

М. Ю. Хмелинин*, **А. В. Чукин**

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург

**mikehmelinin@gmail.com*

ПРИМЕНЕНИЕ ДИФРАКЦИОННЫХ МЕТОДОВ К ИССЛЕДОВАНИЮ МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИТНЫХ Ti–Al–Si–N ПОКРЫТИЙ

В данной работе мы изучаем микроструктуру композитных покрытий на основе нитрида титана методами рентгеновской дифракции. Определен фазовый состав образцов, параметры кристаллических решеток. Исследована степень совершенства этих решеток, определены размеры областей когерентного рассеяния, микронапряжения и остаточные напряжения в образцах. Изучено влияние на физические характеристики покрытий преимущественной ориентации кристаллитов и различных видов напряжений.

Ключевые слова: композитные покрытия, рентгеновская дифракция.

M. Y. Hmelinin, A. V. Chukin

INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURE AND CHARACTERISTICS OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF TIN COATINGS, BY X-RAY DIFFRACTION METHODS

In this paper we study the microstructure of the composite coatings based on titanium nitride X-ray diffraction methods. Phase composition of the samples, the size of crystallites, the lattice parameters, microstraine and the residual stress was determined. The degree of perfection of these lattices was investigated. We have studied the effect on the physical characteristics of the coating preferred orientation of crystallites and different kinds of stress.

Key words: composite coatings, X-ray diffraction.

Покрытия на основе тонких пленок нитрида и карбида титана широко используются в современной микроэлектронике и в машиностроении, где они применяются как огнеупорные материалы, а также в качестве износостойких и коррозионно-стойких покрытий для деталей машин и механических частей строительного и производственного оборудования.

В последнее время уникальные свойства покрытий удалось существенно улучшить благодаря созданию композитных наноматериалов

на основе карбидов и нитридов титана с добавлением алюминия и кремния [1].

Одним из способов получения подобных покрытий является реактивное магнетронное распыление мишени в газовой Ar/N смеси [1, 2].

Специфическую микроструктуру твердых покрытий, ведущую к их уникальным механическим и физическим свойствам, успешно изучают методами рентгеновской дифракции. Комплексное применение методов рентгеновской дифракции к изучению микроструктурных особенностей данных композитных материалов позволяет выявить влияние различных факторов на морфологию кристаллической структуры покрытий и определить оптимальные режимы синтеза.

В данной работе в ходе эксперимента проводился анализ дифрактограмм шести различных образцов: DC5, DC10, DC15, DC20, DC25, DC30. Образцы были получены в институте Электрофизики УрО РАН и представляли собой тонкие покрытия нитрида титана, нанесенные на стальные подложки. В процессе синтеза на образцах формировалось покрытие методом импульсного магнетронного распыления Ti, Al, Si в смеси Ar/N₂, дополнительно облучаемой сильноточным импульсным электронным пучком.

Нашей задачей было исследование особенностей микроструктуры образцов методами рентгеновской дифракции. Кроме стандартной процедуры определения фазового состава образцов и параметров решеток основных фаз, а также степени совершенства этих решеток, изучалось влияние на физические характеристики покрытий преимущественной ориентации кристаллитов и различных видов напряжений.

При исследовании образцов были обнаружены такие дифракционные эффекты, как сильная анизотропия параметров решетки, вычисленных по разным дифракционным рефлексам; анизотропия физического уширения дифракционных пиков; непропорциональное поведение относительного изменения межплоскостных расстояний d , от квадрата синуса угла наклона в экспериментах по измерению остаточных напряжений. Сложность анализа этих эффектов связана с тем, что они зависят от разных характеристик структуры покрытий. Угловое положение дифракционных линий позволяет определить периоды кристаллической решетки, присутствующие в образце фаз. При этом, поскольку структура сильно дефектная, имеет смысл определять как средние значения параметров, так и значения этих параметров для каждой плоскости в отдельности. Все это определило характер исследования как комплексный, с использованием обычной съемки с фокусировкой по Бреггу – Brentано, наклонной съемки и съемки «скользящим пучком».

Съемки дифрактограмм выполнялись в лаборатории рентгеноструктурного анализа кафедры теоретической физики и прикладной математики физико-технологического института УрФУ.

Эксперимент был выполнен на рентгеновских дифрактометрах XPert PRO MPD (Panalytical) и XRD-7000 (Shimadzu) в $\text{CuK}\alpha$ излучении. Обработка результатов проводилась с использованием программного обеспечения XPert High Score Plus. Для устранения инструментальной ошибки при определении параметров кристаллической решетки использовались экстраполяционные графики Нельсона – Райли. Для разделения вкладов от дисперсности и микронапряжений в физическом уширении линий дифракции применялся подход Вильямсона – Холла.

В ходе работы были получены дифрактограммы шести образцов, обработка которых позволила получить необходимые данные. Пример дифрактограммы образца DC20 представлен на рис. 1. На дифрактограмме отмечены линии подложки – длинные узкие пики, а также линии основной фазы $\text{Ti}(\text{Al})\text{N}$ – твердого раствора Al в гранецентрированной кубической решетке фазы TiN со структурой типа NaCl.

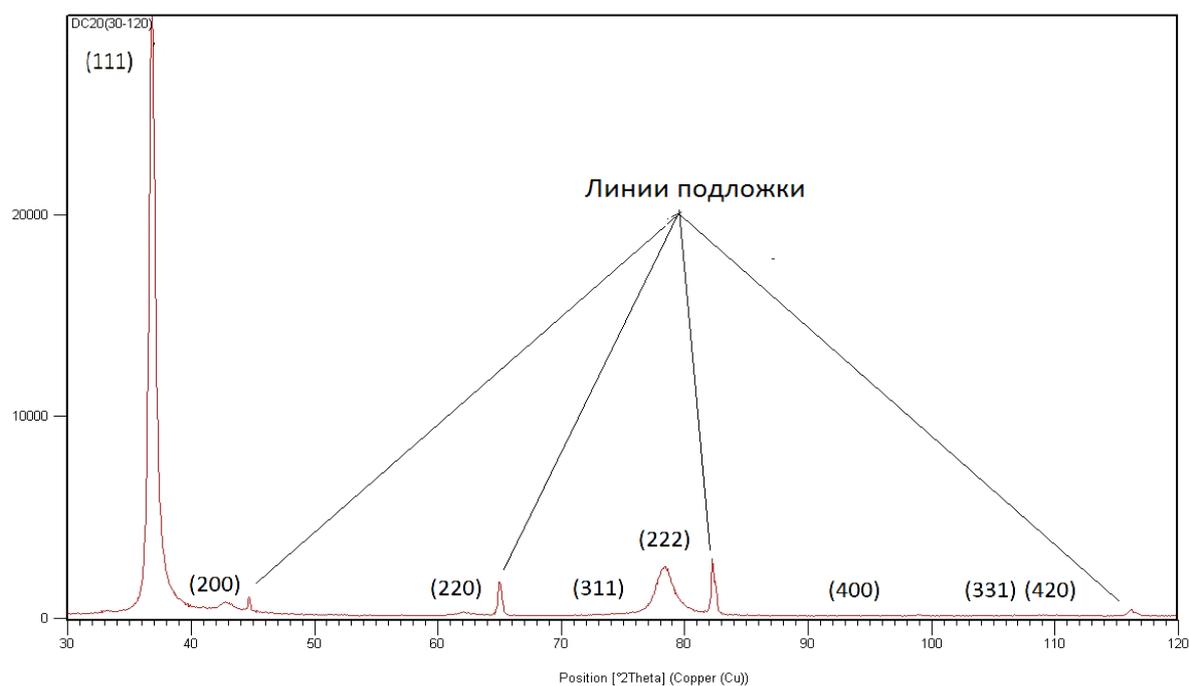


Рис. 1. Дифрактограмма образца DC20

Механические свойства покрытий в значительной степени определяются совокупностью таких характеристик, как параметры решетки, остаточные напряжения, микронапряжения и текстурированность образцов. Интерпретация полученных данных проведена еще не до конца, однако можно отметить, что всем образцам присуща текстура. Возникновение преимущественной ориентации в покрытиях обусловлено неравновесными условиями их формирования и определяется соотношением вкладов поверхностной энергии и энергии упругой деформации в полную свободную энергию. Структура покрытий формируется таким образом, чтобы обеспечить минимальную величину

полной свободной энергии. Из литературных данных [3] следует, что если вклад поверхностной энергии является доминирующим, формируется текстура (200), имеющая минимальную поверхностную энергию. Рост внутренних напряжений в покрытии, сопровождающийся увеличением энергии упругой деформации, способствует формированию текстуры (111), имеющей минимальный модуль упругости.

Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что при малом токе пучка электронов формируется покрытие, в котором внутренние напряжения малы и основной вклад в полную энергию вносит поверхностная энергия. При этом в образце проявляется преимущественная ориентация плоскостей (200) (рис. 2). По мере увеличения тока пучка (до 20 А) возрастает и внутренняя энергия кристалликов, о чем можно судить по усилению текстурированности плоскостей (111) в образцах DC10-DC20, что также соответствует литературным данным. Немонотонный характер зависимости текстурных коэффициентов от тока пучка электронов указывает на то, что существует величина тока пучка, при превышении которой создаются условия для релаксации внутренних напряжений в покрытии в процессе нанесения. При дальнейшем увеличении тока (свыше 20 А), вероятно, наблюдается явление электронного отжига, при котором избыточная энергия электронов уменьшает количество дефектов кристаллической решетки, что приводит к снижению внутренних напряжений. В свою очередь, изменение внутренних напряжений оказывает влияние на твердость и другие свойства покрытий.

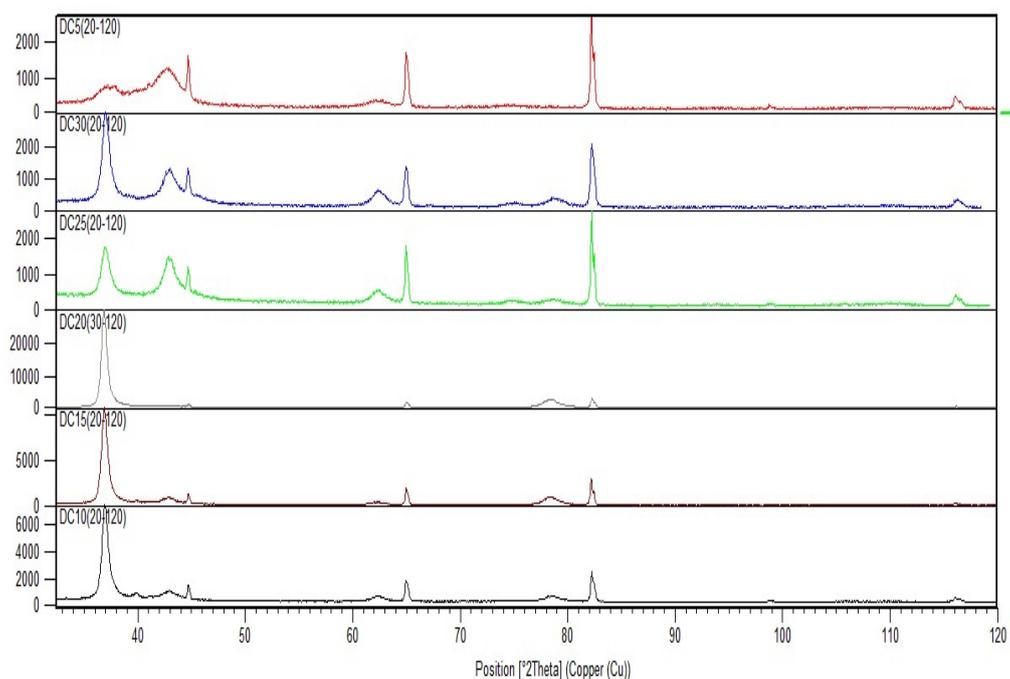


Рис. 2. Сравнительные дифрактограммы шести образцов

ЛИТЕРАТУРА

1. Формирование нанокompозитных TiC/a-C:H покрытий методом магнетронного распыления Ti в Ar/C₂H₂ смеси, активируемой электронным пучком / Н. В. Гаврилов, А. С. Каменецких, А. А. Комарский [и др.] // Поверхность. 2014. № 9. С. 13–20.
2. Мамаев А. С., Чукин А. В. Влияние потока азота на микротвердость и микроструктуру покрытий TiN, нанесенных методом магнетронного распыления импульсами высокой мощности // Поверхность. 2015. № 10. С. 12–15.
3. Overall energy model for preferred growth of TiN films during filtered arc deposition / J. P. Zhao, X. Wang, Z. Y. Chen, [et al.] // J. Phys. D: Appl. Phys. 1997. V. 30. P. 5–12.