

ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ TiN/MoN ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЕ СЛОЯ С ПОМОЩЬЮ С-PVD И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ

А.Д. Погребняк¹⁾, А.А. Андреев²⁾, О.В. Бондар¹⁾, Б.А. Постольный¹⁾,
Г. Абадиас³⁾, В.М. Береснев⁴⁾, О.В. Соболев⁵⁾

¹⁾Сумский государственный университет,

ул. Римского-Корсакова, 2, Сумы, 40007, Украина, amf@mail@gmail.com;

²⁾ННЦ "Харьковский физико-технический институт",

ул. Академическая, 1, Харьков, 61108, Украина

³⁾Университет Пуатье, ул. l'Hôtel Dieu, 15, Пуатье, 86022, Франция

⁴⁾Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины,

пл. Свободы, 6, Харьков, 61022, Украина

⁵⁾Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
ул. Фрунзе, 21, Харьков, 61002, Украина

С помощью вакуумно-дугового испарения катода (С-PVD) на вакуумно-дуговой установке «Булат-6» были получены многослойные покрытия на основе TiN/MoN толщиной 6,7±8,7 мкм с различной толщиной монослоя в 2, 10, 20 и 40 нм. Для анализа структуры и свойств многослойных наноструктурных покрытий был использован метод XRD анализа в Cu-K_α излучении (D8 ADVANCE, Bruker). Для исследования элементного состава и морфологии слоев и поверхности многослойных покрытий были использованы SEM с EDX приставкой (JEOL-7001F, Япония). Также был использован метод HRTEM для анализа фазового состава. Кроме этого, в статье приводятся измерения твердости на микротвердомере производства компании CSM (Швейцария). Для дополнительного анализа топографии и шероховатостей поверхности исследуемых покрытий использовали AFM. В процессе исследований были выявлены определённые зависимости между толщинами слоёв, потенциалом подложки, процессом отжига и физико-механическими свойствами образцов.

Введение

Нанокompозитные материалы вследствие малого размера зерен (≤ 10 нм), из которых они состоят, и большей значимости граничных зон (поверхностного раздела в том числе), окружающих отдельные зерна и стыки нанозерен, демонстрируют уникальные свойства [1]. Создание новых вариантов нанокompозитных (наноструктурных) покрытий на основе TiN/MoN с помощью вакуумно-дугового испарения катода (С-PVD) и изучение их физико-механических свойств является актуальной задачей современного материаловедения. Известно, что твердость покрытий из Mo-N составляет 32±55 ГПа и нанесение этих покрытий на режущий инструмент увеличивает их износостойкость в несколько раз. В то же время покрытия из TiN обычно имеют твердость свыше 32 ГПа, а в отдельных случаях этот показатель доходит до значений 40 ГПа и выше [2]. Известно также, что многослойные покрытия Ti-Mo-N показали увеличение стойкости в 2-4 раза по сравнению с обычными покрытиями на основе TiN [3, 4].

В данной работе проводится исследование зависимости свойств многослойных вакуумно-дуговых нанокристаллических покрытий TiN/MoN от толщины их монослоев.

Методика исследований

Многослойные двухфазные наноструктурные покрытия TiN-MoN осаждались в вакуумно-дуговой установке Булат-6 [5], которая позволяет осаждать наноструктурные покрытия в импульсном режиме осаждения при регулируемой амплитуде импульсов и частоте импульсов.

На рис. 1 показана схема установки для получения необходимых покрытий. Вакуумная камера

(1) снабжена системой автоматической поддержки давления азота (2) и двумя испарителями.

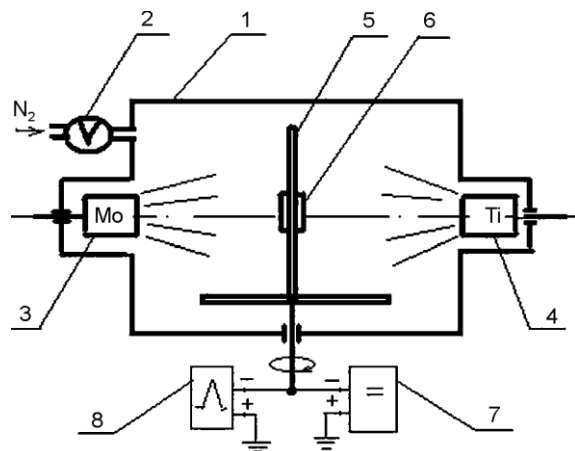


Рис. 1. Схема установки для нанесения многослойных покрытий. 1 – вакуумная камера; 2 – система автоматической поддержки давления азота; 3 – испаритель Mo марки МЧВП; 4 – испаритель Ti марки VT1-0; 5 – подложкодержатель; 6 – подложка; 7 – источник постоянного напряжения; 8 – генератор импульсного напряжения

При давлении в камере $1,33 \times 10^{-3}$ Па включали оба испарителя, подавая в камеру азот и осаждая нитрид молибдена и нитрид титана. Всю эту процедуру проделывали 2, 10, 20, 40 с. Затем подложкодержатель поворачивали на 180° и снова включали оба испарителя. Всю процедуру повторяли много раз для получения многослойного покрытия толщиной от 6,7 до 8,6 мкм. XRD-анализ проводили на 2-х установках (D8 ADVANCE, Bruker, France) и ДРОН-3 в излучении

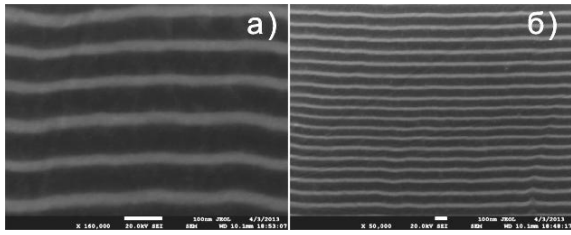


Рис. 2. Микрофотография поперечного сечения покрытия TiN/MoN, время осаждения 40 с (увеличение: $\times 160,000$ (а), $\times 50,000$ (б))

Си-К α при регистрации рассеяния в дискретном режиме съемки с шагом сканирования, измеряющемся в интервале $\Delta(2\theta)=0,01\div 0,05^\circ$ в зависимости от полуширины и интенсивности дифракционных линий.

Степень совершенства текстуры ($\Delta\psi$) определялась по ширине на полувысоте дифракционной линии снятой при ψ – сканировании. Макронапряженное состояние в ионно-плазменных конденсатах изучалось по смещению дифракционных пиков при перпендикулярной съемке до и после 2-х часового отжига при температуре 800 °С [6].

Таблица 1 — Параметры получения покрытий

Образец	Упп, В	Время, с	Соотношение TiN/Mo ₂ N, об. %	Текстура	Толщина покрытия, мкм
1	-230	2	90/10	(111)	6,7
2	-230	10	60/40	(111)	7,2
3	-230	20	80/20	(111)	7,0
4	-40	2	TiN-100	(200)	8,0
5	-40	10	60/40	(200)	6,7
6	-40	20	80/20	(200)	8,6

Результаты и их обсуждение

Средняя толщина покрытий, определённая на сечении с помощью РЭМ (JEOL-7001F) составила 6÷8 мкм (табл. 1).

Для рассмотрения полученных образцов целесообразно объединить их в три серии в зависимости от толщины слоёв.

В 1-й серии изучены покрытия с толщиной слоя TiN ≈ 2 нм. Вследствие предполагаемого эпитаксиального роста слоёв при потенциале подложки в -40 В XRD-анализ показывает содержание только одной фазы с кубической ГЦК решеткой, что характерно для низких температур TiN. Межфазную границу выявить не удалось, что свидетельствует об эпитаксиальном росте тонких слоёв, период решетки которых определяется более сильными связями в слоё нитрида титана. Период Mo₂N кубической решетки составляет 0,419 нм, что меньше периода для TiN. При эпитаксиальном росте это способствует релаксации напряжений сжатия в слоях нитрида титана и сопровождается уменьшением периода в ненапряженном сечении.

XRD-анализ при потенциале подложки -230 В демонстрирует образование двухфазного материала, который представляет собой однотипную ГЦК TiN, и высокотемпературную γ -Mo₂N фазу с

соотношением фаз TiN/Mo₂N равным 90/10. Появление двухфазного состояния вызвано интенсивной ионной бомбардировкой, которая способствует измельчению зерен и началу образования межфазных границ. При этом образование в качестве отдельных слоёв Mo₂N с кубической решеткой, и, соответственно, образование межфазной границы приводит к росту напряжений в TiN фазе и увеличению периода в ненапряженном сечении. Повышением твердости сопровождается увеличение потенциала подложки, а также изменение текстуры формируемого покрытия от текстуры с осью [100] к текстуре с осью [111].

В случае отсутствия ярко выраженной межфазной границы, наблюдается незначительное упрочнение материала, а также уменьшение твердости при отжиге (образец 4). При появлении второй фазы в этом случае (образец 1) твердость материала увеличивается, что сопровождается и повышением его термостабильности (табл. 2).

Таблица 2 — Физико-механические характеристики покрытий

Образец	H, ГПа		E, ГПа		σ_{TiN} (σ_{Mo_2N}), ГПа	a_0 , нм
	исх.	отжиг	исх.	отжиг		
1	47	38	470	370	-3,9	0,42618
2	26	24	370	355	-6,9	0,42378
3	39	31	440	380	-2,63	0,42517
4	31	24	380	370	-1,5	0,4248
5	42	30	430	430	-5,7	0,4242
6	40	37	480	480	-13	0,4251

Во второй серии образцов собраны покрытия с толщиной слоя ≈ 10 нм. Для данной серии характерно формирование двухфазного структурного состояния со средним содержанием TiN и γ -Mo₂N кубических фаз как 60 об. % – 40 об. %, что близко к результатам данных РФА атомных % составляющих металлических атомов.

В приведенных образцах возникает значительный удельный объём межфазных границ из-за высокого содержания второй γ -Mo₂N-фазы, что сопровождается развитием высоких сжимающих напряжений в нитриде титана и достижением достаточно высокой твердости 42÷44 ГПа при относительно высоком модуле упругости 430÷450 ГПа (табл. 2). На рис. 3 показаны дифрактограммы образцов из второй и третьей серий.

При росте слоя нитрида молибдена происходит стабилизация кубической модификации γ -Mo₂N, которая при достижении относительно большой толщины вследствие действия структурных макронапряжений сопровождается сбросом макродеформации и образованием межфазной границы. Для этой серии характерна более однородная морфология поверхности покрытия.

В третьей серии толщина покрытия составила 20 нм. Данные образцы также двухфазны, причём до отжига содержание фазы нитрида молибдена было несколько меньше (20%, табл.1) ожидаемого (30% по РФА). После отжига объемное содержание фаз достаточно точно соответствует ожидаемому значению по данным элементного анализа (70% и 30% для TiN и Mo₂N соответственно).

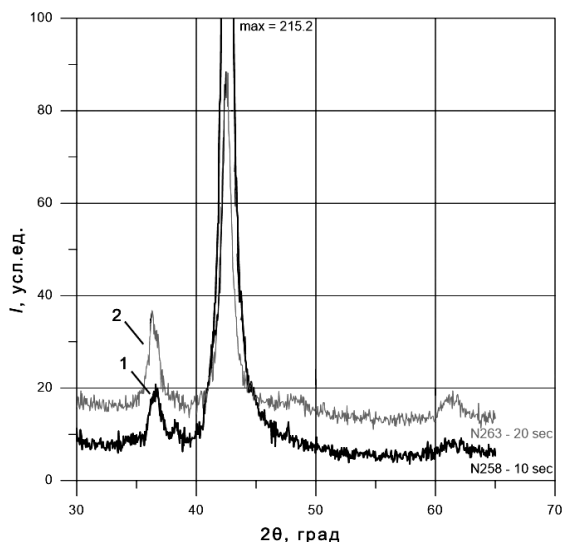


Рис. 3. Дифрактограммы, полученные для покрытий из образцов второй (1) и третьей (2) серий (толщина 10 и 20 нм соответственно)

Это объясняется более размытой межфазной границей, которая усиливает вклад в дифракционный эффект фазы, имеющей большее объемное содержание (в нашем случае нитрид титана). Кроме этого стоит отметить меньшую зависимость твердости от потенциала подложки $U_{\text{пл}}$, следовательно, данные образцы можно считать сверхтвердыми.

Выводы

Взаимодействие титана, молибдена и их нитридов при формировании многослойных наноструктур может приводить к созданию материалов с разными физико-механическими свойствами. Данные свойства зависят от толщины полученного монослоя. В зависимости от чего могут формироваться одно- или двухфазные наноструктуры.

При малой толщине (≈ 2 нм) двухфазное состояние не образуется, твердость материала су-

щественно зависит от потенциала подложки и температурных воздействий.

При достижении монослоем толщины 20 нм наблюдается увеличение термической стабильности механических свойств покрытий.

Наиболее твердые образцы получают при толщине слоя $10 \div 20$ нм, где происходит формирование двухфазного материала, в качестве второй фазы которого выступает высокотемпературный нитрид титана $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ с кубической решеткой, изоструктурный по отношению к TiN.

Список литературы

1. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий // УФН. – 2009. – Т. 179, № 1. – С. 35-63.
2. Kazmanli M.K., Urgen M., Cakir A.F. Effect of nitrogen pressure, bias voltage and substrate temperature on the phase structure of Mo-N coatings produced by cathodic arc PVD // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 167. – P. 77-82.
3. Шулаев В.М., Соболь О.В., Андреев А.А., Неклюдов И.М., Столбовой В.А. Фазовый состав нанокристаллических покрытий Mo_2N , полученных вакуумно-дуговым осаждением молибдена в среде азота // ВАНТ, сер. Вакуум, чистые материалы и сверхпроводники. – 2009. – № 6. – С. 262-267.
4. Андреев А.А., Шулаев В.М., Горбань В.Ф., Столбовой В.А. Осаждение сверхтвердых вакуумно-дуговых TiN покрытий // Физическая инженерия поверхности. – 2006. – Т. 4, № 3-4. – С. 201-206.
5. Шулаев В.М., Андреев А.А., Руденко В.П. Модернизация серийной установки "Булат-6" для синтеза вакуумно-дуговых покрытий методом плазменной ионной имплантации и осаждения, а также ионного безводородного азотирования // Сб. докл. Межд. конф. "Нано-технологии". Харьков: ННЦ "ХФТИ". – 2008. – Т. 1. – С. 5-14.
6. Решетняк М.В., Соболь О.В. Расширение возможностей анализа структуры и субструктурных характеристик нанокристаллических конденсированных и массивных материалов квазибинарной системы $\text{W}_2\text{B}_5\text{-TiB}_2$ при использовании программы обработки рентгendifракционных данных "New_profile" // Физическая инженерия поверхности. – 2008. – Т. 6, № 3-4. – С. 180-188.

FORMATION AND INVESTIGATION OF MULTILAYER NANOSTRUCTURED COATINGS TIN/MON FOR DIFFERENT LAYERS THICKNESSES WITH C-PVD

Aleksander Pogrebnyak¹⁾, Anatoliy Andreev²⁾, Oleksandr Bondar¹⁾, Bogdan Postolnyi¹⁾, Gregory Abadias³⁾, Vyacheslav Beresnev⁴⁾, Oleg Sobol⁵⁾

¹⁾Sumy State University, 2, Rymskogo-Korsakova st., Sumy, 40007, Ukraine, amfmail@gmail.com

²⁾National Science Center «KIPT», 1, Akademicheskaya St., Kharkiv, 61108, Ukraine

³⁾University of Poitiers, 15, Rue de l'Hôtel Dieu, Poitiers Cedex, Poitiers, 86022, France

⁴⁾Scientific Center of Physical Technologies (SCPT) of Ministry of Education and Science and National Academy of Science of Ukraine, 6, Svobody sq., Kharkiv, 61022, Ukraine

⁵⁾National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», 21, Frunze str., Kharkiv, 61002, Ukraine

Multilayer coatings based on TiN/MoN were obtained using the vacuum arc evaporation cathode method (C-PVD). Multilayers thickness was in the range $6,7 \div 8,7 \mu\text{m}$ and monolayers thickness was 2, 10, 20 and 40 nm. Vacuum-arc unit Bulat-6 was used for depositions. For the analysis of multilayer structures and properties of nanostructured coatings XRD analysis method was used (D8 ADVANCE, Bruker). For elemental composition and morphology investigation of the surface layers and multilayered coatings SEM (JEOL-7001F) with EDX attachment was used. Also HRTEM method was used to analyze the phase composition. In addition, this article provides investigation of hardness by Micro-Hardness Tester CSM (Switzerland). AFM was used for additional analysis of the topography and surface roughness of these coatings. This investigation have revealed the relationship between the layers thicknesses, substrate potential, the annealing process, physical and mechanical properties of samples.