

05

## Влияние энергии напыляемых ионов на структуру, состав и свойства мультислойных ионно-плазменных покрытий Ti–Al–Si–N

© И.В. Блинков, А.О. Волхонский, Д.С. Белов,  
В.С. Сергеевнин, А.В. Черногор

Национальный исследовательский технологический университет  
„МИСиС“, Москва  
E-mail: biv@misis.ru

Поступило в Редакцию 2 декабря 2015 г.

Обнаружено влияние энергии напыляемых частиц на формирование мультислойной архитектуры покрытий с чередующимися слоями нанокристаллического TiN и аморфного Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с включениями нанокристаллического гексагонального AlN при ее значениях для ионов Ti, Al и Si, превышающих величины  $\sim 317 \cdot 10^{-19}$ ,  $267 \cdot 10^{-19}$  и  $230 \cdot 10^{-19}$  J соответственно. При увеличении энергии ионов титана, бомбардирующих подложку, выше величины  $\sim 512 \cdot 10^{-19}$  J в покрытии наблюдается фазовый переход неупорядоченной фазы TiN<sub>x</sub> в Ti<sub>3</sub>N<sub>2</sub> и появление внутри нанокристаллических слоев TiN<sub>x</sub> толщиной  $\sim 15$  nm субслоев размером 2–3 nm. Максимальная твердость покрытий при этом составляет величину  $\sim 54$  GPa.

Значительный интерес в последнее время отводится разработке мультислойных наноразмерных покрытий [1,2]. В них достигнуты высокие значения твердости при сохранении вязкости в результате диссипации энергии хрупкого разрушения на межзеренных и межслойных границах раздела [3–5].

Один из возможных архитектурных типов таких покрытий представляет собой чередующиеся слои нанокристаллического нитрида титана (*nc*-TiN) и аморфного нитрида кремния (*am*-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) [3]. Введение в структуру аморфного слоя наночастиц может улучшить их свойства [6].

Данная работа посвящена исследованию влияния энергии напыляемых ионов на свойства и процессы структуро- и фазообразования при формировании ионно-плазменных покрытий со слоями нанокристалли-

ческого TiN и аморфного Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с включениями нанокристаллического AlN.

Покрyтия осаждались на установке ионно-плазменного вакуумно-дугового напыления, оснащенной сепараторами капельной фазы, в атмосфере азота ( $P_{N_2} = 3 \cdot 10^{-1}$  Pa). Один катод был выполнен из титана, а второй из сплава, содержащего 80 at. % Al и 20 at. % Si. Токи испаряющих дуг для соответствующих испарителей были равны 120 и 130 А. Плотность ионного тока на подложку от каждого из катодов после сепарации составляла  $I_{Ti} \sim 100$ ,  $I_{Al-Si} \sim 45$  А/м<sup>2</sup>. Отрицательное напряжение смещения ( $U_b$ ), подаваемое на подложку из твердого сплава ВК6, варьировалось от  $-60$  до  $-140$  В. При этом температура подложки изменялась от  $500$  до  $700^\circ\text{C}$ .

С учетом того, что кинетическая энергия напыляемых ионов алюминия, титана и кремния может быть оценена согласно [7] как  $W_i = W_{i,0} + eZU_b$ , где  $W_{i,0}$  — энергия иона на выходе из ускорителя,  $e$  — заряд электрона,  $Z$  — кратность ионизации ионов, изменение величин  $U_b$  в указанном выше диапазоне приводило к значениям  $W_i$ : ионов Ti от  $317 \cdot 10^{-19}$  до  $578 \cdot 10^{-19}$  J; ионов Al от  $267 \cdot 10^{-19}$  до  $489 \cdot 10^{-19}$  J; ионов кремния от  $230 \cdot 10^{-19}$  до  $408 \cdot 10^{-19}$  J. Величины  $W_{i,0}$  и  $Z$  брались из работы [7].

Для исследования фазового состава покрытий проводилась съемка на дифрактометре Ultima 4 (Rigaku, Япония) с использованием излучения CoK $\alpha$ . Для определения среднего размера кристаллитов ( $D$ ) и величины микродеформаций ( $\epsilon$ ) решетки нитрида титана выполнялась съемка двух отражений (111) и (222). Выделение физического уширения проводилось совместной аппроксимацией двух порядков отражений эталона (мелкозернистого германия) и образца псевдофункциями Фойгта.

Химический состав и энергия связи элементов фаз покрытия были исследованы на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре (РФЭС) PHI 5500 ESCA (Perkin-Elmer, США). Для структурных исследований покрытий применялся просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения JEM 2100 (JEOL, Япония). Твердость ( $H$ ), модуль упругости ( $E$ ) покрытий измерялись методом непрерывного индентирования при малых нагрузках на микроиндентометре Micro-HardnessTester (CSM Instruments, Швейцария).

Рост отрицательного потенциала смещения, подаваемого на подложку, от  $-60$  до  $-100$  В и увеличение при этом энергии напыляемых частиц не приводило к изменению содержания кремния в покрытии,

соответствующего 12–13 at.%. Рост  $U_b$  до  $-140$  V сопровождался уменьшением его концентрации до 3.5 at.%. Это связано с распылением кремния по мере увеличения энергии бомбардирующих подложку ионов [8].

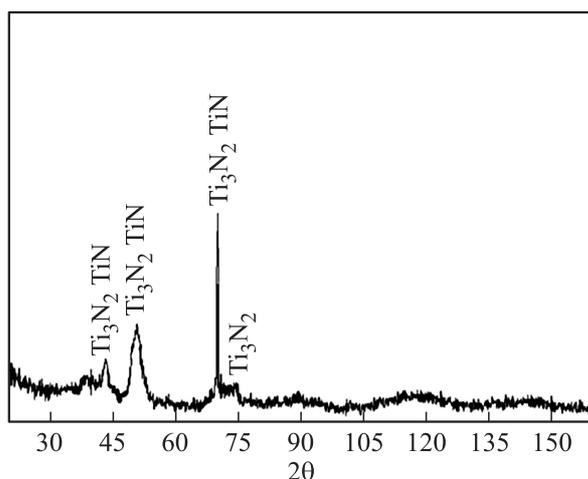
С ростом  $U_b$  от  $-60$  до  $-120$  V возрастает содержание азота в нитриде титана со значения, отвечающего формуле  $TiN_x$  с  $x = 0.76$  до  $x = 0.79$  с одновременным увеличением периода решетки нитридной фазы с 4.2242 до 4.2341 Å, что связано с повышением вероятности нитридообразования при росте энергии ионов азота и титана. При последующем увеличении  $U_b$  до  $-140$  V нестехиометричность  $TiN_x$  возрастает до  $x = 0.66$ , что объясняется, как и в случае с кремнием, увеличивающейся вероятностью распыления этого элемента из связанного состояния [8].

Рентгеновский анализ образцов покрытий, сформированных во всех режимах осаждения за исключением покрытия, полученного при  $U_b = -140$  V, позволяет судить о наличии в покрытии только нитридной фазы титана  $TiN_x$ , поскольку линии рентгеновской дифракции из-за их наложения, за исключением линии нитрида титана (220), могут быть отнесены как к  $TiN$ , так и к  $AlN$ . Фазы, содержащие кремний, данным методом обнаружены не были.

В образце покрытия, осажденного при  $U_b = -140$  V, была идентифицирована упорядоченная структура нестехиометрического нитрида титана, соответствующая фазе  $Ti_3N_2$  (рис. 1). Ее появление может быть объяснено тем, что при снижении количества азота до определенного значения вследствие его распыления бомбардирующими подложку ионами и соответствующего увеличения количества структурных вакансий в неметаллической подрешетке кубическая кристаллическая решетка типа NaCl становится неустойчивой (энергетически невыгодной) и происходит ее трансформация в структуру типа  $CaF_2$ , фазы  $Ti_3N_2$  [9]. Данный процесс определяется балансом между уменьшением свободной энергии системы при фазовом расслоении и энергией деформации межфазной границы. Это фазовое превращение, согласно [10], может быть названо термодинамически управляемой модуляцией состава и структуры.

Электроннографические исследования фазового состава исследуемых покрытий дали возможность установить наличие в покрытии помимо нитрида титана также и нитрида алюминия со структурой типа ZnS.

Анализ энергетических спектров фотоэлектронов  $Ti2p_{3/2}$ ,  $Al2p$ ,  $Si2p$ , полученных методом РФЭС, свидетельствует о локализации



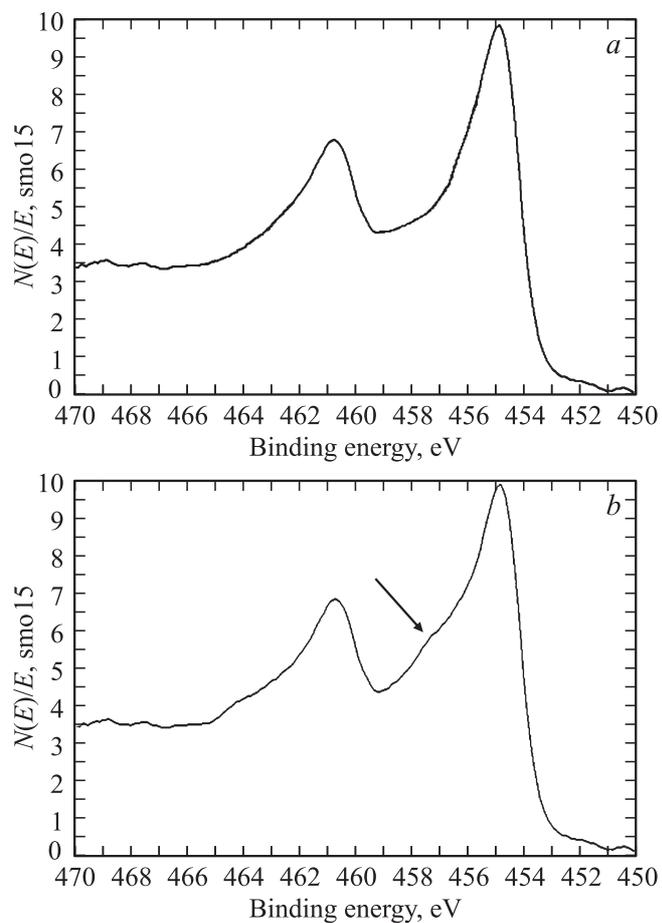
**Рис. 1.** Дифрактограмма покрытия Ti–Al–Si–N, сформированного при  $U_b = -140$  V.

максимумов пиков  $Ti2p_{3/2}$ ,  $Al2p$  и  $Si2p$  на энергиях связи 454.9, 74.0 и 101.7 eV, соответствующих фазам TiN, AlN и  $Si_3N_4$ . Так как на рентгеновских дифрактограммах и электронограммах линии дифракции кремнийсодержащей фазы отсутствуют, можно сделать вывод о рентгеноаморфности  $Si_3N_4$ .

Кроме этого, наличие асимметричности пика для  $Ti2p_{3/2}$  в области высоких энергий для покрытия Ti–Al–Si–N, полученного при  $U_b = -140$  V, может дополнительно свидетельствовать в пользу присутствия в данном покрытии фазы  $Ti_3N_2$  (рис. 2).

Полученные результаты по значениям характеристик субструктуры ( $D$ ) и ( $\varepsilon$ ) нитрида титана в исследуемых образцах покрытий приведены в таблице.

Увеличивающиеся с ростом  $U_b$  до  $-120$  V микродеформации, по-видимому, связаны с большей вероятностью появления в структуре TiN дефектов анти-Шотки и пар Френкеля из-за эффекта ионного наклепа [8]. Резкое падение величин  $\varepsilon$  в  $TiN_x$ , содержащемся в покрытии, сформированном при  $U_b = -140$  V, может быть объяснено возникновением упорядоченной фазы  $Ti_3N_2$ .



**Рис. 2.** Фотоэлектронные спектры высокого разрешения  $Ti2p$  покрытия  $Ti-Al-Si-N$ , полученного при  $U_b$  до значения  $-120\text{ V}$  включительно (a) и при  $U_b = -140\text{ V}$  (b).

Размер области когерентного рассеяния (ОКР), параметр кристаллической решетки и значения микродеформаций для  $TiN_x$  в покрытиях Ti–Al–Si–N, полученных при меняющихся  $U_b$

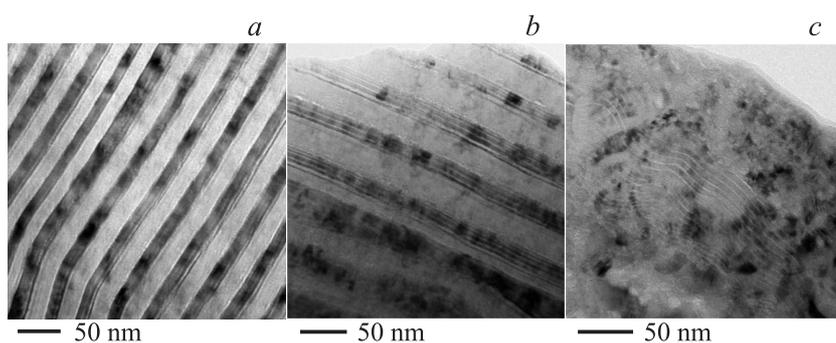
$U_b$ , V	Параметр решетки $a$ , $10^{-1}$ nm	Размер ОКР, nm	Микродеформации $\epsilon$ , %
–140	$4.2191 \pm 0.0004$	$9.5 \pm 0.3$	$0.50 \pm 0.05$
–120	$4.2341 \pm 0.0003$	$8.4 \pm 0.4$	$1.10 \pm 0.01$
–100	$4.2336 \pm 0.0007$	$12.5 \pm 0.6$	$0.60 \pm 0.10$
–70	$4.2263 \pm 0.0005$	$8.10 \pm 0.03$	$0.41 \pm 0.03$
–60	$4.2242 \pm 0.0006$	$7.5 \pm 0.5$	$0.10 \pm 0.03$

Изображения поперечных сечений покрытий Ti–Al–Si–N показывают наличие многослойной архитектуры (рис. 3, *a*), которая отсутствует в них при минимальной энергии напыляемых частиц (рис. 3, *c*).

С увеличением  $U_b$  до –120 V в объеме покрытия формируется выраженная многослойность с четко определяемой межфазной границей между нанокристаллическим  $TiN_x$  толщиной  $\sim 15$  nm и аморфным  $Si_3N_4$  толщиной  $\sim 18$ –20 nm с включениями гексагонального AlN.

Дальнейшее увеличение  $U_b$  до –140 V приводит к появлению внутри кристаллических слоев  $TiN_x$  толщиной  $\sim 15$  nm субслоев размером 2–3 nm (рис. 3, *b*). Это может быть объяснено формированием некогерентных границ раздела при протекании процесса трансформации кристаллической решетки типа NaCl фазы TiN в структуру типа  $CaF_2$  фазы  $Ti_3N_2$ , требующего в свою очередь высокой подвижности атомов, которая обеспечивается при бомбардировке формирующегося покрытия потоком ионов с высоким уровнем энергии, достигаемым при  $U_b \sim -140$  V.

По результатам измерительного индентирования наноструктурных многослойных покрытий AlN– $Si_3N_4$ /TiN на твердосплавных подложках были получены величины их  $H$  и  $E$ . Покрытия характеризуются значениями твердости, превышающей 50 GPa. Наблюдается зависимость между твердостью, модулем упругости покрытий и их структурой. Формирование многослойной структуры, уменьшение размера кристаллитов наряду с ростом уровня микродеформаций кристаллической решетки  $TiN_x$  с 0.1 до 1.1 % при увеличении  $U_b$  с –60 до –120 V приводит к повышению твердости покрытий с 33 до 48 GPa. При дальнейшем



**Рис. 3.** Изображения покрытий Ti–Al–Si–N, осажденных при  $U_b = -120$  V (a);  $U_b = -140$  V (b);  $U_b = -60$  V (c).

повышении  $U_b$  до  $-140$  V в составе исследуемых покрытий происходит формирование упорядоченной фазы  $Ti_3N_2$ , что сопровождается снижением размера зерна в нанослоях  $TiN_x$  до 2–3 нм. Это, несмотря на снижение уровня микродеформаций кристаллической решетки  $TiN_x$  до 0.5%, приводит к дальнейшему повышению твердости до 54 GPa.

Таким образом, причиной упрочнения исследуемых покрытий при увеличении энергии ионов титана, бомбардирующих подложку, выше величины  $\sim 512 \cdot 10^{-19}$  J является обнаруженный при этом ионно-стимулированный эффект формирования упорядоченной фазы  $Ti_3N_2$ , приводящий к измельчению зеренной структуры нитридной фазы титана до 2–3 нм.

Исследования проведены по заданию № 11.1108.2014/к на выполнение научно-исследовательской работы в рамках проектной части ГЗ в сфере научной деятельности и частично по проекту РФФИ 16-03-00227А.

## Список литературы

- [1] Погребняк А.Д., Береснев В.М., Бондар О.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 5. С. 59–66.
- [2] Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Kuznetsov D.V., Skryleva E.A. // J. Alloys Comp. 2014. V. 586. P. 381–386.

- [3] Soderberg H., Molina-Aldareguia J.M., Hultman L., Oden M. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 114 327.
- [4] Lihua Y., Dong Sh., Xu J., Kojima I. // Thin Solid Films. 2008. V. 516. P. 1864–1870.
- [5] Zhang Z.G., Rapaud O., Allain N., Merce D., Baraket M., Dong C., Coddet C. // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. P. 4020–4026.
- [6] Inoue A., Kimura H.M., Sasamori K., Masumoto T. // Mater. Sci. Eng. A. 1996. V. 217–218. P. 401–406.
- [7] Месяц Г.А., Баренгольц С.А. // Успехи физических наук. 2002. Т. 172. В. 10. С. 1113–1130.
- [8] Chang H.-W., Huang P.-K., Yeh J.-W., Davison A., Tsau Ch.-H., Yang Ch.-Ch. // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 202. P. 3360–3366.
- [9] Гусев А.И., Бельков А.М., Выродова Т.Д. // ФТТ. 2014. Т. 56. В. 10. С. 2025–1062.
- [10] Решетняк Е.А., Стрельницкий В.Е. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2008. В. 2. С. 119–130.