

Синтез и свойства пленок фаз внедрения

Р.А.Андриевский

*Институт новых химических проблем Российской академии наук
142432 Черноголовка, Московская обл., факс (095) 742–0004*

Описаны методы синтеза пленок фаз внедрения (карбидов, нитридов, боридов и гидридов переходных металлов). Сопоставлены и обсуждены разнообразные варианты их химического и физического осаждения из газовой фазы. Обобщена и проанализирована информация о структуре, электронном строении и физико-химических свойствах пленок (включая легированные и многослойные). Библиография — 225 ссылок.

Оглавление

I. Введение	57
II. Получение	57
III. Состав, структура, дефекты, электронное строение	60
IV. Свойства	65
V. Заключение	74

I. Введение

Термин «фазы внедрения» (ФВ) (или сплавы внедрения, соединения внедрения, фазы Хэгга) появился более 60 лет назад в работах по изучению структуры фаз в системах переходный металл–легкий неметаллический элемент (водород, азот, бор, углерод и др.). Хэггом¹ было выдвинуто предположение о внедрении небольших по размерам атомов легких элементов в межатомные промежутки типичных плотноупакованных металлических структур: гранецентрированной кубической (ГЦК), гексагональной плотноупакованной (ГПУ) и объемноцентрированной кубической (ОЦК).

Хорошо известны по результатам нейтроноструктурных исследований структуры типичных ФВ типа NaCl, в которых октаэдрические позиции в металлической ГЦК-подрешетке заняты атомами углерода или азота, и CaF₂, в которых атомы водорода располагаются в тетраэдрических позициях ГЦК-подрешетки.² Структуры боридов по сравнению со структурами гидридов, карбидов и нитридов в большинстве случаев несколько сложнее, но все равно известные простые соотношения, предложенные Хэггом и основанные на чисто геометрическом подходе, оказались пригодными только для стехиометрических фаз. Отклонение от стехиометрии в подавляющем большинстве случаев приводило к упорядочению неметаллической подрешетки и образованию сложных по структуре ФВ, металлическая подрешетка которых уже отнюдь не характеризуется простыми упаковками типа ГЦК, ГПУ или ОЦК. Поэтому термин «фазы внедрения», как подчеркивалось в монографии,² является, скорее, исто-

рическим. В настоящее время к ФВ относятся гидриды, нитриды, карбиды и бориды переходных металлов III–VI групп периодической системы с металлоподобными свойствами, а также некоторые монооксиды (например, TiO). Опубликован ряд монографий (см., например,^{2–21}) и множество статей в сборниках и обширной периодике, посвященных проблемам получения, свойствам и применению ФВ. Однако вопросы пленок излагаются в монографической литературе в очень ограниченном масштабе, насколько известно — только в единственной монографии⁷. Эта ситуация обусловлена тем, что пленки ФВ активно начали изучаться лишь, последние 10–15 лет после разработки эффективного метода их получения физическим осаждением из газовой фазы (так называемая PVD-технология), хотя химическое осаждение из газовой фазы (CVD-технология) известно давно. Широкое применение пленок в инструментальной промышленности и в электронике стимулировало изучение особенностей их синтеза и свойств. Несомненным лидером по количеству публикаций является нитрид титана. В этой связи следует отметить обзоры^{22–28} и некоторые монографии по пленкам и покрытиям.^{29–31} Информация о нитридных, боридных, карбидных и гидридных пленках рассеяна в периодике и требует своего обобщения. Отметим также, что этот вопрос кажется актуальным и в связи с развитием работ по нанокристаллическим материалам на основе ФВ.^{32, 33}

II. Получение

Мы будем рассматривать пленки толщиной до нескольких микрон. Более толстые слои и покрытия, как правило, анализировать не будем. В табл.1 представлены основные методы получения пленок ФВ. Приведенная классификация весьма условна, поскольку, например, многие физические методы включают в себя химические реакции, а химические приемы стимулируются физическими воздействиями.³² В таблицу включены только основные методы синтеза (обычно процессы испарения и конденсации в инертной или реакционной среде подразумеваются). Нитридные пленки могут быть получены практически всеми методами, а

Р.А.Андриевский. Доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории специального неорганического синтеза ИНХП РАН. Телефон (095) 524–5024; E-mail: ara@incp.ac.ru
Область научных интересов: физикохимия твердого тела, высоко-температурное материаловедение, нанокристаллические материалы.

Дата поступления 18 сентября 1996 г.

Таблица 1. Основные методы получения пленок ФВ.

Метод	Основные разновидности	Соединение
<i>Физические методы</i>		
Термическое испарение	Активированное реактивное испарение	Нитриды и карбиды
	Электронно-лучевой нагрев	Бориды и карбиды
	Лазерная обработка	Нитриды и карбиды
Ионное осаждение	Ионно-дуговое распыление	То же
	Магнетронное распыление	Нитриды, бориды, карбиды и гидриды
	Ионно-лучевая обработка; имплантация	Нитриды и бориды
<i>Химические методы</i>		
Осаждение из газовой фазы	Плазмосопрядаемые и плазмоактивируемые CVD-процессы; электронный циклотронный резонанс	Нитриды, карбиды и бориды
Термическое разложение	Газообразные и конденсированные прекурсоры	Нитриды и бориды
Азотирование и гидрирование	Низкотемпературные версии; имплантация	Нитриды и гидриды

гидридные — только низкотемпературными в связи со значительным давлением диссоциации гидридов. Карбидные и боридные пленки занимают некоторое промежуточное положение.

1. Физические методы

а. Термическое испарение

В связи с высокой температурой плавления большинства карбидов, нитридов и боридов процессы испарения путем резистивного или радиационного нагрева используются сравнительно редко. Электронно-лучевое испарение (ЭЛИ) применялось для получения карбидных, боридных и карбидоборидных (TiC/TiB_2) пленок.³⁴ Этот метод осуществлялся при нагреве подложек до высоких температур (650–1600°C); скорость осаждения составляла до 6 мкм·мин⁻¹, толщина слоев — 0.25–0.3 мм, но их твердость в связи с интенсивной рекристаллизацией была относительно невысока (до 20–30 ГПа). Используют также и лазерное испарение (ЛИ).

Более распространено термическое испарение металлов и сплавов в реакционной среде с одновременным насыщением элементами внедрения (карбидизация, азотирование, гидрирование). Особенно известен вариант этого метода — активированное реактивное испарение (АРИ), хотя последнее «перекликается» с процессами ионного осаждения. Лазерное реактивное распыление ниобиевых мишеней в углеродсодержащих средах для получения сверхпроводящих пленок из карбида ниобия описано в работе³⁵. Известно применение тлеющего разряда и других плазмоактивируемых процессов для этих целей,³⁶ но наиболее эффективной разновидностью АРИ является ионно-дуговое распыление (ИДР).

При получении пленок ФВ методом термического испарения следует принимать во внимание особенности данного процесса. Соединения, из которых получают пленки, обла-

дают в большинстве случаев широкими областями гомогенности и испаряются преимущественно (по крайней мере в начальной стадии) инконгруэнтно. Возможности статистико-термодинамических методов, позволяющих оценивать скорости испарения и конгруэнтно испаряющиеся составы ФВ, рассмотрены в монографиях^{2, 19}.

Вакуумное испарение интерметаллидов типа FeTi и LaNi_5 с последующим гидрированием (ВИиГ) также используют для получения гидридных пленок (см., например, статьи^{37, 38}).

б. Ионное осаждение

Термин «ионное осаждение» впервые встречается в работе³⁹ для обозначения широкого круга плазмоактивируемых процессов PVD, в которых поверхность подложки перед нанесением пленки, подвергается воздействию ионного потока. Возбуждение дугового разряда в азотной или углеродсодержащей атмосфере — один из наиболее распространенных вариантов этой технологии, нашедшей широкое промышленное применение (в нашей стране установки типа «Булат»). В качестве источника металлических ионов в ИДР используют металлические катоды, при этом достигаются высокие степени ионизации (от 30 до 100%), кинетическая энергия ионов составляет от 10 до 200 эВ, а скорость осаждения может быть до 1–3 мкм·мин⁻¹ (см.^{40, 41}).

В большинстве случаев при ИДР применяют реактивные рабочие среды $\text{Ar} + \text{N}_2$ или $\text{Ar} + \text{C}_n\text{H}_m$ при давлении $\sim 10^{-3}$ мм рт.ст. и металлические катоды (Ti , Ti-Al , Zr , Mo , Cr и др.). Главный недостаток ИДР — образование так называемой капельной фазы за счет интенсивного воздействия дуги на катод и высокая вероятность попадания металлических капель в осаждаемые пленки. Известны фильтрованные процессы ИДР, когда за счет магнитного поля удается в значительной части отфильтровать капельную фазу.^{24, 42, 43} Известны также гибридные варианты PVD, включающие как многокатодные устройства, так и комбинацию ИДР и магнетронного распыления (МР), что позволяет получать разнообразные типы многослойных и легированных пленок.⁴⁴

Более гибкой разновидностью ионного осаждения является МР. При магнетронном распылении можно использовать не только катоды из металлов и сплавов, но и из ФВ, а также неметаллических соединений, и снижать температуру подложки до 100–200°C, а иногда и ниже. Эти факторы значительно расширяют возможности получения пленок в аморфном и нанокристаллическом состояниях, а также пересыщенных твердых растворов. Существует много вариантов МР: распыление на постоянном токе, высокочастотное распыление, подвод на подложку напряжения смещения, использование так называемых несбалансированных магнетронов и т.д.^{24, 26, 41} Однако степень ионизации, кинетическая энергия ионов и скорости осаждения практически во всех случаях ниже, чем для ИДР (соответственно < 10%, до 10 эВ и < 0.1–0.2 мкм·мин⁻¹).

Получили распространение и различные варианты ионно-лучевой обработки (ИЛО), в которых выбивание атомов мишени осуществляется за счет бомбардировки ее поверхности ионными пучками. Последние используются также и для обработки образующихся пленок. На рис. 1 и 2 представлены две схемы ионно-стимулированного осаждения нитридных пленок. В первом случае ионы металла создаются за счет бомбардировки металлической мишени ионами инертных газов или азота, а во втором — поток атомов металла создается за счет электронно-лучевой обработки.^{45, 46} Такие методы позволяют, с одной стороны, синтезировать сверхстехиометрические соединения,⁴⁵ а с другой — менять условия кристаллизации. Например, бомбардировка тяжелыми ионами (320 кэВ Ar^{2+} или 320 кэВ Xe^{2+}) при осаждении пленок TiB_2 приводит к появлению кристалличности даже

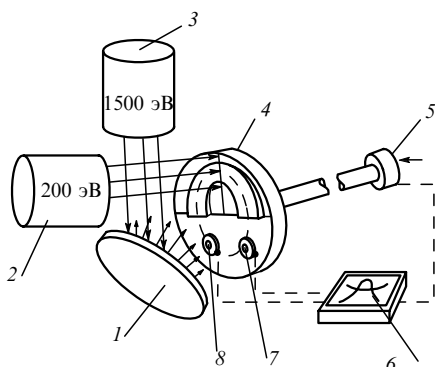


Рис. 1. Схема бинарного ионно-стимулированного осаждения нитридных пленок.⁴⁵

1 — мишень (Ti, Zr, Hf); 2 — источник ионов азота или смеси ионов аргона и азота для подложки; 3 — источник ионов аргона, ксенона, неона или азота для мишени; 4 — подложка; 5 — механизм углового вращения; 6 — фиксатор координат; 7 — счетчик плотности тока; 8 — счетчик скорости осаждения.

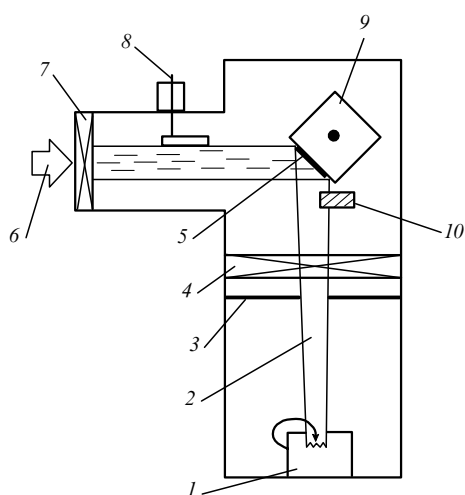


Рис. 2. Схема установки EATON Z-200 IBED.⁴⁶

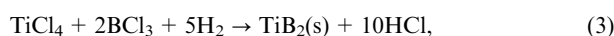
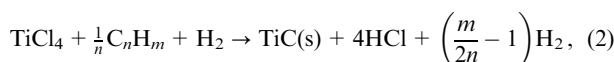
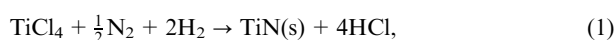
1 — электронный-лучевой испаритель; 2 — поток испаряемых металлических атомов; 3 — линза испарения; 4 — сепаратор; 5 — подложка; 6 — ионный пучок (N^+ или Ag^+); 7 — сепаратор; 8 — счетчик плотности тока ионного пучка; 9 — охлаждаемый держатель подложки; 10 — счетчик скорости осаждения.

при осуществлении процесса при комнатной температуре.⁴⁷ Только образование аморфных пленок фиксировалось в этих условиях без ИЛО. Использование методов молекулярной динамики для процессов ИЛО описано в работе⁴⁸.

2. Химические методы

а. Осаждение из газовой фазы

Традиционная CVD-технология, связанная с высокотемпературными газовыми реакциями типа



давно используется для получения износостойких защитных слоев, пленок и покрытий обычного назначения. Реакции (1)–(3) записаны в конечной форме, на самом деле они многостадийны и, кроме того, примеси кислорода практичес-

ки всегда осложняют их ход. Всесторонний обзор работ, посвященных износостойким CVD-покрытиям TiN сделан в работе²⁷. Не только однослойные пленки ФВ, но и многослойные и легированные композиции типа $Ti(C_xN_y)$, $TiC + TiN$, $TiC + Al_2O_3$, $TiC + TiB_2$ и $TiC + Al_2O_3 + TiN$ разработаны и выпускаются в промышленном масштабе.^{24, 27}

В большинстве случаев температурный интервал осаждения CVD-пленок составляет 900–1100°C. Скорости осаждения 0.03–0.2 мкм·мин⁻¹ типичны для этих условий. Поиски возможности снижения температуры процесса, продиктованные главным образом требованиями электроники и машиностроения, привели к созданию различных вариантов физически стимулируемых режимов, в которых используются плазменная и лазерная техника, электронный циклотронный резонанс (ЭЦР) и др.^{49–54} Для этих вариантов характерны следующие особенности:

- 1) температура осаждения снижается до 600–300°C и ниже;
- 2) скорости осаждения составляют 10⁻³–0.2 мкм·мин⁻¹;
- 3) используются металлоорганические прекурсоры типа тетрадиметил(этил)амидов или тетраизопропилоксида титана — $Ti(N(CH_3)_2)_4$, $Ti(N(C_2H_5)_2)_4$, $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$, — обладающие высоким давлением паров;

- 4) по сравнению с обычной CVD-технологией эти методы требуют особой аппаратуры, поэтому их применение в большинстве случаев экономически оправдано лишь в электронике.

На рис. 3 представлена схема установки, в которой используются пары тетрадиметиламида титана и азот, активируемый в ячейке ЭЦР.⁵¹ Начальный вакуум установки поддерживается с помощью турбомолекулярного насоса на уровне ниже 10⁻¹⁰ мм рт.ст., а рабочее давление азота составляет 10⁻⁴ мм рт.ст. Температура подложки, на которую подается потенциал смещения ~100°C. Наиболее высокие скорости осаждения (~6·10⁻⁴ мкм·мин⁻¹) и сравнительно низкие значения электросопротивления пленок наблюдались при подаче на подложку потенциала смещения –50 В. Состав пленок, контролируемый с помощью РФЭС, оказался следующим, ат. %: Ti ~ 42, N ~ 42, C ~ 10, O ~ 6. Описаны и другие схемы использования ЭЦР для получения пленок TiN. При использовании таких схем содержание примесей удается снизить за счет некоторого

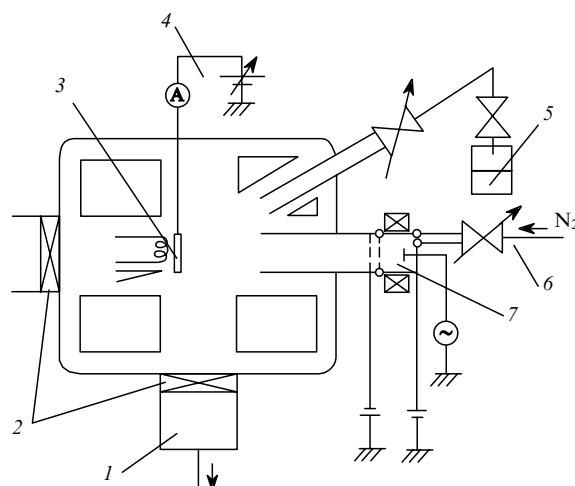


Рис. 3. Схема установки осаждения пленок TiN с использованием металлоорганического прекурсора и активирования азота за счет циклотронного резонанса.⁵¹

1 — турбомолекулярный насос; 2 — азотные ловушки; 3 — подложка с устройством для нагрева и измерения температуры; 4 — генератор потенциала смещения; 5 — металлоорганический прекурсор ($T = 75^\circ C$); 6 — подача азота; 7 — ячейка установки циклотронного резонанса мощностью 90 Вт с высокочастотным генератором и генераторами потенциалов источника и сетки.

повышения температуры, но скорости осаждения остаются все же относительно невысокими ($\sim 10^{-3}$ мкм·мин⁻¹).^{52–54}

Описаны примеры синтеза пленок комплексов тетрадиалкиламинов переходных металлов IV и V групп и аммиака при атмосферном давлении.^{55, 56} При этом отмечены довольно высокие скорости осаждения (0.02–0.2 мкм·мин⁻¹) и низкие температуры (200–400°C), содержание примесей было невысоким; зафиксировано образование TiN, Zr₃N₄, Hf₃N₄, VN, Nb₃N₄ и Ta₃N₅. Эпитаксиальный послойный рост пленки TiN при 500°C наблюдался при попеременной подаче TiCl₄ и NH₃ на подложку с впрыскиванием паров цинка после подачи хлористого титана.⁵⁷

Из изложенного видно, что в процессе модернизации режимов традиционной CVD-технологии накапливаются опытные данные, происходит опробование новых схем, и отдать предпочтение какой-либо из них пока трудно.

б. Термическое разложение

Термолиз газообразных и конденсированных прекурсоров для получения пленок ФВ используется сравнительно редко. Применительно к пленкам нитрида и карбонитрида титана имеются указания о возможности термического разложения металлоорганических соединений типа тетрадиалкиламинов титана, в том числе и полимерного типа, без добавок аммиака в зону реакции.^{49, 58}

Осаждение пленок боридов титана, циркония и гафния термолизом боргидридов описано в нескольких работах (см., например,^{59–62}). При довольно низких температурах разложения (100–250°C) фиксируется образование как аморфных, так и кристаллических пленок, обладающих достаточной металлической проводимостью. Последнее свойство особенно привлекательно для использования этих пленок в электронике в качестве диффузионных барьеров. Однако из-за высокой реакционной способности боргидридов боридные пленки этим методом получают пока преимущественно в лабораторных масштабах.

в. Азотирование и гидрирование

Методы азотирования и гидрирования осуществляются в различных вариантах: ионная и лазерная имплантация азота и других элементов внедрения в тонкие металлические пленки (см. рис. 1 и 2) или поверхностные слои;^{63–65} азотирование поверхностных слоев в высокочастотном разряде;⁶⁶ низкотемпературное (400°C) азотирование гидразином;⁶⁷ гидрирование пленок при низких температурах, включая электрохимический и магнетронный синтез.^{37, 38, 68, 69} Однако по сравнению с методами осаждения из газовой фазы и термическим разложением особых преимуществ азотирование и гидрирование не имеют. Исключение могут составить гидридные пленки, но закономерности их получения пока изучены в ограниченном масштабе.

III. Состав, структура, дефекты, электронное строение

Толщина пленок обуславливает применение соответствующих методов их исследования.⁷⁰ Особенно это относится к изучению состава и дефектности, для чего используется много методов: РФЭС, РФА, электронная оже-спектроскопия (ЭОС), сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия (СЭМ, ПЭМ), спектроскопия обратного резерфордского рассеяния (СОРР), электронный микрозондовый анализ (ЭМА), спектроскопия аннигиляции позитронов (САП), вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС), сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия (СТМ, АСМ), локальная дифракция электронов (ЛДЭ) и другие. В большинстве случаев для достоверности результатов применяют два и более методов.

1. Состав

В табл. 2 приведены некоторые результаты анализа состава пленок ФВ, полученных разными методами. Формулы пленок, найденные в работах^{51, 52, 54, 60, 72, 75, 76}, рассчитаны нами в предположении, что атомы бора, азота, кислорода и углерода располагаются в одной подрешетке (например, в октаэдрических позициях), а меньшие по размерам атомы водорода — в другой подрешетке (например, в тетраэдрических позициях). Во многих случаях синтез пленок ФВ сопровождается образованием сверхстехиометрических соединений. Влияние давления аргона на содержание бора в диборидных (TiB₂ и ZrB₂), гексаборидных [(La, Ce, Sm, Y)B₆] и додекаборидных (ZrB₁₂) пленках при МР рассмотрено в работе⁷⁷. В первых двух случаях отмечено образование сверхстехиометрических фаз, а в последнем — достехиометрических, что связывается с особенностями подвижности и столкновительных реакций атомов бора и металлов. О получении сверхстехиометрических карбонитридов и боридонитридов титана при МР сообщалось также в работе⁷⁸. Важный вопрос о соотношении составов мишени и напыляемой пленки применительно к ФВ пока детально не рассмотрен. Авторы статьи⁷⁸ отмечают, что при МР фиксировалось обеднение углеродом мишени из нестехиометрического карбида титана (TiC_{0.5}).

При синтезе обычных ФВ образование сверхстехиометрических фаз наблюдается преимущественно в случае примесей кислорода, что приводит к появлению структурных (нетепловых) вакансий в металлической подрешетке.^{2, 7} Недостаточно полная аттестация соединений, приведенных в табл. 2, не позволяет сделать выводы о природе сверхстехиометрии пленок ФВ. Поэтому необходимы прецизионные измерения рентгеновской и пикнометрической плотностей, а также детальный элементный и фазовый анализ. Следует иметь в виду, что сходимость результатов определения элементного состава пленок различными методами не всегда бывает хорошей и практически всякий раз этот вопрос требует особого обсуждения.

Таблица 2. Состав некоторых пленок ФВ, синтезированных различными методами.

Соединение	Метод получения	Метод анализа	Ссылки
NbC _{0.75–0.98}	ЛРС	РФЭС	35
Ti(N _{0.72} C _{0.17} O _{0.11}) _{1.38}	ЭЦР	»	51
TiN _{0.74–1.07} H _{0.1–0.42}	»	СОРР	52
Ti(N _{~0.9} C _{0.05} O _{0.03}) _{0.8–1.3} H _{0.1–0.3}	»	ВИМС	54
TiN, Zr ₃ N ₄ , Hf ₃ N ₄ , VN _{1.05–1.15} , NbN _{1.35} , TaN _{1.7}	Низкотемпературный CVD	СОРР, РФЭС, ЛДЭ	55, 56
Zr(B _{0.67} C _{0.17} O _{0.16}) _{2.25}	ТР	ЭОС	60
TiN _{1.2} , ZrN _{1.5} , NbN _{0.9} , TaN _{0.8}	Импантация	СОРР, РФА	64
TiN _{0.8–1.2}	МРРПТ	СОРР, ЭОС, РФА	71
(Ti,Al,Zr)(N _{0.96} O _{0.04}) _{0.96}	»	»	72
TiN _{0.2–1.14}	»	ЭОС	73
TiB _{2.1–2.85}	МНРВЧ	ЭОС, РФА	74
Zr(N _{0.83} C _{0.13} O _{0.04}) _{~2}	МРРВЧ	»	75
Ti(B _{0.8} O _{0.11} N _{0.045} C _{0.045}) _{2.5}	МНРПТ	ЭОС	76

Примечание. Приняты следующие обозначения: ЛРС — лазерный реактивный синтез; ЭЦР — электронный циклотронный резонанс; ТР — термическое разложение; МРРПТ и МНРПТ — соответственно магнетронное реактивное и неактивное (т.е. нейтральными ионами) распыление на постоянном токе; МРРВЧ и МНРВЧ — соответственно магнетронное реактивное и неактивное распыление высокочастотное.

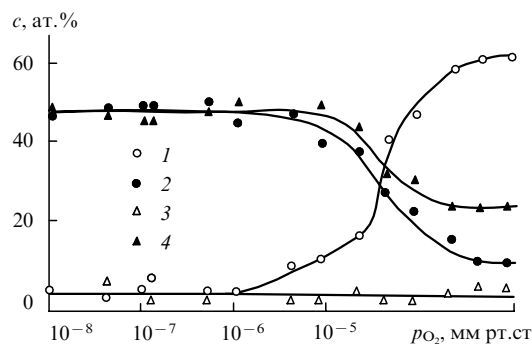


Рис. 4. Зависимость концентрации кислорода (1), азота (2), углерода (3) и титана (4) на поверхности пленок TiN от парциального давления кислорода.⁷⁹

Примесь кислорода — одна из самых распространенных для ФВ. На рис. 4 представлены зависимости концентраций титана, азота, кислорода и углерода на поверхности пленок TiN от парциального давления кислорода в камере МРПТ. Зависимости построены по результатам метода ЭОС *in situ*.⁷⁹ Анализ показывает, насколько важна «вакуумная гигиена» при получении пленок ФВ: при парциальном давлении кислорода выше $\sim 10^{-6}$ мм рт.ст. (общее давление $\sim 10^{-3}$ мм рт.ст.) наблюдается снижение концентрации азота и повышение содержания примесей кислорода. Аналогичная ситуация отмечена также и для паров воды.

Следует отметить наличие в пленках атомов инертных газов, которые захватываются в процессе распыления и имплантации. На рис. 5 представлена зависимость содержания аргона, неона и ксенона от состава пленок нитрида гафния, синтезированных по схеме бинарного ионно-стимулированного осаждения (см. рис. 1). Содержание инертных газов существенно повышается с ростом количества азота в сверхстехиометрических нитридах, причем общее количество этих газов, как и следовало ожидать, обратно пропорционально их атомному радиусу. Отмеченная концентрационная зависимость может быть связана с повышением концентрации структурных вакансий в нестехиометрических фазах. Примерно аналогичная ситуация наблюдается и для нитридов титана и циркония.

Интересные возможности РФЭС применительно к анализу пленок $\text{Ti}(\text{B},\text{N})_x$ были продемонстрированы в работе⁸⁰. На рис. 6 представлены РФЭС-спектры 1s-состояний бора и азота в различных по составу нитридоборидных пленках в исходном и отожженном состояниях. Пленки были получены методом МНРВЧ с применением композиционных мишеней Ti–BN различного состава. Используя стандарты для TiB,

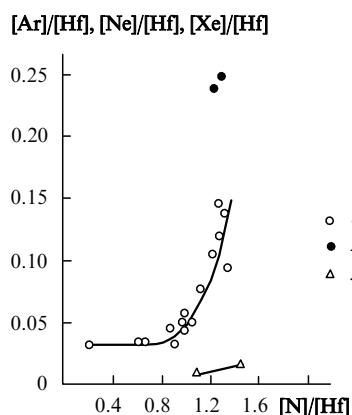


Рис. 5. Изменение содержания аргона (1), неона (2) и ксенона (3) в области гомогенности нитрида гафния.⁴⁵

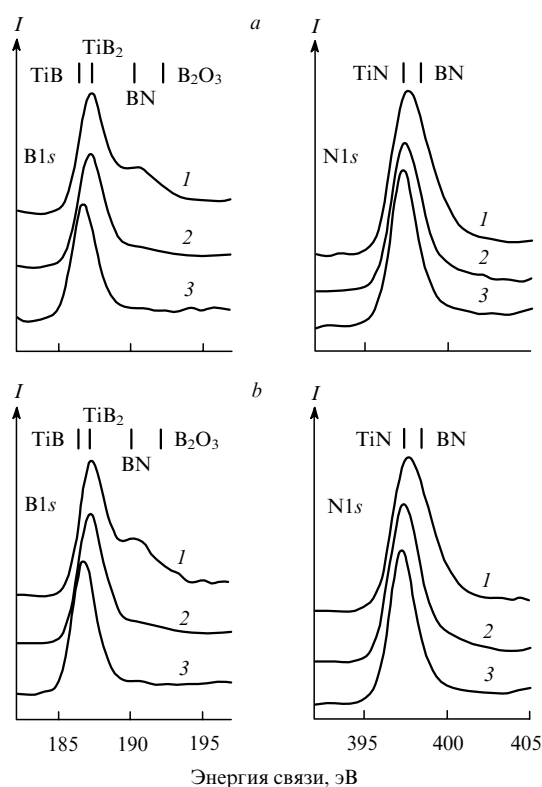


Рис. 6. РФЭС-спектры 1s-состояний бора и азота в нитридоборидных пленках различного состава до отжига (a) и после отжига при 400°C (280 мин) (b).⁸⁰
1 — TiB_2N ; 2 — $\text{TiBN}_{0.5}$; 3 — $\text{Ti}_2\text{BN}_{0.5}$.

TiB_2 , BN и B_2O_3 , удалось с точностью $\pm 30\%$ оценить фазовый состав различных пленок, который качественно согласовывался с данными диаграммы состояния Ti–B–N. Методы РФА и ЭОС в этом отношении оказались менее информативными, хотя последний рекомендуется для определения отношения $[\text{N}]/[\text{Ti}]$ в нитриде титана.⁸¹

2. Структура и дефекты

а. Периоды решетки и заселенность подрешеток

Структура ФВ начала исследоваться давно, однако все же ощущается недостаток результатов, полученных на хорошо аттестованных объектах. Выше отмечалось, что для выяснения заселенности металлической и неметаллической подрешеток ФВ необходимы прецизионные измерения рентгеновской и пикнометрической плотностей, последнее для таких малоразмерных объектов, как пленки, не является тривиальным.

Уменьшение периода решетки при отклонении от стехиометрии отмечено как для обычных,⁸² так и для пленочных^{22,83} образцов нитрида титана (рис. 7). Аналогичная ситуация характерна и для нитрида гафния.⁸⁴ Абсолютные значения периодов решетки у пленок ФВ обычно больше, чем у массивных образцов. Это, как правило, связывают с влиянием остаточных напряжений, величины зерна, а также с присутствием примесей. Характерно, что период зависит от толщины пленки. Отмечено уменьшение периода решетки с ростом толщины пленок TiN, NbN и CrN (особенно интенсивное до толщины 50–150 нм); для нитридоциркониевой пленки, наоборот, — с ростом толщины период решетки также увеличивается.⁸⁵ Интересно и наличие значительной кристаллографической анизотропии в параметрах деформации решетки для достехиометрического и стехиометрического

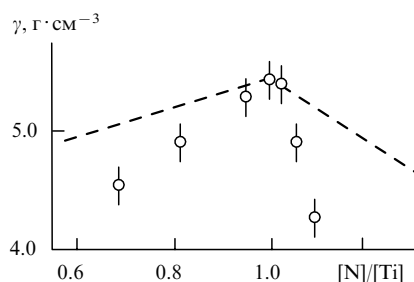


Рис. 7. Изменение плотности (γ) в области гомогенности пленок нитрида титана.²² Пунктир — результаты расчета, полученные исходя из чисто вакансионного подхода.

нитрида титана.⁸³ Так, для $\text{TiN}_{\sim 0.55}$ характерно соотношение $a(200) > a(111)$, а для $\text{TiN}_{\sim 1.0}$ — $a(200) < a(111)$. Последнее соотношение также наблюдается и для сверхстехиометрических пленок TiN, что связывается с возможным образованием фазы со структурой типа CaF_2 в виде нанокристаллов.⁸⁶ Однако однозначная трактовка этих и других фактов изменения периода решетки в пленках ФВ требует дополнительных исследований и детального элементного анализа.

В ряде работ точечные дефекты в пленках изучались с помощью метода САП.^{84, 87–89} Отмечается наличие дефектов типа вакансий, межузельных атомов, микропор и других. Однако трактовка аннигиляционных характеристик в ФВ с различной заселенностью подрешеток еще далека от полного понимания, и в этой связи нейтроноструктурные исследования с локализацией расположения легких атомов и упорядочения структурных вакансий могли бы «пролить свет» на эту проблему.

Некоторые интересные особенности кристаллической структуры пленок $\text{Ti}(\text{Si}, \text{N}, \text{O})$, NbN , ZrN , LaB_6 , CeB_6 , SmB_6 , ZrB_2 и TiB_2 (анизотропия периодов решетки, влияние толщины пленок на кристалличность), а также процессы осаждения монокристаллических пленок, образования пересыщенных твердых растворов и др. рассмотрены в работах^{77, 90–94}. Практически малоизученными остаются закономерности упорядочения в пленках ФВ, хотя для этих соединений в обычном (непленочном) виде накоплена значительная информация.^{2, 10, 20}

6. Остаточные напряжения и текстура

Остаточные напряжения в ФВ и их структура обстоятельно исследовались и описаны в литературе (см., например, работы^{22, 24–26, 83, 95–97}). Остаточные макронапряжения измеряются рентгеновским методом (так называемый $\sin^2 \psi$ -метод) и многими механическими методами. Считается, что остаточные напряжения обусловлены различием коэффициентов линейного термического расширения пленки и подложки, а также особенностями роста пленки. Для большинства PVD-пленок эти напряжения являются сжимающими; для CVD-пленок TiN отмечены растягивающие напряжения.²⁵ Значительные сжимающие напряжения зафиксированы также для PVD-пленок TiC и TiB_2 .^{22, 93} Обнаружено, что существенное влияние на остаточные напряжения оказывает напряжение смещения и ионная бомбардировка.^{26, 83} В области гомогенности TiN остаточные напряжения меняются немонотонно, минимальные значения характерны для состава $\text{TiN}_{\sim 0.7}$, которому соответствует максимальное значение твердости (см. ниже).⁹⁵

Исследование текстуры CVD-пленок TiN выявило, что преимущественные ориентировки зависят от температуры осаждения и молярного отношения $[\text{TiCl}_4]/[\text{NH}_3]$ ($m_{[\text{N}]/[\text{Ti}]}$).⁹⁸ Зафиксированы три типа преимущественных ориентировок: текстура $< 100 >$ характерна для низких температур осажде-

ния; текстура $< 110 >$ — для средних температур и малых величин $m_{[\text{N}]/[\text{Ti}]}$; текстура $< 111 >$ — для высоких температур процесса и больших величин $m_{[\text{N}]/[\text{Ti}]}$. Изменения в характере текстуры связывают с особенностями пересыщения в газовой фазе. В работе⁵², авторы которой использовали метод ЭЦР для активации азота, отмечено, что преимущественная ориентация $< 200 >$ наблюдалась для пленок TiN при использовании N_2 , а текстура $< 111 >$ была характерна при применении аммиака. Замечено также, что последняя текстура проявляется для нитрида титана (PVD) с составом, близким к стехиометрическому ($\text{TiN}_{0.88-1.0}$); для составов с меньшим содержанием азота преобладают текстуры $< 311 >$ и $< 200 >$.⁹⁵ Влияние слоев-подложек (нитрида или карбида титана) на текстуру соответственно карбидных и нитридных пленок ИДР, а также многослойных нитридных пленок проанализировано в работах^{85, 97}.

Влияние толщины пленки и парциального давления азота в процессах PVD исследовалось в работах^{99, 100}. С увеличением толщины пленок от 1.3 до 6.8 мкм преимущественная текстура менялась от ориентаций $< 200 >$ до $< 111 >$; противоположное изменение наблюдалось, когда повышали парциальное давление азота, причем при этом уменьшались сжимающие остаточные напряжения. Такие изменения текстуры связаны с накапливаемыми при осаждении пленок деформационными искажениями с учетом анизотропии поверхностной энергии различных кристаллографических граней.

Рис. 8 иллюстрирует влияние толщины пленки TiB_2 , полученной методом МРРПТ, на характер рентгеновских пиков.⁹³ Соотношение интенсивностей рефлексов (001) и (101) достаточно четко проявляется лишь при толщинах выше 1300 Å. Для более тонких пленок характерна преиму-

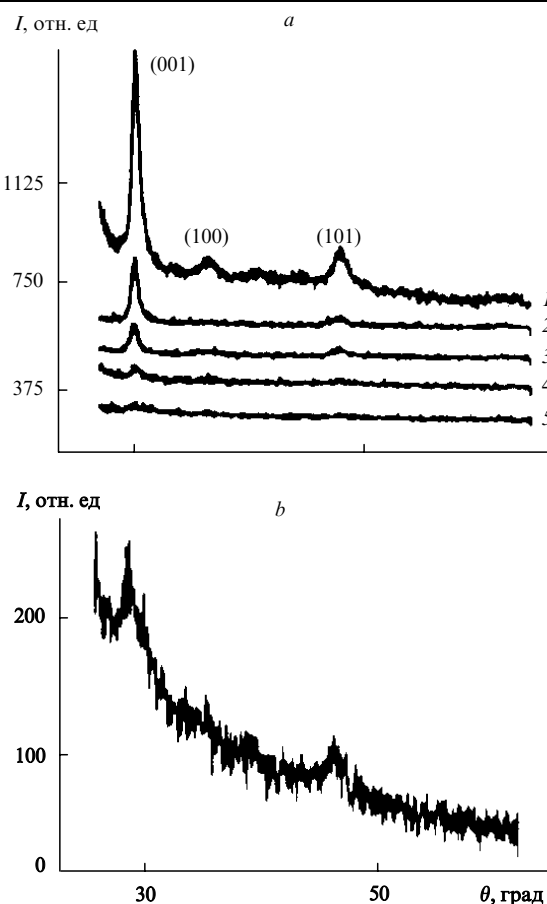


Рис. 8. Дифрактограммы пленки TiB_2 , полученные под углом 5° .⁹³ а — влияние толщины; б — пленка толщиной 860 Å; толщина пленки, Å: 1 — 5000; 2 — 2800; 3 — 1800; 4 — 1300; 5 — 860

щественно хаотическая ориентация (рис. 8, а), а текстура $\langle 001 \rangle$ начинает отчетливо проявляться при увеличении толщины. Термическая стабильность текстурных ориентиров в пленках ФВ исследована в ограниченном масштабе.

в. Размер зерен (кристаллитов) и морфология

Изучение тонкой структуры (размера кристаллитов (L) и микроискажений (ε)), а также морфологии пленок ФВ необходимо для объяснения их свойств. На рис. 9 представлены рефлексы (200) и (111) для пленки нитрида титана, полученной по схеме ионно-стимулированного осаждения (см. рис. 2).⁴⁶ Видно уширение пиков с изменением энергии ионов Хе. Величину L оценивают по известной формуле Шеррера, используя измеренную ширину пиков на полувысоте. Для прецизионных расчетов необходимо учитывать вклад микроискажений в уширение пиков. Для этого используют различные модификации известных методов Уоррена – Авербаха и Вильямсона – Холла.¹⁰¹

В табл. 3 представлены некоторые результаты определения значений L и ε для пленок ФВ. Размер кристаллитов изученных пленок в большинстве случаев > 50 нм, и поэтому они могут быть отнесены к разряду нанокристаллических (наноструктурных). Детальное исследование влияния температуры подложки, напряжения смещения и длительности распыления на величину L , оцениваемую по ширине рефлекса (111), было предпринято для TiN авторами работы¹⁰⁵. Интересно, что влияние температуры отчетливо проявляется лишь при напряжении смещения около -60 В, а при -100 и -200 В практически отсутствует в интервале температур $150-500^\circ\text{C}$. Влияние различных факторов на L и ε при МР разнообразных мишеней (TiNi, TiC_{0.5}, TiB + Ti и др.) описано в работах^{78, 107}. В этих же работах отмечено, в частности, что причиной отличия значений L , определенных рентгеновскими и электронно-микроскопическими методами, могут быть дефекты упаковки, вносящие свой вклад в уширение рентгеновских рефлексов, и блочность структуры. Такие отличия для нанокристаллических материалов являются довольно частыми,¹⁰¹ что связано со столбчатой характером морфологии многих пленок ФВ. Поэтому комбинация различных методов определения L необходима, особенно применительно к многослойным объектам.⁹⁶

Наличие дислокаций несоответствия с вектором Бюргера $1/2 [110]$, характерных для карбидов и нитридов со

Таблица 3. Размеры кристаллитов и величины микроискажений.

Соединение	Метод изготовления	L , нм (см. ^а)	$\varepsilon \cdot 10^3$	Ссылки
TiN _{0.48-1.0}	ИДР	9–21	0.8–2.6	95
TiN	ИЛО	4–8	—	102
Ti ₂ N	»	6–21	—	102
TiN	»	5–20	—	46
TiN	ИДР	20	—	103
	МРРПТ	35	—	103
TiN	»	23–66	0.8–13	104
TiN	»	30–140	—	105
ZrN	МРРВЧ	—	9	91
NbC	МНРПТ	30–140	—	106

^а Значения L оценены по формуле Шеррера, кроме результатов работ^{91, 95, 104}.

структурой NaCl, было зафиксировано в многослойных пленках TiN, NbN, VN и (Ti,V)N, которые осаждались методом МРРПТ на грань (100) монокристалла MgO.¹⁰⁸ Релаксация напряжений с образованием доменной структуры наблюдалась под влиянием различий в периодах решетки и толщины слоев. Плотность дислокационных петель при повышении температуры монокристаллической подложки с 550 до 850°C снижалась с $5 \cdot 10^{12}$ до $1.5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, что обеспечивало получение монокристаллических пленок TiN.¹⁰⁹

Морфология структурных особенностей пленок ФВ может быть охарактеризована как столбчатая и как хаотическая с широкой гаммой промежуточных вариантов. На рис. 10 представлена типичная столбчатая структура пленки TiN, полученная методом МРРВЧ.¹¹⁰ В поперечном сечении размер кристаллов достигает $200-300$ нм. Этот снимок наглядно показывает также наличие остаточной пластической деформации волокон хрупкого по природе нитрида титана в районе отпечатка микроиндентирования. Влияние температуры осаждения и напряжения смещения на морфологию пленок TiN описано в работе¹⁰⁵. В поперечном сечении в зависимости от условий осаждения форма кристаллов менялась от треугольной до квадратной, а их размер составлял от 50 до 500 нм, что соответственно выше в $2-4$ раза

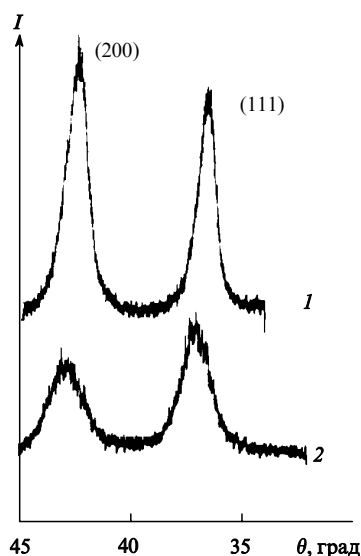


Рис. 9. Общий вид рефлексов (200) и (111) пленки TiN,⁴⁶ энергия ионов ксенона, эВ: 1–40; 2–20.

Рис. 10. Поверхность излома пленки TiN в районе отпечатка микротвердомера.

Снимок сделан на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения (FEG-SEM) и любезно предоставлен авторами работы¹¹⁰.

рентгеновских определений L (см. табл. 3). Эту разницу следует отнести за счет приближенного характера оценок по формуле Шеррера. Другой тип изломов пленок TiN, полученных по методу МРПТ в установках с четырьмя планарными несбалансированными магнетронами — бесстолбчатая аморфная структура, — описан авторами работы¹¹¹. В этой же работе показана возможность получения столбчатых структур при использовании более мощных магнитных полей. Интересно, что более высокими механическими и эксплуатационными свойствами обладали пленки с бесстолбчатой аморфной структурой. Отмечается также, что наложение напряжения смещения при МР способствует устранению пористости пленок.¹¹²

В результате исследования изломов боридных пленок (см., например,^{74, 76, 77, 113, 114}) выявлены различные структурные типы. Для этих пленок характерен камневидный излом или излом типа «цветной капусты» с частично проявляющейся столбчатостью, причем последняя усиливается с ростом содержания азота (рис. 11 и 12). Обычно пористость

Рис. 11. Поверхность излома пленки TiB_2 , полученной методом МРПТ.¹¹⁴

Рис. 12. Поверхность излома пленки $\text{Ti}(\text{B,N})_x$, полученной методом МРПТ.¹¹⁴

пленок невелика или даже практически отсутствует, тем не менее она должна приниматься во внимание при анализе свойств пленок. Методы определения пористости по данным электрохимических измерений применительно к пленкам TiN, $\text{Ti}(\text{B,N})$ и $(\text{Ti,Al})\text{N}$ описаны в работе¹¹⁵, а общие закономерности макро- и микродефектов в покрытиях анализируются в монографии¹¹⁶. Отметим, что общий уровень пористости пленок, полученных методами ИЛО и МНРВЧ, составлял от 0.003 до 0.239%.¹¹⁵ Топография поверхности пленок исследовалась и с помощью СЭМ (см. рис. 10–12), но чаще с использованием СТМ и АСМ.¹¹⁷

Особенности морфологии пленок ФВ, полученных с использованием CVD-технологии, рассмотрены в ряде работ (см., например,^{27, 55, 118–120}). Важно отметить, что в случае соосаждения двух- или трехфазных систем (таких композиций, как $\text{TiB}_2\text{--TiC}$, SiC--TiC--C , TiN--AlN и др.), судя по равновесным диаграммам состояния, могут быть получены наноструктурные многослойные и смесевые пленки, покрытия и слои с величиной L , равной $\sim 10\text{--}20$ нм. Причем скорости осаждения, благодаря сравнительно высоким температурам процесса ($\sim 1000\text{--}1100^\circ\text{C}$), весьма значительны ($\sim 1\text{ мм}\cdot\text{ч}^{-1}$). Для нанокомпозитов SiC--TiC--C отмечена текстура роста кристаллитов $(\text{Si,Ti})\text{C}$ с поперечным размером $10\text{--}15$ нм в направлении $\langle 220 \rangle$; по данным рамановской спектроскопии, размер графитовых включений не превышал нескольких нанометров.¹¹⁹

Таким образом, для пленок ФВ характерен широкий спектр морфологических структур, обусловленный многообразным влиянием условий осаждения, примесей и других факторов в PVD- и CVD-процессах. В ряде работ (см., например,^{24, 26, 121, 122}) были предприняты попытки предложить схемы, позволяющие прогнозировать образование тех или иных структур в PVD-пленках. Прогноз основан на анализе гомологических температур осаждения, давления газа, величины потенциала смещения и т.д. Для CVD-пленок известны оценки условий образования моно- и поликристаллических образований.¹²³ Однако в подавляющем большинстве случаев прогнозы носят пока качественный характер.

Схема типичных морфологических структур применительно к PVD-пленкам TiN и $(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{N}$ представлена на рис. 13. Авторы этой схемы (см.²⁸) отмечают, что помимо указанных главных факторов (температур осаждения и ион-

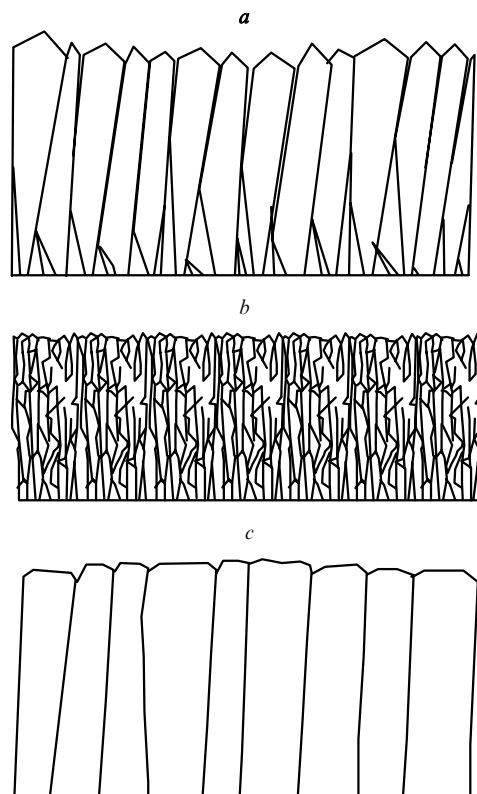


Рис. 13. Схемы типичных морфологических структур для PVD-пленок TiN и $(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{N}$.²⁸

a — низкие температуры осаждения ($T < 500^\circ\text{C}$) и низкие энергетические характеристики ионов; b — низкие температуры осаждения и средние энергетические параметры ионов ($100\text{--}500\text{ эВ}$); c — высокие температуры осаждения ($T > 500^\circ\text{C}$) или низкие температуры, но высокие потоки низкоэнергетических ионов.

ных характеристик), такие параметры как состав плазмообразующего газа, примеси и др. могут значительно изменить характер морфологии осаждаемых пленок. Перечисленное выше многообразие факторов влияния не позволяет пока априорно предсказывать образование тех или иных морфологических структур, и этот вопрос нуждается в дальнейшем изучении.

3. Электронное строение и химическая связь

Электронное строение и химическая связь в карбидных и нитридных пленках изучалась авторами многих работ (см., например,^{21, 55, 56, 84, 125–128}). Одна из последних работ, посвященных данной проблеме, — обзор¹²⁴. В исследованиях^{80, 125, 127} методом РФЭС измерены энергии связи остовных Ti $2p_{3/2}$, B $1s$ - и N $1s$ -уровней для пленок Ti(B,N)_x, TiB₂ и TiN, а также Ti $2p$ -, N $1s$ - и O $1s$ -уровней для пленок TiN_x и Ti(N,O)_x. В статье¹²⁷ оценены эффективные заряды атомов титана, кислорода и азота. Возможное влияние структурных дефектов в ФВ на энергию связи остовных уровней и трудности в понимании природы ФВ обсуждаются в работе⁸⁴. Детальные РФЭС-исследования кубических пленок (Ti,Al)N, а также квантово-химические расчеты позволили оценить эффективные заряды атомов, распределение локальной плотности состояний и сделать вывод о наличии ионной составляющей связи.^{124, 126} Сравнение оценочных значений энергий сцепления и замещения в титано-алюминиевых нитридах и карбидах показало, что образование последних менее вероятно.

В табл. 4 приведены экспериментальные значения энергий связи $1s$ -уровней азота и уровней металлов в пленках нитридов переходных металлов IV и V групп, синтезированных из металлоорганических прекурсоров и аммиака при низких температурах.^{55, 56} Эти пленки характеризовались низким содержанием примесей (менее 1–2 ат. % кислорода и углерода) и малой величиной кристаллитов ($L \approx 2–5$ нм). Однако содержание водорода, характеризующееся отношением $[H]/[M]$, колебалось в интервале 0.5–1.35. Значения энергий связи в пленках не отличаются от таковых для нитридов в обычном поликристаллическом состоянии,^{55, 56} и выявить возможное изменение электронного строения в нанокристаллическом состоянии пока не удалось.

Таблица 4. Энергии связи (эВ) для пленок, осажденных при 200°C, найденные методом РФЭС.^{55, 56}

Соединение	Прекурсор	Энергия N $1s$ -уровня	Энергетический уровень атома металла	E_M
TiN	Ti(NMe ₂) ₄ /NH ₃	396.9	Ti $2p_{3/2}$	454.8
Zr ₃ N ₄	Zr(NMe ₂) ₄ /NH ₃	397.2	Zr $3d_{5/2}$	180.3
Hf ₃ N ₄	Hf(NMe ₂) ₄ /NH ₃	397.0	Hf $4f_{7/2}$	15.1
VN	V(NMe ₂) ₄ /NH ₃	397.0	V $2p_{3/2}$	513.1
Nb ₃ N ₄	Nb(NEt ₂) ₄ /NH ₃	397.4	Nb $3d_{5/2}$	204.1
Nb ₃ N ₄	Nb(NMe ₂) ₅ /NH ₃	397.2	Nb $3d_{5/2}$	203.9
Ta ₃ N ₅	Ta(NMe ₂) ₅ /NH ₃	396.9	Ta $4f_{7/2}$	24.0

В работе¹²⁸ отмечено различие характеристик РФЭС для проводящего ZrN и изолятора Zr₃N₄.

IV. Свойства

1. Электрические и оптические характеристики

а. Электросопротивление

Металлоподобная природа фаз внедрения проявляется прежде всего в их электрических свойствах — низком удельном электросопротивлении (ρ) и положительном коэффициенте его температурной зависимости ($\alpha = \Delta\rho/\rho\Delta T$). Это связано с особенностями энергетического спектра электронов в ФВ и высокой концентрацией носителей.^{2, 7, 17} Уровень электросопротивления некоторых из ФВ (например, стехиометрических нитридов и боридов переходных металлов IV группы) значительно ниже, чем соответствующих металлов. В то же время некоторые сверхстехиометрические ФВ, в частности нитриды, ведут себя как полупроводники и диэлектрики. Отклонение от стехиометрии оказывает большое влияние на электрические свойства. Кроме того, как и в случае металлов и сплавов, на величины ρ и α большое влияние оказывает общее содержание примесей и дефектность, в том числе величина зерна и сечение образцов (имеется в виду рассеяние носителей на границах зерен и внешних поверхностях). Изучение электрических свойств — достаточно представительный метод исследования состава и совершенства пленок ФВ, но при этом, конечно, требуется подробная аттестация объектов.

В табл. 5 приведены результаты определений ρ пленок ФВ, полученных разными методами. Представлены не все данные, а только наиболее достоверные (в этом плане выделяются результаты для TiN), и то в ряде случаев переоценивать представленную информацию не стоит, так как отсутствуют подробные сведения о составе, дефектности и толщине пленок. Тем не менее подчеркнем некоторые общие закономерности результатов, приведенных в табл. 5.

1. Изменение ρ в области гомогенности ФВ не является монотонным. Это иллюстрирует рис. 14 для пленок TiN, ZrN и HfN, синтезированных по схеме ионно-стимулированного

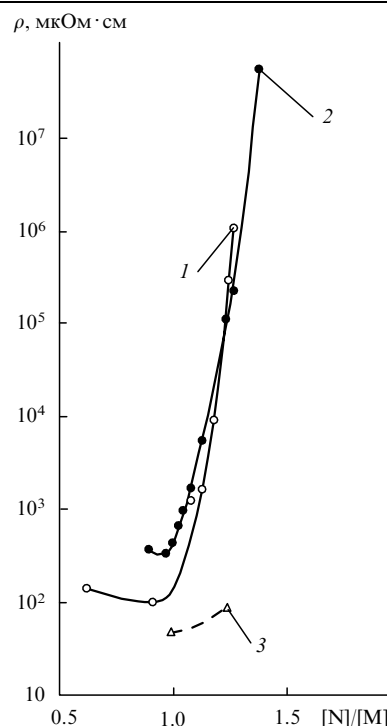


Рис. 14. Изменение удельного электросопротивления в области гомогенности HfN (1), ZrN (2) и TiN (3).⁴⁵

Таблица 5. Удельное электросопротивление (ρ) пленок ФВ при комнатной температуре.

Пленка	Метод получения	ρ , мкОм·см	Ссылки	Пленка	Метод получения	ρ , мкОм·см	Ссылки
<i>Нитриды</i>				<i>Карбиды</i>			
Ti ₁₋₂ N	МРППТ	~200	22	ZrC _{0.9}	АРИ	560	137
Ti(N _{0.72} C _{0.17} O _{0.11}) _{1.38}	ЭЦР	~250	51	NbC _{0.98}	ЛИ	20–50	35
Ti(N _{0.68} C _{0.22} O _{0.10}) _{1.44}	»	~600	51	NbC _{~1.0}	»	4 ($T = 4$ К)	138
TiN _{0.86}	»	45	52	<i>Бориды</i>			
TiN _{1.02} H _{0.15}	»	100	52	TiB _{~2}	МНРВЧ	500 (150)	139
TiN _{~1.2}	МРППТ	120	71	TiB _{1-2.1}	МНРПТ	~260 (120)	140
TiN _{1.06}	АРИ	82	73	TiB _{~2}	»	~150	141
TiN _{0.98}	»	110	73	ZrB _{~2}	»	250 (75)	139
TiN _{~1.0}	МРППТ (монокристаллическая пленка)	18	129	TiB _{~2}	МНРВЧ	296	141
TiN _{~1.0}	ИДР (фильтрованное)	20	130	ZrB _{~2}	»	250 (75)	139
TiN _{~1.0}	ЛИ	26	131	Zr(Bo _{0.67} C _{0.17} O _{0.16}) _{2.25}	ТР ($T = 100-270^\circ\text{C}$)	150	60
Zr ₃ N ₄	CVD ($T = 200-400^\circ\text{C}$)	> 10 ⁶	55	HfB _x	МНРВЧ	~370	142
ZrN _{~1.2}	МРРВЧ	~100	75	HfB _{~2}	»	~230	143
ZrN _{~1.0}	ИЛО	17.8	132	YB _{~2}	ЭЛИ	55	144
Hf ₃ N ₄	CVD ($T = 200-400^\circ\text{C}$)	> 10 ⁶	55	YB _{~4}	»	51	144
HfN _x	МРРВЧ	~200	133	YB _{~6}	»	88	144
VN _x	CVD ($T = 200^\circ\text{C}$)	~10 ³	56	LaB _{~6}	МНРПТ	104	144
Nb ₃ N ₄	CVD ($T = 200^\circ\text{C}$)	10 ³ –10 ⁴	56	<i>Гидриды</i>			
NbN _{~1.0}	ЭЦР	75	92	TaH _{0.48}	ЭЛИ и гидрирование	~46	145
Ta _{~2} N	МРРВЧ	200	134	YH _{~2.0}	ВИиГ	~50	146
Ta ₃ N ₅	CVD ($T = 200^\circ\text{C}$)	> 10 ⁶	56	YH _{~2.85}	»	~10 ⁴	146
MoN _{~1.0}	МРППТ	~480	135	LaH _{~2.0}	»	~40	146
W _{~2} N	»	~400	135	LaH _{~2.85}	»	~10 ⁵	146
<i>Карбиды</i>				LaNi ₅ H _x	»	~670	147
TiC _{~1.0}	АРИ	40	137	LaCo ₅ H _{~0.5}	»	350–660	148
TiC _{0.8}	CVD	196	137	SmCo ₅ H _x	»	360–440	148

осаждения (см. рис. 1).⁴⁵ Повышение ρ при отклонении от стехиометрии в меньшую сторону ($n < 1$) обычно связывают с рассеянием носителей на структурных вакансиях в неметаллической подрешетке. Значительный рост при $n > 1$ обусловлен переходом к соединениям с неметаллической проводимостью. Аналогичная ситуация наблюдается для пленок дигидридов и тригидридов иттрия и лантана.¹⁴⁶ Отметим также, что, с одной стороны, изменение картины энергетических спектров электронов при переходе от MN к M₃N₄ подтверждено и квантово-химическими расчетами,¹⁴⁹ а с другой стороны — такой факт: в сверхстехиометрических нитридах повышается концентрация инертных газов (см. рис. 5). Вместе с тем может наблюдаться и иной тип изменения ρ в области гомогенности, например, с отклонением от стехиометрии пленок нитрида вольфрама ρ уменьшается.¹³⁶

2. Сравнивая общий уровень значений ρ с известными данными для ФВ (см., например,^{2, 7, 17}), можно заметить, что только в единичных случаях (монокристаллические пленки TiN (см.¹²⁹) и весьма совершенные пленки ZrN (см.¹³²)) получены результаты, свидетельствующие о высоком совершенстве и низком содержании примесей. Это достигалось использованием монокристаллических подложек (MgO и Si) и тщательным соблюдением других условий осаждения (высокие температуры, невысокие энергии ионов, «вакуумная гигиена» и т.д.).

На рис. 15 представлены зависимости ρ и ширины рефлекса (200) пленки ZrN от энергии ионов азота.¹³² Низкие значения ρ обуславливались температурой осаждения (не ниже 800°C) и соответствующей дозировкой ионов азота и атомов циркония, обеспечивающей образование нитрида циркония, состав которого близок к стехиометрическому. Влияние на ρ различных условий осаждения пленок TiN на монокристаллические кремниевые подложки с германиевым

подслоем в условиях пульсирующего ЛИ подробно анализируется в работе¹³¹.

3. Авторы исследования⁵⁷ отмечают, что минимальные значения ρ были получены при толщине CVD-пленки TiN более 100–150 нм. Для PVD-пленок критическая толщина составляла 30–40 нм,¹⁵⁰ хотя наиболее надежные результаты были получены для толщины ~260 нм; предварительно обсуждена роль рассеяния носителей на межзеренных границах и поверхности пленок. Эти вопросы для пленок ФВ кажутся недостаточно изученными.

4. Результаты, приведенные для карбидных, боридных и гидридных пленок, свидетельствуют о том, что оптимальные условия их получения с совершенной структурой пока не найдены. В скобках для пленок TiB_{~2} и ZrB_{~2} указаны значения ρ для отожженных объектов, но нужно помнить, что ρ для боридных монокристаллов может быть на порядок меньше (см., например,^{17, 18}).

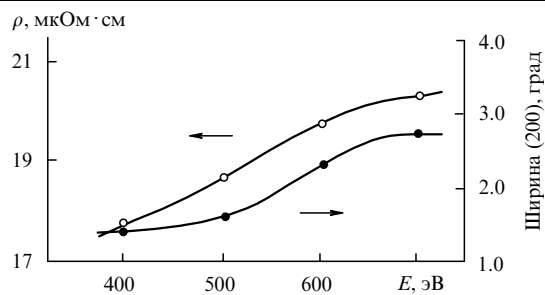


Рис. 15. Зависимости удельного электросопротивления и ширины рефлекса (200) пленки ZrN от энергии ионов азота.¹³²

Таблица 6. Влияние условий осаждения TiN на удельное электросопротивление (ρ), коэффициент температурной зависимости (α), температуру перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) и ширину сверхпроводящего перехода (ΔT_c) (толщина пленок 30–100 нм).¹⁵⁰

Температура подложки, °C	Потенциал смещения, В	ρ , мкОм·см	$\alpha \cdot 10^3$, K ⁻¹	T_c , К	ΔT_c , К
40	0	205–215	0.26	< 4.3	0.04
40	–115	120–135	0.56	< 4.3	0.04
500	0	65–70	1.02	4.84	< 0.02
500	–100	45–60	1.34	5.04	< 0.02

Важным параметром, отражающим влияние чистоты и совершенства, а также содержащим информацию о природе носителей, является коэффициент температурной зависимости удельного электросопротивления (α). В табл. 6 представлены результаты, отражающие влияние условий осаждения пленок TiN по методу МРРВЧ на ρ , α , и сверхпроводящие характеристики. Эти данные наглядно свидетельствуют о высокой структурной чувствительности электрических характеристик. Отметим, что для совершенных монокристаллических пленок TiN ($\rho = 18$ мкОм·см) по данным работы¹²⁹ величина α равна $6.2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (для толщины пленки ~ 260 нм $\alpha = 6.4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (см.¹⁵⁰)). В обзоре²² сообщается, что для большинства обычных пленок TiN величина α составляет $1\text{--}2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Отрицательное значение α характерно для неметаллического типа проводимости, например, как в случае пленок Zr₃N₄ (см.⁷⁶). Разный знак α отмечен для пленок NbN: положительный — для монокристаллических⁹² и отрицательный — для поликристаллических.¹⁵¹

Детальное исследование электрических свойств эпитаксиальных монокристаллических многослойных пленок TiN–VN было предпринято в работе¹⁵². Измерения константы Холла (R_H) и ρ показали, что R_H (и следовательно, концентрация носителей $n = 4.5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$) не зависит от толщины слоев, а ρ и подвижность носителей (m), как и α , резко увеличиваются при уменьшении толщины, начиная с 6 нм. Для слоев с толщиной более 10–15 нм были получены следующие значения: $\rho \approx 30$ мкОм·см, $m \approx 5 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $\alpha \sim 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Оценка длины свободного пробега электронов (λ) в рамках модели Друде и в предположении сферической формы поверхности Ферми привела к величине $\lambda \approx 4.6$ нм (как для TiN, так и для VN). Эти оценки являются приближенными, поскольку, например, поверхность Ферми для нитридов явно анизотропна, тем не менее они представляются правдоподобными. Длина свободного пробега электронов в TiN (по данным работы¹⁵⁰) равна 39–96 нм (см. табл. 6); для пленок стехиометрического NbC (по результатам исследования¹³⁸) $\lambda > 40$ нм. К сожалению, информация о других электрических характеристиках (параметрах Холла, магнетосопротивлении, термо-ЭДС и др.) для пленок ФВ ограничена и исчерпывается данными для TiN (см.^{129, 153}), HfN (см.¹³³) и FeTiN (см.¹⁵⁴).

6. Оптические свойства

Сведения об оптических свойствах ФВ важны для декоративных приложений, а также создания устройств прямого преобразования энергии. Хорошо известно, что нитриды титана в области гомогенности имеют разный цвет: TiN_{~0.5} — металлический серый, TiN_{~0.8} — ярко-желтый, TiN_{0.95–0.97} — золотисто-желтый и TiN_{>1.0} — коричневый; примеси углерода и кислорода приводят к почернению и посинению образцов. Оптические свойства нитридных пленок на основе их электронного строения анализируются в обзорах^{22, 84}. Прекрасной иллюстрацией изменения оптических свойств при переходе от дигирида иттрия к тригириду

Таблица 7. Оптические свойства нитридных пленок.

Нитрид	Ширина запрещенной зоны, эВ	Индекс рефракции ^a	Отражаемость, % (см. ^b)	Ссылки
Zr ₃ N ₄	2.2	2.9–3.3		55
Hf ₃ N ₄	2.7	2.4–2.8		55
VN		1.5–1.7		56
Nb ₃ N ₄		1.5–2.7		56
Ta ₃ N ₅	2.7	3.0–3.1		56
TiN _{~1.0}			0.13	57
TiN _{~1.0}			0.20	73
TiN _{0.67}			0.45	73
TiN _{1.04}			0.1	155
TiN _{0.95}			0.15	155
TiN _{0.8}			0.35	155
TiN _{0.52}			0.45	155

^a Определялся с помощью эллипсометра (длина волны 622.8 нм).

^b Энергия фотонов 2.8 эВ.

являются опыты, описанные в работе¹⁴⁶ и показывающие, что изменение водородного состава пленок сопровождается переходом от зеркального отражения (металлоподобный $\chi_N < 2$) к прозрачности (неметаллический $\chi_N > 2$) (см. также значения ρ в табл. 5).

Характеристики оптических свойств нитридных пленок приведены в табл. 7. Видно, что влияние отклонений от стехиометрии довольно ощутимо. Эффекты влияния примесей и шероховатости поверхности анализируются в работах^{55, 156}. Для пленок ZrN, содержащих 10 ат.% кислорода, индекс рефракции оказался равным 2.15–2.25 (см.⁵⁵). Оптические свойства пленок TiN_xO_y, полученных методом МРРПТ на архитектурном стекле, проанализированы в работе¹⁵⁷. По данным спектроскопических эллипсометрических измерений предложено *in situ* контролировать стехиометрию пленок TiN.¹⁵⁸

Боридные пленки также перспективны для декоративных приложений. У пленок LaB₆ характерный фиолетовый цвет, а у ZrB₂ серебристо-серый, причем у последних в случае легирования азотом индекс рефракции постоянен в широком интервале длин волн и они весьма коррозионно-устойчивы.⁷⁷

2. Твердость

Несомненно, измерение твердости — один из наиболее популярных методов исследования свойств пленок, так как доступен и информативен. Однако однозначная интерпретация результатов этого метода во многих случаях не проста из-за высокой структурной чувствительности твердости и ее зависимости от метода измерений, влияния нагрузки, толщины пленок и характера подложки. Абсолютные величины твердости иногда трудно сопоставить и они требуют тщательного анализа. Результаты измерения твердости пленок фаз внедрения обсуждались в ряде работ (см., например,^{22–28, 76, 77, 95, 96, 114, 129, 130, 159–164}). Рассмотрим их для наиболее хорошо изученного нитрида титана.

Влияние разных факторов на твердость пленок TiN иллюстрируют рис. 16–18. Авторы работ^{95, 129, 130} уделили большое внимание аттестации объектов исследования и их результаты представляются вполне надежными. Известное соотношение Холла–Петча, связывающее твердость (прочность) с величиной зерна, неплохо выполняется для пленок, полученных методом ИДР (см. рис. 16). Правда, в работе⁹⁵ было отмечено, что наряду с изменением величины зерна в пленках менялись содержание азота и остаточные напряжения (см. рис. 17), причем немонотонно. Таким образом,

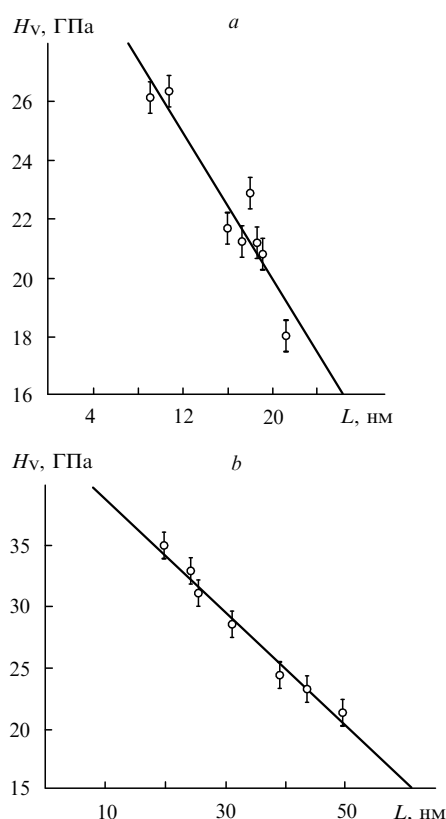


Рис. 16. Влияние величины зерна на твердость.
 а — нагрузка 1 Н; толщина пленок 20–25 мкм; подложка — сплав Ti–6Al–4V;⁹⁵ б — нагрузка 0.025 Н; толщина пленок 1–1.5 мкм; подложка — нержавеющая сталь.¹³⁰

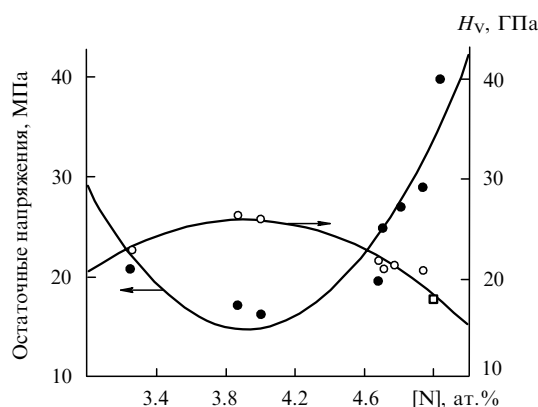


Рис. 17. Изменение твердости и остаточных сжимающих напряжений в области гомогенности TiN.⁹⁵
 Условия см. рис. 16, а.

зависимость, представленная на рис. 16, а, отражает некоторое комплексное влияние факторов на твердость пленок. Результаты по изменению твердости в области гомогенности TiN совпадают с последними данными, опубликованными по этому вопросу.^{16, 82} Важно подчеркнуть, что зависимости, представленные на рис. 16, получены для разных нагрузок при испытаниях (обычная методика Виккерса⁹⁵ и наноиндентирование¹³⁰). Размерный эффект (влияние нагрузки) иллюстрируется рис. 18, на котором приведены данные для совершенной монокристаллической пленки TiN. Отметим, однако, что некоторые данные работ^{95, 130} не совпадают с результатами других исследований (например, по влиянию остаточных напряжений⁸³). Общий уровень твердости пленок⁹⁵ кажется не очень высоким, что, вероятно, связано с характером подложки и толщиной пленок в этих опытах

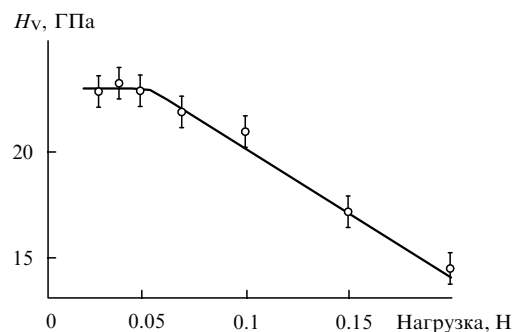


Рис. 18. Влияние нагрузки на твердость грани (111) монокристаллической пленки TiN.¹²⁹
 Толщина 2 мкм; подложка — монокристалл MgO.

(неопределенность в определении величины L нами подчеркивалась ранее при обсуждении данных табл. 3.)

Из изложенного следует, что трактовка результатов измерения твердости не так проста. Мы постарались собрать информацию о твердости пленок ФВ, сопроводили ее данными об условиях получения и измерения (табл. 8). Некоторые результаты, приведенные в таблице, оценены из соотношения, предложенного в работе¹⁵⁹. Моделирование твердости пленок на подложках как твердости композитов во многих случаях приводит к вполне разумным результатам. Значения твердости по Кнупу, как правило, ниже таковых по Виккерсу. Для правильной интерпретации данных, приведенных в табл. 8, целесообразно высказать следующие замечания.

1. Используемые методы и режимы осаждения оказывают большое влияние на величину твердости пленок.^{77, 79, 129, 130, 169, 173, 178, 188} Температура осаждения, потенциал смещения, характеристики ионов, температура последующего отжига и другие параметры, сказываются на структуре пленок и определяют их твердость. В этом отношении особенно характерны результаты работ^{178, 188} для пленок TiC–TiB₂ и Ti(B,N)_x. В первом случае значительна разница между аморфным и кристаллическим состояниями (причем неодинаковая для индивидуальных соединений и их смесей). Для боридонитридной пленки повышение температуры осаждения с 20 до 400°C также приводило к почти двукратному увеличению твердости. Обращает на себя внимание и значительно меньшая твердость пленок ZrB₂ и Zr(B,N) по сравнению с твердостью диборидных и нитридиборидных пленок титана. Добавки азота для первых приводили к исчезновению тонкостолбчатой структуры и образованию гексагонального нитрида бора, обладающего низкой твердостью и хорошими смазывающими свойствами, что сказывалось на значительном повышении износостойкости.⁷⁷

2. Как правило, режимы ИДР приводят к более высоким показателям твердости по сравнению с другими методами. Так, в случае Ti₂N и TiN при оптимальных значениях давления азота и температуры подложки твердость составляла соответственно ~46.5 и ~42 ГПа (нагрузка 0.5 Н, толщина пленок 4–6 мкм).^{189, 190} Влияние давления азота на твердость, период решетки и ширину рефлекса (111) на полувысоте для пленок TiN, (Ti,Zr)N, ZrN, (Ti,Mo)N, полученных методом ИДР, иллюстрируется на рис. 19. Характерно, что у кубического нитрида титана максимальная твердость, когда еще не достигнут стехиометрический состав. Введение в TiN легирующих добавок (до 50%) не меняет общих закономерностей (см. рис. 19, б, с), однако пленки с более высоким содержанием циркония (см. рис. 19, д), как и пленки самого ZrN (см. рис. 19, е) характеризуются лишь одним максимумом на приведенных зависимостях, поскольку, как известно, в системе Zr–N₂ фаза Zr₂N отсут-

Таблица 8. Твердость пленок ФВ.

Пленка	Метод получения	Толщина, мкм	Нагрузка, Н	Подложка ^a	Твердость, ГПа (см. ^b)	Ссылки
<i>Нитриды</i>						
TiN _{1.0}	ИДР(фильтрованное)	20–25	1	Ti–6Al–4V	17.6±0.9	95
TiN _{0.87}	»	20–25	1	Ti–6Al–4V	21.2±0.5	95
TiN _{0.66}	»	20–25	1	Ti–6Al–4V	25.6±0.8	95
TiN _{0.48}	»	20–25	1	Ti–6Al–4V	22.4±0.9	95
TiN _x	МРРВЧ	1.8–2.5	0.1	BC	~34.3	110
TiN _x	»	4.8	0.15	BC	(~31.2)	111
(111)TiN _{~1}	МРРПТ	2	0.03–0.05	(111)MgO	22.6±0.2	129
TiN _{~1.0}	ИДР(фильтрованное)	1–1.5	0.025	HC	34.4	130
TiN _{1.0}	МРРПТ	5	0.01–0.03	HC	~24	165
TiN _{0.86}	»	5	0.01–0.03	HC	~28	165
TiN _{0.55}	»	5	0.01–0.03	HC	31–32	165
TiN _{1.53}	ИЛО	0.3	0.25	HC	~30	166
TiN _{0.9}	»	0.3	0.25	HC	~35	166
TiN _{0.47}	»	0.3	0.25	HC	~27.3	166
TiN _{0.95}	PVD(<i>T</i> = 500°C)	5	0.025	TC	32.4±3.7	167
ZrN _x	ИДР	2–3	0.5	HC	(26–32)	168
ZrN _x	»	2	0.5	TC	27±2	169
HfN _x	»	2–3	0.5	HC	(26–32)	168
(100)VN _x	МРРПТ	2.5	0.08	(100)MgO	~15.9±0.2	170
NbN _x	ИДР	2	0.5	TC	34±2	169
CrN _x	»	2	0.5	TC	23±2	169
MoN _x	МРРПТ	5–20	0.5	HC	35	171
(100)Ti _{0.5} V _{0.5} N _x	»	2.5	0.08	(100)MgO	20±0.3	170
Ti _{0.5} V _{0.5} N _x	ИРД	~5	0.5	BC	~32	172
Ti _{0.25} V _{0.75} N _x	»	~5	0.5	BC	~44	172
Ti _{0.5} Al _{0.5} N _x	МРРПТ	3	0.1	HC	41±9.8	173
Ti _{0.7} Zr _{0.3} N _x	»	5	0.5	TC	~33	174
(Ti,Al,Zr)N ^c	»	5	0.5	TC	34.3	72
<i>Карбиды</i>						
TiC _x	CVD	6.5	0.025	TC	38.9±6.0	167
TiC _x	ИДР(700°C)	5–7	0.5	BC	39.3	175
	(600°C)	5–7	0.5	BC	36.2	175
TiC _{~0.85}	CVD	15	0.5	TC	~39	176
Ti(C _{0.86} O _{0.14}) _{1.04}	ИЛО	1.5	0.1	(111)Si	(28.2)	177
TiC _x	МНРПТ	5	0.5	TC	33.3	178
TiC _x (аморфный)	»	5	0.5	TC	24.5	178
TaC _x	CVD	8	0.5–3.9	Тантал	14.6 ^e	179
MoC _{0.82}	МРРПТ	5–20	0.5	HC	30	171
W(C _{0.93} O _{0.07}) _{1.1–1.2}	МРРВЧ	7	0.01	HC	31	180
WC _x	»	5	0.15	BC	45.5	181
WC _x + Co	»	4.5	0.15	BC	20–39	181
TiC _x N _y	CVD	3	0.025	TC	30.8±3.1	167
TiC _{0.5} N _{0.5}	ИДР(600°C)	5–7	0.5	BC	26	175
TiC _{0.2} N _{0.8}	»	5–7	0.5	BC	25.5	175
Ti _{0.7} Zr _{0.3} C	МРРПТ	5	0.5	TC	45	174
<i>Бориды</i>						
TiB _{~2}	МНРПТ	5	0.5	TC	34	182
TiB _{~2} (аморфный)	»	5	0.5	TC	23.5	178
TiB _{~2.8}	»	4.1	0.15–0.30	TC	51	183
TiB _{~2}	МНРВЧ	5	0.25	HC	37.2	184
TiB _{~1.9}	МНРПТ	~8	0.5	BC	~62.5	185
TiB _{~2}	ИЛО	1	0.25–0.75	TC	27.5 ^e	186
Ti(B,O,N,C) _{2.5} ^c	МНРПТ	1.8	0.5	(100)TiB ₂	44.7±4, 51 ^e	76
ZrB _{~2}	»	5	0.2	HC	21.6	187
YB _{6.5–7.5}	»	2–5	0.1	HC	17–18	77
LaB _{6.5–7}	»	2–5	0.1	HC	10–29	77
SmB _{6.5–7}	»	2–5	0.1	HC	16–20	77
CeB _{7–7.5}	»	2–5	0.1	HC	15–22	77
TiB _{1.6} N _{0.6}	МРРПТ	4.9	0.15–0.30	TC	57	183
TiB _{2.1} N _{0.6}	»	5	0.5	BC	41.5	185

Таблица 8. Окончание.

Пленка	Метод получения	Толщина, мкм	Нагрузка, Н	Подложка ^а	Твердость, ГПа (см. ^б)	Ссылки
<i>Бориды</i>						
TiBN _{0.4}	МНРВЧ					
	20°C	1–3	(100 нм) ^д	БС	~30	188
	400°C	1–3	(100 нм) ^д	БС	55	188
TiB _{1.8} C _{0.5}	МРРПТ	2.7	0.15–0.30	ТС	43	183
TiB ₂ C _{0.4} N _{0.4}	»	4.9	0.1–0.30	ТС	50	183
Zr(B,N) _x	»	2–5	0.1	НС	5–20	77

^а Подложки: БС — быстрорежущая сталь, НС — нержавеющая сталь, ТС — твердый сплав. ^б Твердость приведена по Виккерсу; числа в скобках — твердость по Кнупу. ^в См. также табл. 2. ^д Глубина проникновения индентора. ^е Оценка по методу, предложенному в работе ¹⁵⁹.

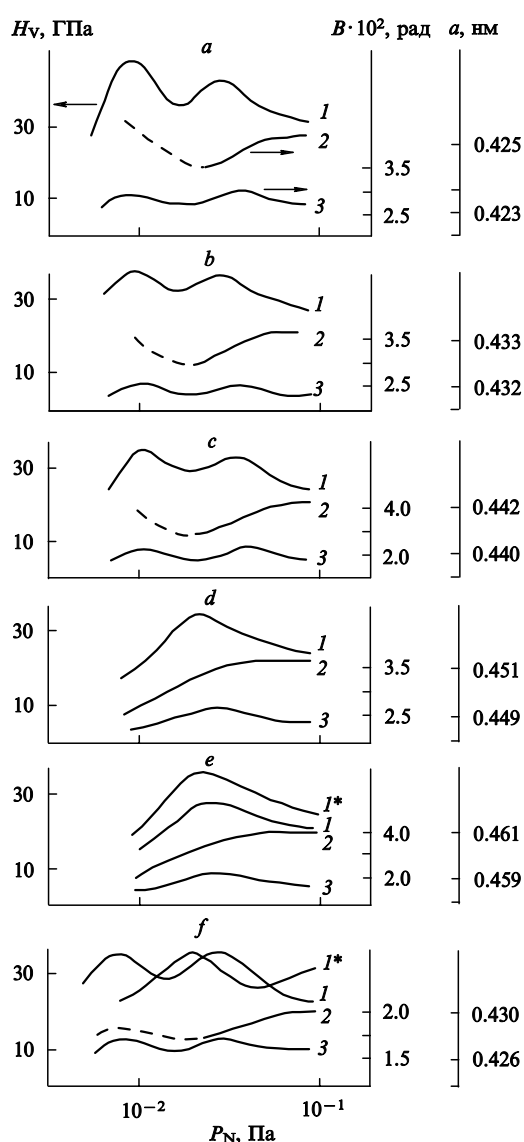


Рис. 19. Зависимости твердости (1), периода решетки (2) и ширины рефлекса (111) (3) от давления азота.¹⁹⁰
 а — TiN; б — (Ti–25 мас. % Zr)N; в — (Ti–50 мас. % Zr)N; д — (Ti–75 мас. % Zr)N; е — ZrN, 1* — (Zr–2 мас. % Nb)N; ф — (Ti–21 мас. % Mo)N, 1* — (Ti–31 мас. % Mo)N.

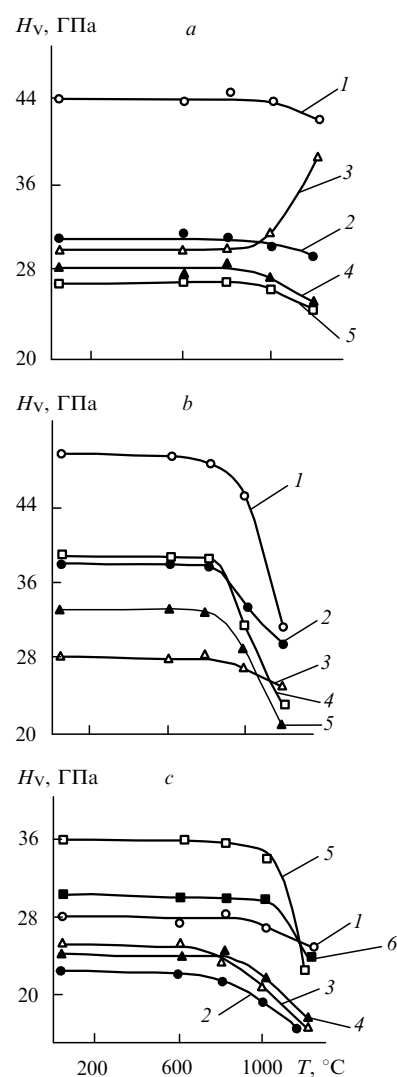


Рис. 20. Влияние температуры отжига на твердость монослойных (TiN, ZrN, NbN, CrN, Cr₂N), многослойных (TiN–ZrN, TiN–NbN, TiN–CrN) и легированных пленок (Ti,Zr)N, (Ti,Nb)N и (Ti,Cr)N.¹⁶⁹
 а: 1 — TiN–ZrN 20 слоев, 2 — TiN–ZrN 10 слоев, 3 — (Ti,Zr)N, 4 — TiN, 5 — ZrN; б: 1 — TiN–NbN 20 слоев, 2 — TiN–NbN 10 слоев, 3 — TiN, 4 — NbN, 5 — (Ti,Nb)N; в: 1 — TiN, 2 — CrN, 3 — Cr₂N, 4 — (Ti,Cr)N, 5 — TiN–CrN 20 слоев, 6 — TiN–CrN 10 слоев.

ствует. Для пленок (Ti,Mo)N ситуация сложнее — при содержании 21 мас.% Mo она напоминает таковую для малолегированных пленок (Ti,Zr)N, а при 31 мас.% Mo в структуре и малых содержаниях азота появляется ОЦК металлическая фаза.

3. Некоторые результаты, приведенные в табл. 8, получены в опытах по наноиндентированию, т.е. при малых нагрузках в условиях непрерывного вдавливания (см., например, ^{130, 165, 167, 188}). Эти данные могут быть несколько ниже по сравнению с обычными результатами в связи с влиянием релаксационного эффекта, несмотря на то что в условиях наноиндентирования элиминируется влияние подложки и влияние нагрузки (см. рис. 18), и это способствует повышению результатов определения твердости. Еще одна особенность наноиндентирования — возможный дополнительный разброс результатов, связанный с влиянием шероховатости поверхности (см. рис. 10–13).

4. Ряд данных подтверждает зависимости Холла–Петча применительно к пленкам (см. рис. 16, а также работу ¹⁹¹), однако этот вопрос не кажется исчерпанным, особенно в связи с необходимостью детальной структурной и другой аттестации пленок. Например, наноиндентирование CVD-пленок TiN, ¹⁹² осажденных при 350°C на монокристалл кремния, выявило значение твердости 12.7 ГПа при величине зерна ~10 нм. Этот «рекордный» минимальный результат (см. также ⁵⁰) требует объяснения. Ряд данных по пленкам WC (см. ^{180, 181}) также нуждается в интерпретации.

5. Легирование сопровождается повышением твердости, что наблюдается в случае пленок (Ti,Al)N, (Ti,V)N, (Ti,Nb)N, (Ti,Zr)N и (Ti,Zr)C. Присутствие кислорода приводит, как правило, к уменьшению твердости. Влияние атомов азота и углерода примерно аддитивное. При отжиге пленок (Ti,Zr)N и (Ti,Zr)C в результате спинодального распада в системах TiN–ZrN и TiC–ZrC образуется нанокристаллическая двухфазная структура с высокой твердостью.^{169, 174} Это отчетливо видно на примере влияния температуры отжига на твердость легированных и многослойных пленок на основе TiN (см. рис. 20). Аномальный характер поведения пленок (Ti,Zr)N очевиден.

Эти данные показывают также преимущество многослойных пленок по сравнению с монослойными и легированными. Композиционные или многослойные пленки (их называют также сверхрешетками) в последнее время привлекают к себе все большее внимание.^{96, 182, 193} Их высокие характеристики твердости и износостойкости продемонстрированы на примере пленок ряда систем: TiC–TiB₂, SiC–TiC, B₄C–TiB₂ (см. ^{182, 193, 194}) TiN–ZrN, TiN–NbN и TiN–CrN,^{85, 169, 195} TiN–VN, TiN–NbN и TiN–(Ti,Nb)N,^{96, 170} TiN–Si₃N₄,¹⁹⁶ TiN–CN_x (см. ¹⁹⁷). Технологические перспективы комбинаций CVD- и PVD-слоев обсуждены в работе ¹⁹⁸.

Рис. 21 иллюстрирует изменение твердости многослойных пленок TiN–ZrN, TiN–NbN и TiN–CrN при увеличении количества слоев (общая толщина всех пленок была одинаковой и составляла 2 мкм). Можно назвать по крайней мере четыре фактора, обуславливающих рост твердости с увеличением количества слоев (уменьшением их толщины): увеличение количества межфазных границ, препятствующих распространению дислокаций и трещин; уменьшение размеров зерен в индивидуальных слоях при уменьшении их толщины; повышение плотности дислокаций несоответствия и возможная более благоприятная ситуация с остаточными напряжениями в случае многослойных структур. Немонотонный характер изменения твердости в случае пленок TiN–CrN может быть связан с образованием твердого раствора (Ti,Cr)N и соответственно с исчезновением межфазных границ, что подтверждается рентгенофазовыми исследованиями. Для пленок TiN–NbN и TiN–ZrN даже при максимальном количестве слоев (180) образование твердых растворов фиксировалось в ограниченном количестве и индивидуальные нитриды продолжали выявляться методом

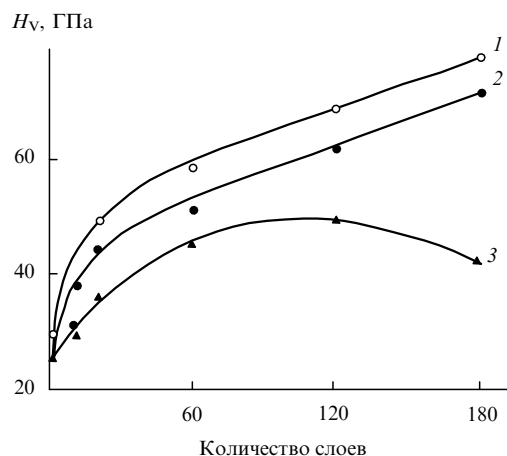


Рис. 21. Зависимость твердости многослойных нитридных пленок от количества слоев.⁸⁵

1 — TiN–NbN; 2 — TiN–ZrN; 3 — TiN–CrN.

РФА. Это подтверждает большую роль межфазных границ. Причины высокой твердости многослойных пленок обсуждаются также в обзорах ^{28, 96}. Обращено внимание на значительное различие в упругих свойствах слоев в сверхрешетках.

Интересно, что спустя некоторое время (может быть, несколько месяцев, что зафиксировать, к сожалению, не удалось) эффект высокой твердости пленок TiN–NbN и TiN–ZrN исчезал, очевидно, вследствие диффузионного рассасывания индивидуальных слоев.⁸⁵ Наличие релаксационных эффектов в многослойных нитридных пленках отмечалось также в работе ¹⁰⁸. Проблема стабильности многослойных структур в широком интервале температур требует отдельного изучения.

Кратковременная высокотемпературная твердость пленок TiN, HfN, ZrN, (Ti,Al)N и TiC–TiB₂ исследовалась при температурах до 1000°C.^{178, 199} Если для нитридных пленок значения твердости до 1000°C отличаются незначительно (8–10 ГПа), то для пленок TiC, TiB₂ и TiC–TiB₂ эта разность существеннее (например, при 900°C ~20 ГПа для TiB₂ — 20%TiC и ~9 ГПа для TiB₂–50%TiC). Возможно, такая ситуация обусловлена проявлением высокотемпературной сверхпластичности в двухфазных эквимольных смесях, что наблюдалось в опытах по ползучести для этих и других двухфазных композиций на основе тугоплавких соединений (см., например, ^{16, 32, 33}).

Следует подчеркнуть, что знание твердости полезно для корреляции с многочисленными свойствами, важными при практическом использовании пленок. Такие характеристики определяются при испытаниях образцов на износостойкость, на микроцарапание для изучения адгезии пленок и покрытий, микрохрупкость и трещиностойкость, в процессе моделирования разрушения при сосредоточенной нагрузке и др. (см., например, ^{16, 24, 25, 200, 201}). Однако данные вопросы здесь мы не рассматриваем.

3. Другие характеристики

В табл. 9 представлены данные об упругих свойствах. При анализе этих результатов следует иметь в виду, что на абсолютную величину упругих свойств оказывает влияние не только метод изготовления, определяющий структуру, текстуру, состав и размеры образцов, но и метод измерения (см., например, обзоры ^{164, 165}). Для стехиометрических TiN и ZrN наиболее представительны данные работы ²⁰², которые хорошо совпадают с результатами исследования ²⁰⁸, полученными на беспористых аналогичных нитридных образцах, изготовленных методом сквозного насыщения металлов азотом.

Таблица 9. Нормальный модуль упругости (E), модуль сдвига (G) и коэффициент Пуассона (ν) пленок ФВ.

Пленка	Метод получения	Метод измерения ^a	Толщина, мкм	Текстура	<i>E</i>	<i>G</i>	<i>v</i>	Ссылки
					ГПа			
Нитриды								
TiN _{1.0}	МРРПТ	1	4–6	< 220 >	637	—	—	202
TiN _{0.5–1.0}	»	2	5	—	300–450	—	—	165
TiN _{<i>x</i>}	»	3	5	< 311 > , < 200 >	—	—	0.30	203
TiN _{0.97}	»	2	0.2–1	< 111 >	550±50	—	—	204
TiN _{~0.8}	ИЛО	2	0.3–0.9	—	~450	—	—	205
TiN _{~0.8}	»	4	0.3–0.9	—	—	~130	—	205
TiN _{0.8}	МРРВЧ	2	1–3	—	410	—	—	188
TiN _{<i>x</i>}	МРРПТ	4	2	—	—	~192	—	206
TiN _{<i>x</i>}	ИДР	2	2	—	370±81	—	—	207
ZrN _{~1.0}	МРРПТ	1	4–6	< 111 >	460	—	—	202
ZrN _{<i>x</i>}	»	3	5	< 200 > , < 111 >	—	—	0.19	203
HfN _{~1.0}	»	1	4–6	< 311 >	380	—	—	202
HfN _{<i>x</i>}	»	3	5	< 311 > , < 111 >	—	—	0.35	203
VN _{<i>x</i>}	»	4	2	—	—	~149	—	206
NbN _{<i>x</i>}	»	4	2	—	—	~142	—	206
(V,Nb)N _{<i>x</i>}	»	4	2	—	—	~124	—	206
(Ti,Al)N _{<i>x</i>}	ИДР	2	2	—	298±72	—	—	207
(Ti,Nb)N _{<i>x</i>}	»	2	2	—	375±43	—	—	207
Карбиды								
TiC _{~1.0}	МРРПТ	1	4–6	< 111 >	460	—	—	202
Ti(C,N) _{<i>x</i>}	ИДР	2	2	—	300±30	—	—	207
Бориды								
TiB ₂ N _{0.6}	МНРВЧ	2	1–3	—	640	—	—	188
TiB _{1.4} N _{0.5}	»	2	1–3	—	750	—	—	188
TiBN _{0.4}	»	2	1–3	—	500	—	—	188
TiB _{0.7} N _{0.5}	»	2	1–3	—	453	—	—	188
TiB _{0.6} N _{0.5}	»	2	1–3	—	276	—	—	188

^а Методы измерения: 1 — изгибные резонансные колебания; 2 — наноиндентирование; 3 — рентгеновские исследования; 4 — бриллюэновское рассеяние.

Большое распространение для изучения упругих свойств (как при изучении твердости) приобрел метод наноиндентирования, заключающийся в анализе хода кривой разгрузки. Однако не все из полученных этим методом результатов (например, данные работы²⁰⁷) разумно истолкованы. Обращают на себя внимание и высокие значения модуля упругости (E) для некоторых боридонитридных пленок.¹⁸⁸ Интересно также, что снижение температуры осаждения с 400 до 20°C привело к уменьшению значения E почти в 1.5 раза (TiBN_{0.5}). В работе²⁰⁷ отмечено, что отжиг пленок приводит к росту их модуля упругости, но после 500°C следует его снижение. При исследовании многослойных пленок аномалии в упругих свойствах, в отличие от твердости, для системы TiN–(V,Nb)N не обнаружены.²⁰⁹

Трибологические и коррозионные свойства пленок фаз внедрения были предметом многих исследований.^{24, 25, 77, 111, 113, 115, 198, 210–215} Вместе с тем такие вопросы, как фазовые равновесия, термодинамические, термические и диффузионные свойства, применительно к пленкам ФВ изучены в весьма ограниченном объеме.^{32, 33, 216} Насколько известно, информация о диффузии исчерпывается исследованиями пленок как барьерных слоев (см., например,^{217, 218}). Для некоторых гидридных пленок (VN(D)_x и PdH_x) изучены термодинамические свойства и фазовые равновесия.^{219, 220} Отмечено, в частности, изменение характера изотерм и снижение критической точки распада в системе палладий–водород для пленок толщиной ~50 нм как возможный результат влияния нанокристалличности на равновесие в этой системе (для пленок толщиной 300 нм аномалий не

наблюдалось).²²⁰ В то же время для ванадиевых пленок толщиной 500 нм и размером зерна ~50 нм измерения парциальных и интегральных термодинамических свойств отличий от обычного поликристаллического ванадия при взаимодействии с водородом не выявили.²¹⁹ Эмиссионные характеристики пленок боридов редкоземельных металлов обсуждаются в обзоре.⁷⁷

Термическая стабильность и рекристаллизация пленок ФВ изучены авторами ряда работ (см., например,^{93, 169, 174, 195, 199, 207, 221–223}). Хорошо известно, что формирование зеренной структуры и рекристаллизация начинаются уже в процессе осаждения пленок. Рис. 22 иллюстрирует

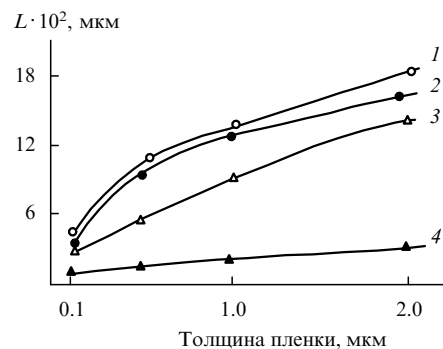


Рис. 22. Зависимость величины зерна от толщины пленок.²²³
1 — TiN; 2 — CrN; 3 — NbN; 4 — ZrN.

влияние толщины пленки на величину зерна для различных нитридов. Очевидно различие между ZrN, с одной стороны, и TiN, NbN и CrN — с другой. Возможно, что это связано с более высоким сродством циркония к азоту и более высокой энергией ионов циркония. Интересно, что наиболее мелкие зерна наблюдаются также в многослойных и легированных пленках с ZrN (табл. 10). Это коррелирует и с высоким значением энергии смешения в системе TiN–ZrN. Последняя характеристика, как известно, связана с диффузионной и рекристаллизационной подвижностью.

Влияние толщины пленок, легирования и многослойности на рекристаллизацию ряда нитридов изучено в работах^{169, 195, 221, 223}. На рис. 23 это показано на примере TiN и NbN. Начало рекристаллизации для TiN и NbN происходит практически при одинаковых температурах, хотя для TiN характерно большее размытие по размерам. Очевидно также, что более тонкие пленки рекристаллизуются интенсивнее, но в многослойных и в легированных структурах этот

Таблица 10. Размер зерна нитридных пленок толщиной 2 мкм, полученных методом ИДР.²²³

Пленка	Размер зерна, мкм			Энергия смешения в системе (Ti,M)N, кДж·моль ⁻¹
	I	II	III	
TiN	0.18±0.08			
CrN	0.16±0.08	0.17±0.05	0.18±0.04	3.4
NbN	0.14±0.03	0.04±0.01	0.08±0.02	6.1
ZrN	0.03±0.02	~0.01	0.02±0.01	32.6
AlN	0.15±0.05	0.08±0.03	~0.01	37.2

Примечание. Приняты следующие обозначения: I — нелегированная пленка; II — многослойная (10–20 слоев) пленка TiN–MN; III — легированная пленка (Ti,M)N.

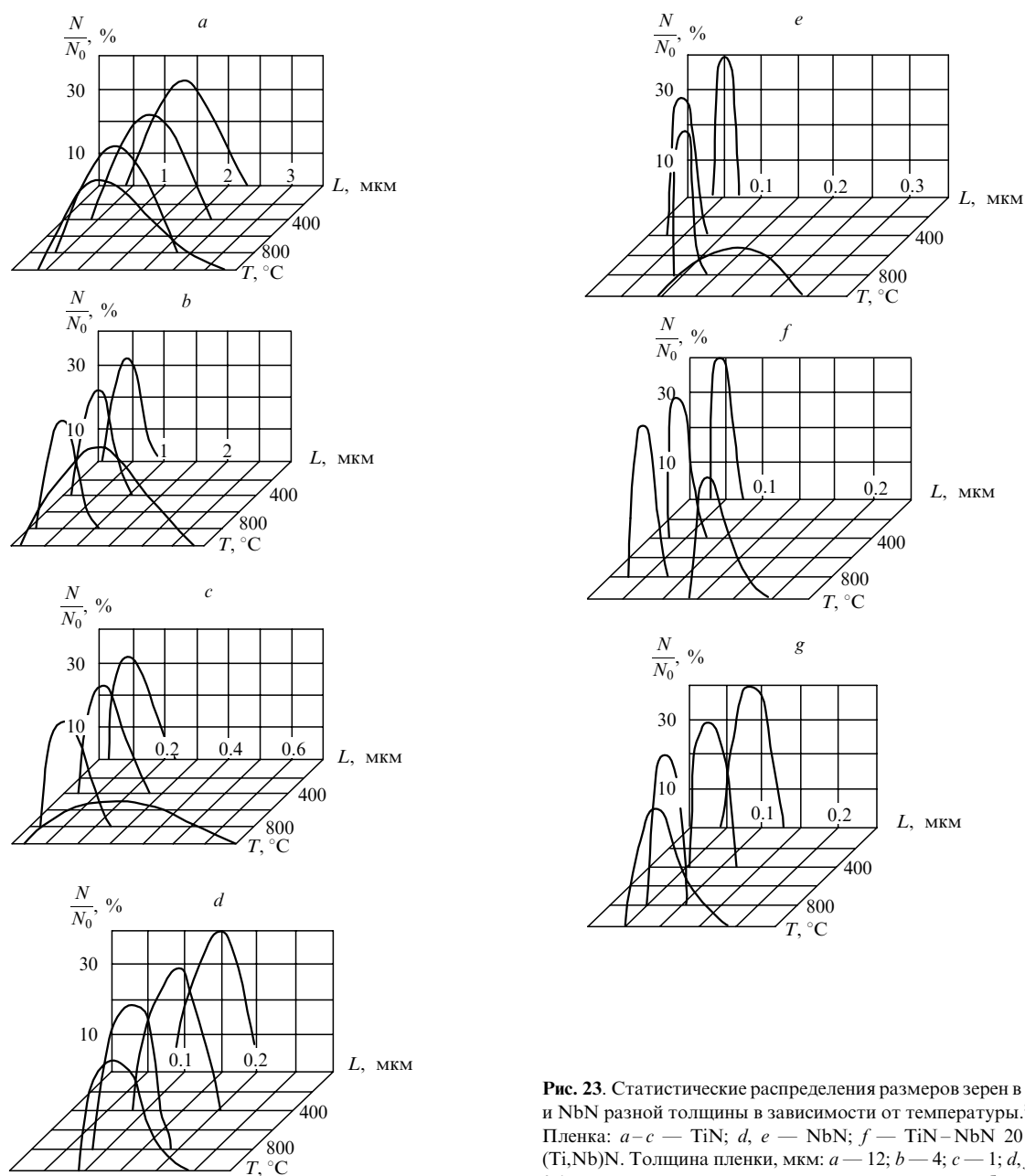


Рис. 23. Статистические распределения размеров зерен в пленках TiN и NbN разной толщины в зависимости от температуры.^{85, 223} Пленка: a–c — TiN; d, e — NbN; f — TiN–NbN 20 слоев; g — (Ti,Nb)N. Толщина пленки, мкм: a — 12; b — 4; c — 1; d, f, g — 2; e — 0.1; N — количество зерен данного размера; N₀ — общее количество зерен; L — размер зерна.

процесс замедляется, особенно в случае TiN–ZrN и (Ti,Zr)N (см. табл. 10). Многие детали и механизм высокотемпературного поведения пленок ФВ нуждается в дополнительном изучении.

V. Заключение

Информация о пленках ФВ многообразна, но неоднородна. Большая ее часть относится к нитридам, в частности к TiN. Значительно меньше известно о карбидах и гидридах, бориды занимают некоторое промежуточное положение. Однако, насколько можно судить по проблематике последних симпозиумов по боридам (Австрия, август 1996 г.) и гидридам (Швейцария, август 1996 г.), интерес к боридным и гидридным пленкам возрастает. Реакционная способность и каталитические свойства карбидных и нитридных тонких слоев также всесторонне изучаются.²²⁴ В этом обзоре автор, не претендуя на рассмотрение всех проблем пленочных ФВ, стремился подчеркнуть некоторые нерешенные вопросы, и в этой связи информация о структуре и физико-химических свойствах этих объектов кажется далекой от полноты. Например, данные о структуре поверхностей раздела для пленок ФВ значительно уступают таковым для металлов.²²⁵ Думается, что накопление новых фундаментальных результатов для пленок ФВ будет способствовать развитию физико-химических основ наноструктурного материаловедения и расширению спектра их разнообразных применений.

Обзор выполнен в рамках проектов, поддержанных РФФИ (N 95–02–03518) и программой INTAS (N 94–1291).

Литература

- G.Hagg. *Z. Phys. Chem.*, **B12**, 33 (1931)
- Р.А.Андриевский, Я.С.Уманский. *Фазы внедрения*. Наука, Москва, 1977
- Г.В.Самсонов, Я.С.Уманский. *Твердые соединения тугоплавких металлов*. Металлургия, Москва, 1957
- Х.Гольдшмидт. *Сплавы внедрения*. Мир, Москва, 1971
- Э.Стормс. *Тугоплавкие карбиды*. Металлургия, Москва, 1970
- Г.В.Самсонов. *Нитриды*. Наукова думка, Киев, 1969
- Л.Тот. *Карбиды и нитриды переходных металлов*. Мир, Москва, 1974
- Г.В.Самсонов, В.С.Нешпор, Г.С.Упадхья. *Физическое материаловедение карбидов*. Наукова думка, Киев, 1974
- Ю.В.Левинский. *Диаграммы состояния металлов с газами*. Металлургия, Москва, 1975
- А.А.Смирнов. *Теория сплавов внедрения*. Наука, Москва, 1979
- Ю.Б.Кузьма. *Кристаллохимия боридов*. Выща школа, Львов, 1983
- Х.Холлек. *Бинарные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов*. Металлургия, Москва, 1988
- Г.П.Швейкин, С.И.Алямовский, Ю.Г.Зайнулин, А.И.Гусев. *Соединения переменного состава и их твердые растворы*. УрО АН СССР, Свердловск, 1984
- П.В.Зубарев. *Жаропрочность фаз внедрения*. Металлургия, Москва, 1985
- Р.А.Андриевский. *Материаловедение гидридов*. Металлургия, Москва, 1986
- Р.А.Андриевский, И.И.Спивак. *Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе*. Металлургия, Челябинск, 1989
- Е.А.Жураковский, В.Ф.Немченко. *Кинетические свойства и электронная структура фаз внедрения*. Наукова думка, Киев, 1989
- Е.И.Серебрякова, В.А.Неронов, П.Д.Пешев. *Высокотемпературные бориды*. Металлургия, Москва, 1991
- А.И.Гусев. *Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений*. Наука, Москва, 1991
- А.А.Ремпель. *Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения*. Наука, Екатеринбург, 1992
- В.А.Губанов, А.Л.Ивановский, В.Р.Жуков. *Electronic Properties of Refractory Carbides and Nitrides of the Transition Metals*. Cambridge University Press, Cambridge, 1994
- J.-E.Sundgren. *Thin Solid Films*, **128**, 21 (1985)
- K.Reichelt, X.Jiang. *Thin Solid Films*, **191**, 91 (1990)
- D.S.Rickerby, A.Matthews. *Rev. Powder Metall. Phys. Ceram.*, **4**, 155 (1991)
- S.Chatterjee, T.S.Sudarshan, S.Chandrashekar. *J. Mater. Sci.*, **28**, 1989 (1993)
- J.Musil, J.Vyskocil, S.Kadlec. In *Physics of Thin Films. Mechanic and Dielectrical Properties. Vol.17*. (Eds M.H.Francombe, J.L.Vossen). Academic Press, New York, 1993. P.79
- H.Rebenne, D.G.Bhat. *Surf. Coat. Technol.*, **63**, 1 (1994)
- J.-E.Sundgren, L.Hultman. In *Materials and Processes for Surface and Interface Engineering*. (Ed.Y.Pauleau). Kluwer Academic, Dordrecht, 1995. P.453
- А.В.Белый, Г.Д.Карпенко, Н.К.Мышкин. *Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев*. Машиностроение, Москва, 1991
- В.В.Кудинов, Г.В.Бобров. *Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование*. Металлургия, Москва, 1992
- M.Konuma. *Film Deposition by Plasma Technique*. Springer-Verlag, Berlin, 1992
- R.A.Andrieveski. *J. Mater. Sci.*, **29**, 614 (1994)
- Р.А.Андриевский. *Успехи химии*, **63**, 431 (1994)
- R.F.Bunshah, R.Nimmagadda, W.Dunford, B.A.Movchan, A.V.Demchishin, A.Chursanov. *Thin Solid Films*, **54**, 85 (1978)
- А.И.Головашкин, Б.Г.Журкин, А.Л.Карузский, С.И.Красновободцев, В.П.Мартовитский, Е.В.Печень, В.В.Родин, Ю.И.Степанов, А.В.Ширков. *Физика твердого тела*, **28**, 3342 (1986)
- R.F.Bunshah, C.V.Deshpandey. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**, 553 (1985)
- S.K.Singh, K.Ramakrishna, A.K.Singh, O.N.Srivastava. *Int. J. Hydrog. Energy*, **14**, 573 (1989)
- J.Li, Y.-T.Cheng. *J. Alloys Compd.*, **223**, 6 (1995)
- D.M.Mattox, J.E.McDonald. *J. Appl. Phys.*, **34**, 2493 (1963)
- А.М.Дороднов. *Журн. техн. физики*, **48**, 1858 (1978)
- H.Randhawa. *Thin Solid Films*, **196**, 329 (1991)
- И.И.Аксенов, В.Г.Брень, В.Г.Падалка, В.М.Хороших. *Журн. техн. физики*, **48**, 1165 (1978)
- P.J.Martin, R.P.Netterfield, T.I.Kinder. *Thin Solid Films*, **193**, 77 (1990)
- O.Knotek, F.Lofler, G.Kramer. *Surf. Coat. Technol.*, **59**, 14 (1993)
- B.O.Johansson, H.T.G.Hentzell, J.M.E.Harper, J.J.Cuomo. *J. Mater. Res.*, **1**, 442 (1986)
- Y.Genqing, W.Dazhi, L.Xianghuai, W.Xi, Z.Shichang. *Surf. Coat. Technol.*, **65**, 214 (1994)
- J.P.Riviere, Ph.Guesdon, J.Delafond, M.F.Denanot, G.Farges, D.Degout. *Thin Solid Films*, **204**, 151 (1991)
- A.V.Byeli, S.A.Fedotov. *Surf. Eng.*, **10**, 136 (1994)
- C.I.M.A.Spee, J.P.A.M.Driessen, A.D.Kuypers. *J. Phys. IV. Colloq. C5*, **5**, 719 (1995)
- L.X.Cao, Z.C.Feng, Y.Liang, W.L.Hou, B.C.Zhang, Y.Q.Wang, L.Li. *Thin Solid Films*, **257**, 7 (1995)
- H.Tsuda, Y.Numasaawa. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L691 (1995)
- A.Weber, R.Nikulski, C.-P.Klages, M.E.Gross, W.L.Brown, E.Dons, R.M.Charatan. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 849 (1994)
- M.Boumerzoug, P.Mascher, J.G.Simmons. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2664 (1995)
- A.Weber, R.Poelckelmann, C.-P.Klages. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2934 (1995)
- R.Fix, R.G.Gordon, D.M.Hoffman. *Chem. Mater.*, **3**, 1138 (1991)
- R.Fix, R.G.Gordon, D.M.Hoffman. *Chem. Mater.*, **5**, 614 (1993)
- M.Ritala, M.Leskela, E.Rauhala, P.Haussalo. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2731 (1995)
- H.Zheng, K.Oka, D.Mackenzie. In *Better Ceramics Through Chemistry. Vol. 271*. (Eds M.J.Hampden-Smith, W.G.Klemperer, C.J.Brakes). MRS, Pittsburgh, 1992. P.893
- J.A.Jensen, J.E.Gozum, D.M.Pollina, G.S.Girolami. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1643 (1988)
- A.L.Wayda, L.F.Schneemeyer, R.L.Opila. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 361 (1988)

61. R.A.Andrievski, S.E.Kravchenko, S.P.Shilkin. In *Proceedings of the 11th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds*. (Eds R.Uno, I.Higashi). JJAP Ser. 10, Tokyo, 1994. P.198
62. Р.А.Андриевский, С.Е.Кравченко, С.П.Шилкин. *Неорг. матер.*, **31**, 1048 (1995)
63. Ю.А.Быковский, В.Н.Неволин, В.Ю.Фоминский. *Ионная и лазерная имплантация металлических материалов*. Энергоатомиздат, Москва, 1991
64. K.Yabe, O.Nishimura, T.Fujihana, M.Iwaki. *Surf. Coat. Technol.*, **66**, 250 (1994)
65. Y.Kasukabe, J.Ootubo, Sh.Nagata, M.Kishimoto, Y.Fuino, S.Yamaguchi, Y.Yamada. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 3234 (1995)
66. T.Shibutani, Y.Kanzaki, O.Matsumoto. *J. Less-Common Met.*, **113**, 177 (1985)
67. K.W.Vogt, L.A.Naughter, P.A.Kohl. *Thin Solid Films*, **256**, 106 (1995)
68. I.P.Jain, Y.K.Vijay, K.S.Upadhyay, M.Singh. *Int. J. Hydrog. Energy*, **15**, 345 (1990)
69. H.Sakaguchi, T.Tsujimoto, G.Adachi. *Chem. Mater.*, **5**, 6 (1993)
70. Д.Вудраф, Т.Делчар. *Современные методы исследования поверхности*. Мир, Москва, 1989
71. J.-P.Noel, D.C.Houghton, G.Este, F.R.Shepherd, H.Plattner. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A2**, 284 (1984)
72. O.Knotek, M.Bohmer, T.Leyendecker, F.Jungblut. *Mater. Sci. Eng.*, **A105/106**, 481 (1988)
73. P.Panjan, B.Navinsek, A.Zabkar, J.Fiser, A.Zalar. *Vacuum*, **40**, 81 (1990)
74. R.Lohmann, E.Osterschulze, K.Thoma, H.Gartner, W.Herr, B.Matthes, E.Broszeit, K.-H.Kloos. *Mater. Sci. Eng.*, **A139**, 259 (1991)
75. M.Yoshitake, T.Yotsuya, S.Ogawa. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 4002 (1992)
76. Р.А.Андриевский, Г.В.Калинников, А.Ф.Потафеев, М.А.Пономарев, С.Ю.Шаривкер. *Неорг. матер.*, **31**, 1536 (1995)
77. C.Mitterer. *J. Solid State Chem.*, (1997) (in the press)
78. Д.В.Штанский, Е.А.Левашов, В.И.Косянин, Н.Б.Дьяконова, И.В.Лясоцкий. *Физика металлов и металловедение*, **80**, 120 (1995)
79. N.Eguchi, V.Grajewski, H.H.Uchida, E.Fromm. *Mater. Sci. Eng.*, **A139**, 339 (1991)
80. T.P.Mollart, M.Baker, J.Haupt, A.Steiner, P.Hammer, W.Gissler. *Surf. Coat. Technol.*, **74-75**, 491 (1995)
81. M.Baker, J.Haupt, W.Gissler. *Z. Naturforsch., A, Phys. Sci.*, **50**, 624 (1995)
82. W.Lengauer. *J. Alloys Compd.*, **186**, 293 (1992)
83. V.Valdova. *J. Alloys Compd.*, **219**, 83 (1995)
84. A.J.Perry. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**, 2140 (1988)
85. Р.А.Андриевский, И.А.Анисимова, В.П.Анисимов. *Физика и химия обраб. материалов*, (2), 99 (1992)
86. R.R.Manory, G.Kimmel. *Surf. Coat. Technol.*, **63**, 85 (1994)
87. J.Brunner, A.J.Perry. *Thin Solid Films*, **153**, 103 (1987)
88. J.P.Schaffer, A.J.Perry, J.Brunner. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**, 193 (1992)
89. A.Uedono, S.Nanao, Sh.Tanigawa, R.Suzuki, T.Ohdaira, T.Mikado, Sh.Ishibashi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5711 (1995)
90. E.V.Shalaeva, M.V.Kuznetsov, R.S.Baryshev, B.V.Mitrofanov. *J. Phys. IV. Suppl.*, **1**, C2 (1991)
91. A.Laor, L.Zevin, J.Pelleg, N.Croitoru. *Thin Solid Films*, **232**, 143 (1993)
92. N.Hayashi, I.H.Murzin, I.Sakamoto, M.Ohkubo. *Thin Solid Films*, **259**, 146 (1995)
93. J.Chen, J.A.Barnard. *Mater. Sci. Eng.*, **A191**, 233 (1995)
94. M.V.Kuznetsov, E.V.Shalaeva, S.V.Borisov, B.V.Mitrofanov, A.L.Ivanovskii, G.P.Shveikin. *Mendelev Commun.*, 94 (1995)
95. J.A.Sue. *Surf. Coat. Technol.*, **61**, 115 (1993)
96. S.A.Barnet. In *Physics of Thin Films. Mechanic and Dielectric Properties. Vol. 17*. (Eds M.H.Francombe, J.L.Vossen). Academic Press, New York, 1993. P.1
97. Э.М.Лазарев, С.Я.Белофен. *Физика и химия обраб. материалов*, (6), 60 (1993)
98. C.Jiang, T.Goto, T.Hirai. *J. Mater. Sci.*, **29**, 669 (1994)
99. U.C.Oh, J.H.Je, J.Y.Lee. *J. Mater. Res.*, **10**, 634 (1995)
100. H.H.Yang, J.H.Je, K.-B.Lee. *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 1635 (1995)
101. И.В.Александров, Р.З.Валиев. *Физика металлов и металловедение*, **76**, 77 (1994)
102. D.Wang, X.Wang, G.Yang, X.Liu, Y.Jia, G.Zhou, G.Li. *J. Appl. Phys.*, **77**, 2945 (1995)
103. H.Yomoto, K.Kaneko, M.Ishihara, K.Akasi, T.Kaneko. *Adv. Mater. Opt. Electr.*, **5**, 191 (1995)
104. V.Valdova, J.Musil. *Thin Solid Films*, **149**, 49 (1987)
105. D.Maheo, J.-M.Poitevin. *Thin Solid Films*, **237**, 78 (1994)
106. H.G.Jiang, H.Y.Tong, K.Lu, B.Z.Ding, Q.H.Song, Z.Q.Hu. In *Advanced Materials'93, I/A: Ceramics, Powders, Corrosion and Advanced Processing. Vol. 14A*. (Eds N.Mizutani et al.). Elsevier, Amsterdam, 1994. P.785
107. Н.Б.Дьяконова, Д.В.Штанский, И.В.Лясоцкий. *Физика металлов и металловедение*, **78**, 86 (1994)
108. L.Hultman, M.Shinn, P.B.Mirkarimi, S.Barnett. *J. Cryst. Growth*, **135**, 309 (1994)
109. L.Hultman, U.Helmerson, S.A.Barnett, J.-E.Sundgren, J.E.Greene. *J. Appl. Phys.*, **61**, 552 (1987)
110. K.J.Ma, A.Bloyce. *Surf. Eng.*, **11**, 71 (1995)
111. I.Effoglu, R.D.Arnell, S.F.Tinston, D.G.Teer. *Surf. Coat. Technol.*, **57**, 61 (1993)
112. P.Jin, S.Nakao, S.Tanemura, S.Maruno. *Thin Solid Films*, **271**, 19 (1995)
113. E.Broszeit, B.Matthews, W.Herr, K.H.Kloos. *Surf. Coat. Technol.*, **58**, 29 (1993)
114. R.A.Andrievski. In *Fracture Mechanics of Ceramics. Vol. 11*. (Eds R.C.Brandt, D.P.H.Hasselman, D.Munz, V.Ya.Shevchenko). Plenum, New York, 1996
115. J.Aromaa, H.Ronkainen, A.Mahiou, S.-P.Hannula, A.Leyland, A.Matthews, B.Matthes, E.Broszeit. *Mater. Sci. Eng.*, **A140**, 722 (1991)
116. А.А.Бабад-Захряпин. *Дефекты в покрытиях*. Энергоатомиздат, Москва, 1987
117. K.L.Westra, D.J.Thompson. *Thin Solid Films*, **257**, 15 (1995)
118. K.Bartsch, A.Leonhardt, E.Wolf, M.Schonner. *J. Mater. Sci.*, **26**, 4318 (1991)
119. R.Hillel, M.Maline, F.Gourbilleau, G.Nouet, R.Carles, A.Mlayah. *Mater. Sci. Eng.*, **A168**, 183 (1993)
120. Y.J.Liu, H.J.Kim, Y.Egashira, H.Kimura, H.Komiyama. *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1335 (1996)
121. Б.А.Мовчан, А.В.Демчишин. *Физика металлов и металловедение*, **28**, 653 (1969)
122. J.A.Tornton. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **7**, 239 (1977)
123. S.K.Kim, H.H.Lee. *J. Appl. Phys.*, **78**, 3809 (1995)
124. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **64**, 499 (1996)
125. A.Lebugle, R.Nyholm, N.Martensson. *J. Less-Common Met.*, **82**, 269 (1981)
126. М.В.Кузнецов, С.В.Борисов, Ю.Ф.Журавлев, Р.С.Барышев, О.Ф.Денисов, Б.В.Митрофанов, В.А.Губанов. *Поверхность*, (12), 141 (1989)
127. М.В.Кузнецов, Ю.Ф.Журавлев, Д.Л.Новиков, В.А.Губанов. *Поверхность*, (1), 131 (1990)
128. R.P.Netterfield, P.J.Martin, D.R.McKeenzie. *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 972 (1990)
129. B.O.Johansson, J.-E.Sundgren, J.E.Greene, A.Rocckett, S.A.Barnett. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**, 303 (1985)
130. A.Bendavid, P.J.Martin, R.P.Netterfield, T.J.Kinder. *Surf. Coat. Technol.*, **70**, 97 (1994)
131. T.Zheleva, S.Oktyabrsky, K.Jagannadham, R.D.Vispute, J.Narayan. *J. Mater. Res.*, **11**, 399 (1996)
132. S.Horita, T.Tujikawa, H.Akahori, M.Kobayashi, T.Hata. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A11**, 2452 (1993)
133. R.Nowak, S.Maruno. *Mater. Sci. Eng.*, **A202**, 226 (1995)
134. L.Rivaud, S.Barnett, J.Greene, E.Marciniec. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9**, 2180 (1991)
135. K.K.Shih, D.D.Dove. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**, 1399 (1990)
136. F.C.T.So, E.Kolawa, X.-A.Zhao, M.-A.Nicolet. *Thin Solid Films*, **153**, 507 (1987)
137. J.-F.Lei, H.Okimura, J.O.Brittain. *Mater. Sci. Eng.*, **A123**, 129 (1990)
138. С.И.Красносвободцев, Н.П.Шабанова, Е.В.Екимов, В.С.Ноздрин, Е.В.Печень. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **108**, 970 (1995)

139. J.R.Shapiro, J.J.Finnegan. *Thin Solid Films*, **107**, 81 (1983)
140. J.G.Ryan, S.Roberts, G.J.Slusser, D.Adams. *Thin Solid Films*, **153**, 329, (1987)
141. Р.А.Андриевский, Г.В.Калинников. *Физика твердого тела*, (1997) (в печати)
142. W.Y.Lee, G.Olive, F.Sequeda, V.Deline, T.Huang, G.Gorman, D.W. Chung. *Thin Solid Films*, **166**, 131 (1988)
143. D.S.Wuu, M.L.Lee, T.Y.Lin, R.H.Horng. In *Thin Film Materials Surface & Interface Structure ULSI Materials. Vol. 1.* (Eds L.J.Chen, T.T.Tsong, S.C.Sun). MRS-Taiwan, Taiwan, 1995. P.119
144. J.G.Rjan, S.Roberts. *Thin Solid Films*, **135**, 9 (1986)
145. R.Spulak. *J. Less-Common Met.*, **160**, 15 (1990)
146. J.N.Huiberts, R.Griessen, J.H.Rector, R.J.Wijngaarden, J.P.Dekker, D.G.Groot, N.J.Koeman. *Nature (London)*, **380**, 231 (1996)
147. G.Adachi, K.Niki, H.Nagai, J.Shiohawa. *J. Less-Common Met.*, **88**, 213 (1982)
148. H.Sakaguchi, Y.Yagi, N.Taniguchi, G.Adachi, J.Shiohawa. *J. Less-Common Met.*, **135**, 137 (1987)
149. K.H.Schwarz, A.R.Williams, J.J.Cuomo, J.M.E.Harper, H.T.G.Hentzel. *Phys. Rev. B, Condens Matter.*, **8**, 5489 (1985)
150. W.Tsai, M.Delfino, J.A.Fair, D.Hodul. *J. Appl. Phys.*, **73**, 4462 (1993)
151. M.J.Deen. *Thin Solid Films*, **152**, 534 (1987)
152. N.Hirashita, J.E.Green, U.Helmersson, J.Birch, J.-E.Sundgren. *J. Appl. Phys.*, **70**, 4963 (1991)
153. Y.Igasaki, H.Mitsuhashi. *Thin Solid Films*, **70**, 17 (1980)
154. M.Singh. *Int. J. Hydrog. Energy*, **21**, 223 (1996)
155. L.Roux, J.Hanus, J.C.Francois, M.Sigrist. *Sol. Energy Mater.*, **7**, 299 (1982)
156. M.Bonelli, L.A.Guzman, M.Miotello, L.Calliari, M.Elena, P.M.Ossi. *Vacuum*, **43**, 459 (1992)
157. P.Polato, H.Franz, F.Rustichelli, M.Montecchi, A.Piegari. *Thin Solid Films*, **248**, 184 (1994)
158. L.Logothetidis, I.Alexandrou, A.Papadopoulos. *J. Appl. Phys.*, **77**, 1043 (1995)
159. B.Jonsson, S.Hogmark. *Thin Solid Films*, **114**, 257 (1984)
160. А.А.Воеводин, С.Е.Спасский, А.Л.Ерохин. *Зав. лаб.*, **57**, 45 (1991)
161. С.А.Бецофен. *Металлы*, (2), 181 (1993)
162. T.F.Page, V.Hainsworth. *Surf. Coat. Technol.*, **61**, 201 (1993)
163. E.D.Nicholson, J.E.Field. *J. Hard. Mater.*, **5**, 89 (1994)
164. E.Soderlund, D.J.Rowcliffe. *J. Hard Mater.*, **5**, 149 (1994)
165. W.C.Oliver, C.J.McHargue, S.J.Zinkle. *Thin Solid Films*, **153**, 185 (1987)
166. D.C.Kothari, P.Scaldi, S.Gialaniella, I.Guzman. *Phylos. Mag.*, **B61**, 627 (1990)
167. E.Soderlund, D.J.Rowcliffe. In *Mechanical Properties and Deformation Behaviour of Materials Having Ultra-Fine Microstructure*. (Eds M.Nastasi, D.M.Parkin, H.Gleiter). Kluwer Academic, Dordrecht, 1993. P.463
168. O.A.Johansen, J.H.Dontje, R.L.D.Zenner. *Thin Solid Films*, **153**, 75 (1987)
169. R.A.Andrievski, I.A.Anisimova, V.P.Anisimov. *Thin Solid Films*, **205**, 171 (1991)
170. U.Helmersson, S.Todorova, S.A.Barnett, J.-E.Sundgren, L.S.Markert, J.E.Green. *J. Appl. Phys.*, **62**, 481 (1987)
171. J.Danroc, A.Aubert, R.Gillet. *Thin Solid Films*, **153**, 281 (1987)
172. O.Knotek, W.Burgmer, C.Stoessel. *Surf. Coat. Technol.*, **54/55**, 249 (1992)
173. G.Hakansson, J.-E.Sundgren, D.McIntyre, J.E.Green, W.-D.Munz. *Thin Solid Films*, **153**, 55 (1987)
174. O.Knotek, A.Barimani. *Thin Solid Films*, **174**, 51 (1989)
175. H.Randhawa. *Thin Solid Films*, **153**, 209 (1987)
176. Ch.Taschner, A.Leonhardt, M.Schnoherr, E.Wolf, J.Henke. *Mater. Sci. Eng.*, **A139**, 67 (1991)
177. X.-M.He, W.-Zh.Li, H.-D.Li. *J. Mater. Res.*, **9**, 2355 (1994)
178. H.Holleck, M.Lahres. *Mater. Sci. Eng.*, **A140**, 609 (1991)
179. A.K.Dua, V.C.George. *Thin Solid Films*, **247**, 34 (1994)
180. P.K.Srivastava, V.D.Vankar, K.L.Chopra. *Thin Solid Films*, **161**, 107 (1988)
181. A.Cavaleiro, M.T.Vieira. *Surf. Eng.*, **10**, 147 (1994)
182. H.Holleck, H.Schulz. *Surf. Coat. Technol.*, **36**, 707 (1988)
183. C.Mitterer, M.Rauter, P.Rodhammer. *Surf. Coat. Technol.*, **41**, 351 (1990)
184. W.Herr, B.Matthes, E.Broszeit, K.H.Kloos. *Mater. Sci. Eng.*, **A140**, 616 (1991)
185. O.Knotek, F.Loffler. *J. Hard Mater.*, **3**, 29 (1992)
186. J.P.Riviere, Ph.Guesdon, J.Delafond, M.F.Denanot. *J. Less-Common Met.*, **145**, 477 (1988)
187. C.Mitterer, A.Ubleis, R.Ebner. *Mater. Sci. Eng.*, **A140**, 670 (1991)
188. P.Hammer, A.Steiner, R.Villa, M.Baker, P.N.Gibson, J.Haupt, W.Gissler. *Surf. Coat. Technol.*, **68/69**, 194 (1994)
189. Р.А.Андриевский, И.А.Белоконов, В.В.Капшенинов, В.П.Макаров, З.Х.Фуксман, Г.Б.Швец. *Изв. АН КиргССР. Сер. физ.-техн. матем.* (2), 32 (1989)
190. R.A.Andrievski, I.A.Belokon', Z.Kh.Fuksman. In *High Performance Ceramic Films and Coatings*. (Ed. P.Vincenzini). Elsevier, Amsterdam, 1991. P.469
191. K.Miura, I.Ishigami, M.Kuno, H.Kaneda. *J. Jpn. Inst. Met.*, **59**, 303 (1995)
192. Y.W.Bae, W.Y.Lee, T.M.Besmann, P.J.Blau. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1895 (1995)
193. B.A.Movchan, A.V.Demchishin, G.F.Badilenko, R.F.Bunshah, C.Sans, C.Deshpandey, H.J.Doerr. *Thin Solid Films*, **97**, 215 (1982)
194. G.Hilz, H.Holleck. *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.*, **14**, 97 (1996)
195. R.A.Andrievski. *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.*, **14**, 105 (1996)
196. S.Veprek, S.Reiprich, L.Shizhi. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2640 (1996)
197. D.Li, X.Chu, Sh.-C.Cheng, X.-W.Lin, V.P.Dravid, Y.-W.Chung, M.-Sh. Wong, W.D.Sproul. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 203 (1995)
198. D.T.Quinto. *Int. J. Refract. Hard Mat.*, **14**, 7 (1996)
199. D.T.Quinto, G.J.Wolfe, P.C.Jindal. *Thin Solid Films*, **153**, 19 (1987)
200. Р.Х.Сайдахмедов, М.Г.Карпман, Г.П.Фетисов. *Металловедение и термическая обработка металлов*, (9), 8 (1993)
201. Y.Sun, A.Bloyce, T.Bell. *Thin Solid Films*, **271**, 122 (1995)
202. T.Torok, A.J.Perry, L.Chollet, W.D.Sproul. *Thin Solid Films*, **153**, 37 (1987)
203. A.J.Perry. *Thin Solid Films*, **193**, 463 (1990)
204. D.S.Stone, K.B.Yoder, W.D.Sproul. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9**, 2543 (1991)
205. X.Jiang, M.Wang, K.Schmidt, E.Dunlop, J.Haupt, W.Gissler. *J. Appl. Phys.*, **69**, 3053 (1991)
206. P.B.Mikarimi, M.Shinn, S.Barnett, S.Kumar, M.Grimsditch. *J. Appl. Phys.*, **71**, 4955 (1992)
207. E.Vancoille, J.P.Celis, J.R.Roos. *Thin Solid Films*, **224**, 168 (1993)
208. К.И.Портной, А.А.Мукасей, В.Н.Грибков, Ю.В.Левинский. *Порошковая металлургия*, (5), 87 (1968)
209. P.B.Mikarimi, S.A.Barnett, K.M.Hubbard, T.R.Jervis, L.Hultman. *J. Mater. Res.*, **9**, 1456 (1994)
210. B.Matthes, E.Broszeit, K.H.Kloos. *Surf. Coat. Technol.*, **57**, 97 (1993)
211. I.Milosev, B.Navinsek. *Surf. Coat. Technol.*, **63**, 173 (1994)
212. I.Yu.Konyashin. *Thin Solid Films*, **249**, 174 (1994)
213. K.Holmberg, A.Matthews. *Coatings Tribology. Properties, Techniques and Application in Surface Engineering*. Elsevier, Amsterdam, 1994
214. В.П.Букатов, Б.М.Гинзбург, Ю.П.Козырев, В.А.Красный, В.Г.Кузнецов, Е.Б.Седакова. *Трение и износ*, **156**, 1009 (1994)
215. Ю.А.Андреев, А.Н.Швайко, Е.А.Левашов, В.И.Косянин. *Коррозия металлов*, **31**, 131 (1995)
216. H.Holleck. *Surf. Coat. Technol.*, **36**, 151 (1988)
217. M.Ostling, S.Nygren, C.S.Petersson, H.Norstrom, R.Buchta, H.-O. Blom, S.Berg. *Thin Solid Films*, **145**, 81 (1986)
218. D.-Y.Shih, C.-A.Chang, J.Paraszczak, S.Nunes, J.Cataldo. *J. Appl. Phys.*, **70**, 3052 (1991)
219. K.Papathanassopoulos, W.Wenzl. *J. Phys. F, Met. Phys.*, **12**, 1369 (1982)
220. E.M.Salomons, F.Feenstra, D.G.Groot, J.H.Rector, R.Griessen. *J. Less-Common Met.*, **130**, 415 (1987)
221. Р.А.Андриевский, И.А.Анисимова, В.П.Анисимов. *Неорг. матер.*, **28**, 365 (1992)
222. F.Gorbilleau, R.Hillel, G.Nouet. *Nanostruct. Mater.*, **4**, 215 (1994)
223. R.A.Andrievski, I.A.Anisimova, V.P.Anisimov, V.P.Makarov, V.P.Popova. *Thin Solid Films*, **261**, 83 (1995)
224. J.G.Chen. *Chem. Rev.*, **96**, 1477 (1996)
225. В.М.Иевлев. *Структура поверхностей раздела в пленках металлов*. Металлургия, Москва, 1992

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF FILMS OF INTERSTITIAL PHASES

R.A.Andrievskii

Institute for New Chemical Problems, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(095)742-0004

Methods of synthesis of transition metals carbides, nitrides, borides and hydrides (so-called interstitial phases) are described. Different versions of chemical and physical deposition from gas phase were compared and discussed. The information on structure, bonding and physical-chemical properties has been generalised and considered including data on alloyed and multilayer films.

Bibliography — 225 references.

Received 18 September 1996