

07,13

## Микроструктура и механические свойства многослойных $\alpha$ -AlN/ $\alpha$ -BCN-покрытий в зависимости от плотности тока при распылении мишени $\text{W}_4\text{C}$

© А.Д. Погребняк<sup>1</sup>, В.И. Иващенко<sup>2</sup>, Н.К. Ердыбаева<sup>3</sup>, А.И. Купчишин<sup>4</sup>, М.А. Лисовенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Сумский государственный университет,  
Сумы, Украина

<sup>2</sup> Институт проблем материаловедения НАН Украины,  
Киев, Украина

<sup>3</sup> Восточно-казахстанский государственный технический университет,  
Усть-Каменогорск, Казахстан

<sup>4</sup> Казахский национальный педагогический университет,  
Алматы, Казахстан

E-mail: alexp@i.ua

(Поступила в Редакцию 23 апреля 2018 г.)

Были получены многослойные AlN/BCN-покрытия нанометрового масштаба путем магнетронного распыления мишеней из Al и  $\text{W}_4\text{C}$  в аргонно-азотной смеси при осаждении на подложку из Si. Эти покрытия характеризуются рентгеноаморфной структурой и имеют максимальную твердость по Кнупу (при плотности тока 100 mA) 27 GPa. Расчеты, проведенные с помощью молекулярной динамики из первых принципов, показывают, что слой B4-BN является динамически нестабильным, следовательно, он не будет эпитаксиальным, а будет аморфным или будет иметь отличную от B4-BN-структуру. Термический отжиг проведенный в вакууме от 600 до 1000°C образцов с многослойными наноразмерными покрытиями приводит к уменьшению твердости по Кнупу до 18 GPa, однако структура покрытия остается рентгеноаморфной.

Работа выполнена в рамках госбюджетных тематик № 0116U006816 „Разработка перспективных наноструктурных многослойных покрытий с улучшенными физико-механическими и трибологическими свойствами“, № 0118U003579 „Многослойные и многокомпонентные покрытия с адаптивным поведением в условиях износа и трения“.

DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46528.113

### 1. Введение

Хорошо известно, что многослойные наноразмерные покрытия на основе нитридов переходных металлов обладают хорошими физико-механическими и трибологическими свойствами, за счет формирования как минимум двух фаз и большого количества межфазных границ, что препятствует движению дислокаций и уменьшает склонность материала покрытий к разрушению [1–3]. В то же время согласно другим работам [3,4], нанокompозитные покрытия должны иметь нанокристаллические зерна (нанометрового размера) одной фазы, а другая фаза обволакивает эти зерна аморфной прослойкой ( $\alpha$ ), что приводит к увеличению стойкости к высокотемпературному окислению. Кроме того, аморфная прослойка затрудняет движение дислокаций, что делает это покрытие более пластичным и уменьшает склонность к разрушению [5–9]. В данной работе используются 2 вида слоев из AlN и BCN которые также склонны к аморфизации при низких температурах осаждения, что делает их перспективными для защиты материала от внешних воздействий.

Поэтому целью данной работы было получение многослойных покрытий нанометрового масштаба в кото-

рых хотя бы один слой (из двух) состоит из аморфной фазы, а также изучение микроструктуры и свойств полученных покрытий.

### 2. Эксперимент и теория

Многослойные AlN/BCN-покрытия нанометрового масштаба (116 слоев) были получены путем поочередного магнетронного распыления мишеней с Al и  $\text{W}_4\text{C}$  в аргонно-азотной атмосфере на полированную подложку из Si(100). Давление в камере поддерживалось в пределах 1.4 mTorr, потенциал смещения  $U$  на подложке составлял  $-50$  V, скорость потока аргона и азота была 47 cm<sup>3</sup>/min и 12 cm<sup>3</sup>/min соответственно. В процессе осаждения покрытий изменяли только один параметр — ток на мишени  $\text{W}_4\text{C}$ ,  $I_{\text{W}_4\text{C}}$ . Параметры осаждения AlN/BCN-покрытий (образцы серии ABC) приведены в таблице. Полученные покрытия отжигались в вакууме при температурах  $T_a = 600, 900$  и 1000°C.

Для выяснения возможности осаждения эпитаксиального BN-слоя между слоями B4-AlN были рассчитаны фонные спектры различных модификаций нитридов алюминия и бора с помощью фурье-спектроскопии (FTIR) на установке „FSM 1202“ LLC „Infraspek“. Для

Параметры осаждения покрытий  $T_s$  температура на подложке,  $U$  — потенциал на подложке,  $I$  — ток на мишени,  $t$  — время осаждения одного слоя

Серия ABC	$T_s$ (°C)	Мишень $V_4C$			Мишень Al		
		$U$ (V)	$I$ (mA)	$t$ (min)	$U$ (V)	$I$ (mA)	$t$ (min)
1	350	460	100	1	300	200	2
2	350	460	80	1	300	200	2
3	350	400	50	1	300	200	2
4	350	420	30	1	300	200	2
5	350	—	—	—	250	200	60
6	350	400	100	60	—	—	—

изучения возможности формирования эпитаксиальных BN-слоев между слоями  $V_4C$ -AlN были проведены расчеты фоновых спектров из первых принципов для нескольких структур AlN, BN и  $V_4C$ -AlN(001)/BN-гетероструктуры. Последняя представляет  $V_4C$ -AlN 12-атомную ( $1 \times 1 \times 3$ ) сверхъядейку, в которой один AlN-слой заменен на BN-слой.

Наноиндентирование пленок проводилось в режиме непрерывного измерения жесткости (CSM) с использованием системы NanoIndenter-G200 (Agilent Technologies), а именно фиксировалось непрерывное измерение модуля упругости ( $E$ ) и твердости ( $H$ ) в зависимости от смещения индентора ( $L$ ). Все измерения наноиндентирования выполнялись с использованием алмазного наконечника Берковича с номинальным радиусом 340 nm. Нагрузка и смещение непрерывно регистрировались вплоть до максимального смещения 200 nm при постоянной скорости вдавливания индентора  $0.05 \text{ s}^{-1}$ , амплитуда колебаний составляла 2 nm. Твердость по Кнупу (НК) определялась с помощью прибора MICROMET2103 для измерения микротвердости (BUENLER, США) при нагрузке 100 mN, значение твердости для каждого образца было усреднено по 10 измерениям.

### 3. Структурные и механические свойства многослойных AlN/BCN-покрытий

Результаты рентгеноструктурного исследования показали, что осажденные монослойные и многослойные покрытия являются аморфными. На рис. 1 показаны FTIR-спектры полученных покрытий. Хорошо видно, что при увеличении  $I_{V_4C}$  интенсивность зоны поглощения B–N усиливается, а интенсивность зоны Al–N ослабевает. Отсутствие зоны колебания связей Al–B и Al–C свидетельствует об отсутствии соединений алюминия с бором и углеродом ( $AlB_2$ ,  $AlB_{12}$ ,  $Al_4C_3$  и другие). В первом приближении это можно рассматривать как факт формирования четких границ между аморфными слоями

$\alpha$ -AlN и  $\alpha$ -BCN. Мы допускаем, что небольшое количество углерода содержится в виде соединений  $C-N_nB_m$ .

Результаты измерений нанотвердости ( $H$ ), модуля Юнга ( $E$ ) и твердости по Кнупу показаны на рис. 2–3 ( $a, b$ ). С увеличением  $I_{V_4C}$  твердость многослойных покрытий возрастает (рис. 3,  $a$ ), достигая максимального значения 27 GPa для покрытия, осажденного при  $I_{V_4C} = 100 \text{ mA}$ . Согласно рис. 1, рост  $I_{V_4C}$  приводит к увеличению прослойки  $\alpha$ -BCN, это, в свою очередь, усиливает модуляцию напряжений в покрытии, поскольку они отличаются в аморфных слоях  $\alpha$ -AlN

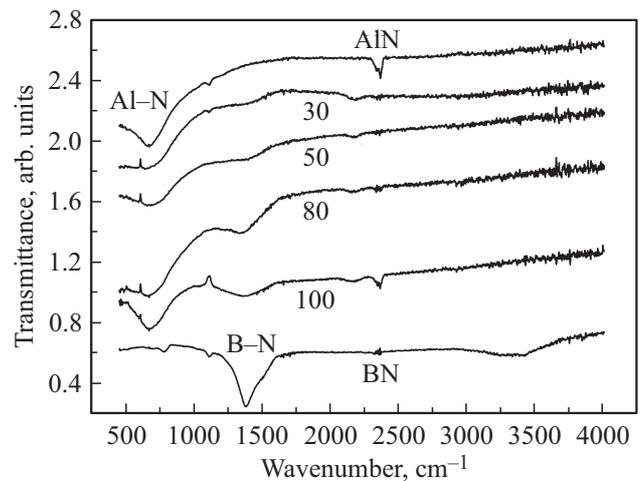


Рис. 1. FTIR-спектры монослойных AlN- и BCN-пленок и многослойных AlN/BCN-покрытий. Цифрами указана величина тока ( $I_{V_4C}$ , mA) на мишени  $V_4C$ .

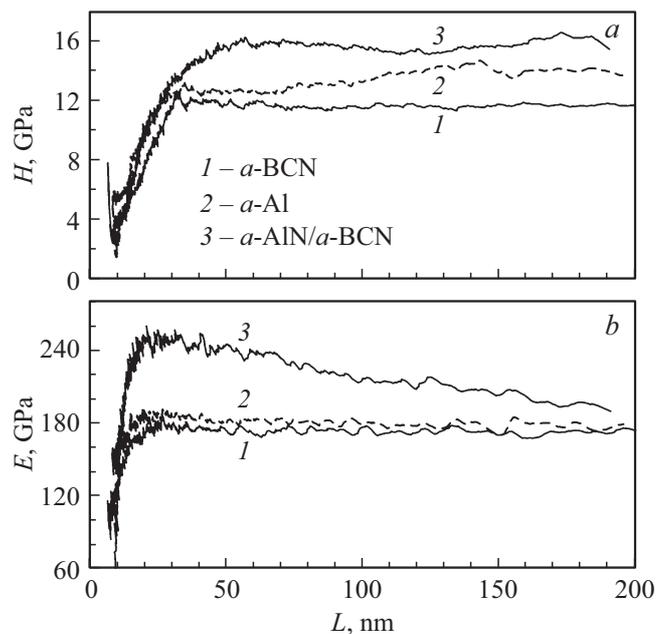
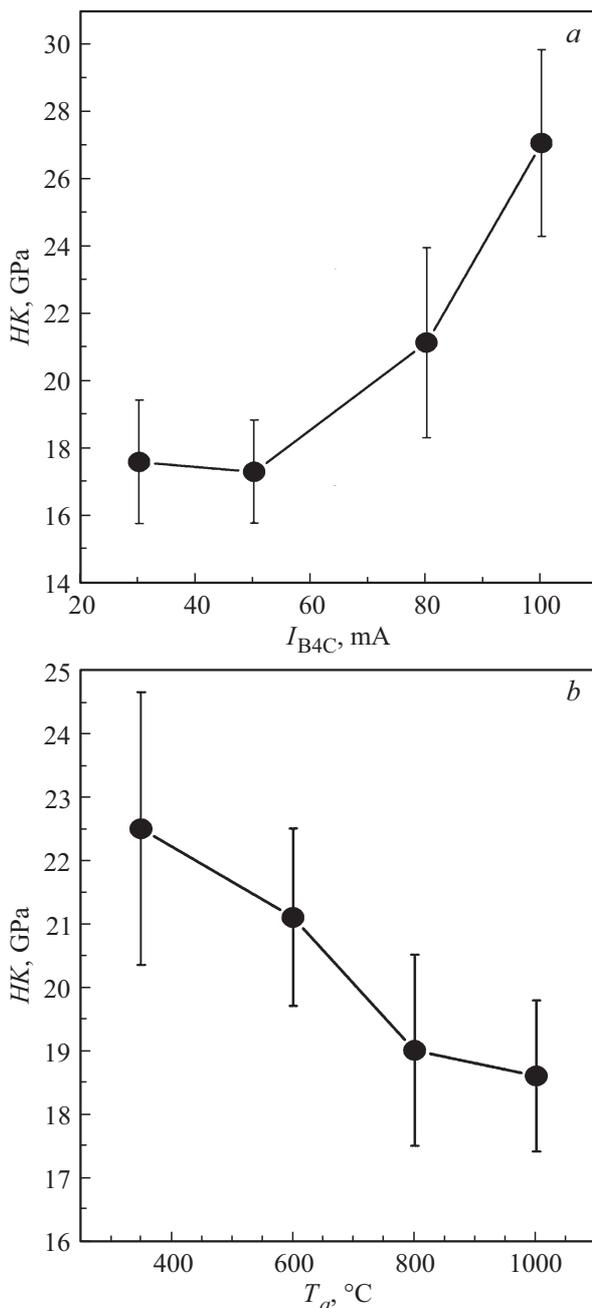


Рис. 2.  $a$  — нанотвердость ( $H$ ) и  $b$  — модуль Юнга ( $E$ ) монослойных  $\alpha$ -BCN (1),  $\alpha$  — AlN (2) и многослойных  $\alpha$ -AlN/ $\gamma$ -BCN (3) покрытий, осажденных при  $I_{V_4C} = 100 \text{ mA}$  как функции проникновения наноиндентора.



**Рис. 3.** Твердость по Кнупу ( $H_K$ ) как функция величины тока  $I_{B4C}$  (a) и температуры отжига  $T_a$  (b).

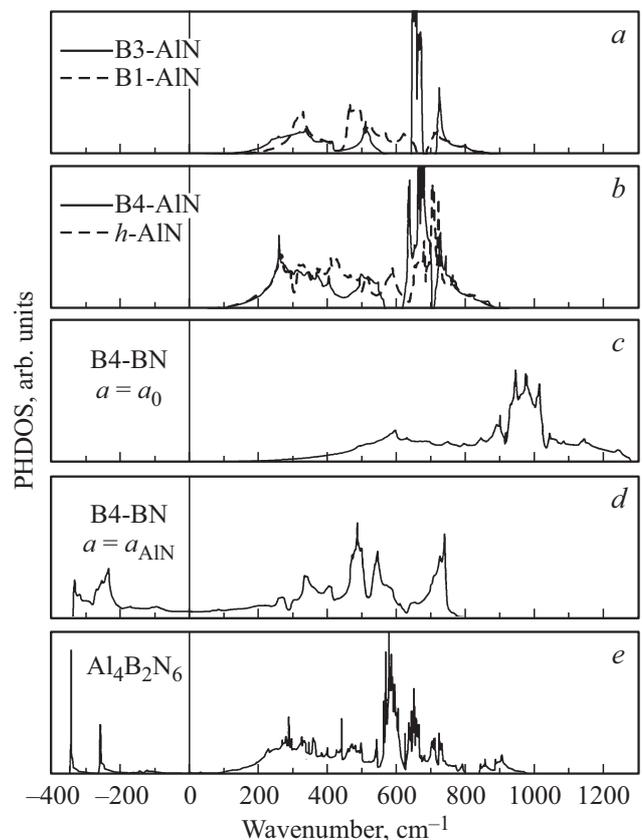
и  $\alpha$ -BCN. Слой  $\alpha$ -AlN находится под напряжением сжатия, а слой  $\alpha$ -BCN — под напряжением растяжения. Твердость однослойных покрытий  $\alpha$ -AlN и  $\alpha$ -BCN составляет 12.2 и 12.8 GPa, соответственно. Поэтому мы все же склоняемся к мысли, что, несмотря на аморфную структуру многослойных покрытий, в них имеет место чередование напряжений, которое и отвечает за увеличение твердости. Этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Из рис. 3, b видно, что отжиг покрытий приводит к существенному уменьшению твердости после 600°C.

Поэтому можно считать, что полученные покрытия AlN/BCN являются термически устойчивыми до 600°C. При дальнейшем повышении температуры отжига очевидно происходит смешивание слоев, что приводит к уменьшению напряжения и твердости. Другим вариантом объяснения может быть то, что увеличение объемной доли оксидов алюминия и бора с увеличением температуры отжига  $T_a$  приводит к снижению твердости. Исходя из наших результатов и литературных данных [3,5,10–12] можно утверждать о том, что окисление аморфных многослойных наноразмерных покрытий затруднено из-за малой скорости диффузии кислорода в аморфной матрице по сравнению с нанокристаллической. Таким образом, аморфные покрытия более эффективно противодействуют окислению, чем нанокристаллические.

#### 4. Динамическая стабильность В4-BN-слоев в В4-AlN/BN-гетероструктурах

Результаты расчетов фононных спектров показаны на рис. 4. Все рассчитанные AlN-и BN-структуры явля-



**Рис. 4.** Фононные плотности состояний (PHDOS, phonon densities of states) для: В4-, В1-, В3-и h-AlN; В4-BN параметров решетки в равновесии ( $a = a_0$ ) и для  $a = a_{B4AlN}$ ; а также В4-AlN(001)/BN-гетероструктуры ( $Al_4B_2N_6$ ).

ются динамически стабильными в равновесном состоянии. Однако увеличение параметров решетки В4-BN  $a = a_{\text{В4-AlN}}$  приводит к появлению мнимых частот. Это свидетельствует о том, что эпитаксиальные В4-BN-слои не могут формироваться между слоями В4-AlN. Это подтверждается результатами расчетов PHDOS для В4-AlN(001)/BN-гетероструктуры (рис. 4, с). Видно, что фононный спектр гетероструктуры имеет мнимые частоты, следовательно, она является динамически нестабильной.

## 5. Заключение

Осажденные многослойные аморфные AlN/BCN-покрытия продемонстрировали увеличение нанотвердости, модуля Юнга и твердости по Кнупу по сравнению с монослойными AlN и BCN-покрытиями, что объясняется наличием модуляции напряжений, связанных с аморфными AlN- и BCN-слоями.

Увеличение значения плотности тока  $I_{\text{В4С}}$  до 100 мА привело к значительному увеличению твердости многослойных покрытий от 18 до 27 GPa, вероятно в связи с увеличением аморфной прослойки BCN, что подтверждают полученные фурье-спектры.

Полученные покрытия являются термически стабильными до 600°C за счет замедления диффузии в аморфной прослойке. Таким образом, аморфные наноразмерные покрытия являются более устойчивыми к окислению, чем нанокристаллические.

Проведенные теоретические исследования показали, что в многослойных В4-AlN/BN-покрытиях слой из В4-BN является динамически нестабильным, следовательно, слой будет не эпитаксиальным, а аморфным, или будет иметь другую, отличную от В4-BN-структуру.

## Список литературы

- [1] А.Д. Погребняк, А.А. Багдасарян, А.В. Пшик, К.А. Дядюра. УФН **187**, 6, 629 (2017).
- [2] A.D. Pogrebnjak, V.I. Ivashchenko, P.L. Skrynysky, O.V. Bondar, P. Konarski, K. Załęski, S. Jurga, E. Coy. Composite Part B Eng. **142**, 85 (2018).
- [3] J. Musil. Surf. Coat. Tech. **206**, 2105 (2012).
- [4] S. Veprek, M.G.J. Veprek-Heijman, P. Karvanicova, J. Prochazka. Thin Solid Films **476**, 1 (2005).
- [5] A.D. Pogrebnjak, V.I. Ivashchenko, O. Bondar, V. Beresnev, O. Sobol, K. Zaleski, S. Jurga, E. Coy, P. Konarski, B. Postolnyi. Mater. Charact. **134**, 55 (2017).
- [6] P.H. Mayrhofer, P.E.H. Novsepien, C. Mitterer, W.-D. Munz. Surf. Coat. Tech. **341**, 177 (2004).
- [7] Y.X. Ou, J. Lin, S. Toug, W.D. Sproul, M.K. Lei. Surf. Coat. Tech. **293**, 21 (2016).
- [8] А.Д. Погребняк, О.В. Бондар, Б. Жоллыбеков, С. Константинов, Р. Konarski, В.М. Береснев, А.И. Купчишин. ФТТ **59**, 9, 1773 (2017).
- [9] D.D. Kumar, N. Kumar, S. Kalaiselvam, S. Dash, R. Jayavel. Surf. Interfaces **7**, 74 (2017).
- [10] Y. Chang, W. Chiu, J. Hung. Surf. Coat. Tech. **303**, 18 (2016).
- [11] M.I. Yousaf, V.O. Pelenovich, B. Yang, C.S. Liu, D.J. Fu. Surf. Coat. Tech. **282**, 94 (2015).
- [12] R. Yu, R. Huang, C. Lee, F. Shieu. Appl. Surf. Sci. **263**, 58 (2012).

Редактор Т.Н. Василевская