

## КОНДЕНСАЦИЯ СИЛИЦИДНЫХ ПЛЕНОК ИЗ ЧИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ

*Н.А. Азаренков, С.В. Литовченко, В.М. Береснев,  
В.А. Чишкала, Ю.И. Велиев*

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина*

*E-mail: s.lytovchenko@karazin.ua*

Изучены особенности формирования силицидных пленок на молибдене при конденсации ингредиентов, полученных испарением или распылением чистых дисилицидных компонентов. Проанализирована морфология и состав полученных конденсатов в зависимости от технологических параметров процесса осаждения.

В настоящее время различные плазменные методики достаточно широко и эффективно применяются для модифицирования поверхности и получения разнообразных функциональных материалов и покрытий [1-3]. Весомое место среди них занимают технологии, использующие разнообразные магнетронные системы [4-6].

Магнетронное распыление фактически является разновидностью метода катодного распыления. В этом методе для формирования у поверхности распыляемого катода (мишени) высокоплотного слоя плазмы используются скрещенные магнитное и электрическое поля. Отметим, что достигаемая при использовании магнетрона плотность частиц в сотни – тысячи раз превосходит аналогичные показатели, достигаемые в обычных (безмагнитных) системах катодного распыления. Это позволяет значительно повысить плотность ионного тока на катод и скорость ионного распыления.

Широкая вариативность магнетронных распылительных систем позволяет осуществлять такие процессы, как распыление на постоянном токе, высокочастотное распыление, реактивное ионно-плазменное нанесение пленочных покрытий. При этом обеспечиваются высокая скорость осаждения пленок, возможность регулировать эту скорость в широких пределах, приемлемая чистота наносимых пленок, ослабленное радиационное и термическое воздействие на подложку, равномерность геометрических характеристик формируемых слоев.

При формировании нанокompозитных покрытий применяются одномогнетронные системы с одноили многокомпонентной мишенью, двухмагнетронные системы с различными по составу катодами и двухмагнетронные системы с импульсным управлением. Наиболее распространенным вариантом получения композитных пленок является распыление катодного материала в смеси Ag и реактивного газа (азота, кислорода и т. д.) [9-10].

Методы магнетронного распыления позволяют создавать как металлические пленки, так и диэлектрические, полупроводниковые, многокомпонентные слои, а также покрытия на основе тугоплавких соединений, в том числе на основе силицидов [11-12].

Силициды тугоплавких металлов, в частности молибдена, активно используются как в качестве самостоятельного материала, так и в качестве основы или составной части композиционных материалов с

особыми функциональными свойствами. Такие материалы могут обеспечить высокие термические (жаростойкость, термостойкость, температурную стабильность), химические (коррозионная стойкость, стойкость против высокотемпературного окисления) и механические характеристики (твердость, прочность, эрозионную стойкость); специальные электрофизические свойства (поглощение/отражение рентгеновских и других электромагнитных волн в определенных диапазонах, регулируемую высоту барьера Шоттки и др.) [13].

В данной работе исследована возможность применения метода магнетронного распыления для осуществления одностадийного процесса формирования тонкопленочных силицидных покрытий в системе кремний–молибден.

Осаждение покрытий осуществлялось на установке типа ВУП-5М, представляющей собой вакуумную камеру с системой откачки, модернизированной магнетронной камерой и панелью управления. Остаточное предварительное давление в камере составляло 0,001 Па, а рабочее давление в режиме нанесения покрытия – 0,2 Па. В качестве реактивного газа использовался азот. Перед нанесением покрытий производилась очистка образцов в тлеющем разряде в течение 15 мин при давлении 0,08 Па. После осуществления очистки импульсным магнетронным разрядом при постоянном давлении аргона производилось распыление мишени с последующей конденсацией покрытия.

Покрытия осаждались на подложки из молибденовой фольги марки МЧ и листовой конструкционной углеродистой стали марки (сталь 45).

В качестве мишени использовали ультрадисперсный порошок дисилицида молибдена производства Донецкого завода химреактивов и гранулы, полученные вакуумным спеканием этого порошка при температуре 1700...1800 °С в течение 2...8 ч.

Исследования элементного состава и структуры конденсированных покрытий проводили с использованием растрового ионно-электронного микроскопа Quanta 200 3D с интегрированной системой энергодисперсионного микроанализа Pegasus 2000. Морфологию покрытий изучали с использованием атомно-силового микроскопа.

При распылении дисилицида происходит диссоциация его молекул, вследствие чего в начальный период конденсат содержит атомы кремния и мо-

либдена. Последующая реакционная диффузия в сконденсированной пленке приводит к формированию устойчивых силицидных фаз.

Рентгеновский элементный анализ полученного на молибденовой подложке покрытия (рис. 1), толщина которого составляла около 3 мкм (рис. 2), показал наличие в нем около 57 ат.% молибдена и 43 ат.% кремния (рис. 3).

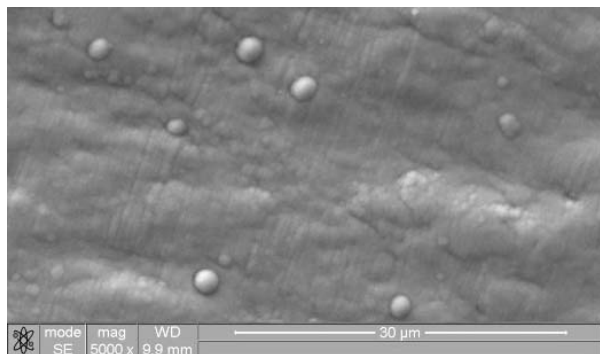


Рис. 1. Поверхность покрытия (РЭМ)

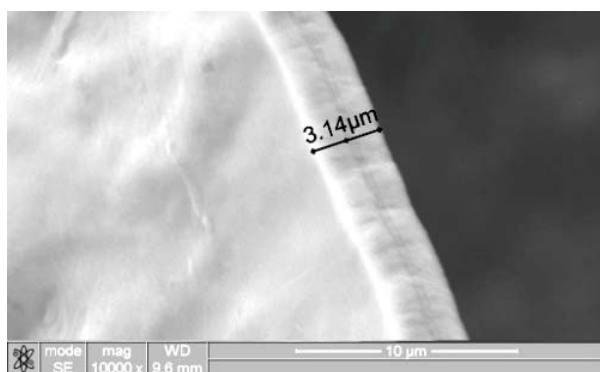


Рис. 2. Структура композита Mo-MoSi<sub>2</sub> (РЭМ)

Этот состав на равновесной диаграмме Mo – Si, с одной стороны, достаточно близок к составу эвтектики Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>–MoSi<sub>2</sub>, а с другой стороны – лежит не намного дальше от стехиометрического состава дисилицидной фазы.

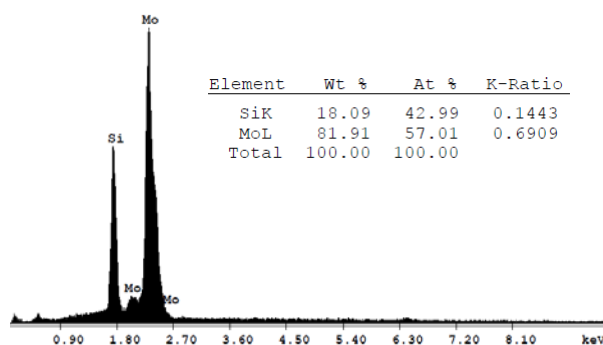


Рис. 3. Элементный анализ покрытия, полученного распылением гранул MoSi<sub>2</sub>

Учитывая сильную неравновесность системы, достаточно правомочным выглядит предположение о возможности образования в покрытии именно фазы MoSi<sub>2</sub>, случаи заметного расширения области гомогенности которой известны из литературы [18], и необходимые для этого условия вполне могли реа-

лизоваться в сильно неравновесных условиях осаждения конденсата.

Кроме кремния и молибдена в конденсатах, полученных распылением порошкового дисилицида, обнаружен кислород, вероятнее всего, он присутствует в виде оксидов молибдена и кремния.

На АСМ-изображениях поверхности покрытий (рис. 4) хорошо заметны межзеренные границы и нанорельеф. Хорошо различимо чередование темных и светлых выступов, конусов, пор в наноразмерных областях.

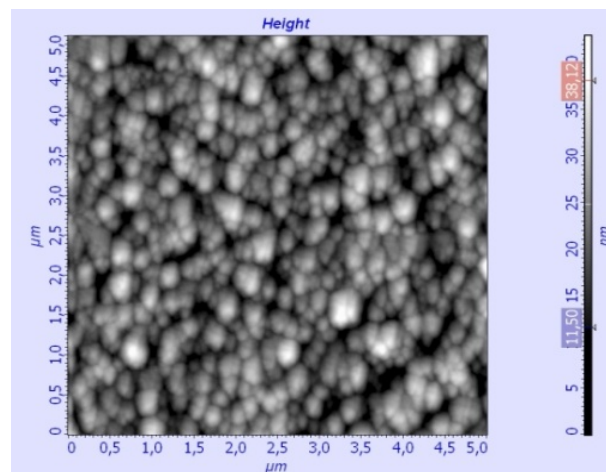


Рис. 4. Структура поверхности MoSi<sub>2</sub> (АСМ)

Дополнительную и более точную информацию о полученном рельефе дают профиль АСМ-изображения (рис. 5) и статистический анализ распределения высот (рис. 6), который показал, что средняя высота выступов равняется 25,6 нм. Латеральные размеры выступов у основания составляют ~ 40 нм, а ширина выступа на половине высоты – около 30 нм. Средняя шероховатость поверхности составляет 5,6 нм.

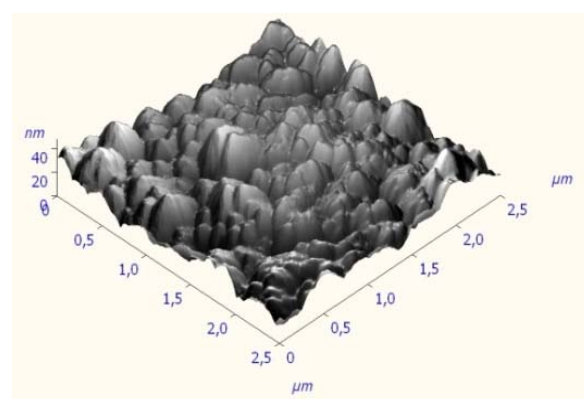


Рис. 5. Рельеф поверхности MoSi<sub>2</sub> (3D, АСМ)

Образование и рост количества конусов на поверхности покрытий связано с процессами, порожденными ионно-индуцированными напряжениями и инициирующими перемещение атомов в поверхностном слое.

В ряде работ, посвященных исследованию результатов энергетического воздействия на поверхность конденсированных сред, описано возникновение дефектно-деформационной неустойчивости.

Это явление обуславливает реализацию критических условий для проявления синергетического

эффекта, приводящего, в том числе, к развитию поверхностных структур рельефа.

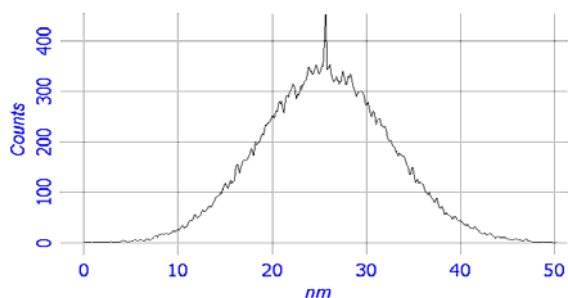


Рис. 6. Статистический анализ рельефа поверхности покрытия

Адгезию покрытий, полученных на стальных подложках в разных условиях осаждения, оценивали по площади скола при локальной пластической деформации подложки с покрытиями, вызванной внедрением сферического индентора под нагрузкой 470 Н. Наблюдался либо полный срыв покрытий вблизи отпечатка, либо его микрорастрескивание без отслоения. Во многом адгезию определяло качество подложки, ее предварительная очистка и активация. Для подложек без предварительной очистки и активации поверхностей наблюдался полный срыв покрытий вблизи отпечатка (рис. 7).

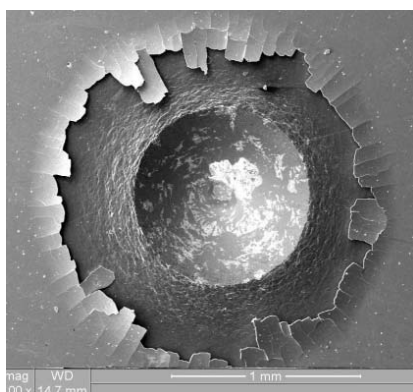


Рис. 7. Срыв покрытия



Рис. 8. Растрескивание покрытия без разрушения

При качественной подготовке подложек разрушения композита «подложка–покрытие» не происходило, наблюдалось лишь микрорастрескивание покрытия без его отслоения и срыва (рис. 8).

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Н.А. Азаренков, О.В. Соболев, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, С.В. Литовченко. *Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности: монография*. Сумы: Сумской государственный университет, 2012, 683 с.
2. А.Д. Погребняк, А.П. Шпак, Н.А. Азаренков, В.М. Береснев. Структуры и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий // *Успехи физических наук*. 2009, т. 179, №1, с. 36-64.
3. А.И. Лотков, С.Г. Псахье, А.Г. Князева и др. *Наноинженерия поверхности. Формирование неравновесных состояний в поверхностных слоях материалов методами электронно-ионно-плазменных технологий*. Новосибирск: СО РАН, 2008, 275 с.
4. Н.А. Азаренков, О.В. Соболев, А.Д. Погребняк, В.М. Береснев. *Инженерия вакуумно-плазменных покрытий*. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2011, 344 с.
5. А.И. Кузьмичев. *Магнетронные распылительные системы. Введение в физику и технику магнетронного распыления*. Киев: «Аверс», 2008, 244 с.
6. В.Н. Пашенцев. Технология нанесения наноструктурных покрытий методом магнетронного напыления // *Тяжелое машиностроение*. 2010, №11, с. 23-26.
7. J. Musil, J. Vlcek. Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by magnetron sputtering // *Proc. of 1<sup>st</sup> Int. congress and rad. physics, high current electronics and modification of materials*. Tomsk, 2000, v. 3, p. 393-398.
8. В.П. Сергеев, В.П. Яновский, Ю.Н. Параев и др. Установка ионно-магнетронного напыления нанокристаллических покрытий (КВАНТ) // *Физическая мезомеханика*. 2004, т. 7, ч. 2, с. 333-336.
9. Б.С. Данилин. *Магнетронные распыленные системы*. М.: «Радио и связь», 1982, 287 с.
10. И.В. Свадковский. *Ионно-плазменные методы формирования тонкопленочных покрытий*. Минск, 2002, 213 с.
11. Shi Xiang Hou, Zong De Liu, Dong Yu Liu, Li Ping Zhao, Yi Min Ma. Study on Erosion-Resistance of Electro-Thermal Explosion Ultra-High Speed Spraying MoSi<sub>2</sub>-Based Coatings // *Advanced Materials Research*. 2008, v. 33-37, p. 1271-1276.
12. O. V. Loopstra, W. G. Sloof, Th. H. de Keijser, et al. Composition, microstructure, and properties of crystalline molybdenum silicide thin films produced by annealing of amorphous Mo/Si multilayers // *Journal of Applied Physics*. 1988, v. 63, p. 4960-4969.
13. С.В. Литовченко, В.М. Береснев, А.А. Дробышевская, П.В. Турбин. Силицидные покрытия на молибдене: получение, структура, свойства // *Физическая инженерия поверхности*. 2012, т. 10, №2, с. 110-137.
14. Е.П. Нечипоренко, Н.С. Полтавцев, В.Л. Капустин, Ю.Т. Кондратов. Область гомогенности MoSi<sub>2</sub> // *Изв. АН СССР. Неорг. Материалы*. 1973, т. 9, с. 1829-1830.

Статья поступила в редакцию 01.12.2013 г.

## **КОНДЕНСАЦІЯ СИЛІЦИДНИХ ПЛІВОК ІЗ ЧИСТИХ КОМПОНЕНТІВ**

*М.О. Азарєнков, С.В. Литовченко, В.М. Береснєв, В.А. Чижкала, Ю.І. Велієв*

Вивчено особливості формування силіцидних плівок на молібдені при конденсації інгредієнтів, отриманих випаровуванням або розпиленням чистих дісиліцидних компонентів. Проаналізована морфологія і склад отриманих конденсатів залежно від технологічних параметрів процесу осадження.

## **CONDENSATION OF SILICIDE FILMS FROM PURE COMPONENTS**

*N.A. Azarenkov, S.V. Lytovchenko, V.M. Beresnev, V.A. Chyshkala, Yu.I. Veliev*

The features of the silicide films' formation on molybdenum interface under the condensation of ingredients, which are obtained in evaporation or sputtering of pure disilicide components, are studied. The morphology and composition of the condensates obtained are analyzed in dependence on the technological parameters of the deposition process.