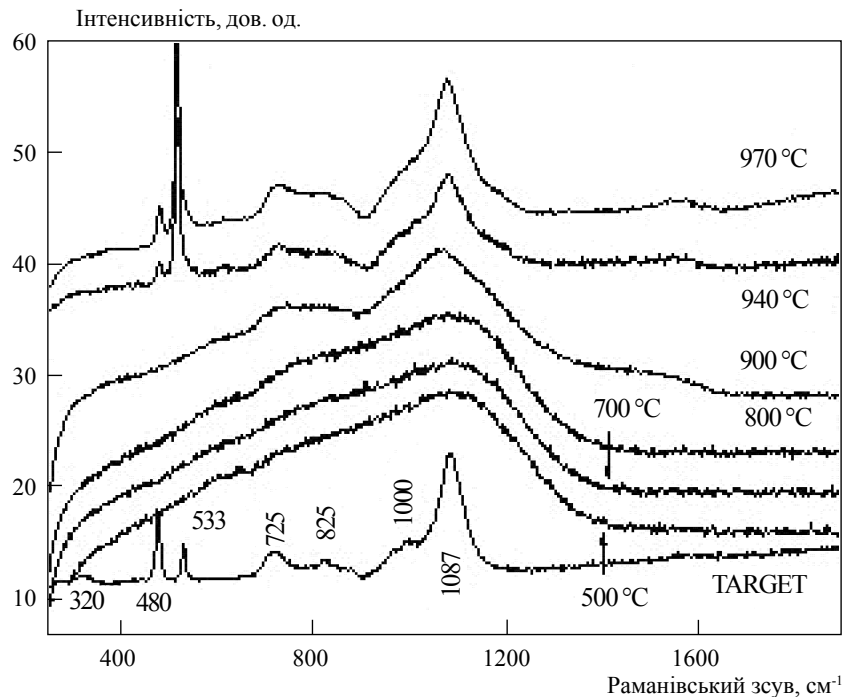


Рис. 5. Раманівські спектри плівок, отриманих при різних температурах підкладки

що кристалічні плівки (~1,6 мкм) прозорі для цієї довжини світла (514 нм), а аморфні — ні.

На раманівських спектрах плівок, осаджених за $T_s \leq 800$ °С, спостерігаються широка інтенсивна асиметрична смуга з максимумом у ділянці 1100 см^{-1} та дуже слабкі широкі опуклості при 600 і 750 см^{-1} . Спектри плівок, отриманих в інтервалі від 50 аж до 800 °С, здебільшого ідентичні, хоча компонента 750 см^{-1} стає помітнішою для плівки, отриманої за $T_d = 800$ °С, за $T_s = 900$ °С з'являється дублет $725/825$ см^{-1} , а основна смуга поблизу 1100 см^{-1} стає виразнішою.

На підставі дослідження раманівських спектрів зразків, отриманих за різних температур і зміщень, можна зробити висновок, що плівки, осаджені за $T_s < 900$ °С, є аморфними, а зміщення впливає на спектри несуттєво.

Повернімося до аналізу механічних характеристик плівок, наведених на рис. 2 і 3. Оскільки склад плівок, отриманих за різних умов, залишається практично однаковим у межах точності вимірювань і збігається зі складом мішені, варіювання механічних властивостей плівок залежно від режимів осадження ми приписуємо впливу змін у їхній мікроструктурі. Твердість і модуль пружності змінюються відповідно до змін концентрації Ag у плівках карбиду бору, що було зазначено раніше в роботі [6]. Посилення інтенсивності іонного бомбардування в процесі росту плівки при збільшенні зміщення призводить до появи численних радіаційних дефектів у поверхневому шарі [6]. Це зумовлює порушення близького порядку (особливо в речовинах із ковалентним зв'язком) і, як наслідок, знижує твердість та модуль пружності. Збільшення зміщення до -220 В спричинює, ймовірно, таке зростання поверхньої температури, яке зменшує вміст Ag у плівці й трохи компенсує атомне розупорядкування, викликане іонним бомбардуванням. У результаті твердість і модуль пружності дещо зростають. Бомбардування іонами при зміщенні на підкладці -50 В не змінює розташування атомів у поверхневому шарі, але трохи збільшує напругу стискання в плівці. Слід зазначити також, що збільшення кількості атомів Ag, акумульованих переважно на межах кластерів, має вже послаблювати зв'язки між кластерами й полегшувати їхнє взаємне ков-

зання. Збільшення температури зумовлює поступове підвищення впорядкування структури та, як наслідок, збільшення твердості. Модуль пружності при цьому спочатку зростає при збільшенні температури до 700 °С, а потім в інтервалі від 700 до 940 °С залишається майже незмінним (~ 340 – 350 ГПа), хоча плівка, отримана при 940 °С, вже має полікристалічну структуру. Це, ймовірно, пояснюється неповною кристалізацією плівки, що підтверджується нашими попередніми вимірюваннями оптичних констант. Плівка, осаджена за 970 °С, має досконалішу структуру. У деяких локальних місцях її модуль пружності перевищує 400 ГПа, а твердість більша за твердість масивного монокристалічного B_4C . Істотну різницю в механічних властивостях для цих полікристалічних плівок, осаджених за близьких температур 940 і 970 °С, може бути зумовлено різною мікроструктурою плівок, а саме різною текстурою та негомогенністю плівок через неоднаковий ступінь сегрегації локально надлишкового вільного вуглецю. Локальні флуктуації потоку атомів В і С поблизу підкладки можуть сприяти формуванню кластерів із різним складом. Збільшення температури підкладки поліпшує близький атомний порядок усередині кластерів.

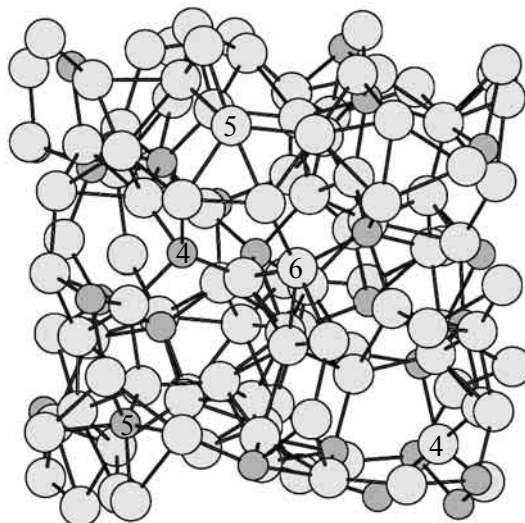


Рис. 6. Конфігурація атомів у теоретичному зразку $\alpha\text{-B}_4\text{C}$. Світлі й темні кружальця позначають атоми бору та вуглецю. Цифрами позначено координаційне число даного атома

Оскільки концентрація вуглецю в отриманих плівках близька до її верхньої межі $\sim 21,6$ ат.%, для так званої фази B_4C (20 ат.%), то локально надлишкові атоми С можуть формувати малі кластери, що спричинює утворення нанокомпозитної фази B_4C/C . Малі включення вільного вуглецю виявляють за допомогою раманівської спектроскопії в наших кристалічних плівках (рис. 4) і навіть у монокристалах карбиду бору [20]. Інтенсивність смуги при ~ 1550 cm^{-1} , що асоціюється з аморфним вуглецем, у плівці, осадженій за $970^\circ C$, трохи вища, ніж у плівці, осадженій за $940^\circ C$. Це означає, що збільшення температури осадження від 940 до $970^\circ C$ призводить до посилення сегрегації вільного вуглецю. Розподіл вільного вуглецю довкола зерен B_4C або поряд із ними у вигляді малих кластерів може істотно впливати на твердість і модуль пружності та зумовлює розкид цих вимірюваних величин, що й спостерігається для плівки, осадженої за $970^\circ C$.

Щоб виявити особливості структуроутворення аморфних плівок B_4C (осаджених за низьких температур підкладки), ми провели моделювання кристалічних Р- і Св-структур та аморфної фази B_4C у рамках першопринципного методу псевдопотенціалу. На рис. 6 показано атомну

конфігурацію аморфного теоретичного зразка. Видно, що в зразку $\alpha-B_4C$ відсутні ланцюжки, наявні у кристалічній структурі.

Для точнішої ідентифікації структури аморфного зразка проаналізуємо його парну кореляційну функцію та функцію розподілу зв'язків за кутами. Ці залежності для $\alpha-B_4C$ наведено на рис. 7 у порівнянні з такими самими для кристалічного B_4C з полярною структурою. Парні кореляції В-В мають середню довжину зв'язків, близьку в обох фазах. Природно, що пік кореляції найближчих сусідів в $\alpha-B_4C$ ширший, ніж у $\chi-B_4C$. Для $\alpha-B_4C$ на кривій парної кореляційної функції відсутній пік при $1,4$ Å, пов'язаний із взаємодією атомів у ланцюжках. Аморфний зразок має кілька атомів вуглецю, в найближчому оточенні яких є один атом того ж самого сорту. Довжини С-С-зв'язків свідчать про те, що атоми розташовано в невпорядкованих ікосаедрах. Ці висновки підтверджуються результатами розрахунків функції розподілу зв'язків за кутами $g(\theta)$ (рис. 7). Основні піки $g(\theta)$ в $\alpha-B_4C$ локалізовано навколо кутів 60° і 110° , які переважно відповідають кутам між зв'язками атомів в одному ікосаедрі або в сусідніх ікосаедрах. Пік при 180° на залежності $g(\theta)$ в $\alpha-B_4C$ відсутній.

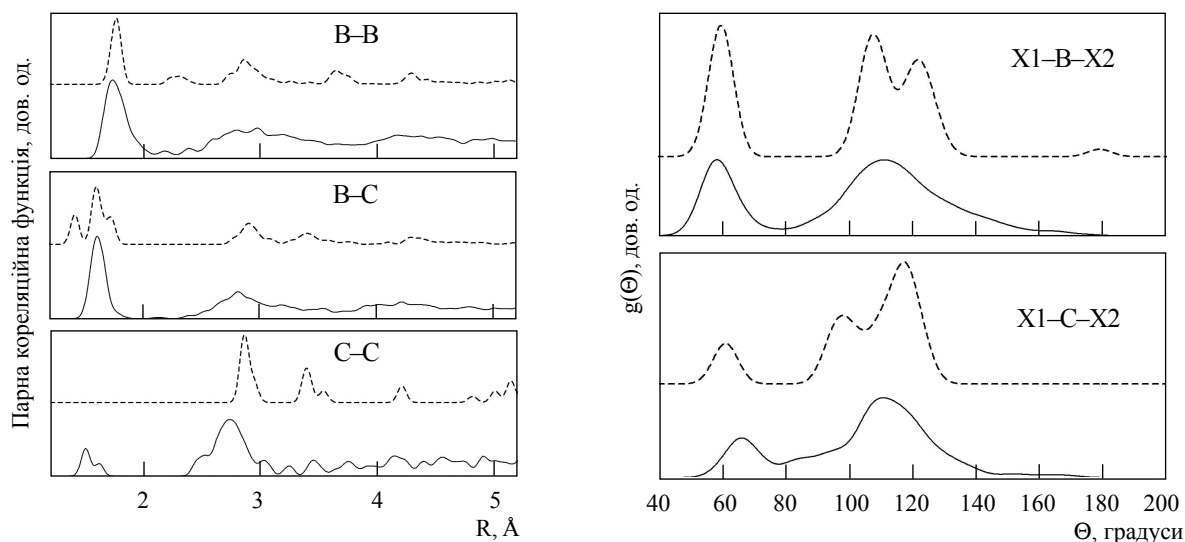


Рис. 7. Парна кореляційна функція (ліва панель) і розподіл за кутами $g(\theta)$ зв'язків бору X1-B-X2 і вуглецю X1-C-X2, де X1, X2 = C, B (права панель) для $\alpha-B_4C$ (суцільна крива) та Р — структури $\chi-B_4C$ (пунктирна крива)

На підставі цих даних ми дійшли висновку, що аморфна структура V_4C має вигляд сітки з не-впорядкованих ікосаедрів, сформованих атомами В та С. Ланцюжки й вуглецеві кластери в такій структурі відсутні. Ми також припускаємо, що відсутність цементаційних ланцюжків і дефектність ікосаедрів у $\alpha-V_4C$ є головними чинниками погіршення механічних властивостей V_4C при переході від кристалічної фази до аморфної. Зокрема розрахований об'ємний модуль для $\alpha-V_4C$ становить 259 ГПа, тобто він нижчий, аніж для Р-структури $\chi-V_4C$ (270 ГПа). Кристалічна структура V_{12} без ланцюжка демонструє об'ємний модуль 258 ГПа, а з ланцюжком С–С–С — 269 ГПа.

Ми зазначаємо, що висновки, які випливають із розрахунків, добре узгоджуються з результатами експериментальних досліджень механічних характеристик і раманівських спектрів. Останні свідчать про відсутність ланцюжків та графітоподібних вкраплень у зернах і аморфній матриці, а також про зниження твердості та пружного модуля в низькотемпературних (аморфних) плівках порівняно з високотемпературними (полікристалічними) плівками, що добре узгоджується з теоретичним передбаченням. Експериментально графітоподібні вкраплення у плівках виявлено в незначних кількостях переважно на межах зерен.

Висновки

Плівки V_4C було нанесено магнетронним розпиленням полікристалічної мішені V_4C на холодні підкладки Si(111) при подаванні на них негативного зміщення від 0 до -220 В та на заземлені підкладки, нагріті в широкому діапазоні температур від кімнатної до 970 °С. Структуру плівок, їхню твердість та модуль пружності вивчено й порівняно з такими самими характеристиками для масивного полікристалічного V_4C , з якого виготовлено мішень.

З аналізу електронної дифракції та раманівських спектрів випливає, що всі плівки, осаджені за температур від 50 до ~ 900 °С, мали аморфну структуру. Збільшення негативного зміщення на підкладці від 0 до -165 В призводить до змен-

шення твердості й модуля пружності плівок, а потім при -220 В — незначного збільшення обох величин. Ці зміни добре корелюють зі вмістом Аг у плівці, а також із абсолютною інтенсивністю розсіяння в раманівських спектрах. Збільшення температури підкладки від кімнатної до 940 °С призводить до часткової кристалізації плівки й до зростання твердості та модуля пружності плівок, хоча вони залишаються нижчими, аніж для полікристалічного об'ємного матеріалу V_4C . Збільшення твердості в деяких точках кристалічної плівки може свідчити про можливість межі механічних властивостей у системі В–С. Локальна сегрегація атомів вуглецю на межах зерен V_4C призводить до формування нанокompозиту $V_4C/\alpha-C$, що може бути однією з причин підвищення твердості системи. Це питання потребує подальшого вивчення.

Результати розрахунків атомної структури аморфних і кристалічних фаз V_4C добре узгоджуються з експериментальними даними та свідчать, що в аморфній структурі ланцюжки й вуглецеві кластери відсутні. Саме відсутність цементаційних ланцюжків і дефектність ікосаедрів, із яких складається $\alpha-V_4C$, є головними чинниками погіршення механічних властивостей V_4C при переході від кристалічної фази до аморфної.

Магнетронным распылением мишени V_4C приготовлены аморфные и кристаллические пленки. Исследовали их состав, твердость, модуль упругости, внутренние напряжения и структуру в зависимости от смещения на подложке и ее температуры. Твердость и модуль упругости уменьшались с увеличением отрицательного смещения при осаждении пленок на холодные подложки, однако возрастали при повышении температуры осаждения до 970 °С. Низкотемпературные пленки были аморфными, кристаллическая фаза V_4C появлялась при $T > 900$ °С. Пленка, осажденная при максимальной температуре 970 °С, имела большой разброс значений твердости и модуля упругости. В некоторых местах ее твердость значительно превышала твердость монокристаллического V_4C , что может быть связано с особенностями локальной микроструктуры. Для выяснения влияния структуры на механические свойства пленок были проведены первопринципные расчеты атомной и электронной структуры кристаллического и аморфного V_4C . Установлено, что при переходе от кристаллического $V_{12}C$ –СВС к аморфному V_4C исчезновение цепочек, связывающих икосаэдры в аморфной матрице, приводит к снижению объемного модуля с 270 до 259 ГПа. Такие структурные особенности $\alpha-V_4C$, очевидно, и отвечают за сни-

жение механических свойств аморфных пленок в сравнении с поликристаллическими.

Ключевые слова: магнетронное распыление, твердость, модуль упругости, пленки карбида бора, структура, молекулярная динамика

Amorphous and crystalline B₄C films were prepared by magnetron sputtering. Film composition, hardness, elastic module, internal tensions and structure were studied depending on substrate bias and substrate temperature (T_s). It was established that hardness and elastic module decrease with increasing negative substrate bias when depositing on unheated substrates. An increase of substrate temperature up to 970 °C resulted in an increase in hardness and elastic module. The crystalline phase of B₄C begun to be formed at $T_s > 900$ °C. The film deposited at 970 °C, had large variation of the values of hardness and elastic module: in some regions, its hardness exceeded hardness of B₄C single-crystal significantly. The latter can be related to the formation of the local microstructure. To clarify an influence of structure on the mechanical properties of the films, first-principles calculations of the atomic and electronic structures of crystalline and amorphous B₄C were carried out. It was established that, on going from crystalline (B₁₁C–CBC) to amorphous B₄C boron carbide, the disappearance of the chains that connect icosahedra in the amorphous matrix led to lowering the bulk modulus from 270 to 259 GPa. Apparently, such structural peculiarities of α -B₄C are responsible for lower mechanical properties of amorphous films in comparison to polycrystalline ones.

Key words: magnetron sputtering, hardness, elastic modulus, boron carbide films, structure, molecular dynamics

1. *Beauvy M.* Stoichiometric limits of carbon-rich boron carbide phases // *J. Less-Common Metals.* — 1983. — **90.** — P. 169–175.
2. *Atomic structure and vibrational properties of icosahedral B₄C boron carbide / Lazzari R., Vast N., Besson J.M. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — **83**, № 16. — P. 3230–3233.
3. *Chiang C.I., Holleck H., Meyer O.* Properties of RF sputtered B₄C thin films // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* — 1994. — **91.** — P. 692–695.
4. *Magnetron-sputtered superhard materials / S. Ulrich, T. Theel, J. Schwan, H. Ehrhardt* // *Surf. Coat. Technol.* — 1997. — **97.** — P. 45–59.
5. *Microstructure and mechanical properties of boron carbide thin films / Zenghu Han, Geyang Li, Jiawan Tian, Mingyuan Gu* // *Materials Letters.* — 2002. — **57.** — P. 899–903.
6. *Jacobsohn L.G., Averitt R.D., Nastasi M.* The role of trapped Ar atoms in the mechanical properties of boron carbide films deposited by dc-magnetron sputtering // *J. Vac. Sci. Technol. A.* — 2003. — **21**, № 5. — P. 1639–1643.
7. *Investigations of silicon nitride and boron carbide monolayers and Si₃N₄/B₄C multilayers* // *Applied Physics A. Materials Science & Processing / Lattemann M., Ulrich S., Leiste H. et al.* — 2004. — **78**, № 5. — P. 659–662.
8. *Monteiro O.R., Deplancke-Ogletree M.-P., Klepper C.C.* Boron carbide coating prepared by cathodic arc deposition // *J. Mater. Sci.* — 2003. — **38.** — P. 3117–3120.
9. *Oliveira J.C., Oliveira M.N., Conde O.* Structural characterization of B₄C films deposited by laser-assisted CVD // *Surf. Coat. Technol.* — 1996. — **80.** — P. 100–104.
10. *Synthesis of boron carbide films by ion beam sputtering / Hai-Ying Chen, Jing Wang, Hai Yang et al.* // *Surf. Coat. Technol.* — 2000. — **128–129.** — P. 329–333.
11. *Atomic Structure and Vibrational Properties of Icosahedral B₄C Boron Carbide / Lazzari R., Vast N., Besson J.M. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — **83.** — P. 3230–3233.
12. *Lowther J.E.* Possible ultra-hard materials based upon boron icosahedra // *Physica B.* — 2002. — **322.** — P. 173–178.
13. *Letsoalo T., Lowther J.E.* Systematic trends in boron icosahedral structured materials // *Physica B.* — 2008. — **403.** — P. 2760–2767.
14. *Oliver W.C., Pharr G.M.* An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // *J. Mater. Res.* — 1992. — **7**, № 6. — P. 1564–1583.
15. *Baroni S., Dal Corso A., de Gironcoli S. et al.* <http://www.pwscf.org>.
16. *Perdew J.P., Zunger A.* Self-interaction correlation to density-functional approximations for many-electron systems // *Phys. Rev. B.* — 1981. — **23.** — P. 5048–5079.
17. *Nanoindentation and Raman spectroscopy studies of boron carbide single crystals / V. Domnich, Yu. Gogotsi, M. Trenary, T. Tanaka* // *Appl. Phys. Lett.* — 2002. — **81**, № 20. — P. 3783–3785.
18. *Investigation of novel superhard materials by multi-cycling nanoindentation / A. Richter, C.P. Daghighian, R. Ries, V.L. Solozhenko* // *Diamond Relat. Mater.* — 2006. — **15.** — P. 2019–2023.
19. *Boron carbide structure by Raman spectroscopy / D.R. Tallant, T.L. Aselage, A.N. Campbell, D. Emin* // *Phys. Rev. B.* — 1989. — **40**, № 8. — P. 5649–5656.
20. *Raman spectroscopy of pressure-induced amorphous boron carbide / X.Q. Yan, W.J. Li, T. Goto, M.W. Chen* // *Appl. Phys. Lett.* — 2006. — **88.** — P. 131905–131907.