

Висновки

Враховуючи не лише коефіцієнти дифузії, а і структурні складові, глибину шару, твердість поверхні та її розподіл по глибині шару, можна дійти висновку, що для сталі 40X оптимальними параметрами розробленого процесу низькотемпературної нітроцементації є температура 550 °С та тривалість 5 годин.

Література

1. Азотирование и карбонитрирование / Р. Чаттерджи-Фишер, Ф.-В.Эйзелл, Р.Гофман и др.; пер. с нем. В. А. Федоровича; под ред. А. В. Супова. – М.: Металлургия, 1990. – 280 с.
2. Тарасов, А. Н. Высокотемпературная нитроцементация и низкотемпературное никотрирование стали 16Х-ВИ для повышения износостойкости / А. Н. Тарасов, А. Г. Нятин, П. Р. Шевченко // Ремонт, восстановление, модернизация. – 2007. – № 5. – С. 27–31.
3. Петрова, Л. Г. Внутреннее азотирование жаропрочных сталей и сплавов / Л. Г. Петрова // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2001. – № 1. – С. 10–17.
4. Фунатани, К. Низкотемпературное азотирование сталей в соляных ваннах / К. Фунатани // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2004. – № 7. – С. 12–17.
5. Айрапетян, Н.А. Повышение износостойкости конструкционных сталей с помощью низкотемпературного насыщения углеродом и азотом / Н. А. Айрапетян // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2005. – № 5. – С. 23–26.
6. Wear of plasma nitrided and nitrocarburized AISI 316L austenitic stainless steel / F. A. P. Fernandes, S. C. Heck, R. G. Pereira, A. Lombardi-Neto et al. // J. Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2010. – Т. 40(2). – С. 175–179.
7. Shu-Hung Yeh. Effects of Gas Nitriding on the Mechanical and Corrosion Properties of SACM 645 Steel / Shu-Hung Yeh, Liu-Ho Chiu, Heng Chang // Eng., Scientific Research Publishing. – 2011. – Т. 9(3). – С. 942-948
8. Ben Slima, S. Ion and Gas Nitriding Applied to Steel Tool for Hot Work X38CrMoV5 Nitriding Type: Impact on the Wear Resistance / S.BenSlima //Materials Sc. and Applications, Scientific Research Publishing. – 2012. – Vol. 9(3). – С. 640–644
9. Baranowska, J. Functional characteristics of nitridelayersonaustenitic steel produced by gasnitriding / Jolanta Baranowska // Material Science. – Lithuania, 2005. – Vol. 11(3). – P. 226–307.
10. Fossati, A. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time / A. Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetto [etc.] // Surface and Coat. Technol. – 2006. – Vol. 200(11). – P. 3511–3517.

Поступила в редакцию 02.09.13

¹Н. А. Василенко, канд. физ.-мат. наук

²А. О. Василенко

¹Институт химических технологий Восточно-украинского национального университета им. Владимира Даля, Луганск, Украина

²Донецкий национальный университет, Донецк, Украина

e-mail: 0473nata@mail.ru

УДК 535.338.43.533.59

СОПОСТАВЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИТРИДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ РЕАКТИВНОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Ключові слова: іонна імплантація, конденсація і іонне бомбардування, нітрид, фізико-хімічні властивості

Анотація. Підвищення фізичних, механічних і хімічних характеристик тонких нітридних плівок залежить від методів їх осадження та удосконалення структури, яка і визначає одержувані властивості. Методом іонної імплантації та конденсації іонного бомбардування отримані плівки нітридів на підкладках Ti, Ta, W, Mo, Ni, Si (111) і NaCl (100), вивчено їх фізичні, електричні, хімічні характеристики.

Введение

В практике получения пленок различных химических соединений широкое распространение получили методы реактивного распыления. Разновидности этого метода применяют для изготовления пленок нитридов некоторых элементов, обладающих рядом ценных свойств, перспективных в твердотельной микроэлектронике и приборном машиностроении: барьерные слои в многослойных контактных системах интегральных схем, упрочняющие износо- и коррозионно-стойкие покрытия,

© Н. А. Василенко, А. О. Василенко, 2013

эмиттеры электронов и материал катодов термоэлектронных преобразователей, детали и устройства в ортопедии и т.д. [1 – 5]

Однако нередко наносимые пленочные соединения не имеют требуемых механических, физических, электрохимических свойств и обладают малой адгезией. Для решения этих задач весьма перспективны сравнительно новые методы реактивного напыления: метод ионной имплантации (ИИ) [6 – 8] и метод конденсации и ионной бомбардировки (КИБ), осуществляемый на установке «Булат» [9 – 10]. Однако пленки, полученные разными методами при использовании одних и тех же материалов, обладают различными характеристиками.

Для более широкого изучения возможностей двух указанных методов реактивного распыления этими методами нами были получены тонкие пленки на разных подложках. В данной работе изучались кинетика роста, механические, химические и электрические свойства получаемых покрытий.

Методика эксперимента

Мишенью в методе ИИ служила пластинка титана, а реактивным газом – азот при давлении 10^{-4} Па. Давление остаточных газов в камере составляло $\sim 10^{-3}$ Па. Подложками служили поликристаллические пластинки вольфрама, тантала, молибдена, никеля, титана и монокристаллические пластины кремния и каменной соли.

Доза ионов, внедряемых в подложку в методе ИИ от времени напыления от 10 до 120 мин варьировалась от $42 \cdot 10^{16}$ до $294 \cdot 10^{16}$ ион/см² для Si-подложки и от $0,2 \cdot 10^{16}$ до $5,3 \cdot 10^{16}$ ион/см² для остальных подложек. Был выбран следующий режим ИИ: напряжение и ток на газовом разряде 380 В и 0,5 А соответственно, напряжение и ток на мишени 2 кВ и 60 мА, напряжение и ток на подложке – 20 кВ и 10 мА. Температура в камере составляла 20 – 60 °С.

В методе КИБ в качестве мишени также использовали пластину титана, а реактивным газом служил азот при давлении 0,4 Па. Давление остаточных газов в напылительной камере составляло $\sim 10^{-3}$ Па. Подложками служили поликристаллические пластинки из W, Ta, Mo, Ti, Ni и монокристаллическая пластинка Si(111). Режим КИБ был выбран следующим образом: температура напыления 480-550 °С с пятиминутным прогревом при 600 °С, ток дуги 70 А, напряжение на подложке 200 В.

Структуру изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 в отфильтрованном CoK_{α} -излучении при напряжении 30 кВ и анодном токе 30 мА в CuK_{α} -излучении соответственно при 30 кВ и 20 мА. Электронномикроскопические исследования проводили на установке УЭМВ – 100 АК при ускоряющем напряжении 75 кВ.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены данные по кинетике роста пленок, полученных методом ИИ и КИБ.

Из табл. 1 видно, что пленки, напыленные на установке «Булат», имеют в 2 раза большую толщину, чем пленки, напыленные на установке ИИ. Большая толщина пленок, а значит, и скорость их роста, полученных методом КИБ, связана с большей плотностью потока ионов азота и титана, падающих на подложку, по сравнению с потоком ионов в методе ИИ и с более высокой температурой напыления (480 – 600 °С), при которой значительно интенсивнее протекают и диффузионные процессы, и твердофазные реакции.

Методы получения нитридных пленок, в частности, методы ИИ и КИБ, оказывают большое влияние на величину твердости пленок. На структуру и твердость пленок оказывает влияние и температуры осаждения, и потенциал смещения, и характеристики ионов, и температуры последующего отжига и др. В табл. 2 приведены данные по микротвердости нитридных пленок, полученных методами ИИ и КИБ.

Как видно из таблицы, микротвердость пленок, напыленных методом КИБ, как правило, выше, чем в случае метода ИИ, что, на наш взгляд, обусловлено большей толщиной нитридных фаз, более высокой их дисперсностью, а также большей искаженностью нитридных фаз.

В табл. 3 приведены значения сопротивления системы «подложка-пленка», полученных методами ИИ и КИБ.

Таблица 1. Кинетика роста пленок, полученных методами КИБ и ИИ

Нитрид	ИИ	КИБ
W ₂ N	Рост с константой $4,7 \cdot 10^{-10}$ м/с, а после 80 мин напыления с константой $5,5 \cdot 10^{-10}$ м/с. Общая толщина пленки 4400 нм.	Рост с константой $1,36 \cdot 10^{-9}$ м/с, а после 80 мин напыления с константой $2,6 \cdot 10^{-9}$ м/с. Общая толщина пленки 8370 нм.
Ta ₂ N	Рост с константой $2,4 \cdot 10^{-10}$ м/с, а после 40 мин напыления с константой $5,1 \cdot 10^{-10}$ м/с. Общая толщина пленки 4200 нм.	Рост с константой $1,36 \cdot 10^{-9}$ м/с, а после 40 мин напыления с константой $2,6 \cdot 10^{-9}$ м/с. Общая толщина пленки 6420 нм.
Mo ₂ N	Рост с константой $4,5 \cdot 10^{-10}$ м/с. Общая толщина пленки 3900 нм.	Рост с константой $1,36 \cdot 10^{-9}$ м/с, а после 40 мин напыления с константой $2,6 \cdot 10^{-9}$ м/с. Общая толщина пленки 7120 нм.
TiN	Рост с константой $7,3 \cdot 10^{-10}$ м/с, а после 40 мин напыления с константой $3,4 \cdot 10^{-10}$ м/с. Общая толщина пленки 3700 нм.	Рост с константой $1,36 \cdot 10^{-9}$ м/с, а после 40 мин напыления с константой $2,6 \cdot 10^{-9}$ м/с. Общая толщина пленки 8600 нм.
Ni ₃ N	Рост с константой $6,9 \cdot 10^{-10}$ м/с. Общая толщина пленки 3700 нм.	Рост с константой $2,7 \cdot 10^{-9}$ м/с. Общая толщина пленки 7020 нм.
Si ₃ N ₄	Рост с константой $7,5 \cdot 10^{-10}$ м/с. Общая толщина пленки 4000 нм.	Рост с константой $2,7 \cdot 10^{-9}$ м/с. Общая толщина пленки 7480 нм.
AlN	Рост с константой роста 10^{-10} м ² /с.	

Таблица 2. Микротвердость нитридных пленок, полученных методами КИБ и ИИ

Нитрид	ИИ	КИБ
	Н, ГПа	Н, ГПа
W ₂ N	17,5	21,1
Ta ₂ N	17,1	20,2
Mo ₂ N	17,1	20,6
TiN ₃	17,5	21,4
Ni ₃ N	17,0	20,1
Si ₃ N	17,5	21,0

Таблица 3. Значения сопротивления системы «подложка-пленка», полученных методами КИБ и ИИ

Нитрид	ИИ, R, Ом	КИБ, R, Ом
W ₂ N	4,0	6,7
Ta ₂ N	3,7	2,7
Mo ₂ N	1,9	4,3
TiN ₃	4,2	6,0
Ni ₃ N	2,3	4,9
Si ₃ N	11,8	7,5

Из таблицы следует, что сопротивление системы «пленка-подложка» для пленок, напыленных обоими методами, примерно одинаково практически на всех подложках. Удельное сопротивление пленки мы оценивали на кремниевой подложке, его значение достаточно высокое, из чего мы можем сделать вывод о том, что удельное сопротивление всех пленок также является высоким. В табл. 4 приведены значения плотности тока коррозии для нитридных пленок, полученных методами ИИ и КИБ.

Таблица 4. Значения плотности тока коррозии для нитридных пленок, полученных разными методами

Нитрид	ИИ, lg j, А/см ²	КИБ, lg j, А/см ²
W ₂ N	$3 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$
Ta ₂ N	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Mo ₂ N	$7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$
TiN ₃	$3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Ni ₃ N	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Si ₃ N	$2 \cdot 10^{-5}$	$0,15 \cdot 10^{-6}$

Из полученных данных можно сделать вывод, что более коррозионно устойчивыми являются пленки, полученные методом КИБ (по степени). Токи анодного растворения у этих пленок гораздо выше, чем токи анодного растворения у пленок, полученных методом ИИ, главным образом из-за

большой толщины оксидов. Хотя, согласно ГОСТу, пленки, полученные и тем и другим методом, можно считать коррозионно-устойчивыми в агрессивной среде.

Выводы

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Различие в кинетике роста и свойствах нитридных пленок, полученных методами ИИ и КИБ, связаны, главным образом, с разной энергией ионов азота и титана, кинетикой и температурой нарастания пленок.

2. Кинетика нарастания пленок во всех случаях описывается линейным законом с различной константой роста. Наибольшая скорость роста пленок наблюдается на установке «Булат».

3. Методом конденсации и ионной бомбардировки образуются пленки, обладающие, как правило, более высокой дисперсностью (2 – 6 мкм), твердостью (21 ГПа), коррозионной стойкостью ($2 \cdot 10^{-6}$ А/см²) и сцепляемостью с основой (подложкой) (561 мДж/м²).

4. Методом ионной имплантации формируются пленки, обладающие хорошими механическими, электрическими, адгезионными (475 мДж/м²) и электрохимическими ($3 \cdot 10^{-6}$ А/см²) свойствами.

5. Наибольшим удельным сопротивлением обладают пленки, полученные методом ионной имплантации при их нарастании на кремниевую подложку.

Литература

1. Технология тонких плёнок : Справочник Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. Пер. с англ. - М. И. Елинсона, Г. Г. Смолко. Т. 1. М. Сов. Радио. - 1977. - 664 с.

2. Дисперсность наращиваемых пленок химических соединений : Науч.-техн. конф. Технология 2001 / Н. А. Василенко - Северодонецк, 2001 – С. 89 – 92.

3. Игнатенко, П. И. О дисперсности пленочных продуктов твердофазных реакций : VIII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок ISPTTF - Матер. конф. VIII. / П. И. Игнатенко, Н. А. Василенко, Д. Н. Терпий - Івано-Франківськ, 2001 – С. 172 – 173

4. Андриевский, Р. А. Синтез и свойства пленок фаз внедрения / Р. А. Андриевский // Усп. химии – 1997 – 66(1) – с. 57 – 76.

5. Андриевский, Р. А. Структура и физико-механические свойства наноструктурных боридонитридных пленок / Р. А. Андриевский, Г. В. Калинин, Н. П. Кобелев // Физика твердого тела – 1997 – Т. 39, №10. – С. 1859 – 1864.

6. Ионная имплантация / Под ред. Дж. К. Хирвонена – М.: Металлургия, 1985.– 392с.

7. Васильев, И. П. Ионная имплантация катализаторов// Тонкие пленки в электронике : Доклады 8-го междунар. симпозиума (22-24 апреля 1997) / И. П. Васильев, В. Н. Злобин, В. И. Бондаренко. Харьков, (Тр. укр. вакуумного общества), 1997. - Т.3. - С. 70–72.

8. Игнатенко, П. И. Структура, кинетика роста и свойства пленок, полученных на (111) Si, (100) NaCl методом ионной имплантации / П. И. Игнатенко, Н. А. Кляхина, М. Ю. Бадекин // Физика и химия обработки материалов. – 2003. – №2. – С. 66 – 69.

9. Об условиях протекания химических реакций при конденсации потоков металлической плазмы / И. И. Аксенов, В. Г. Брень, В. Г. Падалка, В. М. Хороших // ЖТФ – 1978 – Т.48, №6 – С. 1165 – 1169.

10. Игнатенко, П. И. Структура и свойства пленок, полученных методом конденсации и ионной бомбардировки на подложках из Si, Ta, Ti, Mo, W, Ni / П. И. Игнатенко, Н. А. Кляхина, М. Ю. Бадекин // Неорган. материалы. – 2005. – Т.41. – №2. – С. 193 – 196.

Поступила в редакцию 13.09.13