

УДК 621.793.7

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ВАКУУМНО-ДУГОВОМ ОСАЖДЕНИИ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ TiN-MoN ПОКРЫТИЙ

Методом рентгенівської дифрактометрії вивчені закономірності структуроутворення в багатошарових TiN-MoN покриттях залежно від умов одержання: величини потенціалу зсуву, товщини шарів, подачі високовольтних імпульсів

Ключові слова: вакуумна дуга, дифрактометрія, багатошарові покриття, TiN-MoN

Методом рентгеновской дифрактометрии изучены закономерности структурообразования в многослойных TiN-MoN покрытиях в зависимости от условий получения: величины потенциала смещения, толщины слоев, подачи высоковольтных импульсов

Ключевые слова: вакуумная дуга, дифрактометрия, многослойные покрытия, TiN-MoN

The laws of structure formation in multilayer TiN-MoN coatings depending on deposition conditions - bias potential, thickness of the layers, applying of high-voltage pulses, were studied by X-ray diffraction

Keywords: vacuum arc, diffractometry, multilayer coatings, TiN-MoN

О. В. Соболев

Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой*

А. А. Андреев

Доктор технических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник**

С. Н. Григорьев

Доктор технических наук, профессор, ректор Московский государственный технологический университет «Станкин» Вадковский пер. 3а, г. Москва, Россия, 127055
E-mail: rector@stankin.ru

В. Ф. Горбань

Доктор технических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник
Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича ул. Кржижановского, 3, Киев, Украина, 03680

В. А. Столбовой

Инженер-исследователь 1 категории**

И. В. Сердюк

Инженер-исследователь 2 категории
**Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая, 1, г. Харьков, Украина, 61108
E-mail: aandreev@kipt.kharkov.ua

В. Е. Фильчиков

Аспирант
*Кафедра «Материаловедение»
Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002

1. Введение

Среди различных методов получения покрытий на основе химических соединений металлов с неметаллами особый интерес представляет конденсация потоков плазмы, генерируемой вакуумным дуговым разрядом в присутствии химически активных газов. Изучение закономерностей формирования нанокристаллических покрытий, получаемых методом вакуумно-дугового осаждения, представляет большой научный и практический интерес в связи с высоким уровнем возбуждения, ионизации компонентов осаждаемых потоков [1].

При осаждении покрытий вакуумно-дуговым методом фазовый состав, структурное состояние, а, следовательно, и свойства конденсатов изменяются в широких пределах в зависимости от давления активного газа и энергии ионов осаждаемого потока плазмы. Метастабильность свойств вакуумно-дуговых покрытий определяется неравновесными условиями процесса формирования их структуры (высокие степени переохлаждения при конденсации, радиационное воздействие высокоэнергетичных частиц конденсируемого потока плазмы, сложные многокомпонентные виды межатомных связей в синтезируемых соединениях, влияние примесей и т.д.).

Полученные в присутствии химически активной азотной атмосферы осаждения нитридные покрытия обеспечивают широкое варьирование микроструктуры материала путем изменения размера зерен, кристаллографической ориентации, дефектов решетки, текстуры, а также микроструктуры поверхности и фазового состава.

Если сравнить теплоту образования ($-\Delta H$, кДж/моль), то в ряду нитридов наиболее высокой теплотой образования обладают, а потому наиболее стойкими являются HfN - 369,3 кДж/моль, ZrN - 355,6 кДж/моль, TiN - 336,6 кДж/моль, AlN - 320,3 кДж/моль, Ta_2N - 270,9 кДж/моль, TaN - 247,0 кДж/моль, Nb_2N - 255,8 кДж/моль, NbN - 237,8 кДж/моль [2], из которых вследствие доступности и относительной простоты наибольшее распространение в качестве базовых для покрытий нашли в настоящее время TiN и AlN .

К следующему классу соединений, со значительно меньшей теплотой образования, а, следовательно, менее стабильными, однако с высокими определенными функциональными свойствами (стойкость к окислению, коррозии и др.) относятся такие соединения как, например, VN (V_2N), CrN (Cr_2N) или MoN (Mo_2N).

Так, если брать наиболее перспективную по механическим свойствам систему $Mo-N$ для этого второго класса соединений, то, основываясь на термодинамике формирования нитридов в этой системе, выигрыш свободной энергии при образовании Mo_2N фазы составляет -37 кДж/моль, а при образовании $\delta-MoN$ фазы несколько меньшую величину -34 кДж/моль [3]. Таким образом, можно ожидать, что при относительно невысоком давлении азота в процессе осаждения, и, соответственно, относительно невысоком его содержании в покрытии, термодинамически несколько более выгодно формирование Mo_2N фазы в сравнении с $\delta-MoN$ фазой.

Приведенные в работе [4] результаты показывают, что при относительно невысоком общем давлении $P_{Ar+N_2} = 0,4$ Па и потенциале смещения -50 В низкое парциальное давление азота и высокая скорость осаждения приводит к формированию твердого раствора азота в молибдене (ОЦК-Mo с внедренными в междоузлия атомами азота [4]) (рис. 1) и только при достижении давления 0,08 Па и выше происходит формирование равновесной $\beta-Mo_2N$ фазы с гексагональной кристаллической решеткой. Формирование $\gamma-Mo_2N$ фазы с кубической (структурного типа NaCl) решеткой происходит только при избытке азота, что наблюдается при давлении более 0,15 Па.

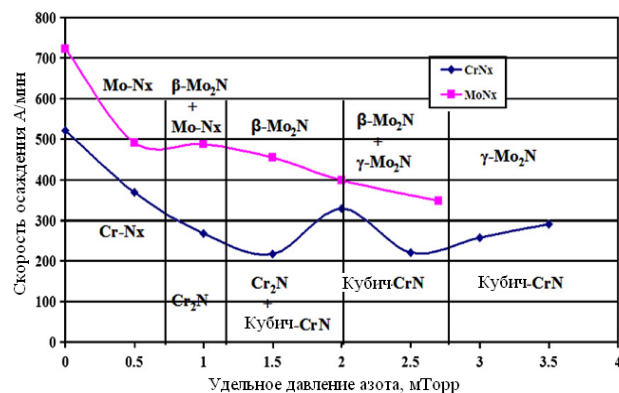


Рис. 1. Зависимость фазового состава и скорости осаждения покрытий систем $Mo-N$ и $Cr-N$ от парциального давления азота [4].

Так как теплота образования (а значит, и термостабильность) нитридов второго класса относительно невысока, то это делает их довольно неустойчивыми к разложению при высоких температурах (более 1000 К). В качестве метода стабилизации свойств в этом случае могут выступать многослойные системы с чередованием слоев нитридов первого и второго классов. Поскольку результаты исследований, проведенных в последние годы [5], свидетельствуют, что такие многокомпонентные и многослойные покрытия превосходят по свойствам покрытия TiN (традиционно уже ставшим эталоном для сравнения), то приобрели актуальность вопросы, связанные с выявлением закономерностей структурообразования в многокомпонентных и многослойных вакуумно-дуговых покрытиях, содержащих фазы первого и второго класса. Таким исследованиям для системы $TiN-MoN$ посвящена данная статья.

2. Методика эксперимента

Многослойные двухфазные наноструктурные покрытия $TiN-MoN$ осаждали в вакуумно-дуговой установке «Булат-6». На рис. 2 показана схема установки для получения многослойных образцов. Вакуумная камера 1 снабжена системой автоматического поддержания давления азота 2 и двумя испарителями, один из которых 3 содержит в качестве испаряемого материала молибден марки МЧВП, а другой 4 – титан марки ВТ1-0. На обратном устройстве камеры установлен подложкодержатель 5 в виде пластины из

нержавеющей стали размером 300x300 мм, в центре которого размещены подложки 6. Подложки представляют собой диски диаметром 19 мм и толщиной 3 мм из нержавеющей стали X18H9T. Установка также снабжена источником постоянного напряжения 7, величину которого можно изменять в пределах 5...1000 В, а также генератором импульсного напряжения 8 с регулируемой амплитудой импульсов в пределах 0,5...2 кВ и частотой следования 0,5...7 кГц.

Таблица 1

Параметры получения многослойных покрытий

№ эксперимента	U _{пн} , В	U _{пи} , В	Время, τ, с	Н, ГПа	Е, ГПа
1	-230	-	10	42	430
2	-230	-1000	2	47	470
3	-230	-1000	10	26	370
3	-230	-1000	20	39	440
4	-40	-	3	35	450
5	-40	-	20	35	450
6	-40	-	40	44	450
7	-40	-1000	2	31	380
5	-40	-1000	10	42	430
6	-40	-1000	20	40	480

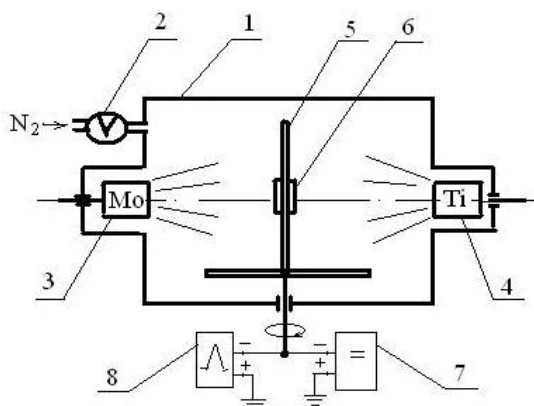


Рис. 2. Схема установки для нанесения многослойных покрытий: 1 – вакуумная камера; 2 – система автоматического поддержания давления азота; 3 – испаритель молибдена; 4 – испаритель титана; 5 – подложкодержатель; 6 – подложка; 7 – источник постоянного напряжения; 8 – генератор импульсного напряжения

Процедура осаждения многослойных двухфазных покрытий включала следующие операции. Вакуумную камеру откачивали до давления $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па. Затем на поворотное устройство с подложками подавали отрицательный потенциал 1 кВ, включали испаритель 3 и производили очистку поверхности первой из двух подложек бомбардировкой ионами молибдена в течение 3...5 мин. После этого подложкодержатель поворачивали на 180° и производили такую же очистку второй подложки. Далее включали одновременно оба испарителя, подавали в камеру азот и осаждали первый слой с одной стороны нитрид молибдена, а с противоположной – нитрид титана. Осаждение слоя в течение 2 с производили на непрерывно вращающуюся подложку (12 об/мин). При средней скорости осаждения около 1 нм/с этот режим соответствовал

толщине одного слоя около 2 нм. Ток дуги в процессе осаждения составлял 85...90 А, давление азота в камере – 0,665 Па, расстояние от испарителя до подложки – 250 мм, температура подложки была в интервале 250...350 °С. Более толстые слои TiN и MoN (10 и 20 нм) осаждали, отключая оба испарителя на время разворота пластины с подложками, а затем включая их на время соответственно 10 и 20 секунд. В процессе осаждения покрытий на подложку подавали постоянный отрицательный потенциал $U_{пн} = -40$ В и -230 В, а также в ряде экспериментов подавался импульсный отрицательный потенциал длительностью 10 мкс с частотой следования 7 кГц и амплитудой $U_{пи} = -1000$ В.

Наноиндентирование проводили с помощью индентора «Микрон-Гамма» с пирамидой Берковича при нагрузке в пределах 0,5 Н с автоматически выполняемыми нагружением и разгрузением на протяжении 30 сек, а также записью диаграмм нагружения и разгрузки в координатах F(h) (F – нагрузка, h – перемещение индентора). Значения характеристик F, h_{max}, h_p, h_c, H_{IT}, E_{IT}, E_{IT}* определялись и вычислялись по стандарту ISO 14577-1:2002.

Фазовый состав и структурное состояние исследовалось методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М в излучении Cu-Kα с использованием во вторичном пучке графитового монохроматора. Съемка дифракционного спектра для фазового анализа проводилась в схеме θ-2θ сканирования с фокусировкой по Брегу-Брентано в интервале углов от 25...90 град. в поточечном режиме с шагом сканирования Δ(2θ) = 0,05...0,2 град. и длительностью накопления импульсов в каждой точке 20...40 с (в зависимости от ширины и интенсивности дифракционных максимумов). Для расшифровки дифрактограмм использовалась база дифракционных данных JCPDS. Размер кристаллитов определялся по уширению первых дифракционных линий (для наименьшего влияния микродеформации) из соотношения Селякова-Шеррера [6].

Определение остаточных макронапряжений в слоях TiN с кубической (структурный тип NaCl) кристаллической решеткой осуществлялось методом рентгеновской тензометрии («α-sin²ψ»-метод) и его модификацией в случае сильной текстуры аксиального типа. В последнем случае измерение межплоскостных расстояний производилось от различных плоскостей при определенных, кристаллографически заданных углах наклона ψ образца [7,8]. В качестве базисных для определения упругой макродеформации помимо плоскостей текстуры использовались отражения от плоскостей (420), (422) и (511) под соответствующими к плоскостям текстуры углами ψ.

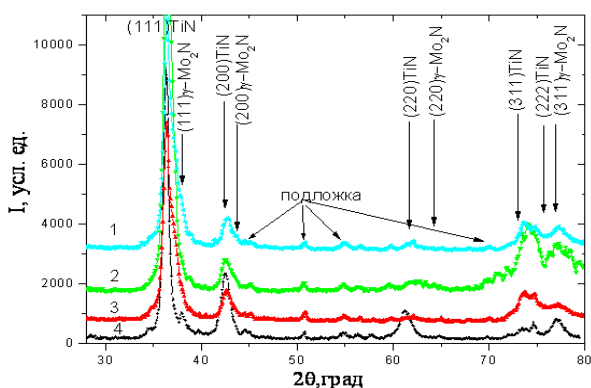
3. Результаты и их обсуждение

На рис. 3 приведены рентгендифракционные спектры от многослойных периодических покрытий системы TiN – MoN, полученных при наибольшем постоянном отрицательном потенциале смещения на подложке -230 В, как в случае отсутствия, так и при дополнительном использовании высоковольтного высокочастотного импульсного потенциала. Видно, что для всех используемых режимов получения характерно формирование преимущественной ориентации

кристаллитов с плоскостью (111) параллельной поверхности роста. Наличие такой текстуры не является неожиданным, поскольку плоскости (111) покрытия TiN соответствуют самые низкие значения энергии деформации, что связано с анизотропией модуля Юнга [9], вследствие чего минимизация полной энергии в растущей пленке достигается за счет «выстраивания» таких плоскостей перпендикулярно направлению роста системы в целом.

Использование дополнительного высокочастотного импульсного воздействия не приводит к существенному изменению структурного состояния формируемого материала (рис. 3, кривые 2-4).

Рис.3. Участки дифракционных спектров многослойных



TiN – MoN покрытий, полученных при подаче постоянного -230 В (кривая 1) и постоянного смещения совмещенного с импульсным (кривые 2-4) отрицательным потенциалом смещения на подложке при времени нанесения слоя 10 сек (кривые 1,3), 20 сек (кривая 2) и 2 сек (кривая 4)

При этом с увеличением толщины слоев степень текстурированности, определяемая по относительной интенсивности дифракционного пика (111), увеличивается. Так если брать для сравнения относительную интенсивность пиков (111) и (200), то она изменяется от 4,1 для толщины слоев около 2 нм до 15,5 при толщине слоев около 20 нм. Если сравнить влияние импульсного воздействия при средней толщине слоев около 10 нм, то это отношение изменяется от 8,1 без импульсного воздействия до 6,5 при импульсном воздействии. Таким образом, введение высокочастотного высоковольтного импульсного воздействия приводит в наноразмерной многослойной системе к частичной потере текстурированности и формированию более разориентированного структурного состояния.

Следует также отметить, что формирование текстуры (111) в TiN слоях сопровождается образованием преимущественной ориентации (311) в слоях нитрида молибдена. При этом происходит формирование кубической модификации γ -Mo₂N с изоструктурной к TiN кристаллической решеткой.

Уменьшение постоянного потенциала смещения, подаваемого на подложку во время нанесения от U_{пн} = -230 В до величины U_{пн} = -40 В приводит к образованию другого типа текстуры с плоскостью (200) параллельной поверхности роста (рис. 4), что отвечает ми-

нимизации для этого типа кристаллической решетки свободной поверхностной энергии.

С увеличением толщины слоев происходит явное выделение двухфазности многослойного покрытия (см. интервал углов 40...50 град на кривой 3 рисунка 4). При этом характер смещения дифракционных пиков свидетельствует о высокой деформации сжатия в TiN слоях и значительно меньшей деформации в слоях γ -Mo₂N.

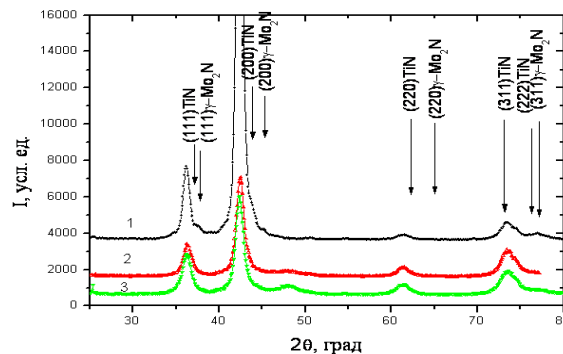


Рис.4. Участки дифракционных спектров многослойных TiN – MoN покрытий, полученных при подаче постоянного (-40 В) отрицательного потенциала смещения на подложку и времени нанесения слоя 2 сек (кривая 1), 10 сек (кривая 2) и 20 сек (кривая 3)

Если сопоставить дифракционные спектры от покрытий, полученных при U_{пн} = -40 В без дополнительного импульсного воздействия (рис. 4) и с дополнительным импульсным воздействием (рис. 5), то можно отметить уменьшение степени текстурированности в многослойной системе при подаче высоковольтных импульсов для всех исследуемых толщин слоев в диапазоне 2...20 нм. Так, например, даже для 20 слоев дополнительная бомбардировка высокоэнергетичными частицами при подаче высоковольтных импульсов приводит к изменению отношения интегральной интенсивности I(200)/I(111) от 2,4 (без импульсов) до 2,1 при подаче импульсов.

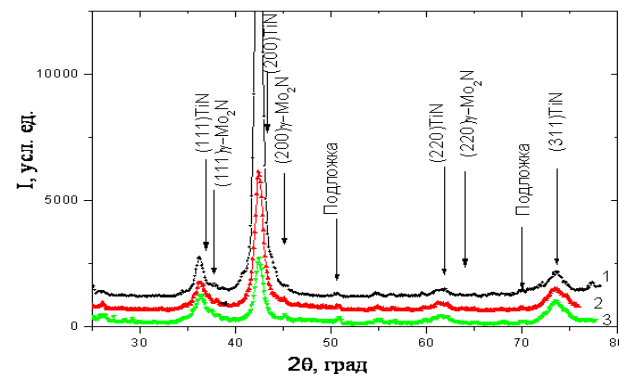


Рис.5. Участки дифракционных спектров многослойных TiN – MoN покрытий, полученных при подаче постоянного смещения (-40 В), совмещенного с импульсным отрицательным потенциалом смещения на подложке при времени нанесения слоя 2 сек (кривая 1), 10 сек (кривая 2) и 20 сек (кривая 3)

Таким образом, в случае многослойной системы с нанометровой толщиной слоев, сопоставимой с глубиной пробега имплантируемых частиц при высокоэнергетичном импульсном воздействии, подача такого воздействия приводит к его разориентирующему влиянию при формировании кристаллитов в слоях покрытия.

На рис. 6 приведены результаты анализа напряженно-деформированного состояния « $\alpha\text{-sin}^2\psi$ »-методом. Как видно, в TiN слоях развивается деформация сжатия. Развитию такой деформации способствует «atomic peening»- эффект имеющий место при бомбардировке формируемого покрытия ускоренными пленкообразующими частицами. Наиболее высокая величина остаточной деформации сжатия в результате такого эффекта наблюдается при наибольшем отрицательном постоянном потенциале смещения -230 В в случае отсутствия высоковольтных импульсов (точка 4 на рис.6). Деформация сжатия в этом случае достигает -2,7%, что соответствует действию сжимающих напряжений величиной -8,5 ГПа.

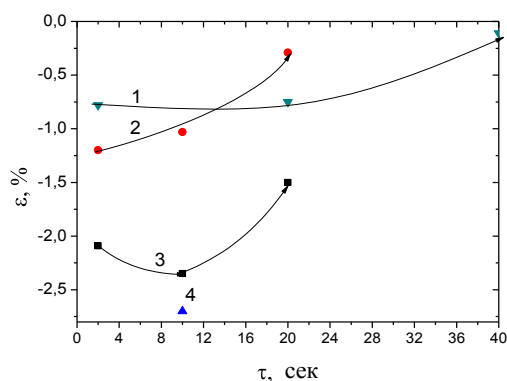


Рис. 6. Зависимость изменения деформации кристаллической решетки в TiN слоях многослойной TiN – MoN системы от толщины слоев при постоянном отрицательном и совмещенном с высоковольтным импульсным потенциалом смещения на подложке: 1- $U_{\text{пн}} = -40\text{В}$, 2- $U_{\text{пн}} = -40\text{В}$, $U_{\text{ни}} = -1000\text{В}$, 3 - $U_{\text{пн}} = -230\text{В}$, $U_{\text{ни}} = -1000\text{В}$, 4- $U_{\text{пн}} = -230\text{В}$

Отсутствие сильных рефлексов от фазы $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ на дифракционных спектрах (рис. 3-5) свидетельствует о частичном растворении молибденовых атомов в TiN решетке при получении покрытий. Об этом, в частности, свидетельствует уменьшение периода решетки в ненапряженном сечении, которое при $U_{\text{пн}} = -230\text{В}$

изменяется от 0,4248 нм для $\tau = 2\text{с}$ (тонкие слои) до 0,42398 нм при $\tau = 20\text{с}$ (толстые слои).

Использование параллельного высокочастотного высокоэнергетического импульсного облучения приводит к образованию каскадов и атомному перемешиванию в растущих слоях, создавая условия для частичной релаксации имплантационного воздействия. Это проявляется в уменьшении величины ростовых сжимающих напряжений в случае слоев толщиной 10...20 нм. Следует отметить, что для тонких слоев, толщиной около 2 нм, энергии бомбардирующих растущее покрытие ионов при импульсном облучении с напряжением смещения 1 кВ оказывается достаточной для полного межслоевого перемешивания. При этом можно отметить, что низконапряженному (-0,4...-1,1 ГПа) состоянию соответствуют наиболее высокие значения твердости в TiN-Mo₂N многослойном покрытии, достигающие 44 ГПа. Также достаточно высокая твердость (42 ГПа) достигалась и в покрытиях, полученных при $U_{\text{пн}} = -230\text{В}$ без высокочастотных импульсов, в которых отмечено развитие высоких напряжений сжатия (-8,5 ГПа). Однако в этом случае полученное структурное состояние и твердость являются крайне неустойчивыми к термическому воздействию. Как свидетельствует проведенный часовой отжиг при 800⁰С в этом случае твердость падает почти на 30%. В тоже время при меньшем напряженно-деформированном состоянии, как, например, в покрытиях, полученных при $U_{\text{пн}} = -40\text{В}$, падение твердости при аналогичных отжигах не превышало 17%.

4. Выводы

В слоях многослойной TiN-MoN системе стабилизируется кубическая модификация фаз нитридов TiN и $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ с кристаллической решеткой типа NaCl.

Влияние постоянного отрицательного потенциала смещения на подложке сказывается на ориентации кристаллитов. При сравнительно малом $U_{\text{пн}} = -40\text{В}$ формируется текстура с осью [100] перпендикулярная плоскости роста, а при большем $U_{\text{пн}} = -230\text{В}$ происходит формирование текстуры [111], определяемой действием высокой деформации сжатия.

Дополнительная подача высокочастотных высоковольтных импульсов приводит к разориентирующему действию на текстуру и к частичной релаксации ростовых напряжений сжатия. Такое воздействие наиболее эффективно (для снижения напряжений) в относительно толстых слоях (толщиной 20 нм).

Литература

1. Аксенов И.И. Вакуумная дуга в эрозийных источниках плазмы. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005 –212 с
2. Самсонов Г.В. Нитриды. Киев: Наукова думка, 1969, 380 с.
3. Smithells Metals Reference Book (Ed. E.A. Brandes). London: Butterworth Heinemann. 1992. 1783 p.
4. R.A. Koshy, M.E. Graham, L.D. Marks Synthesis and characterization of CrN/Mo₂N multilayers and phases of Molybdenum nitride // Surf. Coat. Tech. 202 (2007) 1123 -1128
5. А.П. Шпак, О.И. Наконечная, Ю.А. Куницкий, О.В. Соболев. Механические свойства покрытий на основе титана, К.: ИМФ НАНУ, 2005, 84 с.
6. Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. – М.: Наука, 1972. – 320 с.

7. I.C. Noyan and J.B. Cohen. Residual Stress Measurement by Diffraction and Interpretation, Springer-Verlag, New York, 1987.г.– 350 p.
8. Genzel C., Reinmers W. A Study of X-ray Residual-Stress Gradient Analysis in Thin-Layers with Strong Filer Texture // Phys. Stat. Solidi: A-Applied Research. – 1998. Vol.166, №2. - P.751-762
9. D. R. McKenzie, Y. Yin, W. D. McFall, and N. H. Hoang. The orientation dependence of elastic strain energy in cubic crystals and its application to the preferred orientation in titanium nitride thin films // Phys. Condens. Mater. 8, 5883-5890 (1996).

УДК 544.54; 544.546:544.35

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ РАДИОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

У статті проводиться порівняльний аналіз технологій очищення радіоактивних матеріалів. Показано, що технології, засновані на процесах фізико-хімічної адсорбції, є найбажанішими. Порівняння проводиться згідно з технологічним і економічними критеріями

Ключові слова: очистка радіоактивних матеріалів, радіаційна модифікація

В статье проводится сравнительный анализ технологий очистки радиоактивных материалов. Показано, что технологии, основанные на процессах физико-химической адсорбции, являются наиболее предпочтительными. Сравнение проводится по технологическим и экономическим критериям

Ключевые слова: очистка радиоактивных материалов, радиационная модификация

The article presents a comparative analysis of the cleaning technology of radioactive materials. It is shown that techniques based on the processes of physical and chemical adsorption are most preferred. Comparison is done according to the technological and economic criteria

Key words: cleaning of radioactive materials, radiation modification

А. Б. Бабич

Кандидат физико-математических наук, ученый секретарь*
Контактный тел.:(057) 700-41-11
E-mail: avbabich@yahoo.com

В. Ф. Клепиков

Доктор физико-математических наук, член.-кор. НАН Украины, заведующий кафедрой
Кафедра электрофизики и радиационных технологий
Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61022
Контактный тел.:(057) 704-13-60

В. В. Литвиненко

Доктор технических наук, заместитель директора*
Контактный тел.:(057) 700-41-11

В. Н. Робук

Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
Институт электрофизики и радиационных технологий НАН Украины
Объединенный институт ядерных исследований
ул. Жолио-Кюри, 6, г. Дубна, Московская обл., Россия, 141980
Контактный тел.:(057) 700-41-11

В. В. Шатов

научный сотрудник
*Институт электрофизики и радиационных технологий НАН Украины.
ул. Чернышевского, 28, г. Харьков, а/я 8812, 61002
Контактный тел.:(057) 700-41-11

Введение

Ядерная энергетика является одной из важнейших отраслей промышленности в современном мире. В развитых странах ядерный сектор энергетики составляет от 20% до 80% всей вырабатываемой электроэнергии.

Несмотря на спад промышленного производства в Украине за последние 2 десятилетия, в сфере ядерной энергетики Украина остается среди мировых лидеров. Однако ядерная энергетика порождает и ряд серьезных проблем, в первую очередь, экологических, связанных с утилизацией отходов топлива и других