

# Текстуры покрытий молибдена, тантала и борида гафния, полученных химическим газофазным осаждением

О. Ю. Гончаров, И. А. Ильин, Д. Б. Титоров, Д. В. Титорова

---

Исследованы текстуры покрытий: Мо на Cu, Ta на Mo, Re на Cu, HfB<sub>2</sub> на C, полученных химическим газофазным осаждением. Выявлена аксиальная текстура покрытия Ta на молибденовой подложке. Покрытия Re, Mo, HfB<sub>2</sub> получились бестекстурными. Проведены визуальные металлографические исследования покрытий и подложек. Выявлена структура медных подложек.

---

## Введение

Пленки на основе металлов Ta, Re, Mo и борида HfB<sub>2</sub> широко применяются в различных областях техники. Их используют в тонкопленочных конденсаторах, резисторах, геттерах и других электронных и электровакуумных устройствах. Рений входит в состав катализаторов, применяемых в ряде химических процессов, а высокая устойчивость к контактному дугам позволяет использовать ренийевые покрытия для защиты электроконтактов. Коррозионная стойкость тантала в агрессивных средах делает его незаменимым материалом как в химическом машиностроении, так и в медицине. Тонкие пленки Ta находят применение также в рентгенооптике [1]. Перспективно нанесение металлических пленок в качестве буферных промежуточных слоев с последующим созданием на них керамических (оксидных, боридных и т.д.) жаростойких, жаропрочных и износостойких покрытий [2].

Свойства пленок определяются не только их структурой, но и наличием или отсутствием преимущественной ориентировки в расположении кристаллитов — текстуры [3]. Поэтому во многих работах проводятся текстурные исследования покрытий, получаемых из различных материалов и в разных условиях. Показано [4], что при газопламенном или плазменном напылении покрытий присутствие или отсутствие текстуры в них зависело, главным образом, от свойств осаждаемого мате-

риала, а не от применяемого метода осаждения. В работе [5] тоже пришли к выводу, что текстуры определяются параметрами осаждения. Для слоев с кубической решеткой были найдены различия в предпочтительной ориентации (TiN — 111, Cr — 110, CrN — 220). Все слои с гексагональной решеткой имели (00l) текстуру (Ti, TiB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub>). В [6] показано, что структура ( $\alpha$ -Ta или  $\beta$ -Ta) текстурованных танталовых напыленных покрытий зависит от материала подложки (Cu или Al), хотя текстура в подложках была одинаковой (111). При изучении текстур сложных многослойных пленок Ta/W зафиксированы слабые текстуры с непростыми кристаллографическими индексами [7].

В целом сведения о текстурах покрытий тугоплавких металлов пока немногочисленны, и для установления общих закономерностей необходимо дальнейшее накопление экспериментальных данных.

В настоящей работе проведены текстурные исследования тонких покрытий Ta, Re, Mo, HfB<sub>2</sub>, полученных методом химического газофазного осаждения.

## Получение покрытий

При нанесении металлических покрытий с помощью химического газофазного осаждения (ХГО) использовали процессы термического разложения или восстановления галогенидов и других соединений металлов.

Восстановление цинком и кадмием галогенидов молибдена, рения и тантала проводили в работах [8 – 10]. Методами термодинамического анализа оценивали температурные режимы и соотношения реагентов, пригодные для осаждения покрытий молибдена, рения и тантала. Было показано, что при восстановлении выбранных галогенидов кадмием, чистые металлические покрытия получают в более широком диапазоне соотношений реагентов, чем при восстановлении цинком. Кроме того, возможные примеси кислорода в процессе осаждения должны связываться в оксигалогениды металлов, препятствуя появлению оксидов и способствуя очистке поверхности от образовавшихся ранее оксидных пленок. Результаты термодинамического анализа были положены в основу процесса осаждения покрытий (в том числе многослойных) молибдена, тантала и рения на подложках из меди и молибдена.

При температурах  $T < 1200$  К были получены плотные металлические пленки Mo, Ta, Re с помощью восстановления кадмием галогенидов  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{ReCl}_5$ ,  $\text{TaBr}_5$ . В качестве подложки использовали медные и молибденовые образцы размером  $10 \times 10 \times 5$  мм. Перед загрузкой в реактор поверхность образцов полировали и обезжировали спиртом, а молибденовые образцы предварительно 10 мин отжигали в токе водорода при  $T = 870$  К.

В зависимости от условий осаждения существенно изменялись состав покрытий и их качество. Наиболее качественные “зеркальные” покрытия толщиной  $< 10$  мкм были получены при условиях, представленных в табл. 1.

Таблица 1

Оптимальные условия осаждения покрытий Mo, Re, Ta

Подложка	Покрытие	Галогенид	Галоген/Cd	Температура образца, T, К
Cu	Mo	$\text{MoCl}_5$	2 / 1	923
Cu	Re	$\text{ReCl}_5$	10 / 1	973
Mo	Ta	$\text{TaBr}_5$	1 / 1	1073

Борид гафния наносился [10] на образцы спеченного графита и пирографита из смеси галогенидов  $\text{HfI}_4$  и  $\text{BCl}_3$ . В качестве восстановителя использовали магний, а в качестве газа-носителя — гелий. Экспериментальным путем подбирали оптимальные режимы нанесения покрытий: давления паров галогенидов и металла-восстановителя, время осаждения  $t$ , температуру образца  $T$ , суммарный расход гелия  $G$ , линейную скорость потока перед образцом  $V$ . Наиболее качественные покрытия  $\text{HfB}_2$  на спеченном графите были получены при температуре  $T = 1173$  К, соотношении реагентов

$\text{HfI}_4 : \text{BCl}_3 : \text{Mg} = 1 : 2 : 23$ ,  $G = 93 \text{ см}^3/\text{с}$ ,  $V = 7,4 \text{ см}/\text{с}$  и  $t = 60$  мин.

## Методики исследования

Исследовали структурные характеристики покрытий Mo, Re, Ta,  $\text{HfB}_2$ , полученных [9, 10] при указанных выше оптимальных режимах осаждения.

Для визуального исследования поверхности и поперечного шлифа покрытий использовали фото-микроскоп (Axiovert 25), а рентгенодифрактометрический анализ проводили на установках ДРОН-2 (со специальной текстурной приставкой) и ДАРТ-УМ I. Съемку образцов для фазового анализа проводили в  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении, а для текстурного анализа в  $\text{Co } K_\alpha$ - и  $\text{Fe } K_\alpha$ -излучениях.

Толщину покрытий оценивали по ослаблению рентгеновских лучей в материале, по методике, описанной в [11]. Полусные фигуры для текстурного анализа строили в уровнях средней полюсной плотности [12]. Оценку доли компонент текстуры проводили методом  $\Theta - 2\Theta$  [11]. Анализировали относительные интегральные интенсивности разрешенных отражений с индексами интерференции ( $HKL$ ) от плоскостей, параллельных поверхности пленки.

## Результаты и обсуждение

Качественный фазовый рентгеноструктурный анализ показал, что на штрихдиаграммах (рис. 1) образцов присутствуют линии как материала покрытия, так и подложки. Интенсивность линий покрытий Ta, Re и Mo ниже, чем интенсивность линий подложки (Mo и Cu). Интенсивность линий покрытия  $\text{HfB}_2$  выше, чем интенсивность линий графитовой подложки.

Оценивать толщину покрытия согласно методике [11] можно при условии отсутствия текстуры в подложках. Поэтому в образцах, использованных в качестве подложек, исследовали текстурное состояние.

На прямых полюсных фигурах (ППФ) Mo подложки не выявлено четкой и определенной картины в распределении полюсной плотности. На ППФ медных подложек видны зоны повышенной интенсивности, но они распределены без видимой закономерности. Анализ ППФ графитовой подложки показал равномерное распределение полюсной плотности по всему полю полюсной фигуры. Таким образом, проведенный текстурный анализ подложек свидетельствует об отсутствии в них текстуры (рис. 2), что позволяет применение методики [11] для определения толщины покрытий.

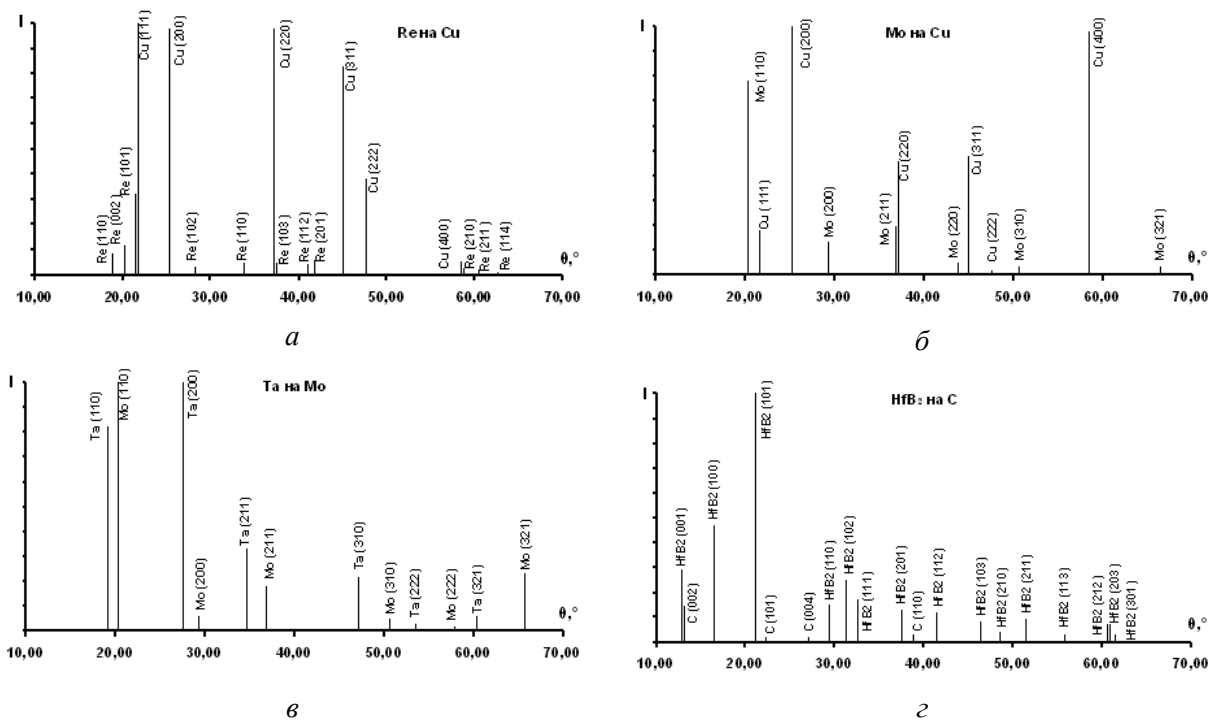


Рис. 1. Рентгенограммы: а – Re на Cu; б – Mo на Cu; в – Ta на Mo; г – HfB<sub>2</sub> на C.



Рис. 2. Прямые полюсные фигуры подложек: а – Mo (200), б – Cu (200).

Толщина покрытий приведена в табл. 2.

Далее был проведен текстурный анализ покрытий. Области с повышенной полюсной плотностью на ППФ (200) танталового покрытия (рис. 3а) представляют собой окружности. Распределение полюсной плотности (200) показывает повышенную

Таблица 2

Покрытие	Оценка толщины покрытий			
	Ta на Mo	Re на Cu	Mo на Cu	HfB <sub>2</sub> на C
Толщина покрытия, мкм	0,63	0,23	0,54	2,2

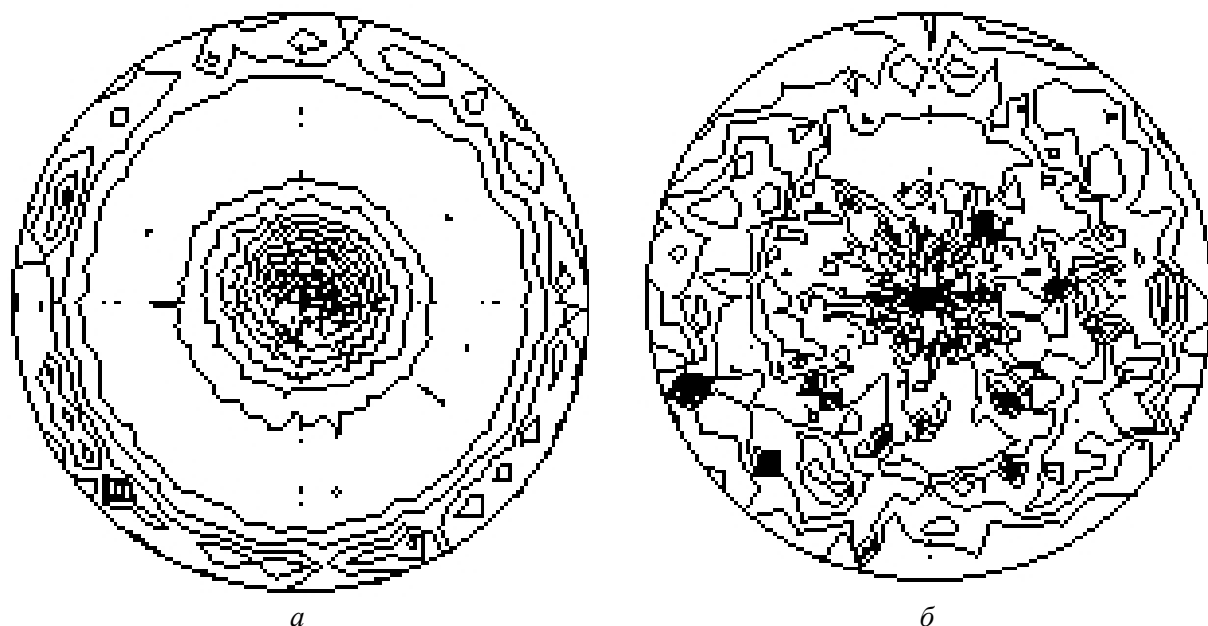


Рис. 3. Прямые полюсные фигуры покрытий: *a* – Ta (200), *б* – Re (002).

интенсивность полюсов в центре и на периферии и ослабленную на средних углах. Такое распределение полюсной плотности свидетельствует о том, что танталовое покрытие имеет аксиальную текстуру (рис. 3*a*). Оценка доли компонент текстуры Ta-покрытия показала наличие двух основных компонент  $\langle 200 \rangle$  и  $\langle 310 \rangle$  текстуры.

Собственные текстуры, то есть аксиальные с осью, совпадающей с направлением молекулярного пучка или нормально к поверхности (при ненаправленной подаче), получают, например, при осаждении покрытий разложением летучих соединений [3].

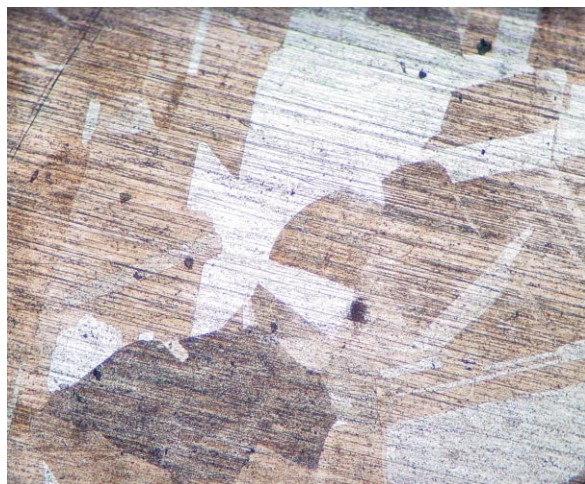


Рис. 4. Макроструктура медных подложек.

На прямых полюсных фигурах покрытий (Mo, Re,  $\text{HfB}_2$ ) не видно закономерного расположения областей полюсной плотности (рис. 3*б*). Это свидетельствует об отсутствии текстуры в этих покрытиях. Анализ результатов измерений доли компонент текстуры покрытий Mo, Re,  $\text{HfB}_2$  не выявил сильных компонент, все компоненты слабые.

Отсутствие текстуры в покрытиях было вызвано, по-видимому, влиянием подложки. Известно [3], что структура подложки оказывает влияние на процессы зарождения и роста покрытий. Медные подложки, на которые наносили покрытия из Mo и Re, имели крупнокристаллическую структуру (рис. 4), что, возможно, оказало ориентирующее воздействие на стадии зарождения покрытий и помешало образованию собственной (аксиальной) текстуры. Образование собственных текстур легче на мелкозернистых и полированных подложках (без ориентирующего влияния). С увеличением толщины наносимого покрытия ориентирующее влияние подложки уменьшается и становится несущественным при толщине покрытия 3 – 10 мкм [3]. Сама методика ХГО предполагает ненаправленное осаждение, то есть положение подложки в рабочей камере не влияет на тип возникающей в покрытии текстуры. Совершенство структуры покрытия также зависит от условий получения, которые характеризуются следующими параметрами: температурой подложки, скоростью роста слоя, направленностью подачи материала на подложку и т. д.

## Выводы

Проведена оценка толщины и исследована кристаллографическая текстура покрытий Mo на Cu, Ta на Mo, Re на Cu, HfB<sub>2</sub> на C, полученных химическим газофазным осаждением. Толщина полученных покрытий (Ta, Re, Mo, HfB<sub>2</sub>) составила 0,63, 0,23, 0,54, 2,2 мкм, соответственно.

Анализ прямых полюсных фигур Cu, Mo, C подложек не выявил наличия в них текстуры. В танталовом покрытии, полученном на молибденовой подложке, обнаружено наличие текстуры аксиального типа. Покрытия из Re и Mo на медных подложках и HfB<sub>2</sub> на графитовой подложке получились бестектурными.

## Литература

1. Jankowski A. F., Bionta R. M., Gabriele P. C. Internal stress minimization in the fabrication of transmissive multilayer x-ray optics. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1989, v. 7, no. 2, p. 210 – 213.
2. Максимович Г. Г., Шатинский В. Ф., Лютый Е. М. и др. *Высокотемпературная работоспособность металлов и сплавов в агрессивных средах*. Киев: Наук. думка, 1982, 224 с.
3. Бабад-Захряпин А. А., Кузнецов Г. Д. *Текстурированные высокотемпературные покрытия*. М.: Атомиздат, 1980, 176 с.
4. Iordanova I., Forcey K. S. Texture and residual stresses in thermally sprayed coatings. *Surface and Coatings Technology*, 1997, v. 91, no. 3, p. 174 – 182.
5. Herr W., Broszeit E. The influence of a heat treatment on the microstructure and mechanical properties of sputtered coatings. *Surface and Coatings Technology*, 1997, v. 97, no. 1, p. 335 – 340.
6. Hoogeveen R., Moske M., Geisler H., Samwer K. Texture and phase transformation of sputter-deposited metastable Ta films and Ta/Cu multilayers. *Thin Solid Films*. 1996, v. 275, no. 1, p. 203 – 206.
7. Malhotra A. K., Yaliso S. M., Bilello J. C. Growth and characterization of Ta/W multiscalar multilayer composite films. *Thin Solid Films*, 1996, v. 286, no. 1, p. 196 – 202.
8. Гончаров О. Ю., Файзуллин Р. Р., Шадрин М. Г. Газофазное восстановление кадмием и цинком хлоридов Mo, Ta. *Неорганические материалы*, 1999, т. 35, № 9, с. 895 – 899.
9. Гончаров О.Ю., Файзуллин Р.Р., Шадрин М.Г., Канунников М.Ф. Химическое газофазное осаждение пленок Mo, Re, Ta. *Неорганические материалы*, 1999, т. 35, № 10, с. 985 – 988.
10. Файзуллин Р.Р. Экспериментальная установка для нанесения тугоплавких покрытий из газовой фазы. Автореф. дисс. ... канд. тех. наук. Ижевск: Удмуртский госуниверситет, 2000, 23 с.
11. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. 3 изд. М.: МИСИС. 1994, 328 с.
12. Лайнер Д.И., Радишевский А.И. Построение полюсных фигур в уровнях полюсной плотности. *Заводская лаборатория*, 1970, № 2, с. 183 – 186.

*Гончаров Олег Юрьевич* — Физико-технический институт, УрО РАН (г. Ижевск), кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области послыонного термодинамического анализа процессов газофазного окисления и азотирования сплавов, термодинамики образования стекол и спекания нанокмполитов, кристаллохимии оксидов.

*Ильин Игорь Анатольевич* — Физико-технический институт, УрО РАН (г. Ижевск), аспирант. Специалист в области термодинамического анализа процессов газофазного окисления и азотирования сплавов, термодинамики образования стекол и спекания нанокмполитов,.

*Титоров Дмитрий Борисович* — Физико-технический институт, УрО РАН (г. Ижевск), доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник. Специалист в области исследования и анализа структуры кристаллических материалов, кристаллографических текстур и их превращений.

*Титорова Доминика Витальевна* — Физико-технический институт, УрО РАН (г. Ижевск), инженер-исследователь. Специалист в области рентгеноструктурных исследований кристаллографической текстуры и других структурных характеристик кристаллических и поликристаллических материалов.