

Микроструктура и фазовый состав (Zr, N)-конденсата, полученного вблизи эмитирующего катода

Н. А. Панькин, Н. А. Смоланов, В. П. Мишкин

Методами растровой электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии исследована микроструктура и фазовый состав (Zr,N)-конденсата, осажденного вблизи циркониевого катода. Обнаружено присутствие макрочастиц как результат конденсации капельной фракции ионно-плазменного потока. Их число увеличивается в направлении распространения плазменного потока. Форма частиц изменяется от сферы до диска с периферическим кольцевым валиком. Рентгенографические исследования показали присутствие кристаллографических фаз α -циркония и нитрида циркония. Их преимущественная ориентация роста определяется давлением реакционного газа и местом конденсации в вакуумной камере. Предложены возможные механизмы формирования микроструктуры и фазового состава.

Ключевые слова: нитрид циркония, электронная микроскопия, фазовый состав, микроструктура, макрочастицы, метод конденсации с ионной бомбардировкой.

Введение

Материалы, полученные с использованием вакуумно-дуговых технологий, обладают широким спектром уникальных физико-механических и эксплуатационных свойств, а именно: твердостью, износо- и теплостойкостью, низким коэффициентом трения, коррозионной стойкостью, высокой адгезией к основе [1–3]. Среди них широко распространены покрытия на основе нитридов переходных металлов, полученных осаждением металлической плазмы вакуумной дуги в атмосфере реакционного газа (азота) [1, 4, 5]. Они образуют фазы внедрения с различным содержанием неметалла (азота) в кристаллической решетке. В настоящее время наиболее изученными являются покрытия нитридов титана Ti-N [6–8] и циркония Zr-N [9–11], получаемые физическими и химическими методами осаждения.

Несмотря на большое количество работ, где приводятся результаты исследования пленок системы Zr-N, остаются вопросы о структуре и свойствах конденсата, получаемого вблизи катода и на стенках вакуумной камеры, а также механизмах их формирования.

Цель настоящей работы – рентгенографическое и электронно-микроскопическое исследование конденсата осаждаемого на поверхности кольцевого анода при получении покрытий нитрида циркония методом конденсации с ионной бомбардировкой (КИБ) [1]. Задачами исследования являлись: 1) изучение особенностей микроструктуры конденсата, полученного на стенках кольцевого анода катодного узла вакуумной установки ННВ; 2) исследование зависимости его фазового состава от места конденсации на поверхности кольцевого анода.

Методика эксперимента

Покрытия Zr-N получали методом КИБ [1] на модернизированной установке ННВ-6.6И4 (оснащена турбомолекулярным наносом и системой контролируемой автоматической подачи инертного и реакционного газов) при работе одного катода. Были рассмотрены следующие технологические режимы работы катодного узла: ток дуги (стабилизирующей катушки) – 100 А; отрицательный потенциал подложки – 250 В; ток фокусирующей катушки – 0,6 А. Давление азота при нанесении покрытий изменялось от 5 до 10 Па. Остаточное давление атмосферы в вакуумной камере $\sim 10^{-3}$ Па.

Схема проведения эксперимента с указанием исследуемой области приведена на рис. 1. За начало отсчета координаты L взята точка пересечения эмитирующей плоскости циркониевого катода и поверхности кольцевого анода. Значения $L > 0$ соответствовали направлению от нулевой точки в вакуумную камеру.

Панькин Николай Александрович, доцент, к.ф.-м.н.
Смоланов Николай Александрович, доцент, к.ф.-м.н.
Мишкин Владимир Петрович, ведущий инженер.
Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева.
Россия, 430005, Республика Мордовия, г. Саранск,
ул. Большевикская, 68.
Тел. +7(8342) 29-05-97. E-mail: panjkinna@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 18 мая 2017 г.

© Панькин Н. А., Смоланов Н. А., Мишкин В. П., 2017

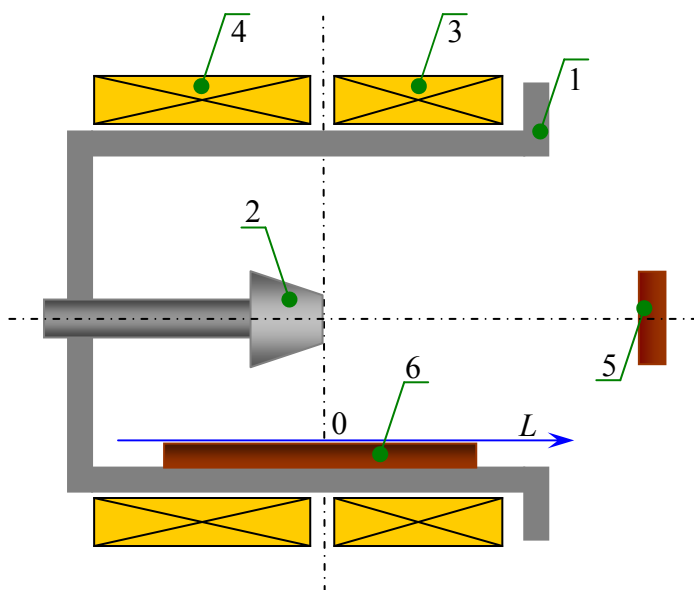


Рис. 1. Схема проведения эксперимента: 1 – стенки вакуумной камеры; 2 – циркониевый катод; 3, 4 – фокусирующая и стабилизирующая катушки, соответственно; 5 – подложка в объеме вакуумной камеры; 6 – подложка на поверхности кольцевого анода – исследуемая область.

Микроструктуру конденсата изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Quanta 200 i 3D FEI в высоком вакууме при ускоряющем напряжении 30 кВ. Рентгенографические исследования фазового состава проводили на дифрактометре ДРОН-6 с фокусировкой по Бреггу-Брентано в медном фильтрованном излучении.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены РЭМ-изображения поверхности (Zr, N)-конденсата, полученного на

кольцевом аноде. Можно отметить присутствие большого количества включений различного размера и формы. Доля поверхности занятая ими возрастает при увеличении расстояния L . Подобное наблюдалась нами ранее при исследовании покрытий и конденсата системы Ti-N [12–17]. Данные включения на поверхности подложки образуются в результате конденсации капельной фракции (капель, макрочастиц) ионно-плазменного потока на охлаждаемые стенки вакуумной камеры и катодного узла.

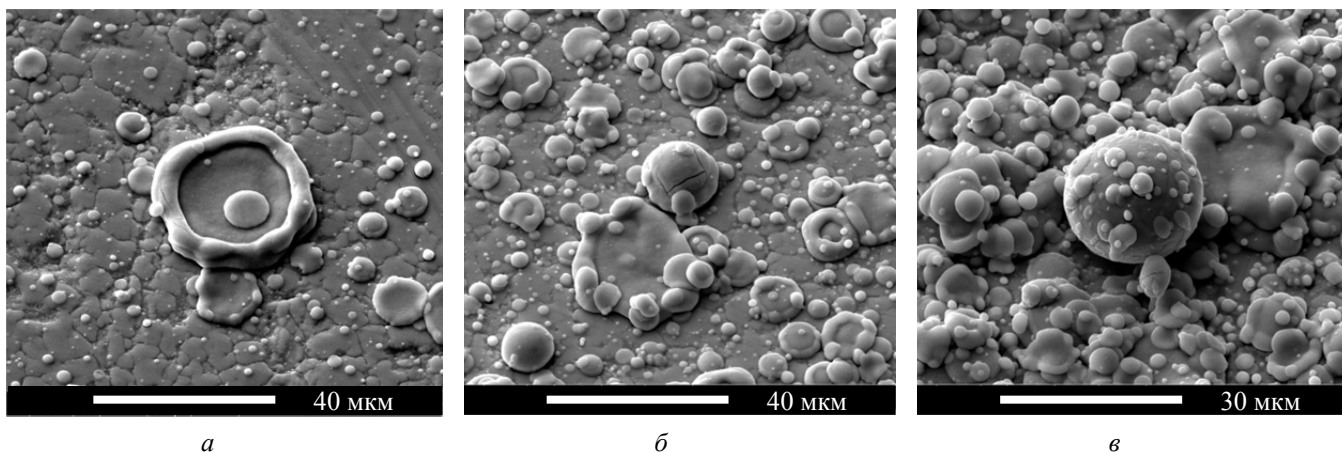


Рис. 2. РЭМ-изображения микроструктуры конденсата, полученного при различных положениях образцов на кольцевом аноде: а – $L = -1$ см; б – $L = 0$ см; в – $L = 1$ см. Давление азота в вакуумной камере 10 Па.

Испускание капель происходит из формируемых на поверхности катода эрозионных кратеров [18]. Вследствие давления потока ионов из низкотемпературной плазмы на слой жидкого металла происходит выплёскивание последнего из области катодного пятна. При этом основная доля капель летит под малыми углами относительно плоскости

катода. Данный факт обусловлен, по крайней мере, двумя причинами: 1) динамикой процессов происходящих в эрозионных кратерах катодного пятна; 2) потенциалом частицы капельной фазы. При реализации метода КИБ между эмитирующим катодом и токопроводящей подложкой, находящейся в объеме вакуумной камеры, подаются отрицательный

потенциал смещения. Капля, при своем движении в ионно-плазменном потоке, также приобретает отрицательный потенциал. В результате на каплю действует сила, приводящая к торможению и обратному её движению (относительно направления положительных ионов циркония). Это приводит к тому, что основная масса потока макрочастиц не долетает до подложки и осажается вблизи катода (на кольцевом аноде) или стенках вакуумной камеры. Обратным движением частиц капельной фазы можно объяснить их присутствие в области геометрической «тени» для ионно-плазменного потока. Среди других возможных причин появления макрочастиц при $L < 0$ назовем следующие: упругие и неупругие столкновения между частицами, кулоновский взрыв (в основном для капель малых размеров) и образование эрозионных кратеров на боковой поверхности катода.

Как показывают результаты РЭМ (рис. 2), большинство макрочастиц на поверхности подложки с размерами до 5 мкм имеют форму, близкую к сферической. Это косвенно свидетельствует о том, что при ударе о поверхность твердой подложки капли находились в стадии затвердевания. Частицы диаметром более 5 мкм в большинстве случаев имеют вид тонкого диска с периферийным кольцевым валиком. Это связано с тем, что начавшийся (после растекания) отток жидкости к центру диска не успеваешь завершиться, так как центральная зона полностью затвердела [19] из-за быстрого охлаждения вследствие теплообмена с охлаждаемой подложкой. При этом, с точки зрения теории теплопроводности, нагретую плазмой частицу, попавшую на подложку и растекающуюся по ней, можно считать импульсным источником тепла. К формированию подобных структур могут привести также большие скорости движения капели ($\sim 10^2$ м/с) перед непосредственным столкновением с поверхностью твердого тела [19]. Частиц вышеуказанной формы и диаметром менее 5 мкм нами не обнаружено. Данный факт свидетельствует о сильном охлаждении мелких капели при их движении в неоднородном ионно-плазменном потоке. Охлаждение происходит за счет ИК-излучения и теплообмена с окружающей средой. Разогрев обусловлен бомбардировкой поверхности капели атомами, электронами и ионами низкотемпературной плазмы [18, 20–22]. Асимметричность данных столкновений (особенно заряженными частицами) приводит к сильному вращению макрочастиц [20, 21]. Также, как результат

ионной и электронной бомбардировки поверхности капели (особенно в прикатодной области [22]), могут возникать «капельные пятна» [23].

Для ряда затвердевших частиц можно отметить присутствие системы микротрещин. Основной причиной их образования – быстрое охлаждение капели при её столкновении с подложкой. Это приводит к возникновению в макрочастицах термических остаточных напряжений, которые могут превысить предел прочности материала капели. Кроме того, разрушению поверхностного слоя может способствовать структура и фазовый состав макрочастицы. Капля представляет собой многослойную систему, в центре которой находится α -цирконий. По мере удаления от центральной области макрочастицы наблюдается переход от низкоазотистых фаз системы Zr-N к нитриду циркония на её поверхности. Нитридный слой образуется при взаимодействии реакционного газа с материалом капели, как при её движении в ионно-плазменном потоке, так и после конденсации на поверхности охлаждаемой подложки. Аналогичная модель строения макрочастицы была предложена авторами работы [24] (для покрытий нитрида титана) на основании изучения их строения методами РЭМ и рентгеновской микродифракции. Так как цирконий и его нитриды различаются своими коэффициентами теплового расширения, то в результате охлаждения центральная часть макрочастицы и нитридный поверхностный слой неоднородно изменяют свой объем. Это приводит к формированию больших макронапряжений на границе их раздела сравнимых с пределом прочности соответствующего нитридного слоя. Вследствие этого могут возникать растрескивания и другие следы разрушения. Например, на ряде капели обнаружены следы отслоения (возможно, слоя нитрида циркония).

На рис. 3 показаны участки рентгеновской дифракционной картины от конденсата Zr-N, полученного вблизи эмитирующего катода при различных давлениях реакционного газа (азота) в вакуумной камере. Результаты рентгенофазового анализа указывают на присутствие (помимо материала подложки) кристаллографических фаз α -циркония с ГПУ-решеткой (пространственная группа P63/mmc) и нитрида циркония с кристаллической решеткой типа NaCl (пространственная группа – Fm3m).

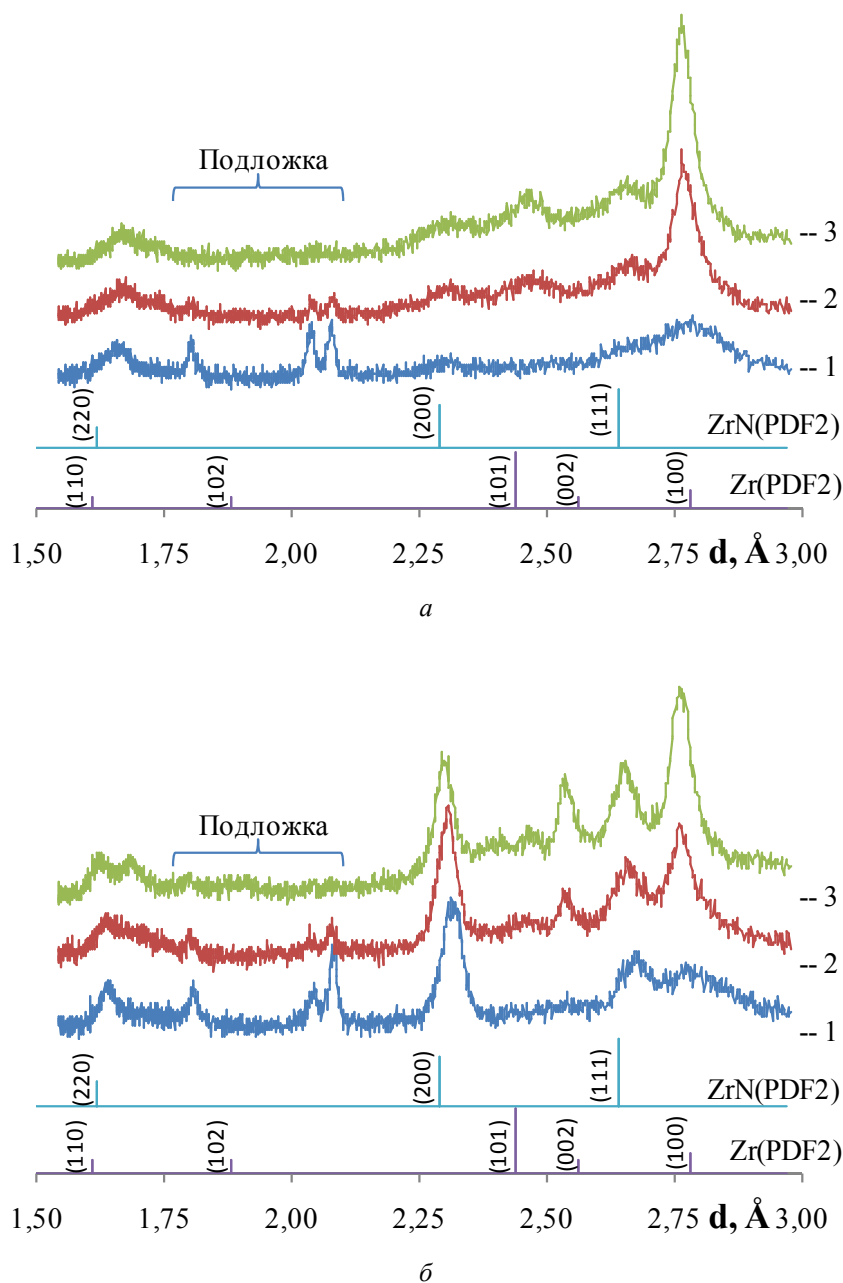


Рис. 3. Участки рентгеновской дифракционной картины от конденсата (d – межплоскостное расстояние), полученного при парциальных давлениях азота в вакуумной камере 5 Па (а) и 10 Па (б). (1 – $L = -1$ см; 2 – $L = 0$ см; 3 – $L = 1$ см; d – межплоскостное расстояние). Внизу – штрих-рентгенограммы для циркония и нитрида циркония по данным базы PDF2.

Для всех технологических условий получения увеличение расстояния L сопровождается ростом интегральной интенсивности дифракционных линий циркония и ZrN. Данный факт указывает на увеличение толщины наносимого покрытия/конденсата и подтверждается изменениями в интенсивности рефлексов отражения от материала подложки (их уменьшением).

Для фазы нитрида циркония при давлении азота 5 Па и $L < 0$ наибольшую интенсивность имеет дифракционная линия (220), которая посте-

пенно уменьшается относительно суммарной интенсивности от нитрида циркония с увеличением L . Интенсивность дифракционной линии (200) несколько (до двух раз) преобладает над интенсивностью рефлекса (111). Повышение давления реакционного газа до 10 Па приводит к смене преимущественного роста кристаллитов нитрида циркония на направление (100). Об этом свидетельствует преобладание интенсивности рефлекса (200) над остальными дифракционными линиями от ZrN (для всех L). Увеличение расстояния L при-

водит к росту доли кристаллитов, растущих в кристаллографическом направлении (111). Кроме того, повышение давления азота в вакуумной камере увеличивает также суммарную интенсивность дифракционных линий от ZrN. Это обусловлено ростом вероятности столкновения атомов, ионов и молекул азота с атомами и макрочастицами циркония в ионно-плазменном потоке. В результате увеличивается скорость протекания плазмохимической реакции с образованием нитрида циркония, как на поверхности капель, так и в объеме вакуумной камеры.

Для объяснения возникновения той или иной преимущественной ориентации роста покрытий нитрида циркония на поверхности подложки или макрочастиц воспользуемся моделью, предложенной авторами работ [25–28] и примененной для пленок нитрида титана. В её рамках появление текстуры определяется соотношением между потенциальной энергии деформации, свободной поверхностной энергией и энергии торможения (stopping energy) для получаемого покрытия. Первая из них обусловлена механическими напряжениями, возникающими в процессе роста покрытий Zr-N, и зависит от значений модуля упругости и коэффициента Пуассона материала наносимого покрытия. Для направления (111) она имеет самые низкие значения [26]. Поверхностная энергия может быть оценена из энергии сублимации и числа разорванных связей. Так, направление (111) в кристалле с решёткой типа NaCl имеет самую высокую поверхностную энергию, а (200) – самую низкую. Энергия торможения (stopping energy) обусловлена потерями энергии ионов/атомов в объеме растущей пленки. Ее значениями в нашем случае можно пренебречь, т. к. энергии бомбардирующих частиц менее 400 эВ [22, 28, 29].

Результаты рентгенографических исследований также подтверждают факт существования в конденсате сжимающих остаточных напряжений. На это указывает смещение линий циркония и его нитрида относительно соответствующих рефлексов из базы рентгенографических данных PDF-2. Рентгенографическое определение значений макронапряжений затруднительно из-за сильного перекрытия дифракционных линий.

Для фазы α -циркония преобладает интенсивность дифракционной линии (101) во всем рассматриваемом диапазоне L и давлений реакционного газа (азота) в вакуумной камере. При этом заметных изменений в соотношениях интенсивности дифракционных линий фазы α -циркония не наблюдалось (в пределах ошибки измерения). Этот факт свидетельствует о том, что формирова-

ние α -Zr обусловлено взаимодействием жидкофазной частицы с поверхностью твердого тела, а не потоком атомов, ионов и т. д.

Заключение

Основные результаты работы по изучению микроструктуры и фазового состава (Zr, N)-конденсата, полученного вблизи эмитирующего катода, можно изложить следующим образом.

1. На поверхности подложки присутствуют макрочастицы, число которых увеличивается в направлении распространения плазменного потока. Форма частиц изменяется от сферы до диска с кольцевым валиком на периферии. Это свидетельствует о большей температуре крупных частиц относительно мелких в момент их взаимодействия с поверхностью подложки.

2. Следы разрушения (отслоения, микротрещины) на поверхности макрочастиц связаны с различием температурных коэффициентов линейного расширения нитридного слоя и основы капли. В результате возникают высокие остаточные напряжения, превышающие предел прочности материала макрочастицы.

3. Результаты рентгенографических исследований показали присутствие (помимо линий материала подложки) кристаллографических фаз α -циркония (пространственная группа $R\bar{6}3/mmc$) и нитрида циркония (пространственная группа – $Fm\bar{3}m$).

4. Для всех исследуемых областей кольцевого анода для получаемого конденсата преобладает преимущественный рост в направлении (100). Исключение составляет область геометрической тени ионно-плазменного потока – наблюдается текстура в направлении (110). Появление преимущественной ориентации роста нитридного покрытия определяется соотношением между свободной поверхностной, потенциальной (деформационной) энергиями и энергией остановки получаемого покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксенов И. И., Андреев А. А., Брень В. Г. // Украинский физический журнал. 1979. Т. 24. № 4. С. 515.
2. Martin P. J. // J. of Mater. Sci. 1986. Vol. 21. P. 1.
3. Straumal B., Gust W., Vershinin N. // Surf. Coat. Technol. 2000. Vol. 125. P. 157.
4. Бецофен С. Я., Петров Л. М., Ильин А. А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2004. № 1. С. 39.
5. Барковская М. М., Углов В. В., Ходасевич В. В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. № 4. С. 104.

6. Kashin I., Fox-Rabinovich G., Dodonov A. // J. of Mater. Sci. 1997. Vol. 32. P. 6029.
7. Колмаков А. Г., Карпов Ю. И., Геминев В. Н., Терентьев В. Ф. // ФХОМ. 1992. № 4. С. 78.
8. Gabriel H. M., Kloos K. H. // Thin Solid Films. 1984. Vol. 118. P. 243.
9. Chou W.-J., Yu G.-P., Huang J.-H. // Thin Solid Films. 2002. Vol. 405. P. 162.
10. Chieh Y.-C., Lo W.-Z., Lu F.-H. // Surface & Coatings Technology. 2006. Vol. 200. P. 3336.
11. Benia H. M., Guemaz M., Schmerber G., Mosser A., Parlebas J.-C. // Applied Surface Science. 2002. Vol. 200. P. 231.
12. Смоланов Н. А., Панькин Н. А. // Перспективные материалы. 2011. № 12. С. 466.
13. Smolanov N. A., Pan'kin N. A. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2014. Vol. 8. No. 5. P. 1089.
14. Смоланов Н. А., Панькин Н. А., Батин В. В., Павкин Е. П. // Прикладная физика. 2014. № 1. С. 30.
15. Смоланов Н. А., Панькин Н. А., Четвертакова О. Ф. // Материаловедение. 2009. № 11. С. 30.
16. Smolanov N. A., Pankin N. A., Mishkin V. P. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2015. Vol. 9. No. 2. P. 383.
17. Smolanov N. A., Pankin N. A. // Journal of Physics: Conference Series. 2013. Vol. 479. P. 012012.
18. Anders A. Cathodic Arcs. From Fractal Spots to Energetic Condensation. – New York: Springer. 2008.
19. Предтеченский М. Р., Черепанов А. Н., Попов В. Н., Варламов Ю. Д. // Прикладная механика и техническая физика. 2002. Т. 43. № 1. С. 112.
20. Gidalevich E., Goldsmimich S., Voxman R. L. // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 95. P. 2969.
21. Карасев В. Ю., Ермоленко М. А., Дзлиева Е. С., Павлов С. И., Новиков Л. А., Машек И. Ч. // ЖТФ. 2016. № 4. С. 139.
22. Лунев В. М., Овчаренко В. Д., Хороших В. М. // ЖТФ. 1977. Т. 47. № 7. С. 1486.
23. Батраков А. В., Юттнер Б., Попов С. А., Проскуровский Д. И., Фогель Н. // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 75. № 2. С. 84.
24. Shiao M.-H., Shieu F.-S. // Thin Solid Films. 2001. Vol. 386. P. 27.
25. Li T.Q., Noda S., Tsuji Y. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. Vol. 20. No. 3. P. 583.
26. Zhao J. P., Wang X., Chen Z. Y. // J. Phys. D. 1997. Vol. 30. P. 5.
27. Rauschenbach B., Gerlach J. W. // Cryst. Res. Technol. 2000. Vol. 35. No. 6–7. P. 675.
28. Pelleg J., Zevin L.Z., Lungo S., Croitoru N. // Thin Solid Films. 1991. Vol. 197. P. 117.
29. Лунев В. М., Овчаренко В. Д., Хороших В. М. // ЖТФ. 1977. Т. 47. № 7. С. 1491.

PACS: 07.79.-v, 61.05.cp, 52.50.Nr

Microstructure and phase composition of (Zr, N)-condensate obtained near the emitting cathode

N. A. Pankin, N. A. Smolanov, and V. P. Mishkin

National Research Mordovia State University (MRSU)
68 Bolshevistskaya str., Saransk, Republic of Mordovia, 430005, Russia
E-mail: panjkinna@yandex.ru

Received May 18, 2017

The microstructure and phase composition of the (Zr, N)-condensate deposited near the cathode was studied by scanning electron microscopy and X-ray diffractometry. The presence of macroparticles - the result of the condensation of the droplet fraction of the ion-plasma flow – was detected. Their number increases in the direction of propagation of the plasma stream. The shape of the particles varies from sphere to disk with a peripheral annular roller. X-ray studies have shown the presence of crystallographic phases of α -zirconium and zirconium nitride. Their preferential orientation of growth is determined by the pressure of the reaction gas and the condensation site in the vacuum chamber. Possible mechanisms for the formation of a microstructure and phase composition are proposed.

Keywords: zirconium nitride, electron microscopy, phase composition, microstructure, macroparticles, condensation method with ion bombardment.

REFERENCES

1. I. I. Aksenov, A. A. Andreev, and V. G. Bren, *Ukrainian Journal of Physics* **24**, 515 (1979).
2. P. J. Martin, *J. of Mater. Sci.* **21**, 1 (1986).
3. B. Straumal, W. Gust, and N. Vershinin, *Surf. Coat. Technol.* **125**, 157 (2000).
4. S. Ya. Bezofen, L. M. Petrov, and A. A. Il'in, *Surf. X-ray. Invest.*, No. 1, 39 (2004).
5. M. M. Barkovskaya, V. V. Uglov, and V. V. Khodasevich, *Surf. X-ray. Invest.* No. 4, 104 (2011).
6. I. Kashin, G. Fox-Rabinovich, and A. Dodonov, *J. of Mater. Sci.* **32**, 6029 (1997).
7. A. G. Kolmakov, Yu. I. Karpov, V. N. Geminov, and V. F. Terent'ev, *Physics and chemistry of material processing.* No. 4, 78 (1992).
8. H. M. Gabriel and K. H. Kloos, *Thin Solid Films.* **118**, 243 (1984).
9. W.-J. Chou, G.-P. Yu, and J.-H. Huang, *Thin Solid Films* **405**, 162 (2002).
10. Y.-C. Chieh, W.-Z. Lo, and F.-H. Lu, *Surface & Coatings Technology* **200**, 3336 (2006).
11. H. M. Benia, M. Guemmaz, G. Schmerber, A. Mosser, and J.-C. Parlebas, *Applied Surface Science* **200**, 231 (2002).
12. N. A. Smolanov and N. A. Pan'kin, *Perspekt. Materialy*, No. 12, 466 (2011).
13. N. A. Smolanov and N. A. Pan'kin, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* **8**, 1089 (2014).
14. N. A. Smolanov, N. A. Pan'kin, V. V. Batin, and E. P. Pavkin, *Prikl. Fiz.*, No. 1, 30 (2014).
15. N. A. Smolanov, N. A. Pankin, O. F. and Chetvertakova, *Materialoved.*, No. 11, 30 (2009).
16. N. A. Smolanov, N. A. Pankin, and V. P. Mishkin, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* **9**, 383 (2015).
17. N. A. Smolanov and N. A. Pankin, *Journal of Physics: Conference Series* **479**, 012012 (2013).
18. A. Anders, *Cathodic Arcs. From Fractal Spots to Energetic Condensation.* (New York: Springer. 2008).
19. M. R. Predtechensky, A. N. Cherepanov, V. N. Popov, and Yu. D. Varlamov, *Applied Mechanics and Technical Physics* **43** (1), 112 (2002).
20. E. Gidalevich, S. Goldsmimich, and R. L. Boxman, *J. Appl. Phys.* **95**, 2969 (2004).
21. V. Yu. Karasev, M. A. Ermolenko, E. C. Dzljeva, S. I. Pavlov, L. A. Novikov, and I. Ch. Mashek. *Technical Physics*, No. 4, 139 (2016).
22. V. M. Lunev, V. D. Ovcharenko, and V. M. Horoshikh, *Sov. Technical Physics* **47**, 1486 (1977).
23. A. V. Batrakov, B. Juttner, S. A. Popov, D. I. Proskurovsky, and N. Vogel, *JETP Letters.* **75** (2), 84 (2002).
24. M.-H. Shiao and F.-S. Shieu, *Thin Solid Films* **386**, 27 (2001).
25. T. Q. Li, S. Noda and Y. Tsuji, *J. Vac. Sci. Technol. A.* **20**, 583 (2002).
26. J. P. Zhao, X. Wang, and Z. Y. Chen, *J. Phys. D.* **30**, 5 (1997).
27. B. Rauschenbach and J. W. Gerlach, *Cryst. Res. Technol.* **35**, 675 (2000).
28. J. Pelleg, L. Z. Zevin, S. Lungo, and N. Croitoru, *Thin Solid Films* **197**, 117 (1991).
29. V. M. Lunev, V. D. Ovcharenko, and V. M. Horoshikh, *Sov. Technical Physics* **47**, 1491 (1977).