

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПОКРЫТИЯХ Ti – Al – C – N ПРИ ЛАЗЕРНОМ ОТЖИГЕ

В.А. Зайков, Г.Д. Ивлев, И.М. Климович, О.Р. Людчик,
А.И. Вишнеvский, С.В. Гусакова, О.В. Королик,

Белорусский государственный университет
г. Минск, Республика Беларусь

Методами растровой электронной микроскопии и комбинационного рассеяния света исследованы структура, элементный состав тонких пленок Ti – Al – C – N до и после обработки интенсивным излучением рубинового лазера ($\lambda = 0,69$ мкм) при плотностях энергии 0,5–1,3 Дж/см². Исследуемые тонкопленочные покрытия формировались на кремниевых подложках методом реактивного магнетронного распыления составной мишени Ti – Al в аргон-азот-ацетиленовой среде.

Ключевые слова: реактивное магнетронное распыление, импульсный лазерный отжиг, тонкие пленки, растровая электронная микроскопия, комбинационное рассеяние света

STRUCTURAL CHANGES OF Ti – Al – C – N COATINGS AFTER LASER ANNEALING

V.A. Zaikov, G.D. Ivlev, I.M. Klimovich, O.R. Lyudchik,
A.I. Vishnevsky, S.V. Gusakova, O.V. Korolik

Belarusian State University
Minsk, Republic of Belarus

The structure and the elemental composition of thin Ti – Al – C – N films before and after treatment with intense ruby laser radiation ($\lambda = 0.69$ μm) at energy densities of 0.5–1.3 J/cm² were investigated by scanning electron microscopy and Raman scattering. Thin film Ti – Al – C – N coatings on silicon substrates were formed by reactive magnetron sputtering of a composite Ti – Al target in a mixture of argon-nitrogen-acetylene gases.

Keywords: reactive magnetron sputtering, pulsed laser annealing, thin films, scanning electron microscopy, Raman scattering

E-mail: valery48@tut.by

Введение

Наноструктурные покрытия находят широкое применение для защиты поверхности изделий и инструмента, подвергающегося одновременному воздействию вы-

соких температур, агрессивных сред и различных видов износа. Современный подход к оценке роли материала в обеспечении конструкционной прочности изделия заключается в том, что определяющая роль принадлежит поверхности изделия, а не объему. Поэтому в настоящее время особое внимание уделяется развитию технологий нанесения покрытий и их поверхностному упрочнению.

Методы реактивного магнетронного распыления позволяют успешно наносить покрытия с заданными свойствами [1, 2], а импульсная лазерная обработка (ИЛО) является эффективным способом модификации свойств тонкопленочных структур [3]. Модификация свойств материалов лазерным излучением по своей физической сути сводится к локальному термическому воздействию. Поэтому оно определяется теплофизическими параметрами материала, плотностью энергии (W) и временем воздействия излучения, в целом количеством удельной энергии, поглощенной материалом, и скоростью ее рассеивания.

Бинарные карбонитриды типа Ti – Al – C – N, являются новым классом защитных покрытий для формирования износостойких, упрочняющих, антифрикционных слоев в металлообработке [4]. В этом плане представляет научный интерес изучение структурных свойств покрытий Ti – Al – C – N до и после воздействия ИЛО. Целью данной работы являлось определение элементного, фазового составов и микроструктуры покрытий Ti – Al – C – N, полученных реактивным магнетронным распылением на кремниевых подложках и подвергнутых ИЛО наносекундной длительности с помощью рубинового лазера.

Методика эксперимента

Покрытия Ti – Al – C – N формировались методами реактивного магнетронного распыления с использованием установки УВН-2М, оснащенной магнетронным распылителем, ионным источником типа «Радикал», системами нагрева и подачи смещения на подложку и системой контроля расхода рабочих газов, которая позволяет автоматически регулировать подачу инертного (аргон) и реактивных газов (азот и ацетилен), используя сигналы обратной связи с оптического датчика и вакуумметра, и тем самым стационарно поддерживать неравновесное состояние магнетронного разряда [5]. Перед напылением производилась ионная очистка кремниевых подложек с помощью ионного источника «Радикал». Покрытия Ti – Al – C – N формировались на кремниевых подложках распылением мозаичных мишеней на основе Ti (110 мм) с алюминиевыми вставками (8 вставок Al диаметром 10 мм), расположенными по среднему диаметру зоны эрозии (67 мм). Пленки Ti – Al – C – N осаждались в атмосфере аргон – азот – ацетилен при следующих режимах: давление $P = 7,0 \cdot 10^{-2}$ Па; ток разряда $I = 1,5$ А; напряжение на источнике питания U составляло 380–395 В. Смещение на подложке $U_{см} = -150$ В; температура подложки $T = 220$ °С. Элементный состав исследуемых покрытий определялся методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа с помощью электронного микроскопа Hitachi S-4800 и датчика рентгеновского излучения компании Princeton Gamma-Tech, Inc. Структура поверхности Ti – Al – C – N покрытий изучалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Фазовый состав покрытий исследовался методами комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС измерялись при комнатной температуре в лабораторных условиях на конфокальном спектрометре Nanofinder High End (LOTIS TII, Беларусь – Япония). Для возбуждения сигнала использовался твердотельный лазер

(длина волны излучения 532 нм, мощность излучения 20 мВт). Излучение лазера фокусировалось на поверхности образца одним из объективов (числовая апертура 0,95), что определяло размер области возбуждения (порядка микрометра в диаметре). Мощность лазерного излучения, падающего на образец, ослаблялась до 2 мВт во избежание его теплового повреждения. Обратнорассеянный свет диспергировался дифракционной решеткой 600 мм^{-1} , что позволяло получать спектральное разрешения не хуже 3 см^{-1} . Поляризатор в канале регистрации не устанавливался. Спектральная калибровка осуществлялась по линиям газоразрядной лампы и обеспечивалась точность не хуже 3 см^{-1} . Время накопления сигнала составляло 30 секунд. В качестве фотоприемника использовалась глубокоохлаждаемая кремниевая CCD матрица.

Исследование режимов ИЛО на структурные свойства покрытия Ti–Al–C–N проводилось в экспериментальных условиях [3] с применением рубинового лазера ($\lambda = 0,69 \text{ мкм}$), работавшего в режиме генерации одиночных импульсов излучения, длительность которых составляла 70 нс по уровню 0,5. Плотность энергии (W) облучения системы Ti – Al – C – N / Si варьировалась ослабляющими нейтральными фильтрами в интервале от 0,5 до 1,3 Дж/см² при неравномерности распределения W , воспроизводимой от импульса к импульсу, с отклонением не выше $\pm 5 \%$ от средней по пятну.

Результаты и обсуждение

Состояние областей, подвергнутых ИЛО, изучалось визуально. После ИЛО при $W = 0,5 \text{ Дж/см}^2$ состояние облученной поверхности образца практически не отличалось от исходного, а зона ИЛО не выделялась на пластине Ti – Al – C – N / Si. При последовательном повышении W в интервале от 0,65 Дж/см² до 0,8 Дж/см² и однократном облучении новых участков эффект ИЛО становился заметным по появлению слабого оптического контраста зон лазерного воздействия на общем фоне поверхности пластины. Этот контраст указывает на изменение физического состояния слоя Ti – Al – C – N и, вероятно, его исходной структуры в связи с высокотемпературным нагревом во время действия лазерного импульса и термостимулированными кинетическими процессами, не приводящими, однако, к разрушению покрытия. Дальнейшее повышение W в интервале от 0,8 до 1,3 Дж/см² приводило к заметному увеличению оптического контраста и потемнению зоны облученной поверхности покрытия.

Результаты энергодисперсионного рентгеновского микроанализа покрытий Ti – Al – C – N, осажденных на кремниевые подложки и подвергнутых ИЛО показывают, что для всего диапазона значений W соотношение между металлическими компонентами Al/Ti остается практически неизменным (отношение Al/Ti изменяется от 0,92 до 0,95), а отношение металлической компоненты к реактивной (Al + Ti)/(C + N) увеличивается от 0,8 до 1,95. Для примера в табл. 1 приведены данные по элементному составу до и после проведения ИЛО с плотностью энергии $W = 1,05 \text{ Дж/см}^2$, из которых видно, что в карбонитридных покрытиях Ti – Al – C – N присутствует небольшое количество кислорода. После лазерного облучения поверхности доля кислорода в покрытии растет, вследствие проведения процесса ИЛО на воздухе. Изменение компонентного состава покрытия Ti – Al – C – N можно объяснить преимущественным испарением более легких компонент N и C в процессе рекристаллизации при воздействии ИЛО, вследствие чего отношение металлической компоненты (Al + Ti) к реактивной (C + N) растёт (смотри последнюю строку табл. 1).

Элементный состав покрытия Ti – Al – C – N до и после ИЛО

Элементный состав Ti – Al – C – N покрытия, ат. % (плотность энергии ИЛО $W = 1,05$ Дж/см ²)						
Ti	Al	N	C	O	Si	Cu
22,5	20,9	31,0	22,9	1,3	1,0	0,4
26,5	25,3	24,6	18,6	3,9	0,8	0,3
Количественные соотношения элементов в исследуемых покрытиях до и после лазерного отжига						
Отношение Al/Ti		до – 0,93		после – 0,95		
Отношение (Al + Ti)/(N + C)		до – 0,81		после – 1,20		

На рис. 1 представлены РЭМ микрофотографии поверхности и сколов покрытий Ti – Al – C – N, подвергнутых ИЛО при различной плотности энергии W . Микрофотографии поверхности получены в режиме фазового контраста (отраженные электроны), что позволяет качественно оценивать элементный состав (легкая/тяжелая компонента) приповерхностного слоя образца.

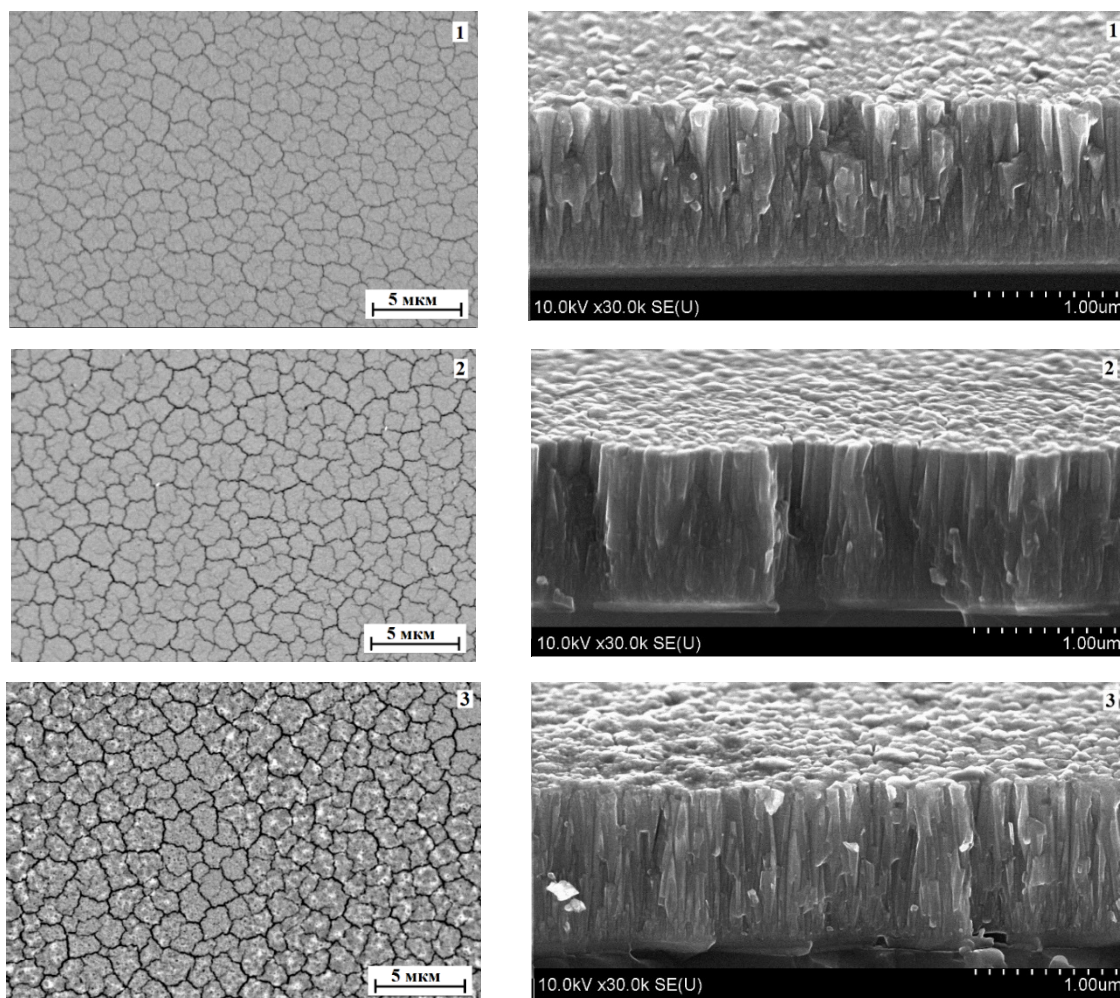


Рис. 1. Растровая электронная микроскопия поверхности (слева) и сколов (справа) покрытий Ti – Al – C – N, подвергнутых ИЛО при различных значениях W :
 1 – $W = 0,65$ Дж/см²; 2 – $W = 0,80$ Дж/см²; 3 – $W = 1,05$ Дж/см²

Для более детального анализа структуры покрытий были проведены исследования методом КРС. На рис. 2 представлены спектры КРС исходного образца и образца после проведения ИЛО. Из анализа зависимостей, приведенных на рис. 2, следует, что спектры КРС покрытий Ti – Al – C – N состоят из трех групп полос: первая группа вызвана акустическими переходами в диапазоне 200 – 400 см⁻¹ (ТА и LA моды), вторая группа полос соответствует оптическим переходам в диапазоне 550–750 см⁻¹ (ТО и LO моды), а третья группа состоит из двух пиков, расположенных между 1250 и 1690 см⁻¹ и соответствующих D и G пикам алмазоподобного и аморфного углерода [6].

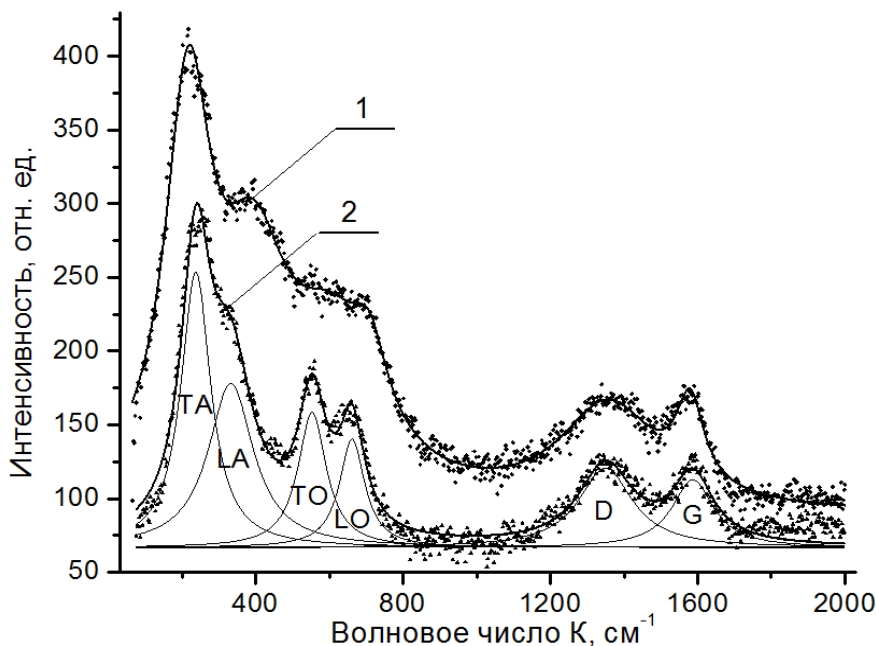


Рис. 2. Спектры КРС покрытий Ti – Al – C – N до и после ИЛО:
1 – исходный образец; 2 – образец после ИЛО ($W = 1,05$ Дж/см²)

Оба спектра, представленные на рис. 2, демонстрируют одну характерную особенность, заключающуюся в том, что интенсивность акустической моды колебаний покрытий Ti – Al – C – N выше оптической. Как правило, для покрытий TiN интенсивность акустической моды колебаний покрытий ниже оптической моды. Данная особенность связана с высокой плотностью дефектов кристаллической решётки, обусловленной как наличием второго металлического элемента, растворённого в металлической подрешётке, так и дефицитом неметаллических элементов в кристаллической решётке, что следует из данных, приведенных в табл. 1. На рис. 2 также представлен деконволюционный спектр после проведения ИЛО, который состоит из четырех пиков рассеяния первого порядка при 240 см⁻¹ (ТА), 384 см⁻¹ (LA), 565 см⁻¹ (ТО) и 693 см⁻¹ (LO) и двух пиков рассеяния, соответствующих 1342 см⁻¹ (D) и 1588 см⁻¹ (G) пикам алмазоподобного и аморфного углерода. Разделение оптических мод ТО и LO между 600 и 700 см⁻¹ после ИЛО, вероятно, указывает на то, что в результате отжига атомы С активно встраиваются в ГЦК решетку (Ti,Al)(C,N), занимая свободные вакансии атомов N и, соответственно, способствуют разделению оптических мод, что характерно для покрытий TiC [7, 8]. Появление аморфной углеродной фазы в покрытиях Ti – Al – C – N при содержании углерода 13,5 ат. % наблюдалось авторами [8]. Эволюция положения G пика в сторону уменьшения волнового числа с увеличением W , а также уменьшение величины отношения интенсивностей D и G пиков указывает на увеличение доли аморфного углерода и уменьшение доли нанокристаллического углерода [6].

В табл. 2 приведены данные по волновым числам, соответствующим положению максимума пика для различных колебательных мод в КРС спектрах покрытия Ti – Al – C – N до и после ИЛО для всех изученных образцов.

Табл. 2

Волновое число, соответствующее положению максимума пика спектра КРС

W , Дж/см ²	K_{TA} , см ⁻¹	K_{LA} , см ⁻¹	K_{TO} , см ⁻¹	K_{LO} , см ⁻¹	K_D , см ⁻¹	K_G , см ⁻¹
0	216	396	591	706	1360	1578
0,51	233	405	590	712	1346	1595
0,65	233	409	582	709	1344	1594
0,8	237	398	576	701	1343	1593
1,05	240	384	565	693	1342	1588
1,3	238	337	553	662	1350	1587

Анализ данных, приведенных в табл. 2, показывает, что пики рассеяния первого порядка смещены на более высокие частоты, характерные для TiC [7, 8]. Однако наблюдаемый сдвиг пиков не может быть объяснен только наличием углерода. Растворение атомов Al в металлической подрешетке кубической фазы может быть еще одним фактором, который приводит к более высоким частотам рассеяния первого порядка. Согласно закону Гука, который дает соотношение между частотами, массой атомов, участвующих в вибрации и прочностью связи, чем легче атомы, тем выше их частота колебаний [8]. Это объясняет, почему включение атомов Al и C, которые легче Ti и N, приводит к смещению пиков комбинационного рассеяния в сторону более высоких частот.

Заключение

Методами РЭМ и КРС установлено, что лазерный отжиг покрытий Ti – Al – C – N приводит к значительным изменениям структуры покрытий, появлению микротрещин и уменьшению среднего размера столбчатой структуры покрытия.

С помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализа выявлено, что в результате проведения ИЛО соотношение между металлическими компонентами Al/Ti остается практически неизменным, а отношение металлической компоненты к реактивной компоненте (Al + Ti)/(C + N) увеличивается от 0,8 до 1,95.

Методами КРС установлено, что в результате проведения импульсной лазерной обработки атомы углерода успешно встраиваются в ГЦК решетку (Ti,Al)(C,N), занимая свободные вакансии атомов азота.

ЛИТЕРАТУРА

1. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий / А. Д. Погребняк [и др.] // Успехи физических наук. – 2009. – Т. 179. – №1. – С. 35–64.
2. Structure and Strength Effects in CVD Titanium Carbide and Titanium Nitride Coatings / W. Schintlmeiste [et. al.] // J. Electrochem. Soc.: Solid-state science and technology. – 1976. – V.23. – No 6. – P. 924–929.
3. Ивлев, Г.Д. Фазовые превращения, инициируемые в тонких слоях аморфного кремния наносекундным воздействием излучения лазера / Г.Д. Ивлев, Е.И. Гацкевич // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37 – №5. – С. 622–628.
4. Xuhai Zhang, Effect of Al content on structure and properties of TiAlCN coatings prepared by magnetron sputtering / Xuhai Zhang [et. al.] // Journal of Alloys and Compounds. 2014. No 617. P. 81–85.
5. Система контроля расхода газов для применения в технологии реактивного магнетронного распыления / И.М. Климович [и др.] // Приборы и методы измерений. – 2015. – Т.6. – №2. – С. 139–147.
6. Ferrari, A.C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / Ferrari A.C., J. Robertson // Physical Review B., 2000. – Vol. 61, No 20. – P. 95–107.

7. Ramesh, L.Z. A study on the oxidation and carbon diffusion of TiC in alumina–titanium carbide ceramics using XPS and Raman spectroscopy / L.Z. Ramesh, V. Koka // *Materials Chemistry and Physics*. 1998. Vol. 57, No 1. P 23 – 32.
8. Structural transformations in TiAlSiCN coatings in the temperature range 900–1600 C / K.A. Kuptsov [et. al.] // *ActaMaterialia*. 2015. No 83.–P. 408–418.

REFERENCES

1. Pogrebnyak, A.D., Struktura i svoystva tverdyh i sverhtverdyh nanokompozitnyh pokrytiy / A. D. Pogrebnyak [et. al.] // *Uspehi fizicheskikh nauk*. – 2009. – T. 179. – №1. – P. 35–64.
2. Schintlmeister, W., Structure and Strength Effects in CVD Titanium Carbide and Titanium Nitride Coatings / W. Schintlmeister [et. al.] // *J. Electrochem. Soc.: Solid-state science and technology*. – 1976. – V.23. – No 6. – P. 924–929.
3. Ilev G.D., Gatskevich E.I., Phase transformations induced in thin layers of amorphous silicon by the excimer laser nanosecond irradiation // *Physics and technology of semiconductors*. . – 2003. – V. 37. – No 5. – P. 622 – 628.
4. Xuhai Zhang, Effect of Al content on structure and properties of TiAlCN coatings prepared by magnetron sputtering / Xuhai Zhang [et. al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. No 617. P. 81 85.
5. Klimovich, I.M., Sistema kontrolya rashoda gazov dlya primeneniya v tehnologii reaktivnogo magnetronnogo raspyleniya / I.M. Klimovich [et. al.] // *Pribory i metody izmereniy*. – 2015. – V.6. – №2. – P. 139–147.
6. Ferrari A.C., Robertson J., Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Physical Review B*. 2000. Vol. 61, No 20. P. 95 – 107.
7. Ramesh L.Z., Koka V., A study on the oxidation and carbon diffusion of TiC in alumina–titanium carbide ceramics using XPS and Raman spectroscopy // *Materials Chemistry and Physics*. 1998. Vol. 57, No 1. P 23 – 32.
8. Kuptsov K.A., Structural transformations in TiAlSiCN coatings in the temperature range 900–1600 C / K.A. Kuptsov [et. al.] // *ActaMaterialia*. 2015. No 83. P. 408–418.

Статья поступила в редакцию в окончательном варианте 01.06.18