

Получение, структура, свойства

УДК 549.2:539.1

С. Н. Дуб (г. Киев)

А. А. Гончаров (г. Донецк)

В. В. Петухов (г. Краматорськ)

Влияние азота на механические свойства тонких пленок системы Ta—V—N

Получены аморфно-кристаллические тонкие пленки системы Ta—V—N на стальной подложке ВЧ-магнетронным реактивным распылением мишени TaV₂ в газовой смеси азота и аргона. Исследовано влияние содержания азота в смеси на механические свойства пленок. Установлено, что формирование аморфно-кристаллической структуры приводит к снижению нанотвердости, модуля упругости и повышению пластичности пленок Ta—V—N по сравнению с нанокристаллическими пленками TaV₂. Образование аморфного нитрида бора также вызывает вязко-упругое механическое поведение тонких пленок системы Ta—V—N.

Ключевые слова: тонкие пленки, система Ta—V—N, нанотвердость, вязкоупругость.

Введение. Магнетронное распыление находит все большее применение для получения тонкопленочных защитных покрытий с повышенными эксплуатационными свойствами. Исследованию свойств боридных и боронитридных тонких пленок переходных металлов, полученных магнетронным распылением, посвящены работы [1—6]. Однако механические свойства тонких пленок боридов и боронитридов тантала остаются малоизученными. В предыдущей работе авторы [7] исследовали влияние процентного соотношения азота в газовой смеси Ar—N₂ на структуру и электрофизические свойства тонких пленок системы Ta—V—N. Было показано, что при магнетронном распылении мишени TaV₂ в среде аргона происходит осаждение нанокристаллических пленок TaV₂ с размером зерна 10—30 нм и твердостью ~ 44 ГПа. При этом формировались текстурированные пленки с преимущественным ростом нормалью к плоскости (00.1), и имеющие столбчатую структуру. Добавление азота в газовую смесь вызывало образование аморфно-кристаллических тонких пленок Ta—V—N, состоящих из наноразмерных кристаллитов TaV₂, находящихся в матрице аморфного нитрида бора. Твердость таких пленок была заметно ниже, чем твердость нанокристаллического TaV₂. В [7] для тонких пленок Ta—V—N наблюдали образование характерной ступеньки на кривой разгрузки индентора во время остановки для

© С. Н. ДУБ, А. А. ГОНЧАРОВ, В. В. ПЕТУХОВ, 2009

измерения теплового дрейфа в приборе. Такую ступеньку авторы наблюдали ранее только для вязко-упругих материалов, например, органических полимеров и аморфного селена. На этом основании в [7] было сделано предположение о возможной вязкоупругости тонких пленок системы Ta—V—N. Целью данной работы является более детальное исследование механических свойств тонких пленок системы Ta—V—N методом наноиндентирования, а именно, определение параметра пластичности тонких пленок по соотношению работ упругой и пластической деформаций, выполненных при внедрении индентора в образец. Для определения параметров вязкоупругости во время испытаний на нанотвердость применяли импульсное приложение нагрузки к индентору Берковича [8, 9].

Методы исследования и образцы. Тонкие пленки Ta—V—N получали методом ВЧ-магнетронного распыления (13,56 МГц) мишени при давлении рабочей смеси газов (азот и аргон) 0,32 Па, постоянной мощности генератора (500 Вт) и различной концентрации азота в газовой смеси, которую изменяли от нуля до 10 %. В качестве мишени использовали 120-миллиметровый диск, спеченный из порошка TaV₂. Осаждение производили на подложки, сделанные из стали 40X13. Толщина (от 1,5 до 3,2 мкм) пленок зависела от условий напыления, ее контролировали методом многолучевой интерферометрии (МИИ-4).

Механические испытания проводили на нанотвердомере “Nano Indenter II” фирмы “MTS Systems” индентором Берковича (трехгранная пирамида) двумя методами. Стандартный метод испытания на нанотвердость применяли для нахождения твердости и модуля упругости, метод импульсного приложения нагрузки — для исследования вязкоупругости тонких пленок системы Ta—V—N. Максимальная нагрузка на индентор составляла 5 мН (~ 0,5 Г) при стандартных испытаниях и 2 мН при импульсном приложении нагрузки, скорость роста нагрузки была равна 0,2 и 2,0 мН/с соответственно. Глубина отпечатков при нагрузке 5 мН была на порядок меньше толщины пленки, что исключало влияние подложки на результаты испытаний на нанотвердость.

При стандартной схеме испытаний (рис. 1, линия 1) нагрузку P на индентор Берковича линейно увеличивают за 20 с от нуля до наперед заданного максимального значения P_{\max} , выдерживают при максимальной нагрузке в течение 20 с и затем линейно уменьшают до значения $P = 0,2P_{\max}$. При этой нагрузке делают остановку разгрузки на 30 с для измерения скорости теплового расширения стержня индентора. В наноиндентировании считается, что при выдержке индентора при малой нагрузке (20 % от максимальной) изменение глубины отпечатка вызвано только тепловым расширением стержня индентора из-за разности температуры образца и индентора [10], что позволяет находить скорость теплового расширения стержня индентора и вносить поправку в результаты измерений. Затем осуществляют полную разгрузку индентора. При стандартной схеме испытаний глубину отпечатка после полной разгрузки не исследуют и считают неизменной. Такая схема испытаний хорошо подходит для обычных упруго-пластичных материалов (металлов и керамики).

Однако для вязко-упругих материалов (например, полимеров), в которых при комнатной температуре происходят интенсивные релаксационные процессы, стандартная схема испытаний на нанотвердость становится непригодной. Поэтому для испытания этих материалов была предложена схема с импульсным приложением нагрузки к индентору [8, 9]. При таких испытаниях нагрузку и разгрузку индентора осуществляют за 1 с и глубину отпечатка

регистрируют в течение 60 с после быстрой и полной разгрузки (см. рис. 1, линия 2). Очень быстрая нагрузка и разгрузка индентора позволяет разделить упругую, вязко-упругую и пластичную компоненты перемещения индентора и определить время релаксации вязко-упругой деформации. Обработку экспериментальных кривых, полученных при стандартной схеме испытаний, проводили по методу Оливера и Фара [10], который позволяет находить твердость и модуль упругости образцов при анализе кривой разгрузки индентора. Кроме твердости и модуля упругости авторы определяли также параметр пластичности [11] как отношение работы пластической деформации к полной работе, выполненной при внедрении индентора. При этом полная работа равна площади под кривой внедрения индентора (рис. 2, площадь ABC). Работа упругой деформации равна площади под кривой разгрузки индентора (см. рис. 2, площадь BCD). Работу пластической деформации (см. рис. 2, площадь ABD) находили как разность между полной работой и работой упругой деформации. Определенный таким образом параметр пластичности близок к единице для отожженных монокристаллов металлов высокой чистоты с ГЦК решеткой и снижается до нуля для монокристалла алмаза. Вязко-упругие свойства определяли по методу, приведенному в [8, 9].

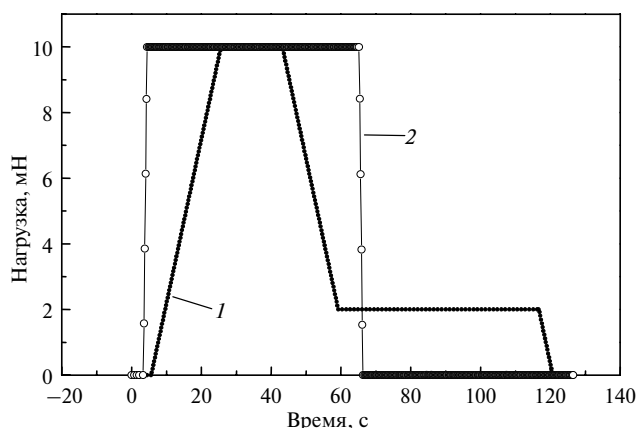


Рис. 1. Временная схема приложения нагрузки к индентору при обычном (1) и импульсном (2) режимах наноиндентирования материалов.

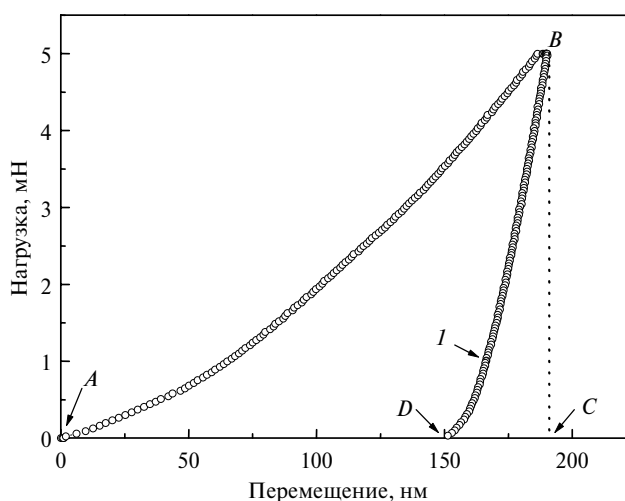


Рис. 2. Диаграмма нагружения индентора Берковича, полученная для стальной подложки: 1 — остановка разгрузки для измерения теплового дрейфа в приборе.

Результаты и обсуждение. При распылении мишени диборида тантала в среде аргона были получены пленки нанокристаллического TaV₂ с высокой (44 ГПа) нанотвердостью. Результаты испытаний тонких пленок TaV₂ и Ta—V—N на нанотвердость по стандартной схеме приведены в таблице и на рис. 3, 4. Обращает на себя внимание тот факт, что высокая нанотвердость тонких пленок нанокристаллического диборида тантала сочетается с относительно невысоким (348 ГПа) модулем упругости. Для массивных поликристаллических образцов боридов модуль упругости намного выше, а твердость ниже. Например, для борида вольфрама модуль упругости равен 496 ГПа при твердости 32 ГПа [12]. Низкий модуль упругости характерен для тонких пленок, полученных магнетронным распылением и имеющих нанокристаллическую структуру [13], и обусловлен высокой долей границ зерен и тройных стыков в объеме пленки. Малое значение отношения модуля упругости к нанотвердости пленки обуславливает необычно высокий уровень упругого восстановления глубины отпечатка при разгрузке индентора (см. рис. 3) равное 88 %. Упругое восстановление для массивного образца борид вольфрама равно всего 54 %. Таким образом, почти вся работа, выполненная при внедрении индентора в нанокристаллическую пленку TaV₂, расходуется на упругую деформацию материала пленки в контакте. Результаты определения работы упругой и пластической деформации, выполненной при внедрении индентора, и параметра пластичности пленок Ta—V—N, приведены в таблице. Для нанокристаллического TaV₂ получен аномально низкий параметр пластичности равный 0,1, тогда как для массивного образца W₂B₅ он равен 0,47. Таким образом, формирование нанокристаллической структуры в боридов металлов приводит к повышению твердости, резкому снижению модуля упругости и характеристики пластичности по сравнению с массивными образцами боридов.

Зависимость механических свойств тонких пленок системы Ta—V—N от содержания азота в газовой смеси

Количество азота в газовой смеси, %	Модуль упругости, ГПа	Нанотвердость, ГПа	Работа деформации, мН·нм		Параметр пластичности
			пластической	упругой	
0	348±33	43,9±5,7	15	138	0,10
2	174±22	18,0±2,7	121	140	0,46
5	112±3	5,8±0,3	241	131	0,65
10	92±5	3,4±0,4	344	121	0,74
Сталь 40X13	209±13	5,3±0,5	313	74	0,81

Примечание. Для сравнения приведены результаты для стали.

Временная зависимость глубины внедрения индентора в сталь (типичный упруго-пластичный материал) при импульсном приложении нагрузки приведена на рис. 5. Из рисунка видно, что глубина отпечатка после быстрой разгрузки индентора не изменяется. Это указывает на то, что при внедрении индентора в сталь имели место только упругая и пластическая деформации. Напомним, что упругая деформация обратима и практически мгновенно исчезает (распространяется со скоростью звука в образце) после прекращения действия нагрузки. Пластическая же деформация необратима. Такое механическое поведение (см. рис. 2, 3 и 5) характерно для металлов и керамик, кото-

рые при комнатной температуре являются упруго-пластичными материалами. Большинство материалов, в том числе и диборид тантала, имеют подобные диаграммы внедрения, которые отличаются только глубиной отпечатка под максимальной нагрузкой (определяется твердостью материала) и величиной упругого восстановления (определяется соотношением твердости и модуля упругости материала).

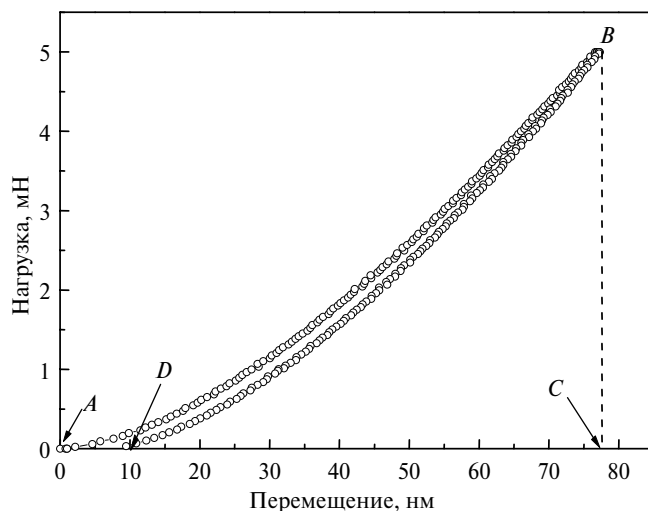


Рис. 3. Диаграмма нагружения индентора Берковича, полученная для покрытия из нанокристаллического диборида тантала толщиной 2 мкм, осажденного на стальную подложку.

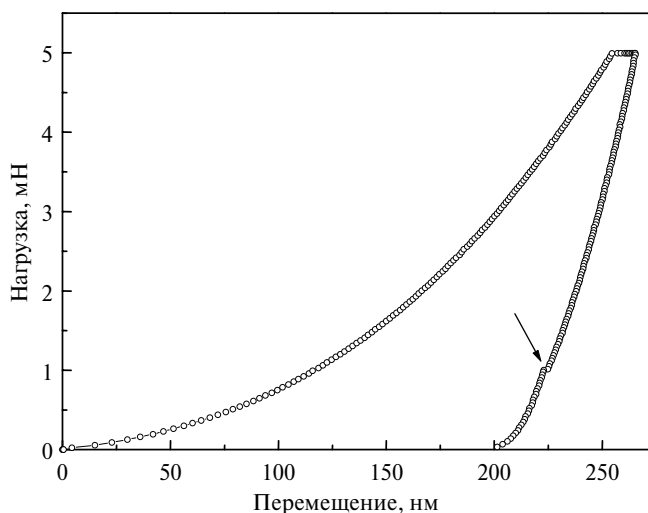


Рис. 4. Диаграммы внедрения индентора Берковича для тонкой пленки Ta—B—N, полученной при магнетронном распылении мишени в среде, состоящей из 90 % аргона и 10 % азота. Стрелкой показана ступенька, образовавшаяся из-за релаксации вязко-упругой деформации во время остановки разгрузки индентора для измерения теплового дрейфа.

Распыление диборида тантала в смеси азота и аргона приводит к резкому изменению механических свойств осаждаемых тонких пленок. При 2 %-ном содержании азота в газовой смеси нанотвердость тонкой пленки Ta—B—N снижается до 18 ГПа, а модуль упругости — до 174 ГПа. При увеличении содержания азота в газовой смеси происходит дальнейшее снижение твердо-

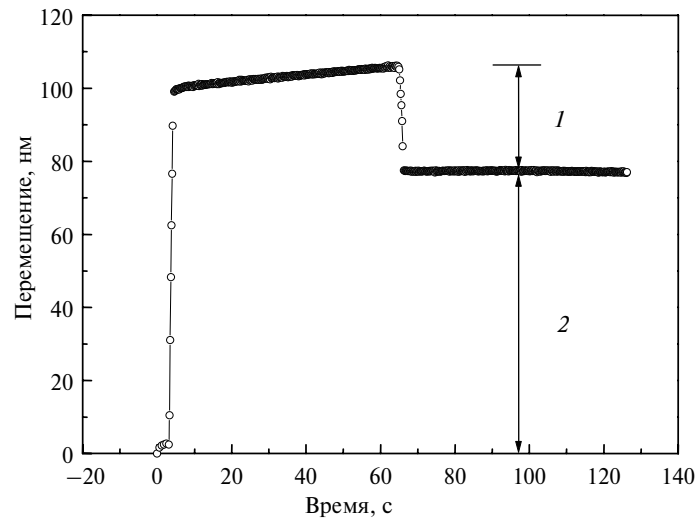


Рис. 5. Временная зависимость глубины внедрения индентора в упруго-пластичный материал (сталь 40X13), полученная при импульсном приложении нагрузки к индентору: 1 — упругая компонента перемещения индентора, 2 — пластическая компонента.

сти и модуля упругости пленок (см. таблицу). Снижение нанотвердости при увеличении содержания азота в газовой смеси связано с увеличением содержания фазы аморфного нитрида бора, которая заполняет пространство между нанозернами TaB₂ [7]. Для пленок, осажденных в смеси азота и аргона, характерна высокая доля пластической деформации в общей деформации материала в контакте (см. рис. 4 и таблицу). Для всех пленок, распыленных в смеси азота и аргона, на кривой разгрузки в месте остановки для измерения теплового дрейфа образовывалась небольшая ступенька (см. рис. 4), что типично для вязко-упругих материалов, в частности, полимеров [14—16]. Ее образование вызвано тем, что для этих материалов деформация запаздывает относительно приложенного напряжения. Вязко-упругая деформация, как и упругая, является обратимой во времени. Но если упругие напряжения релаксируют практически мгновенно, то для релаксации вязко-упругой деформации требуются секунды и десятки секунд. Если отпечаток в вязко-упругом материале быстро разгрузить, то глубина отпечатка будет уменьшаться еще некоторое время после полной разгрузки из-за релаксации вязко-упругих напряжений. Поэтому во время остановки разгрузки для измерения термодрейфа в вязко-упругих материалах перемещение индентора изменяется не только из-за теплового дрейфа, но также из-за вязко-упругого восстановления отпечатка, что и вызывает образование характерной ступеньки на кривой разгрузки во время остановки для измерения теплового дрейфа [16]. Таким образом, образование ступеньки на кривой разгрузки (см. рис. 5) позволяет предположить, что тонкие пленки Ta—B—N являются вязко-упругими материалами. Для проверки этого предположения были проведены испытания тонких пленок с импульсным приложением нагрузки к индентору и отслеживанием изменения глубины отпечатка после полной его разгрузки. Глубина отпечатка для тонких пленок Ta—B—N после полной разгрузки продолжает уменьшаться (рис. 6), что однозначно подтверждает наличие вязкоупругости в пленках Ta—B—N. Зависимость глубины отпечатка от времени после полной разгрузки индентора описывается уравнением

$$h = h_0 + h_{\text{рел. max}} e^{-\frac{t}{\tau}},$$

где h_0 — минимальная глубина, до которой релаксирует отпечаток; $h_{\text{рел. max}}$ — максимальная величина релаксационного восстановления отпечатка (рис. 7); τ — время релаксации отпечатка (время, за которое глубина отпечатка уменьшается в e раз, число Эйлера e равно $\sim 2,718$).

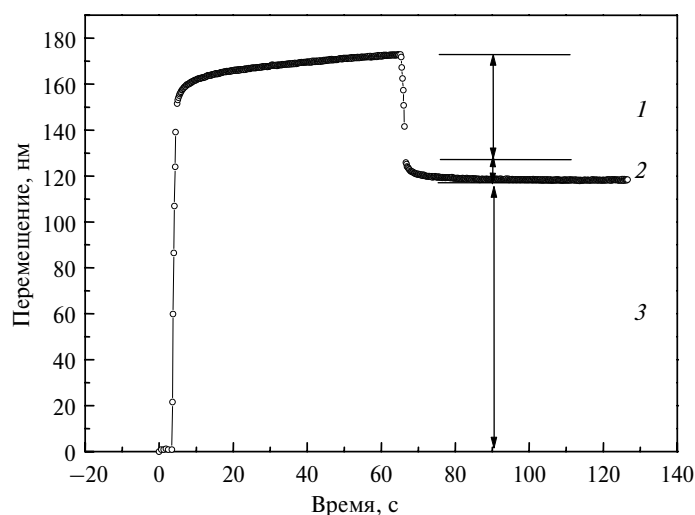


Рис. 6. Временная зависимость глубины внедрения индентора для пленки Ta—B—N, полученная при импульсном приложении нагрузки к индентору: 1, 2, 3 — соответственно упругая, вязко-упругая и пластическая компоненты перемещения индентора.

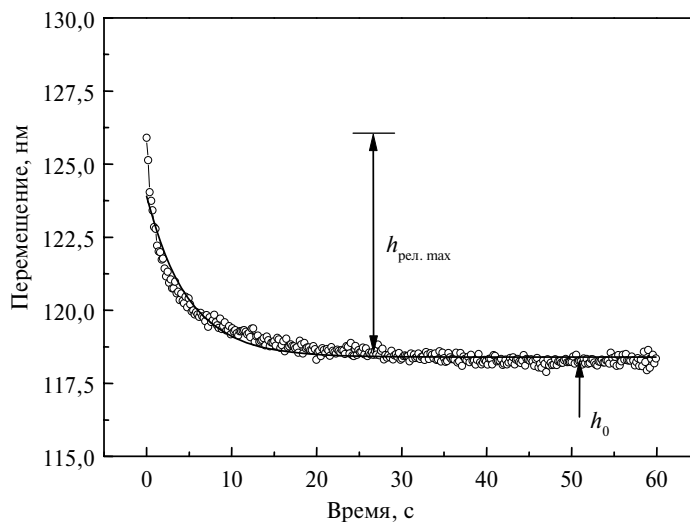


Рис. 7. Кривая вязко-упругого восстановления отпечатка в пленке Ta—B—N после полной разгрузки индентора и результат ее аппроксимации экспоненциальной функцией.

Вязкоупругость характерна для аморфных материалов, поэтому наблюдаемые при испытаниях на нанотвердость признаки вязкоупругости тонких пленок системы Ta—B—N подтверждают вывод, сделанный в [7] о наличии в них аморфной фазы нитрида бора. Чем больше этой фазы в пленках, тем сильнее выражена вязкоупругость. Оценить время релаксации удалось только для пленки Ta—B—N, полученной при 10 % азота в газовой смеси, для кото-

рой вязкоупругость выражена наиболее сильно. Время релаксации для этого образца оказалось равным 5 с. Такие значения времени релаксации характерны для органических полимеров [7]. Поэтому можно предположить, что аморфная фаза нитрида бора в пленках Ta—B—N является линейным полимером, длинные цепочки в котором состоят из атомов азота и бора, связанных между собой прочными ковалентными связями. Между цепочками действуют слабые ван-дер-ваальсовские силы, которые и обуславливают вязкоупругость пленок Ta—B—N. Для образцов Ta—B—N, полученных при содержании 2 и 5 % азота в газовой смеси, вязкоупругость выражена очень слабо и оценить время релаксации для этих образцов при наноиндентировании не удалось.

Выводы

Магнетронное распыление мишени TaB₂ в среде азота приводит к резкому снижению твердости и повышению пластичности тонких пленок системы Ta—B—N по сравнению с пленками TaB₂ в результате образования фазы аморфного нитрида бора. Наноиндентирование с импульсным приложением нагрузки подтвердило наличие вязкоупругости в тонких пленках Ta—B—N и позволило определить время релаксации для пленки, осажденной из газовой смеси, содержащей 10 % азота. Показано, что вязкоупругость тонких пленок Ta—B—N вызвана наличием в них фазы аморфного нитрида бора.

1. Штанский Д. В., Левашиов Е. А., Косянин В. И. и др. Структура и свойства многокомпонентных тонких пленок на основе Ti—C—N, Ti—Mo—C—N и Ti—B—N // Физика металлов и металловедение. — 1995. — **80**, № 5. — С. 120—132.
2. Wiedemann R., Weihnacht V., Oettel H. Structure and mechanical properties of amorphous PACVD Ti—B—N coatings // Surf. Coat. Technol. — 1999. — **116—119**. — P. 302—309.
3. Baker M. A., Klose S., Rebholz C. et al. Evaluating the microstructure and performance of nanocomposite PVD TiAlBN coatings // Ibid. — 2002. — **151—152**. — P. 338—343.
4. Kullmer R., Lungmair C., Fiqueras A. et al. Microstructure mechanism and tribological properties of PACVD Ti(B,N) and TiB₂ coatings // Ibid. — 2003. — **174—175**. — P. 1229—1233.
5. Sakamoto Y., Nose M., Mae T. et al. Structure and properties of Cr—B, Cr—B—N and multilayers Cr—B, Cr—B—N thin films prepared by r.f.-sputtering // Ibid. — 2003. — **174—175**. — P. 444—449.
6. Штанский Д. В., Кирюханцев-Корнеев Ф. В., Швейко А. Н. и др. Структура и свойства покрытий Ti—B—N, Ti—Cr—B—(N) и Cr—B—(N), полученных магнетронным распылением мишеней, приготовленных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физика твердого тела. — 2005. — **47**, № 2. — С. 242—251.
7. Гончаров А. А., Петухов В. В., Дуб С. Н., Коновалов В. А. Структура, электрофизические и механические свойства пленок системы Ta—B—N // Физика металлов и металловедение. — 2008. — **105**, № 4. — С. 391—396.
8. Трунов М. Л., Биланич В. С., Дуб С. Н. Исследование времязависимого механического поведения материалов при испытаниях на нанотвердость // ЖТФ. — 2007. — **77**, № 10. — С. 50—57.
9. Dub S. N., Trunov M. L. Determination of viscoelastic material parameters by step-loading nanoindentation // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2008. — **41**, N 7. — P. 074024.
10. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. — 1992. — **7**, N 6. — P. 1564—1583.
11. Milman Yu. V., Galanov B. A., Chugunova S. I. Plasticity characteristic obtained through hardness measurement // Acta Metall. Mater. — 1993. — **41**, N 9. — P. 2523—2532.
12. Dub S. N., Grigoryev O. N., Sobol' O. V. et al. The effect of structure on mechanical properties of TiB₂—W₂B₅ nanocrystalline coatings // Functional Materials. — 2006. — **13**, N 1. — P. 105—111.
13. Shtansky D. B., Kulinich S. A., Levashov E. A. et al. Localized deformation of multicomponent thin films // Thin Solid Films. — 2002. — **420—421**. — P. 330—337.

14. *Schiffmann K. I.* Nanoindentation creep and stress relaxation tests of polycarbonate: analysis of viscoelastic properties by different rheological models // *Int. J. Mater. Res.* — 2006. — **97**, N 9. — P. 1199—1211.
15. *Yang S., Zhang Y.-W., Zeng K.* Analysis of nanoindentation creep for polymeric materials // *J. Appl. Phys.* — 2004. — **95**, N 7. — P. 3655—3666.
16. *Dzwilewski A., Talyzin A., Dub S., Dubrovinsky L.* Characterization of phases synthesized close to the boundary of C₆₀ collapse at high temperature high pressure conditions // *Diamond Relat. Mater.* — 2007. — **16**, N 8. — P. 1550—1556.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины
Донецкий национальный ун-т
Донбасская государственная
машиностроительная академия

Поступила 29.07.08