

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЁНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Агулов А. В., Гончаров А. А., Гончарова С. А., Богданова Т. Л., Петухов В. В.

Проведен анализ формирования плёночных покрытий на основе нитридов, карбидов и боридов переходных металлов в зависимости от условий получения. Выявлены общие закономерности синтеза тонких плёнок данного класса соединений – формирование аксиальной текстуры и столбчатой структуры. Проведен анализ физико-механических характеристик нитридов, карбидов и боридов переходных металлов в зависимости от их структурного состояния. Показана зависимость получаемой структуры от условий осаждения покрытий, а также взаимосвязь между структурой покрытия и его физико-механическими характеристиками.

Проведено аналіз формування плівкових покриттів на основі нітридів, карбідів та боридів перехідних металів в залежності від умов отримання. Виявлені загальні закономірності синтезу тонких плівок даного класу сполук – формування аксіальної текстури та стовбчастої структури. Проведено аналіз фізико-механічні характеристики нітридів, карбідів та боридів перехідних металів в залежності від їх структурного стану. Показана залежність отриманої структури від умов осадження покриттів, а також взаємозв'язок між структурою покриття та його фізико-механічними характеристиками.

In the present work the analysis of formation of film coverings on the basis of nitrides, carbides and borides of transitional metals depending on obtaining conditions was carried out. General conformities to the law of synthesis of thin-films of this class of connections – forming of axial texture and columnar structure are bound out. The analysis of physic-mechanical descriptions of nitrides, carbides and borides of transitional metals depending on their structural state was made. Dependence of the structure received on the terms of besieging of covering, and also interconnection between the structure of covering and its physic-mechanical characteristics is shown.

Агулов А. В.

аспирант ДГМА
tm@dgma.donetsk.ua

Гончаров А. А.

канд. физ-мат. наук, доц. кафедры ПМ ДГМА

Гончарова С. А.

канд. хим. наук, доц. кафедры ХиОТ ДГМА

Богданова Т. Л.

канд. пед. наук, ст. преп. кафедры физики ДГМА

Петухов В. В.

канд. физ-мат. наук, ст. преп. кафедры физики ДГМА

УДК 620.198

Агулов А. В., Гончаров А. А., Гончарова С. А., Богданова Т. Л., Петухов В. В.

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЁНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Плёнки тугоплавких соединений, т. е. карбидов, нитридов и боридов переходных металлов III–IV групп периодической системы, а также алмазоподобные плёнки в настоящее время активно исследуются благодаря их высоким физико-механическим характеристикам. Применение данных плёнок в инструментальной промышленности и в электронике стимулировало изучение особенностей их синтеза и формирования структуры и свойств.

Особенности синтеза плёночных покрытий твёрдых и сверхтвёрдых материалов проявляются в зависимости формируемой структуры и соответственно свойств плёнок (твёрдости, модуля упругости, электросопротивления) от энергии падающих ионов, независимо от метода получения (вакуумно-дуговой метод, ВЧ и ПТ – магнетронные методы).

При этом возникали сильные сжимающие напряжения, которые наблюдали авторы для плёнок карбидов [1–7], нитридов [3–6] и боридов [8–13] переходных металлов, что свидетельствует о возникновении областей, в которых реализуются высокие плотности энергии, способные повлиять на процессы структурной перестройки в формируемой области.

Анализируя результаты, полученные для данного класса соединений можно сделать вывод, что наиболее исследованными являются плёнки карбидов и нитридов переходных металлов (особенно TiC, WC и TiN, WN). При этом практически не исследованы процессы формирования плёночных покрытий боридных плёнок.

Цель данной работы – выявить общие закономерности, происходящие при формировании плёночных покрытий тугоплавких соединений.

Анализ литературных данных показал, что для данного класса соединений имеют место общие закономерности их формирования в плёночном состоянии: это наличие сильных сжимающих остаточных макронапряжений, и формирование волокнистой столбчатой структуры (рис. 1), а также текстуры роста (рис. 2). Причём, для плёнок карбидов и нитридов переходных металлов имеют место два возможных направления роста $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, для диборидов переходных металлов таковым является $\langle 0001 \rangle$. Данные особенности формирования плёночных соединений определяются их структурными особенностями, которые зависят от условий получения синтезируемых плёнок.

В рассматриваемых плёнках нитридов и карбидов переходных металлов эта особенность проявляется в образовании структуры NaCl с преимущественной ориентацией и формированием столбчатой структуры.

В работе [8] исследовались влияние толщины плёнки и парциального давления азота при распылении мишени TiN. Увеличение толщины плёнки приводило к изменению ориентации текстуры от $\langle 200 \rangle$ до $\langle 111 \rangle$, повышение парциального давления азота приводило к противоположному изменению ориентации, при этом уменьшались остаточные сжимающие напряжения.

В работе [10] изучено влияние давления азота, температуры подложки и её потенциала на структурные и механические свойства покрытий. Показано, что фазовый состав определяется давлением азота при конденсации, в то время как напряжение смещения на подложке $U_{\text{П}}$ и её температура $T_{\text{П}}$ оказывают существенное влияние на стехиометрию и формирование текстуры. Установлено, что при определённых сочетаниях условий осаждения, могут быть получены покрытия близкие к стехиометрической фазе CrN с текстурой роста (200) и микротвёрдостью до 22 ГПа. Кроме того, замечено наличие значительной кристаллографической анизотропии в параметрах деформации решётки для достехиометрического и стехиометрического нитрида титана [11].

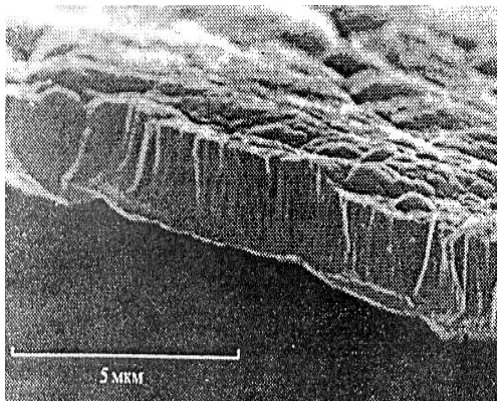


Рис. 1. Поверхность излома пленки TiN, полученной методом магнетронного неактивного распыления в постоянном токе (МНРПТ)

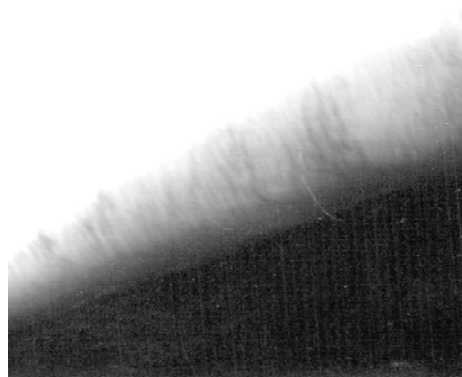


Рис. 2. Излом плёнки со столбчатой структурой TaB₂

В некоторых случаях [6] при формировании неоднородных твёрдых растворов $Ti_xCr_{1-x}N$ авторы наблюдали покрытия с текстурой (200) и (111), что можно считать подтверждением того, что замена металла в нитридах переходных металлов не приводит к серьёзным структурным изменениям, а зависит от связи N–N.

Итак, анализируя приведенные результаты исследований нитридов переходных металлов можно сделать вывод, что со структурой NaCl формируются покрытия преимущественно с текстурой роста (111) либо (200), либо и той и другой [8], при этом они имеют столбчатую (волоконистую) структуру, и высокие остаточные напряжения. Не вызывает сомнений, что особенности формирования структуры плёнок нитридов переходных металлов зависит от энергетических условий формирования покрытий, что определяет в итоге соотношение химических связей в соединении, и как следствие их физико-механические характеристики.

Плёнки, обладающие данной структурой, как показывают литературные данные, имеют более высокие физико-механические характеристики, по сравнению с плёнками такой структуры не обладающие.

В работе [14] проведены исследования и сравнительный анализ формирования нитридов и карбидов Ti, Al, Zr. Показано, что нитриды и карбиды Ti, Zr и Al имеющие структуру NaCl формируются преимущественно плоскостью (111). На рис. 3 изображены дифрактограммы карбида титана, на которых наблюдаются различные дифракционные пики в зависимости от подаваемого в камеру газа. На дифрактограмме видно два растущих пика (220) и (111). Когда же в рабочую камеру подается CH_4 , то наблюдается следующая картина: пик (111) становится преимущественным, дифракционный пик (220) остаётся без изменений, и начинает расти пик (200), что свидетельствует о том, что преимущественная ориентация формируется в зависимости не только температуры, а также и от парциального давления углерода в реакционной газовой смеси находящейся в рабочей камере.

Так же на рис. 4 можно наблюдать величину дифракционного пика в зависимости от силы тока для (Ti,Al)N: на верхнем рисунке отчётливо виден преимущественный пик (111) для нитрида титана, и небольшой пик (220). Данная дифрактограмма снята при $I = 90$ А. Из второго рисунка видно, что при снижении силы тока до $I = 50$ А величина пика (111) снижается и пик (220) и вовсе пропадает, что свидетельствует о зависимости ориентации от силы тока.

Из результатов, изложенных в работе [14] следует, что наноструктурные плёнки с преимущественной ориентацией формируются при определённых энергетических условиях. Если условия не выполняются, то формируются нанокристаллические плёнки, не имеющие текстуры и столбчатой структуры.

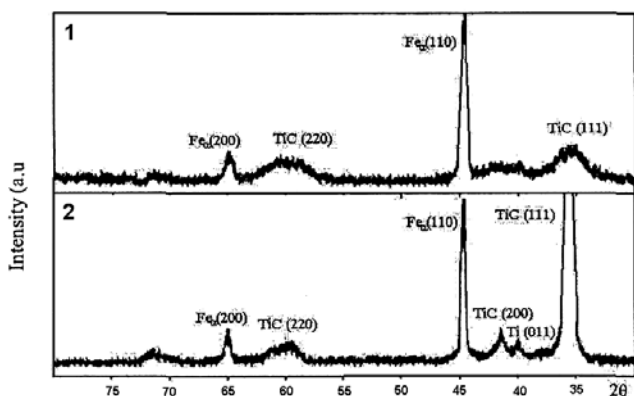


Рис. 3. Дифрактограммы плёнки карбида титана 0 см:
1 – C₂H₂; 2 – CH₄

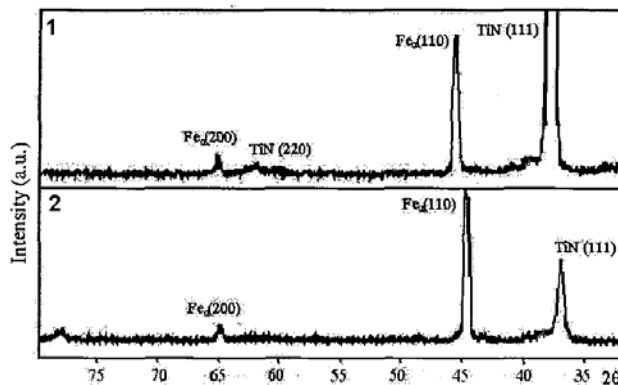


Рис. 4. Дифрактограмма плёнок (Ti, Al)N:
1 – I_{Ti} = 90 А; 2 – I_{Ti} = 90 А

Проанализировав два случая изменения дифракционных пиков для карбида титана и нитрида титана, можно сделать вывод о подобии физических процессов формирования нитридов и карбидов переходных металлов.

В монографии [15] подробно исследовано влияние условий синтеза (смесь газов, температура подложки и влияние легирующего элемента) на формирование структуры карбидов переходных металлов. На рис. 5 показано влияние легирующих элементов на формирование структуры. Дифрактограмма показывает, что преимущественная ориентация (111) при увеличении содержания легирующих элементов переходит в структуру (200), но не линейно: данный процесс достигает своего максимума при x = 0,51 содержания легирующего элемента.

При формировании плёнок диборидов переходных металлов (TiB₂, CrB₂, TaB₂, VB₂, NbB₂ и др.) замечено, что наиболее характерной морфологической особенностью, является столбчатая структура, с текстурой роста плоскостью (00.1) [12, 13] (рис. 6). При этом степень текстуры в работах разных авторов изменялась очень существенно, что указывало на различие условий получения плёнок.

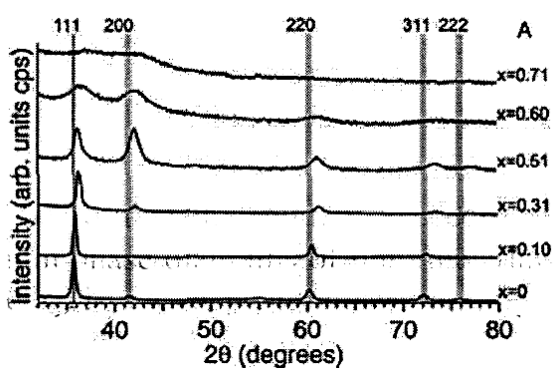


Рис. 5. Дифрактограмма плёнок с различным содержанием легирующих элементов

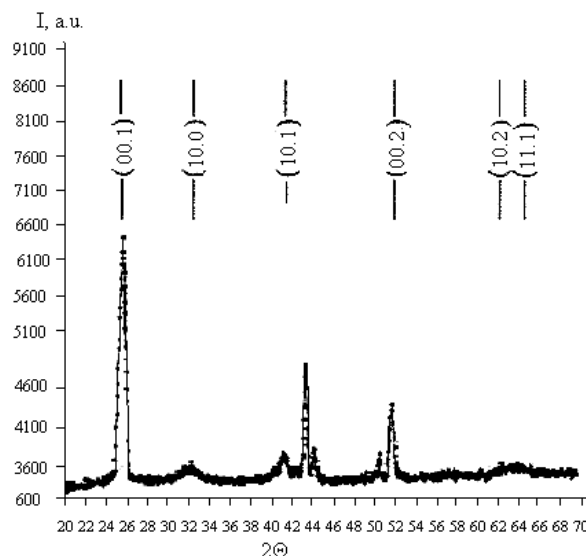


Рис. 6. Дифрактограмма плёнки HfB₂

Интерес к формированию текстуры (00.1) для плёнок диборидов переходных металлов обусловлен тем, что плёнки, имеющие такую текстуру и столбчатую структуру, по своим

физико-механическим характеристикам превосходят, как правило, аналогичные плёнки, таковой структурой не обладающие. Данный факт для плёнок TiB_2 был отмечен Н. Holleck ещё в 1986 году [14].

Например, для плёнок TiB_2 , имеющего столбчатую структуру и текстуру (00.1), получена твёрдость ~ 70 ГПа, что в 2 раза выше, чем для массивного состояния ($\sim 33,7$ ГПа) [16]. Кроме того, авторы [16] исследуют влияние степени текстуры (по плоскости (00.1)) на твёрдость полученных плёнок. Значения твёрдости изменялись от 59 до 77 ГПа и имели максимальное значение у плёнок с более совершенной текстурой.

На наш взгляд, полученные значения являются несколько завышенными, однако качественно они совпадают с данными других авторов. В работе [1] авторы обращали внимание на формирование слабо выраженной столбчатой структуры в плёнках TiB_2 , без образования текстуры (00.1). При этом твёрдость плёнок была достаточно высокая и составляла $\sim 35 \div 40$ ГПа при модуле упругости $350 \div 400$ ГПа, однако ниже чем для сильно текстурированных плёнок. Это можно объяснить составом плёнок, которые, по данным Оже-анализа содержали довольно много примесей азота, кислорода и углерода. Влияние азота в рабочей смеси для CrB_2 и для TaB_2 приводило к исчезновению аксиальной текстуры (00.1) и к образованию многофазной плёнки MeB_2 и BN . Сравнительный анализ плёнок, имеющих столбчатую структуру и текстуру (00.1) с аморфными плёнками, показал, что столбчатые наноструктурные плёнки имеют значения твёрдости и модуля упругости в $1,5 \div 2$ раза выше, чем плёнки, не имеющие такой ориентации.

В ряде работ был проведен сравнительный анализ, который показал, что для плёнок TiB_2 , имеющих столбчатую структуру и текстуру (00.1), значения твёрдости имели величину $\sim 33 \div 36$ ГПа при модуле упругости $330 \div 365$ ГПа против 20,1 ГПа и 126 ГПа, соответственно, для плёнок в аморфном состоянии. Другие авторы [13] для квазибинарной системы $Ti-W-B$ показали, что наибольшие значения твёрдости и модуля упругости проявили плёнки, имеющие столбчатую структуру и текстуру (00.1) 37,9 ГПа и 317 ГПа против 27,3 ГПа и 291 ГПа, для наноструктурных нетекстурированных плёнок. В продолжение работы был проведен сравнительный анализ структурных данных с результатами исследования твёрдости и модуля упругости полученных плёнок методом наноиндентирования [15]. Результаты показали, что при повышении степени структурного упорядочения покрытия, которое наблюдается в интервале температур конденсации ($300 \div 700$ °С) происходит непрерывный рост твёрдости и модуля упругости от $H = 28,6$ ГПа и $E = 290$ ГПа при $T_S = 300$ °С до $H = 34,6$ ГПа и $E = 323$ ГПа при $T_S = 700$ °С. До 300 °С плёнки находились в кластерном состоянии, при этом значения их твёрдости и модуля упругости находились в пределах $H = 13 \div 19$ ГПа и $E = 160 \div 200$ ГПа, что указывало на зависимость их характеристик от размерного фактора.

Аналогичные результаты наблюдались также для диборида хрома. В работе [17] сильно текстурированные плёнки по направлению $\langle 00.1 \rangle$ имели нанотвёрдость в пределах $42 \div 49$ ГПа, против 33 ГПа и $27 \div 28$ ГПа со слабо выраженной аксиальной текстурой, при которой ось «С» совпадает с направлением роста покрытий. Полученные результаты превосходят также в $1,5 \div 2,0$ раза значение твёрдости (21 ГПа) по сравнению с массивным состоянием. Подобные результаты получены нами для плёнок диборидов тантала: плёнки со столбчатой структурой и текстурой (00.1) имели твёрдость ~ 44 ГПа, против 28 ГПа в массивном состоянии.

Как показывает приведённый литературный анализ, плёнки диборидов переходных металлов, обладающие столбчатой структурой и текстурой роста плотностью (00.1), имели твёрдость в $1,5-2$ раза выше, чем для массивного состояния, либо для плёнок, не имеющей данной структуры. Её формирование возможно при определённых энергетических условиях, которые в свою очередь влияют на степень текстуры. Все вышеперечисленные факторы являются определяющими при формировании физико-механических характеристик синтезируемых плёнок.

ВЫВОДЫ

1. Проведен анализ зависимости формирования структуры и соответственно свойств плёнок от энергетических условий получения; выявлены особенности синтеза плёночных покрытий твёрдых и сверхтвёрдых соединений; обозначены общие моменты для плёнок нитридов и карбидов переходных металлов. Так же показана зависимость получаемой структуры от температуры, количества легирующего элементов, парциального давления.

2. Выявлены общие закономерности плёнок нитридов, карбидов и боридов переходных металлов: формирование аксиальной текстуры и волокнистой (столбчатой) структуры. Анализируя факторы, отражённые в работе, можно сделать вывод, что плёнки тугоплавких соединений при их синтезе имеют общие закономерности, что в итоге сказывается при формировании их кристаллической и электронной структуры и соответственно на их электрофизические и физико-механические характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Some peculiarities of fracture of nanocrystalline nitride and borides films* / R. A. Andrievsky, G. V. Kalinnikov, J. Jauberteau, J. Bates // *Journal of materials science*. – 2000. – V. 35. – P. 2799–2806.
2. *Musil J. Plasma surface Engineering and its Practical Applications* / J. Musil, P. Banoch, P. Zeman // *Research signpost Publisher*. – USA. – 2007. – P. 463.
3. Береснев В. М. О фрикционных свойствах износостойких вакуумно-плазменных покрытий на основе нитрида титана / В. М. Береснев, М. С. Борушко, А. П. Лобченко // *Электрон. обраб. материалов*. – 1981. – №3. – С. 22–24.
4. *Kant R. A. Adherent TiN films produced by ion beam enhanced deposited at room temperature* / R. A. Kant, B. D. Sartwell, L. L. Sirger, R. G. Vardiman // *Nucl. Instr. and Meth. Res.* – 1985. – V. 7/8. – P. 515–519.
5. *Nowak R. Surface deformation and electrical properties of HfN thin films deposited by reactive sputtering* / R. Nowak, S. Maruno // *Material Science and Engineering*. – A 202. – 1995. – P. 226–237.
6. Слоистые Ti-Cr-N – покрытия получаемые методом вакуумно-дугового осаждения / Ю. В. Кунченко, В. В. Кунченко, И. М. Неклюдов, Г. Н. Картмазов, А. А. Андреев // *Вопросы атомной науки и техники*. – 2007. – №2. – С. 203–215. – (Серия «Физика радиационных поверхностей и радиационных материалов»).
7. *(TiC)N and Ti/TiN PVD coating on 304 stainless steel substrates: Texture and residual stress* / M. Leoni, P. Scandi, S. Rossi, L. Fedrizzi, Y. Massiani // *Thin. Sol. Films*. – 1999. – V. 345. – P. 263–269.
8. Остаточные напряжения и структура покрытий нитридов титана и хрома, полученных методом ионно-плазменного осаждения / Л. И. Гладких, С. В. Малыгин, А. Т. Пугачёв, Е. Н. Решетняк, Д. Б. Глушкова, С. С. Дьяченко, Т. П. Ковтун // *Металлофизика и нов. техн.* – 2003. – Т. 25. – № 6. – С. 241–248.
9. CrN-покрытия, полученные вакуумно-дуговым методом / В. В. Кунченко, А. А. Андреев, Ю. В. Кунченко, Г. Н. Картмазов // *ВАНТ*. – 2004. – № 3. – С. 87–95. – (Серия «Физика радиационных поверхностей и радиационных материалов»).
10. Гончаров А. А. Фазообразование, структура и напряжённое состояние наноструктурных плёнок боридов тантала / А. А. Гончаров, П. И. Игнатенко, В. А. Коновалов, В. А. Ступак, Г. К. Волкова, В. А. Глазунова, В. В. Петухов // *ФММ*. – 2007. – Т. 103. – № 1. – С. 1–6.
11. Гончаров А. А. Состав, структура и свойства наноструктурных плёнок боридов тантала / А. А. Гончаров, П. И. Игнатенко, В. В. Петухов, В. А. Коновалов, Г. К. Волкова, В. А. Ступак, В. А. Глазунова // *ЖТФ*. – 2006. – Т. 76. – Вып. 10. – С. 87–90.
12. Соболев О. В. Влияние радиационного фактора на формирование структуры и напряжённого состояния ионно-плазменных конденсатов. // *Сб. докладов Межд. конф. ОТТОМ*. – 2003. – № 6. – С. 209–212.
13. Соболев О. В. Особенности физического состава, структуры, напряжённого состояния и механических х-к конденсатов боридных систем W-Ti-B / О. В. Соболев, С. Н. Дуб, О. Н. Григорьев, А. Н. Стеценко, А. А. Подтележников // *Сверх твёрдые материалы*. – 2005. – № 5. – С. 38–47.
14. H. Holleck. *Material selection for hard coatings* / *Journal of Vacuum Science and Technology*. AF4. – 1986. – P. 2661.
15. Ola Wilhelmsson. *Synthesis and characterization of ternary carbide thin films*. ACTA universitatis upsaliensis Uppsala 2007.
16. *Kunc F. Low stress superhard Ti-B films prepared by magnetron sputtering* / F. Kunc, J. Musil, P. H. Mayrhofer, C. Mitterer // *Surf. And Coat. Techn.* – 2003. – № 175. – P. 744.
17. *Magnetron sputter deposition of chromium diboride coatings* / K. L. Dahm, L. R. Jordan, J. Haase, P. A. Dearnley // *Surf. and Coat. Techn.* – 1998. – № 108–109. – P. 413–418.
18. Соболев О. В. Процесс наноструктурного упорядочения в конденсатах системы W-Ti-B // *ФТТ*. – 2007. – Т. 49. – № 6. – С. 1104–1110.
19. А. А. Гончаров, В. А. Коновалов, С. Н. Дуб, В. А. Ступак, В. В. Петухов // *Сб. докладов Харьковской нанотехнологической Ассамблеи. НИИ «ХФТИ», Харьков, 2006*. – P. 365.