

Влияние потенциала смещения и давления азотной атмосферы на структуру и свойства вакуумно-дуговых (Mo + Ti6%Si)N покрытий

© В.М. Береснев, О.В. Соболев, С.В. Литовченко,[¶] А.Д. Погребняк, П.А. Сребнюк, В.Ю. Новиков, Д.А. Колесников, А.А. Мейлехов, А.А. Постельник, У.С. Немченко

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
61022 Харьков, Украина

[¶] e-mail: s.lytovchenko@karazin.ua

(Поступило в Редакцию 6 сентября 2016 г.)

Методами растровой электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионным элементным микроанализом, рентгеноструктурного анализа, микроиндентирования исследовано влияние условий осаждения в реактивной азотной атмосфере на морфологию роста, фазовый состав, структуру и механические характеристики (микротвердость) вакуумно-дуговых многослойных покрытий, полученных испарением (Ti6%Si) и Mo-катодов. Установлено, что в случае тонких нанослоев (около 7 nm), сформированных из веществ, сильно отличающихся теплотой образования (-336 kJ/mol для TiN и -34 kJ/mol для MoN), в процессе формирования может происходить перераспределение атомов азота в область более сильного нитридообразующего элемента (Ti). Это приводит к расслоению с образованием нитрида TiN и металла Mo (более слабого нитридообразующего элемента). По мере увеличения давления азотной атмосферы при осаждении конденсата с $6 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ Торр происходит насыщение связей азот-металл в слоях сильных нитридообразующих элементов Ti(Si). Результатом является сначала заполнение этого соединения азотом до стехиометрического состава, а затем и насыщение азотом второй системы слоев на основе молибдена с образованием фазы γ -Mo₂N. Повышение потенциала смещения U_{SP} от -100 до -200 V интенсифицирует в тонких слоях процессы перемешивания с образованием твердого раствора (Ti, Si, Mo)N и приводит к понижению микротвердости с 37 до 32 GPa.

DOI: 10.21883/JTF.2017.05.44455.2030

Введение

Развитие современных технологий предъявляет повышенные требования к свойствам поверхности деталей и конструкций. Проблему достижения необходимых функциональных свойств во многих случаях можно решить путем осаждения сравнительно тонких (до $10 \mu\text{m}$) многоэлементных покрытий [1–3]. При вакуумно-дуговом методе их получения наиболее высокие свойства (прежде всего механические) на сегодняшний день реализованы в многоэлементных покрытиях на основе нитридов переходных металлов [4–8].

Исследование состава многоэлементных покрытий, закономерностей формирования их структуры, напряженного состояния, а также связи этих параметров с физико-механическими характеристиками является основой интенсивно развивающегося в последние годы научно-практического направления — структурной инженерии [9–11]. Такие исследования также являются базой для развития современных представлений о физических процессах формирования нанокристаллических твердых покрытий в сильнонеравновесных условиях осаждения вакуумно-плазменных потоков [12–14]. В этой связи для осуществления необходимого управления наноструктурным состоянием покрытий эффективным и достаточно часто используемым является метод формирования многослойных структур с наноразмерным периодом [15,16]. При формировании таких композитных структур образуется кристаллитная структура с раз-

личной структурной неравновесностью, дефектностью, перераспределением элементов как в объеме, так и в приграничных областях [17–20].

Целью работы является выяснение закономерностей формирования фазового состава, структурного состояния многослойных нанокompозитных нитридных конденсатов, полученных при вакуумно-дуговом испарении в азоте двух мишеней состава Ti + Si и Mo, а также исследование влияния структурно-фазового состояния конденсата на механические свойства композита. Многослойность конденсата достигалась вращением подложки в процессе формирования покрытия.

Образцы и методика исследований

Образцы были получены вакуумно-дуговым методом на модернизированной установке „Булат-6“ [21]. Давление рабочей (азотной) атмосферы при осаждении составляло $(0.6–5) \cdot 10^{-3}$ Торр. Осаждение покрытий осуществлялось из двух источников (состав первого — Ti + 6%Si, второго — Mo) при непрерывном вращении закрепленных на подложках образцов со скоростью 8 rpm, что позволяло за 1 h получать слой толщиной около 7 nm с общим числом слоев 960 (или 480 бислойных периодов).

Кремний предварительно вводился в титановую мишень, а оттуда попадал в покрытие в количестве 0.8–1 at.% для усиления нитридообразования в слоях TiN и получения композиции (TiSi)N. В процессе оса-

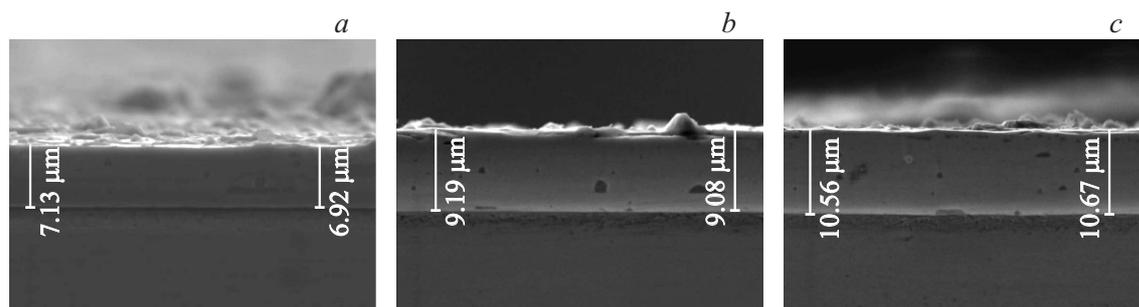


Рис. 1. Морфология сечения покрытий, полученных при $U_{SP} = -200\text{ V}$, $P_N = 6.0 \cdot 10^{-4}\text{ Torr}$ (a), $U_{SP} = -200\text{ V}$, $P_N = 5.0 \cdot 10^{-3}\text{ Torr}$ (b), $U_{SP} = -100\text{ V}$, $P_N = 5.0 \cdot 10^{-3}\text{ Torr}$ (c).

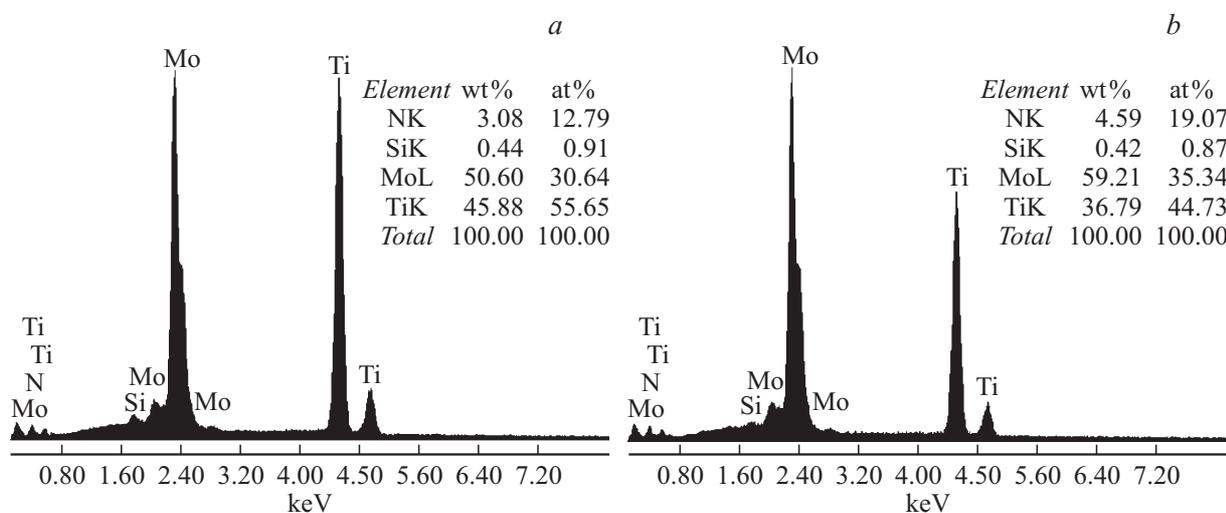


Рис. 2. Энергодисперсионные спектры и элементный состав покрытий, полученных при $U_{SP} = -100\text{ V}$. a — $P_N = 6.0 \cdot 10^{-4}\text{ Torr}$, b — $P_N = 5.0 \cdot 10^{-3}\text{ Torr}$.

ждения на подложки подавался постоянный отрицательный потенциал U_{SP} величиной -100 и -200 V .

Структурно-фазовый анализ проводили методом рентгеновской дифрактометрии в излучении $\text{Cu-}k_\alpha$ на установке ДРОН-4. Разделение профилей на составляющие осуществлялось с использованием пакета программ „NewProfile“ (разработка НТУ „ХПИ“). Микротвердость покрытий определяли на приборе DM-8 при нагрузке на индентор 50 g .

Элементный состав покрытий определяли по спектрам характеристического рентгеновского излучения, генерируемого электронным пучком в растровом электронном микроскопе FEI Nova NanoSEM 450. Спектры получали на энергодисперсионном спектрометре рентгеновского излучения системы PEGASUS фирмы EDAX, установленном в микроскопе.

Результаты и их обсуждение

Анализ морфологии бокового сечения покрытий, полученных во всем исследуемом интервале изменения давления рабочей азотной атмосферы P_N и постоянного

потенциала смещения на подложке U_{SP} , показал их достаточно высокую однородность и низкую дефектность по толщине (рис. 1). Понижение давления P_N (рис. 1, a) и увеличение потенциала U_{SP} (рис. 1, b) при осаждении приводит к уменьшению толщины покрытия, что может быть следствием интенсификации процессов вторичного распыления [4]. Эти же процессы обуславливают и изменения элементного состава.

Анализ энергодисперсионных спектров (рис. 2) и их обобщение (рис. 3) свидетельствуют, что относительное обогащение покрытия наиболее сильным нитридообразующим элементом Ti происходит при наименьшем давлении азота. В этих условиях вероятность столкновения атомов в межэлектродном промежутке с потерей энергии мала, и в результате бомбардировки высокоэнергетичными частицами наиболее интенсивно протекают процессы вторичного распыления [4,11].

Повышение потенциала смещения U_{SP} от -100 до -200 V усиливает эффект селективного обогащения покрытия атомами Ti (рис. 3, b). Отметим, что содержание Si, добавляемого для усиления нитридообразования в покрытие, при всех используемых в работе режимах

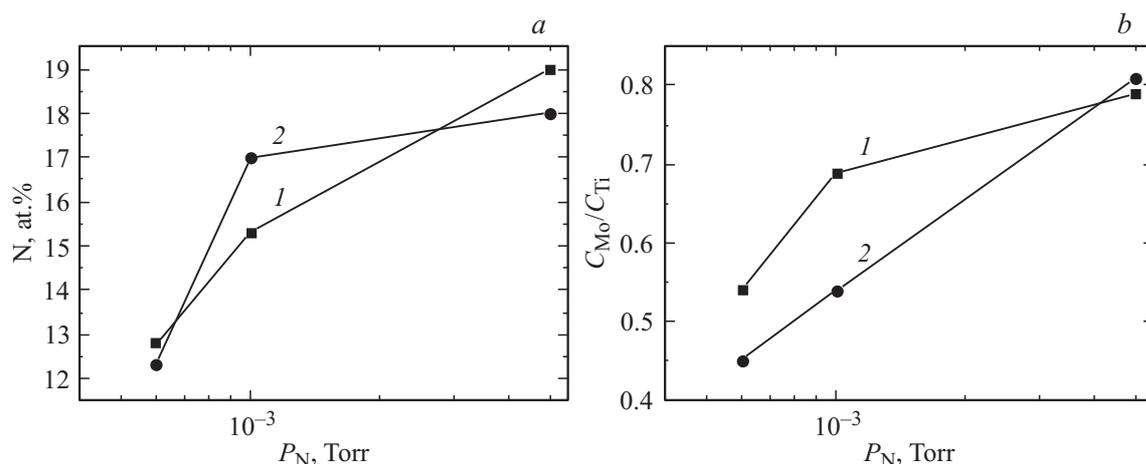


Рис. 3. Содержание азота (а) и соотношение C_{Mo}/C_{Ti} (б) при разном давлении азота в процессе осаждения покрытий при $U_{SP} = -100$ В (1) и $U_{SP} = -200$ В (2).

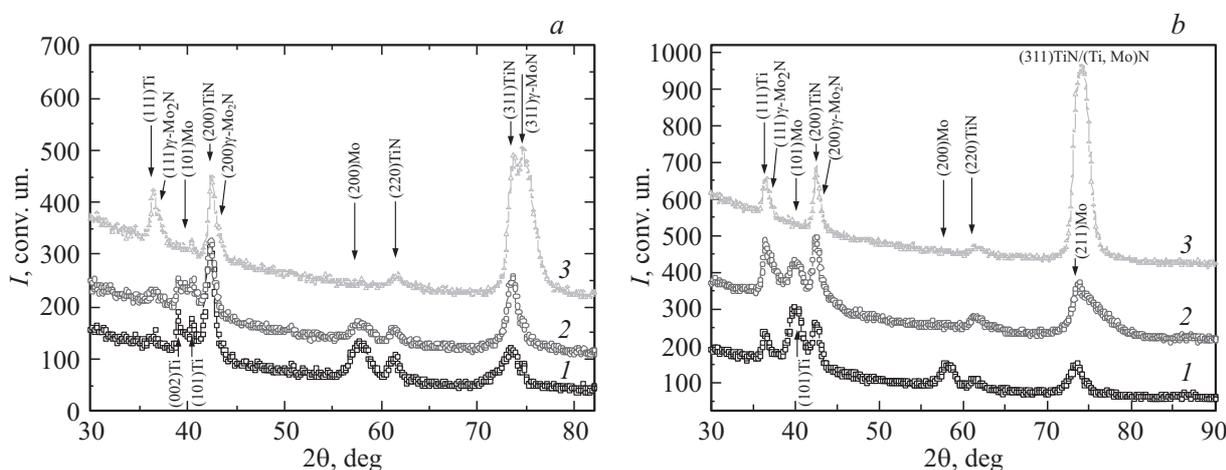


Рис. 4. Дифракционные спектры покрытий, полученных при $P_N = 6.0 \cdot 10^{-4}$ (1), $1.0 \cdot 10^{-3}$ (2), $5.0 \cdot 10^{-3}$ (3) Torr, $U_{SP} = -100$ (а) и -200 В (б).

не превышало 1 at.% (от 0.8 до 1 at.%). Ожидалось, что такое небольшое содержание Si в покрытиях не должно было приводить к расслоению с образованием фазы SiN_x [1]. Это и подтвердил рентгеновский анализ: на дифракционных спектрах (рис. 4) пики, соответствующие этой фазе, не зафиксированы.

Содержание азота, как и ожидалось, минимально в случае получения покрытий при наименьшем давлении азота $P_N = 6.0 \cdot 10^{-4}$ Torr. Анализ рентгеновских спектров показывает (рис. 4), что азот связывается в первую очередь с сильным нитридообразующим элементом — титаном (и растворенным в нем кремнием), при этом формируется нитрид $Ti(Si)N$ с преимущественной ориентацией кристаллитов с осью [100]. Также на спектрах выявляются α -Ti и Mo, где содержание азота настолько мало, что образование нитридных фаз невозможно.

Повышение давления азота при осаждении ожидаемо увеличивает его содержание в покрытиях (рис. 3, а), кроме этого, растет и содержание молибдена, ко-

торый при наибольшем из примененных давлений $P_N = 5.0 \cdot 10^{-3}$ Torr выявляется на спектрах уже в качестве изоструктурной с нитридом титана фазы γ - Mo_2N .

Коромысло с держателями образцов вращается, происходит непрерывное перемещение подложки от одного источника к другому [7]. При этом образуются тонкие слои конденсата (около 7 nm). Более высокая теплота образования нитрида титана приводит к перераспределению атомов азота в покрытии. При низком давлении азота в процессе осаждения азот мигрирует от слоев Mo к слоям Ti. Процесс усиливается наличием атомов Si в Ti, и в результате в пленке формируются слои TiN и Mo.

Только при большом давлении азота ($5.0 \cdot 10^{-3}$ Torr), когда фаза TiN полностью насыщается азотом, наряду с образованием нитрида TiN образуется нитрид γ - Mo_2N .

Характерной особенностью структурного состояния полученных в указанных условиях нитридных γ - Mo_2N/TiN -покрытий является формирование преиму-

шественной ориентации кристаллитов с осью [311], перпендикулярной плоскости роста, что следует из относительного повышения интенсивности рефлексов на спектрах λ (рис. 3). Формирование такого типа текстуры отмечено ранее только для покрытий γ -Mo₂N [11]. Таким образом, структура слоев γ -Mo₂N, формируемых при давлении $P_N = 5.0 \cdot 10^{-3}$ Торр, является доминирующей с точки зрения образования текстуры.

При меньшем потенциале смещения $U_{SP} = -100$ V происходит формирование двух слоев с различными периодами решетки (0.4258 nm для TiN и 0.4209 nm для γ -Mo₂N). Это проявляется на дифракционном спектре λ (рис. 3, а) в виде двух разрозненных рефлексов с соответствующим положением. При большем потенциале смещения ($U_{SP} = -200$ V) при сохранении того же типа текстуры [311] формируется один общий пик с положением, соответствующим периоду решетки 0.4232 nm. Этот пик можно связать с образованием твердого раствора (Ti, Mo)N в результате радиационно-стимулированного перемешивания атомов под действием высокоэнергетических ионов, бомбардирующих растущее покрытие.

Анализ влияния элементарно-структурного состояния покрытий на их твердость как наиболее универсальную характеристику механических свойств показал, что образование перемешанных слоев при большом потенциале $U_{SP} = -200$ V снижает твердость покрытий до величины 32–33 ГПа. Образование двуслойного состояния при меньшем потенциале $U_{SP} = -100$ V при прочих равных условиях формирования покрытия позволяет повысить твердость до 37.3 ГПа.

Выводы

При формировании многослойных покрытий с тонкими (около 7 nm) слоями высокая подвижность легких азотных атомов в процессе осаждения приводит к их направленной миграции в области с сильными нитридообразующими элементами и формированию композиции нитрид/металл.

По мере увеличения давления рабочей азотной атмосферы при осаждении интенсифицируется насыщение связей азот-металл в слоях сильных нитридообразующих элементов Ti(Si). В результате этого сначала происходит заполнение нитрида титана азотом до стехиометрического состава, после чего азот насыщает и вторую систему слоев (пленки молибдена) с образованием фазы γ -Mo₂N.

Повышение потенциала смещения U_{SP} от -100 до -200 V сопровождается интенсификацией процессов перемешивания с образованием твердого раствора (Ti, Si, Mo)N и приводит к понижению твердости от 37 до 32 ГПа.

Список литературы

- [1] Nanostructured coatings / Ed. by Albano Cavaleiro, Jeff Th.M.De Hosson. N.Y.: Springer-Verlag, 2006. 648 p.
- [2] Погребняк А.Д., Дробышевская А.А., Береснев В.М., Кыльшиканов М.К., Кирик Е.В., Дуб С.Н., Комаров Ф.Ф., Шипиленко А.П., Тулеушев Ю.Ж. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 7. С. 124–131.
- [3] Sobol' O.V., Grigorjev O.N., Kunitsky Yu.A., Dub S.N., Podtelezchnikov A.A., Stetsenko A.N. // Sci. of Sintering. 2006. Vol. 38. P. 63–72.
- [4] Sobol' O.V., Andreev A.A., Stolbovoi V.A., Fil'chikov V.E. // Technical Phys. Lett. 2012. Vol. 38. N 2. P. 168–171.
- [5] Munz W.D. // Vac. Sci. Technol. A. 1986. Vol. 4. P. 2717–2725.
- [6] Погребняк А.Д., Шнак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. // УФН. 2009. Т. 179. № 1. С. 36–64.
- [7] Beresnev V.M., Sobol' O.V., Toryanik I.N., Meylekhov A.A., Nyemchenko U.S., Turbin P.V., Yakushchenko I.V., Lisovenko M.O. // J. Nano- and Electronic Phys. 2014. Vol. 6. N 1. P. 01030 (3 pp).
- [8] Hua M., Maa H.Y., Li J., Mok C.K. // Surf. Coat. Technol. 2006. P. 3612–3625.
- [9] Sobol' O.V. // Phys. Sol. Stat. 2007. Vol. 49. N 6. P. 1161–1167.
- [10] Изматенко П.И. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 2. С. 108–112.
- [11] Sobol' O.V. // Phys. Metals and Metallography. 2001. Vol. 91. N 1. P. 60–67.
- [12] Knotek O., Bohmer M., Leyendecker T., Jungblut F. // Mater. Sci. Eng. AW. 1988. Vol. 6. P. 481–488.
- [13] Sobol' O.V., Andreev A.A., Grigorjev S.N., Gorban' V.F., Volosova S.N., Aleshin S.V., Stolbovoy V.A. // Problems of Atomic Science and Technology. 2011. N 4. P. 174–177.
- [14] Андриевский Р.А. Синтез и свойства пленок фаз внедрения // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 1. С. 57–77.
- [15] Соболев О.В., Андреев А.А., Горбань В.Ф., Столбовой В.А., Мейлехов А.А., Постельник А.А. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 7. С. 100–103.
- [16] Hakansson G., Sundgren J.E., McIntyre D., Greene J.E., Munz W.D. // Thin Solid Films. 1987. Vol. 153. P. 55–65.
- [17] Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials / By ed. R. Shulz. Zurich: Transtech Publications, 1996. Part 1. 263 p.
- [18] Benia H.M., Guemaz M., Schmerber G., Mosser A., Parlebas J.-C. // Appl. Surface Sci. 2002. N 200. P. 231–238.
- [19] Heinrich S., Schirmer S., Hirsch D., Gerlach J.W., Manova D., Assmann W., Mündl S. // Surface & Coatings Technology. 2008. Vol. 202. P. 2310–2313.
- [20] Mayrhofer P.H., Mitterer Ch., Wen J.G., Greene J.E., Petrov I. // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86. N 13. P. 131909 (3).
- [21] Аксенов И.И., Андреев А.А., Белоус В.А., Стрельницкий В.Е., Хороших В.М. Вакуумная дуга: источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование. Киев: Наукова думка, 2012. 726 с.