ISSN 0021–3411

ИЗВЕСТИЯ
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ФИЗИКА

ФИЗИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ И ТЕОРИЯ ПОЛЯ
ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ
ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ
ФИЗИКА МАГНИТНЫХ ЯВЛЕНИЙ
ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ
КВАНТОВАЯ ЭЛЕКТРОНИКА
ФИЗИКА ПЛАЗМЫ

2·2007

ИЗДАНИЕ
ТОМСКОГО ГОСУНИВЕРСИТЕТА

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
№ 2 ФИЗИКА 2007

УДК 621.793.72

Н.Н. КОВАЛЬ, Ю.Ф. ИВАНОВ, И.М. ГОНЧАРЕНКО, О.В. КРЫСИНА, Ю.А. КОЛУБАЕВА, К.А. КОШКИН

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Ti–Si–N, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ВАКУУМЕ ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ[1]

Методами современного материаловедения проведены исследования фазового состава, дефектной субструктуры и механических свойств покрытия состава Ti–Si–N, нанесенного на металлические и металлокерамические подложки электродуговым распылением композиционного катода состава Ti–Si в атмосфере ионизованного азота. Установлено, что формирующиеся покрытия толщиной ~ 1–3 мкм являются сверхтвердыми (H_v ~ 50 ГПа) и имеют нанокристаллическую (размер кристаллитов D = 7 нм) структуру на основе нитрида титана δ-TiN.

Введение

Многокомпонентные нитридные покрытия, наносимые осаждением из плазмы, начали интенсивно исследоваться примерно 10 лет назад, после того как была обнаружена их аномально высокая твердость [1, 2]. Характерные особенности таких покрытий, названных сверхтвердыми, – сверхмалые размеры кристаллитов (не более нескольких десятков нанометров) и многофазность (смесь, по меньшей мере, двух фаз). Наибольшую твердость на сегодняшний день (H_v > 50 ГПа) имеют нанокомпозиты TiN/BN, TiN/TiB, TiN/TiB_2, TiN/Si_3N_4.

Основной метод получения наноструктурных композиционных покрытий указанных выше составов – плазменное химическое осаждение (CVD – chemical vacuum deposition). CVD-методы имеют ряд недостатков с точки зрения промышленного освоения: ограничения на размеры реактора, высокая коррозионная активность и экологическая опасность газообразных галогенидов, используемых при синтезе, присутствие примеси углерода в продуктах синтеза. Среди альтернативной группы методов (PVD – physical vacuum deposition) наиболее широко для получения наноструктурных пленочных нанокомпозитов используется метод магнетронного распыления [3–5]. Распыляемые многокомпонентные катоды получают либо сплавлением [6, 7], либо изготавливают запрессовкой вставок из одного металла в матрицу из другого металла [8]. Вне зависимости от конструкции применяемого катода, подбором составов и режимов магнетронного распыления удалось получить сверхтвердые нанокомпозитные нитридные покрытия на многих двойных и некоторых тройных металлических системах [2, 3, 6–8]. Однако, наряду с основным преимуществом магнетрона (бескапельным напылением), он обладает и рядом существенных недостатков: относительно высоким рабочим давлением для поддержания разряда и узким диапазоном основных параметров (давление, ток), при которых реализуются оптимальные условия осаждения пленок. Как следствие – низкая энергия частиц, участвующих в реакциях синтеза нитридов, и, следовательно, большая пористость покрытий и относительно низкая адгезия их с подложкой. Известны также попытки получения композиционных покрытий методом КИБ (конденсация с ионной бомбардировкой) [9, 10], обладающим потенциально более высокой производительностью по сравнению с магнетронным напылением. Однако качество полученных к настоящему времени покрытий невысокое из-за относительно большого содержания капельной фракции в конденсате.

В настоящей работе анализируются результаты, полученные при исследовании покрытий, синтезированных электродуговым методом с использованием композиционного катода состава Ti–Si [11] и реакционно-способного газа азота. Электродуговой метод, дополненный нами плазменным ассистированием процесса напыления [12], свободен от большинства недостатков магнетронного метода. Поскольку в используемом методе процессы генерации плазмы происходят при давлении ~ 0,01–0,1 Па, когда характерные длины свободных пробегов частиц больше размеров

[1] Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 05-08-18068-а) и междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН ИС-91.

приэлектродных слоев пространственного заряда, то, изменяя отрицательный потенциал смещения на подложке, можно регулировать энергию ионов, участвующих в процессе синтеза покрытий на поверхности подложки и, таким образом, существенно влиять на эти процессы, добиваясь их оптимизации с точки зрения получения высококачественных функциональных покрытий. В условиях же магнетронного метода напыления покрытий реализовать такие условия затруднительно из-за более высоких давлений, низкой плотности плазмы и слабой степени ионизации как металлической, так и газовой компонент. Использование в процессе электродугового напыления дополнительной газоразрядной плазмы и отрицательного смещения подложки приводят к существенному уменьшению количества микрокапель в синтезируемом покрытии по сравнению с традиционным КИБ-методом, что связано с электростатическим зарядом микрокапель и отражением значительной их части от подложки.

1. Материал и методика исследования

Синтез тонких (1–3 мкм) покрытий Ti–Si–N осуществлялся на специализированной вакуумной установке в плазме дуговых разрядов низкого давления. Ее ключевыми устройствами для формирования многокомпонентной плазмы являлись электродуговой испаритель (источник металлической плазмы из катодного пятна вакуумно-дугового разряда) и источник газоразрядной плазмы на основе несамостоятельного дугового разряда низкого давления [13]. Благодаря модернизации рабочей установки плазмогенератором, осаждение покрытий, а также предварительная очистка подложек происходит в среде не молекулярного, а ионизированного газа. Синтез металлической плазмы осуществлялся распылением катода состава Ti–10 ат. % Si, изготовленного в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН в лаборатории порошковой металлургии и твердых сплавов.

Непосредственно перед напылением покрытий поверхность образцов из стали 12Х18Н10Т и твердого сплава ВК-8 очищалась ускоренными ионами аргона от оксидных пленок и адсорбированных газов. В результате ионной бомбардировки поверхностный слой подложек активировался для обеспечения прочности сцепления покрытия с подложкой. На этом этапе обработки образцы нагревались до температуры ~ 300 °С за счет ионной бомбардировки. Формированию нитридного покрытия предшествовала конденсация подслоя из материала катода в плазме, получаемой при испарении металла в катодном пятне вакуумного дугового разряда в атмосфере аргона в течение 5 мин. После формирования переходного слоя толщиной ~ 100 нм аргон заменяли на реактивный газ азот. Токи разрядов плазмогенератора и дугового испарителя, давление рабочего газа, а также энергия ионов, поступающих на подложку, выбирали следующим образом. Во-первых, процессы формирования толщины покрытия должны преобладать над процессами распыления поверхности растущего покрытия; во-вторых, скорость роста покрытий на подложках должна быть не меньше 1 мкм/ч; в-третьих, количество микрокапель, генерируемых катодным пятном на поверхности катода и достигающих подложки, должно быть минимальным при заданной скорости роста покрытия и, в-четвертых, совокупность параметров процесса напыления должна обеспечивать формирование покрытия с составом, близким к стехиометрическому покрытию TiN.

Исследования фазового состава и дефектной субструктуры покрытия осуществляли методами металлографии, сканирующей и дифракционной электронной микроскопии, рентгенофазового анализа; элементный состав покрытия и катода анализировали методом вторичной ионной масс-спектрометрии; механические свойства покрытия выявляли путем определения микро- и нанотвердости, величины упругой деформации. Результаты, полученные при анализе свойств Ti–Si–N покрытия, сопоставляли с покрытиями состава TiN и Ti–Cu–N, синтезированными в аналогичных условиях [14].

2. Результаты исследования и их обсуждение

Измерения твердости свеженапыленных покрытий с помощью микротвердомера ПМТ-3 при нормальной нагрузке 500 мН показали, что наибольшей твердостью обладает покрытие, синтезированное при распылении катода Ti – 10% Si, несколько меньшая твердость была у покрытия, полученного при распылении катода состава Ti – 12% Cu (рис. 1). В обоих случаях твердость покрытий при использовании двухкомпонентных катодов существенно выше твердости покрытия, синтезированного при распылении катода из чистого титана. Данные по микротвердости подтверждаются результатами измерения твердости методом наноиндентации. Следует, однако, отме-

Рис. 1. Значения микротвердости покрытий, сформированных при распылении: *1* – Ti-катода; *2* – композиционного катода Ti – 12% Cu; *3* – композиционного катода Ti – 10% Si

тить, что микротвердость покрытия, синтезированного при распылении катода Ti – 10% Si, быстро уменьшается до 20–25 ГПа в течение одного месяца, в то время как покрытие, полученное при распылении катода состава Ti – 12% Cu, не изменяет своей твердости даже после года выдержки при комнатной температуре на открытом воздухе.

Метод наноиндентации позволяет по ходу кривых нагрузки-разгрузки оценить степень упругой деформации покрытия. В результате проведенных исследований было выявлено, что наибольшая остаточная степень деформации (~ 75%) наблюдается у покрытия, синтезированного при распылении катода из чистого титана, наименьшей – у покрытия, синтезированного при распылении катода состава Ti – 10% Si (~ 20%) (рис. 2). Следовательно, при добавлении в состав распыляемого титанового катода кремния увеличивается не только твердость формируемого покрытия, но и степень упругого восстановления покрытий.

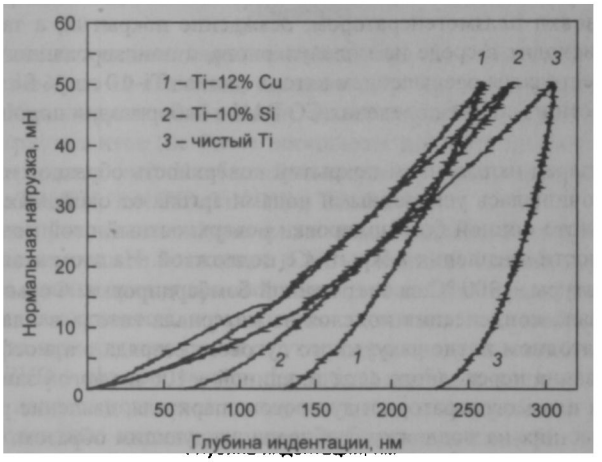

Рис. 2. Кривые нагрузки-разгрузки для покрытий, полученных при распылении Ti – 12% Cu (кр. *1*); Ti – 10% Si (кр. *2*); Ti-катодов в плазме дуговых разрядов (кр. *3*)

Элементный анализ покрытия, синтезированного при распылении катода состава Ti – 10% Si, анализировали методами вторичной ионной масс-спектрометрии (рис. 3).

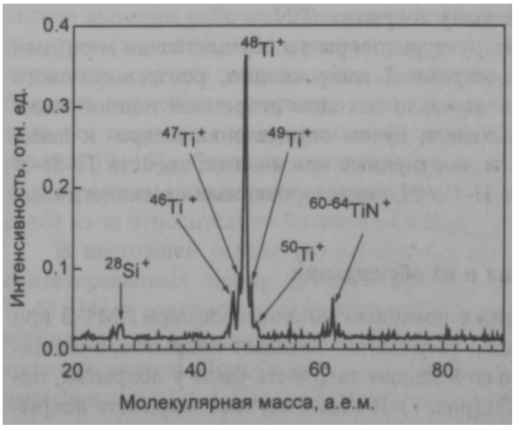

Рис. 3. Масс-спектр элементов покрытия, синтезированного при распылении катода состава Ti – 10% Si

В результате выполненного анализа выявлено, что в спектре вторичных ионов с поверхности покрытия присутствуют пики титана, кремния и нитрида титана, т.е. элементов, входящих в состав материала катода и синтезированного покрытия. Заметно, что интенсивность пика титана существенно больше, чем пика кремния, что, с учетом чувствительности масс-спектрометра к Ti и Si, может служить косвенным доказательством низкой концентрации кремния и его нитридов в структуре покрытия.

Дефектную субструктуру покрытия и его фазовый состав анализировали методами сканирующей и дифракционной электронной микроскопии. Исследования поперечных сколов, выполненные методами сканирующей электронной

микроскопии, столбчатую структуру в анализируемых покрытиях не выявили (рис. 4). Покрытия являются макросплошными, без микропор и микротрещин.

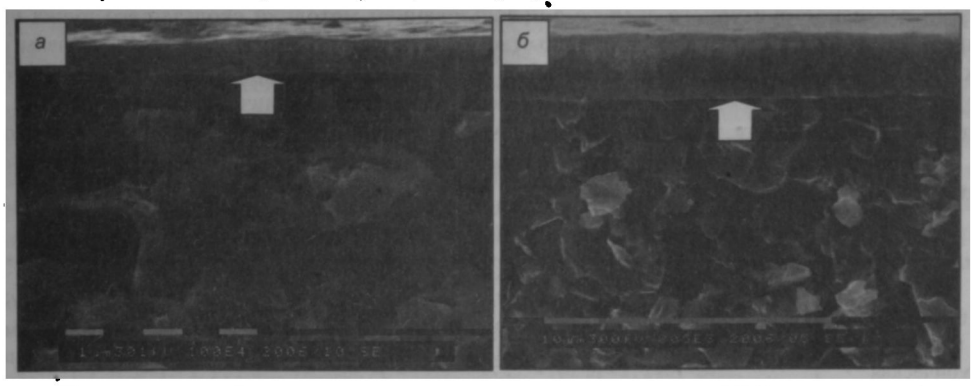

Рис. 4. Характерное изображение поперечного излома твердого сплава ВК-8 с покрытием (указано стрелкой), полученным при распылении композиционного катода состава Ti – 10% Si (*а*) и Ti – 12% Cu (*б*). Сканирующая электронная микроскопия

Методами просвечивающей дифракционной электронной микроскопии тонких фольг установлено, что покрытие сформировано кристаллитами δ-TiN (рис. 5, *а*, *б*). Средний размер кристаллитов D = 7 нм (σ = 3 нм) (рис. 5, *в*). Следовательно, покрытие относится к классу нанокристаллических.

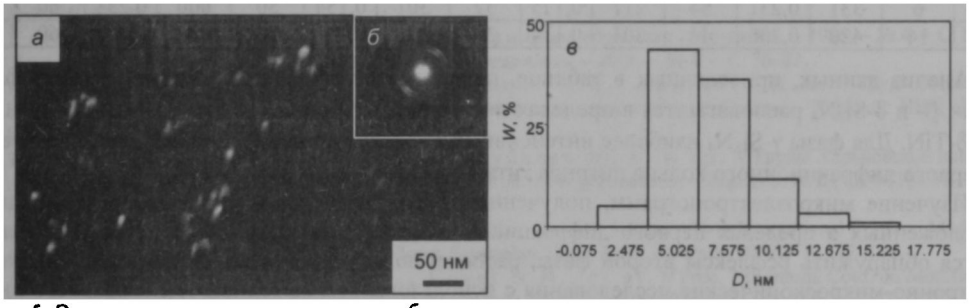

Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия, синтезированного при распылении катода состава Ti – 10% Si: *а* – темное поле, полученное в рефлексе кольца типа {111}TiN; *б* – микроэлектронограмма; *в* – распределение кристаллитов покрытия по размерам, $D = (7{,}0 \pm 3)$ нм

Кристаллиты покрытия формируют столбчатую структуру (рис. 6, *а*). Столбики, в свою очередь, группируются в разориентированные области (фрагменты), размеры которых изменяются в пределах 50–130 нм (рис. 6, *в*), что не позволило идентифицировать наностолбчатую структуру покрытия при анализе на сканирующем электронном микроскопе, имеющем недостаточную разрешающую способность.

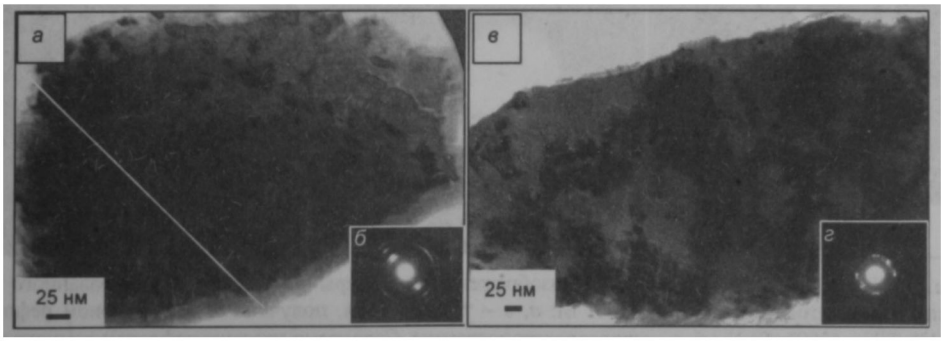

Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия, синтезированного при распылении катода состава Ti – 10% Si; *а*, *в* – светлые поля; *б*, *г* – микроэлектронограммы. Направление расположения столбиков указано на (*а*) светлой линией

Распыление катода состава Ti–Si в среде ионизированного азота допускает возможность формирования нитридов кремния, наиболее стабильным среди которых является нитрид состава Si_3N_4. Методами рентгеноструктурного анализа с использованием методики скользящего пучка нитрид кремния не выявляется, что может свидетельствовать о малой объемной доле данной фазы и о ее малых размерах. Обнаружение частиц нитрида кремния состава Si_3N_4 осуществляли методами микродифракционного электронно-микроскопического анализа. Анализ справочных данных показывает, что к настоящему моменту выявлено четыре разновидности нитрида кремния состава Si_3N_4, различающихся типом и параметрами кристаллической решетки, а также интенсивностью рефлексов (таблица).

Кристаллографические характеристики нитрида титана и нитрида кремния

δ-TiN a = 0,424173 нм (Fm3m) кубическая			α-Si_3N_4 a = 0,7754 нм, c = 0,5622 нм (P31c) гексагональная			β-Si_3N_4 a = 0,7604 нм, c = 0,2908 нм ($P6_3/m$) гексагональная			γ-Si_3N_4 a = 0,9245 нм, c = 0,8482 нм ($P4_22_12$) тетрагональная			δ-Si_3N_4 a = 1,338 нм, b = 0,86 нм, c = 0,774 нм орторомбическая		
d, нм	I, %	hkl	d, нм	I, %	hkl	d, нм	I, %	hkl	d, нм	I, %	hkl	d, нм	I, %	hkl
0,245	72	111	0,431	78	101	0,658	34	100	0,383	20	102	0,428	60	020
0,212	100	200	0,388	41	110	0,38	35	110	0,332	50	220	0,385	40	301
0,149	45	220	0,336	31	200	0,329	100	200	0,289	50	301	0,334	40	400
0,127	19	311	0,288	100	201	0,266	99	101	0,257	100	320	0,287	95	321
0,122	12	222	0,259	85	102	0,249	93	210	0,251	100	302	0,258	70	003
0,106	5	400	0,254	99	210	0,218	31	201	0,232	50	400	0,253	100	501
0,973	6	331	0,231	54	211	0,175	37	301	0,154	50	600	0,231	60	032
0,948	14	420	0,208	44	301	0,134	39	321	0,141	50	006	0,207	60	041

Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что наиболее интенсивные рефлексы фаз α-, β- и δ-Si_3N_4 располагаются в пределах первого дифракционного кольца {111} нитрида титана δ-TiN. Для фазы γ-Si_3N_4 наиболее интенсивные рефлексы практически налагаются на рефлексы первого дифракционного кольца нитрида титана δ-TiN.

Изучение микроэлектронограмм, полученных с покрытия Ti–Si–N, рефлексов вторых фаз, расположенных в пределах первого дифракционного кольца, не выявило. В отдельных случаях удается обнаружить рефлексы второй фазы, располагающиеся в первом дифракционном кольце. Электронно-микроскопические исследования с использованием методики темнопольного анализа позволяют выявить одновременно кристаллиты двух размерных уровней – ~ 10 и ~ 2–3 нм. На рис. 7 приведены характерные электронно-микроскопические темнопольные изображения структуры покрытия, полученные в рефлексах первого дифракционного кольца, демонстрирующие присутствие частиц размером ~ 15 нм (предположительно δ-TiN) и размером ~ 3 нм (предположительно γ-Si_3N_4). Судя по взаимному расположению частиц нитрида кремния, можно предположить, что они располагаются по границам фрагментов покрытия, о которых говорилось выше.

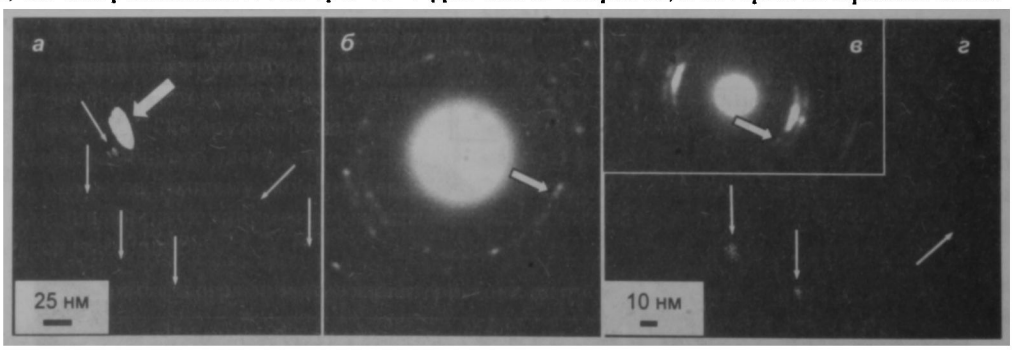

Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение структуры покрытия, синтезированного при распылении катода состава Ti – 10% Si: *а*, *в* – темные поля, полученные в суммарном рефлексе [111]δ-TiN и [302]γ-Si_3N_4; *б*, *в* – микроэлектронограммы. Стрелками указаны рефлексы темного поля (*б*, *в*) и частицы покрытия (широкая стрелка – δ-TiN, узкие стрелки – γ-Si_3N_4) (*а*, *г*)

Заключение

Методами металлографии, сканирующей и дифракционной электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, вторичной ионной масс-спектрометрии, путем определения механических характеристик проведены исследования структуры, фазового и элементного состава покрытия, нанесенного на металлические и металлокерамические подложки электродуговым распылением композиционного катода состава Ti – 10% Si в атмосфере ионизованного азота. Установлено, что формирующиеся покрытия толщиной 1–3 мкм являются сверхтвердыми (H_v ~50 ГПа). Показано, что покрытие имеет элементный состав – Ti, Si, N; фазовый состав – δ-TiN и γ-Si_3N_4; средний размер кристаллитов δ-TiN составляет D = 7 нм, кристаллитов γ-Si_3N_4 – d = 2–3 нм. Полученные покрытия являются существенно неравновесными. Наблюдается временная деградация их твердости, что стимулирует к поиску мер стабилизации их свойств для расширения сферы возможных применений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vepřek Stan // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1999. – V. 17. – No. 5. – P. 2401–2420.
2. Musil J. // Surface and Coatings Technology. – 2000. – V. 125. – P. 322–330.
3. Musil J. and Vlcek J. // Proc. of 5-th Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, 24–29 September 2000. – Tomsk, 2000. – P. 393–398.
4. Musil J. and Vlcek J. // Surface and Coatings Technology. – 1999. – V. 112. – P. 162–169.
5. Ширяев С.А. Атаманов М.В., Гусева М.И. и др. // Физика и химия обработки материалов. – 2002.– № 3. – С. 33–37.
6. Musil J. and Hruby H. // Thin Solid Films. – 1999. – (April). – P. 47–50.
7. Musil J. and Vlcek J. // Thin Solid Films. – 2000. – (April) – P. 104–109.
8. Ширяев С.А., Атаманов М.В., Гусева М.И. и др. // Перспективные материалы. – 2002. – № 3. – С. 67–73.
9. Клубович В.В., Литвинов А.А. // Физика и химия обработки материалов. – 1998. – № 4. – С. 37–41.
10. Литвинов А.А. // Физика и химия обработки материалов. – 2001. – № 4. – С. 76–81.
11. Прибытков Г.А., Коржова В.В., Гурских А.В., Андреева И.А. // Труды Харьковской нанотехнологической ассамблеи. Т. 1. «Вакуумные нанотехнологии и оборудование». – Харьков: ННЦ «ХФТИ», ИПП «Контраст», 2006. – С. 239–242.
12. Гончаренко И.М., Иванов Ю.Ф., Колубаева Ю.А. и др. // Труды Харьковской нанотехнологической ассамблеи. Т. 1. «Вакуумные нанотехнологии и оборудование». – Харьков: ННЦ «ХФТИ», ИПП «Контраст». 2006. – С. 221–225.
13. Schanin P.M., Koval N.N., Lopatin I.V., et al. // Proc. of 6-th International Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, September 23–28 2002. – Tomsk, 2002. – P. 112–116.
14. Goncharenko I.M., Ivanov Y.F., Koval N.N., et al. // Proc. 7-th Intern. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, 25–29 Julu 2004. – Tomsk, 2004. – P. 163–166.

Институт сильноточной электроники СО РАН
E-mail: koval@opee.hcei.tsc.ru