

ФУЛЛЕРЕНЫ, НАНОТРУБКИ И ОДНОМЕРНЫЕ НАНООБЪЕКТЫ

УДК 538.9

**С.А. Фирстов¹, В.Ю. Куликовский¹, Т.Г. Рогуль¹, R. Stvrtlik²,
С.С. Пономарев¹, В.В. Ковыляев¹, В.Б. Зелявский¹**

¹Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины
г. Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, 03142

²Joint Laboratory of Optics of Palacky University and Institute of Physics
of Academy of Sciences of the Czech Republic, v.v.i.
17 listopadu, 50, 77207 Olomouc, Czech Republic

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК Ti С МАЛЫМИ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ КИСЛОРОДА И АЗОТА

Ключевые слова: пленки, титан, магнетронное распыление, твердость, модуль упругости, структура

В работе представлены результаты исследования влияния малых добавок кислорода и азота на структуру и механические свойства пленок титана, полученных магнетронным распылением. Показано, что увеличение в пленках концентрации атомов кислорода (азота) до ~6 ат.% ведет к уменьшению размера зерен, повышению сжимающих напряжений и значительному росту твердости материала.

Введение

Титановые покрытия благодаря хорошим механическим свойствам, коррозионной стойкости и высокой адгезии к различным подложкам широко используются в многочисленных изделиях авиационной и автомобильной промышленности, микроэлектроники, а также в качестве биосовместимых материалов. Как известно, улучшение и оптимизация механических свойств покрытий может осуществляться путем изменения их структуры благодаря реализации различных методов и условий получения. В частности, ионно-плазменные методы позволяют получать плотные осажденные слои с очень малым размером зерна, твердость которых значительно превышает твердость массивных материалов. Как правило, повышенную твердость нанокристаллических металлических материалов объясняют подавлением дислокационной активности при уменьшении размера зерен ниже ~100 нм [1–4].

© С.А. ФИРСТОВ, В.Ю.
КУЛИКОВСКИЙ, Т.Г. РОГУЛЬ,
R. STVRTLIK, С.С. ПОНОМАРЕВ,
В.В. КОВЫЛЯЕВ,
В.Б. ЗЕЛЯВСКИЙ, 2011

Тем не менее из-за крайне высокого сродства титана к кислороду осажденные даже в чистых вакуумных условиях испарением или распылением слои титана всегда содержат некоторое количество кислорода [5, 6]. В работе [7], например, отмечается, что изменение твердости металлов с размером зерна зависит, в частности, от того, получены ли пленки с разным размером зерна в процессе осаждения или после их отжига, что может быть обусловлено различным содержанием в них примесей. В то же время результаты системных исследований влияния малых концентраций газовых примесей на ограничение размера зерна в осажденном титане и на увеличение его твердости в литературе отсутствуют. К примеру, механические свойства нанокристаллических чистых и кислородсодержащих пленок титана, как исходных, так и отожженных на воздухе, были исследованы в ряде работ [5, 6, 8–11], однако приведенные в них значения твердости имеют заметный разброс и не позволяют оценить и выделить вклад в величину твердости, связанный с добавками кислорода.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния малых добавок кислорода и азота на структуру и микромеханические свойства осажденного титана.

Экспериментальная часть

Слои титана, а также титана с добавками кислорода (Ti–O) и азота (Ti–N) толщиной 6–7 мкм осаждали при комнатной температуре на кремниевые подложки Si (111) магнетронным распылением титановой мишени на установке «Leybold-Heraeus Z 550M». Мишень титана диаметром 150 мм (чистотой 99,95%) распылялась при постоянном токе и базовой мощности разряда 900 Вт в аргоне (99,999%) или в смеси аргона с кислородом либо азотом. Исходное давление в камере после очистки мишени в разряде Ar составляло $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ Па. Подложки располагались на расстоянии 50 мм от мишени. Все подложки подвергались предварительной очистке в ультразвуковой ванне в смеси ацетона, толуола и изопропилового спир-

та в соотношении 1:1:1. Непосредственно перед осаждением их поверхность распылялась в разряде Ar (0,5 Па) при напряжении на подложке –300 В, которое создавали с помощью высокочастотного генератора 13,56 МГц. Небольшое добавление кислорода или азота к аргону практически не меняло скорости осаждения пленки (~ 150 нм/мин), это означало, что процесс распыления осуществлялся в металлической моде. Для сравнения: скорость осаждения пленок TiO₂ и TiN в тех же условиях, но с увеличенной скоростью потока кислорода или азота составляла около 9 и 50 нм/мин соответственно.

После достижения базового вакуума ($\sim 2 \cdot 10^{-4}$ Па) малый фиксированный поток кислорода или азота вводили в камеру через регулируемый игольчатый вентиль, а затем через измеритель потока напускали аргон при скорости потока 15 стандартных кубических сантиметров в минуту. Давление в процессе осаждения почти полностью определялось давлением аргона и составляло 0,4 Па, а максимальные отношения парциальных давлений P_{O_2}/P_{Ar} или P_{N_2}/P_{Ar} измеренных до зажигания разряда, не превышали 0,08.

Толщину пленок измеряли на профилометре «Alfa-Step». Для исследования структуры пленок применяли сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) и рентгеновскую дифракцию в конфигурации θ – 2θ с медным K α -излучением. Размер областей когерентного рассеяния (L) оценивали в ряде случаев по уравнению Шеррера: $L = k\lambda/B \cos(\theta)$, где B – это ширина линии на половине ее высоты после вычета инструментальной ширины, k – формфактор ($k \approx 1$), λ – длина волны рентгеновского излучения и θ – угол брэгговской дифракции.

Твердость и приведенный модуль упругости $E_r = E/(1-\nu^2)$, где E и ν – модуль Юнга и коэффициент Пуассона соответственно, определяли из кривых наноиндентирования, полученных на приборе «NanoTest™ NT600», с использованием анализа Оливера и Фарра [12]. Максимальная нагрузка, при которой глубина проникновения индентора не превышала $\sim 12\%$ от толщины всех пленок, составляла 50 мН.

В этом случае подложка Si (111) не оказывала заметного влияния на величину измеряемой твердости, а глубина проникновения индентора была достаточно большой, что уменьшало ошибку измерения.

Макронапряжения пленок определяли по изгибу системы пленка–подложка, используя классическое уравнение Стоуни [13]. Радиусы кривизны подложки до и после осаждения пленки измеряли на профилометре «Alfa-Step».

Элементный состав пленок определяли с помощью оже-электронной спектроскопии (ОЭС) на приборе JAMP-9500F после травли верхнего слоя пленки ускоренными ионами аргона в колонне оже-спектрометра. Следует отметить, что точное определение малых концентраций кислорода и особенно азота с помощью ОЭС является непростой задачей. В частности, это связано с необходимостью ионного травления поверхности пленки, что ведет к формированию развитого рельефа и, возможно, к преимущественному травлению одного из компонентов. Последнее может вносить существенную ошибку в измерения в случае сегрегации такого элемента по периметру зерен, тем более что границы зерен обычно наиболее подвержены травлению. При этом измерения с помощью ОЭС показывают в основном содержание примеси в теле зерна, т. е. дают заниженные концентрации кислорода или азота в пленке, хотя и верно отражают основные тенденции в изменении состава.

Для определения концентрации азота в титане из-за перекрытия их линий требуется сравнение полученных спектров со спектром чистого, беспримесного титана, что в случае малой концентрации азота также ведет к большой ошибке. В связи с изложенным выше на графиках всегда приводится отношение парциальных давлений P_{O_2}/P_{Ar} или P_{N_2}/P_{Ar} , которое является задаваемым и точно определяемым технологическим параметром, а концентрация примесей приводится только для части пленок, чтобы проявить тенденцию изменения свойств, связанную с увеличением или уменьшением содержания примеси.

Результаты и их обсуждение

Твердость пленок, осажденных в чистом аргоне при перечисленных выше базовых параметрах, составляла 4 ГПа, что значительно превышает твердость массивного крупнозернистого титана (~2 ГПа), определенную тем же методом и при той же нагрузке. По данным оже-электронной спектроскопии в таких пленках содержалось ~1,6 ат.% кислорода.

Результаты измерения внутренних напряжений, твердости (H) и приведенного модуля упругости (E_r), а также отношений H/E_r и W_p/W_t (где W_t и W_p – общая и затраченная на пластическую деформацию работа при наноиндентировании соответственно) при введении дозированных добавок кислорода и азота в зависимости от параметров P_{O_2}/P_{Ar} и P_{N_2}/P_{Ar} представлены на рис. 1 и 2. Видно, что введение

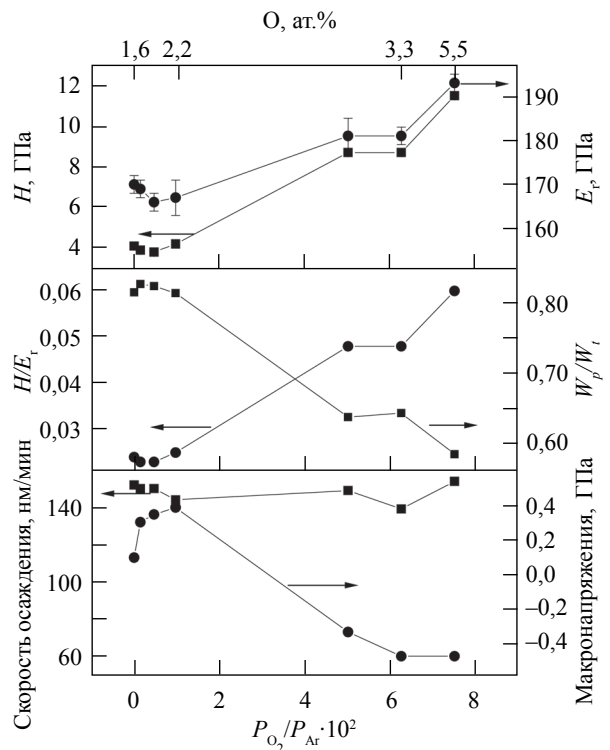


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения титановых пленок, их макронапряжений и механических свойств – твердости (H), приведенного модуля упругости (E_r), отношений H/E_r и W_p/W_t – от параметра P_{O_2}/P_{Ar}

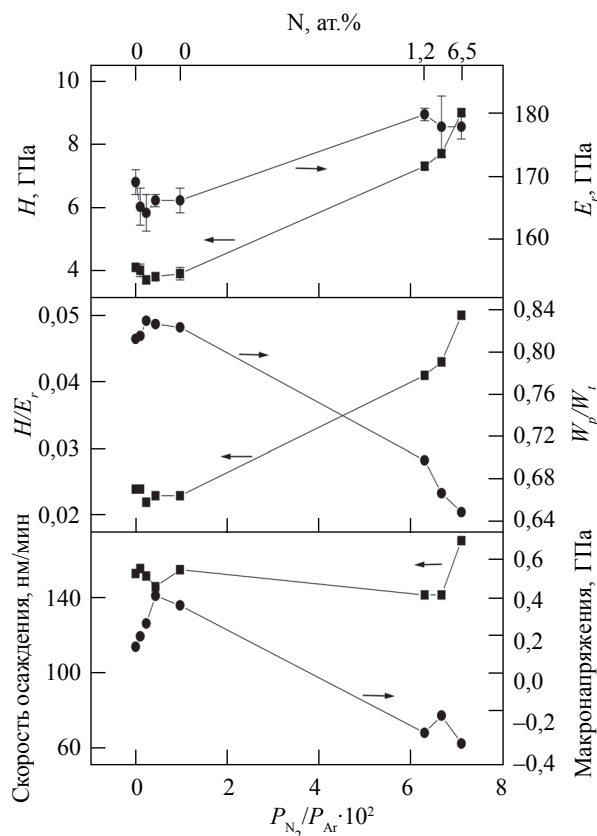


Рис. 2. Зависимость скорости осаждения титановых пленок, их макронапряжений и механических свойств – твердости (H), приведенного модуля упругости (E_r), отношений H/E_r , и W_p/W_t – от параметра P_{N_2}/P_{Ar}

малого количества кислорода или азота – P_{O_2}/P_{Ar} (или P_{N_2}/P_{Ar}), $\leq 0,005$ – в вакуумную камеру незначительно снижает твердость и модуль упругости пленок и повышает растягивающие напряжения. Однако дальнейшее увеличение вводимой доли кислорода или азота, определяемой отношением P_{O_2}/P_{Ar} или P_{N_2}/P_{Ar} , приводит к существенному возрастанию твердости, модуля упругости, отношения H/E_r , а также сжимающих напряжений. Пленки, полученные при максимальных значениях P_{O_2}/P_{Ar} и P_{N_2}/P_{Ar} ($\sim 0,075$), содержат, по данным оже-анализа, 5,5 ат.% кислорода и 6,5 ат.% азота, а их твердость достигает 11,4 и 9,0 ГПа соответственно. Необходимо отметить, что при этом отношении W_p/W_t значительно уменьшается от 0,82 до 0,57 при

добавлении кислорода и от 0,82 до 0,65 при добавлении азота, а H/E_r изменяется в противофазе к этой величине, возрастая от 0,022 до 0,06 для кислорода и от 0,022 до 0,05 для азота, что свидетельствует о снижении пластичности пленок. В целом, как видно из рис. 1 и 2, изменение механических характеристик для Ti(O)- и Ti(N)-пленок было подобным.

Из снимков поверхности пленок в сканирующем электронном микроскопе (рис. 3) видно, что увеличение содержания кислорода в пленке до его максимального значения 5,5 ат.% сопровождается существенным измельчением зеренной структуры. Такая же тенденция наблюдается и для пленок с добавками азота. На рис. 4 представлены поперечные изломы пленок, осажденных в аргоне (а), а также при максимальном содержании кислорода (б) и азота (в). Видно, что вязкий характер излома, присущий осажденным в аргоне пленкам, при максимальных добавках кислорода и азота изменяется на хрупкий.

На рис. 5 представлены рентгенограммы пленок, полученных при $P_{O_2}/P_{Ar} = 0; 0,063$ и $0,075$ (что отвечает 1,6; 3,3 и 5,5 ат.% кислорода) и при $P_{N_2}/P_{Ar} = 0,071$ (соответственно 6,5 ат.% азота). Из рентгенограмм следует, что все пленки однофазны (α -Ti) и сильно текстурированы. При этом положение линии (002) фазы α -Ti при увеличении P_{O_2}/P_{Ar} смещается в сторону меньших углов, что означает увеличение параметра c , а ориентация кристаллических плоскостей, растущих параллельно подложке, изменяется с (002) на доминирующую (101) при содержании кислорода 5,5 ат.%. Эти данные согласуются с результатами, представленными в работе [14]. В то же время в случае добавок азота преимущественная ориентировка плоскостей (002) параллельно подложке сохраняется вплоть до максимальной концентрации азота 6,5 ат.%.
При увеличении параметра P_{O_2}/P_{Ar} от 0 до максимального значения 0,075, при котором в пленке содержится 5,5 ат.% кислорода, размер областей когерентного рассеяния (ОКР), определяемый из уширения дифракционной линии (002) с помощью уравнения Шеррера, уменьшается от

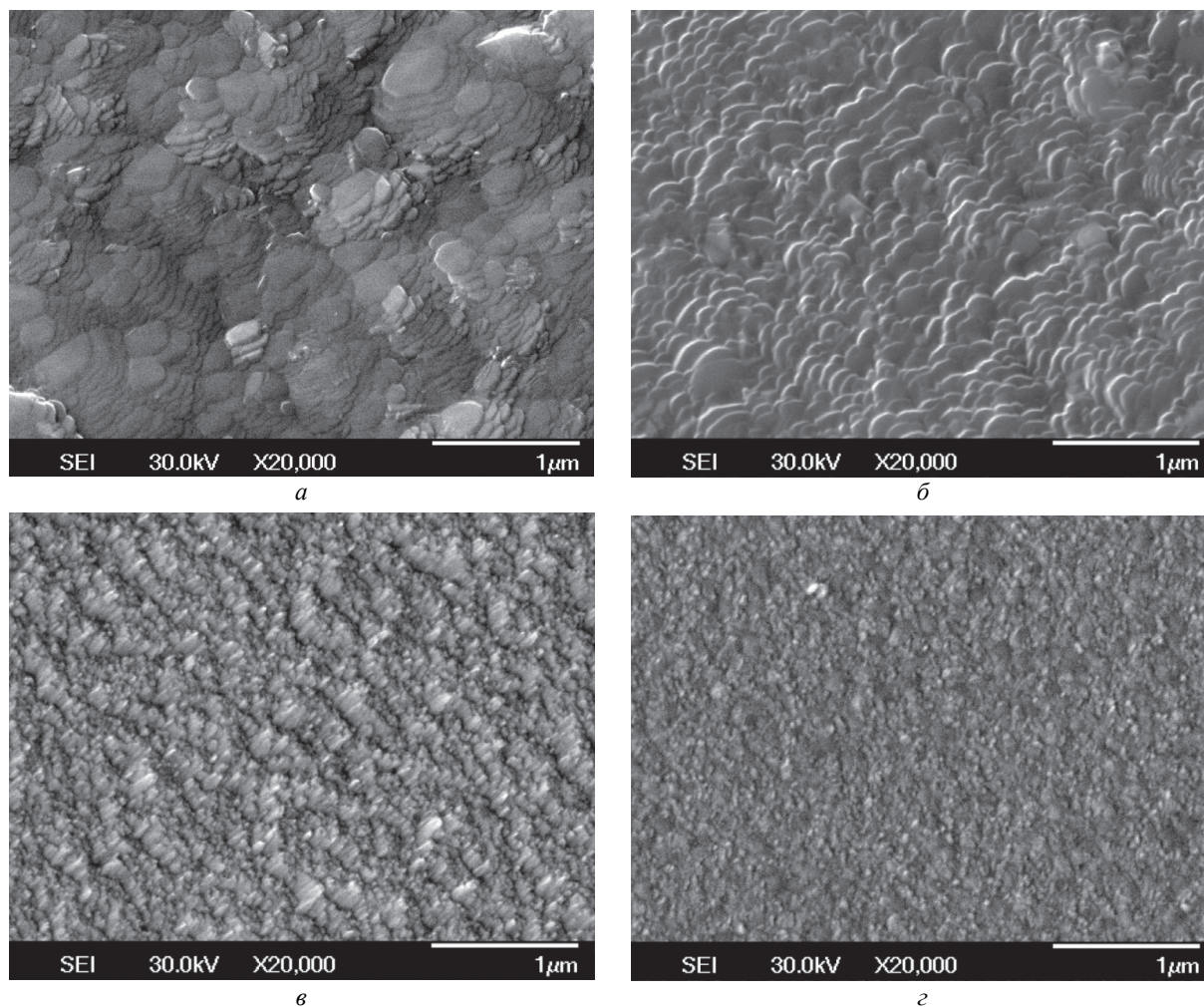


Рис. 3. Морфология пленок $Ti(O)$ при различном содержании кислорода, ат.%, и соотношении P_{O_2}/P_{Ar} : 1,6 и 0 (*a*); 2,2 и 0,01 (*б*); 3,3 и 0,063 (*в*); 5,5 и 0,075 (*г*)

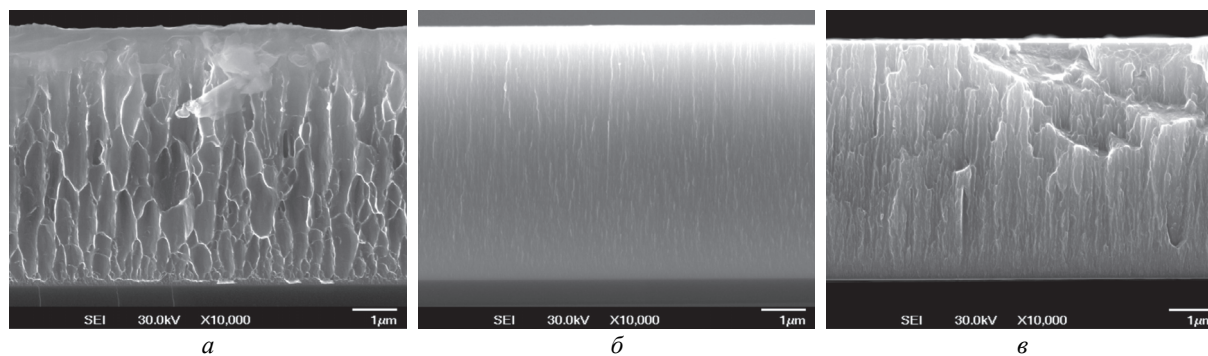


Рис. 4. Поперечные изломы пленок, полученных в аргоне (*a*); при максимальном содержании кислорода 5,5 ат.% (*б*); при максимальном содержании азота 6,5 ат.% (*в*)

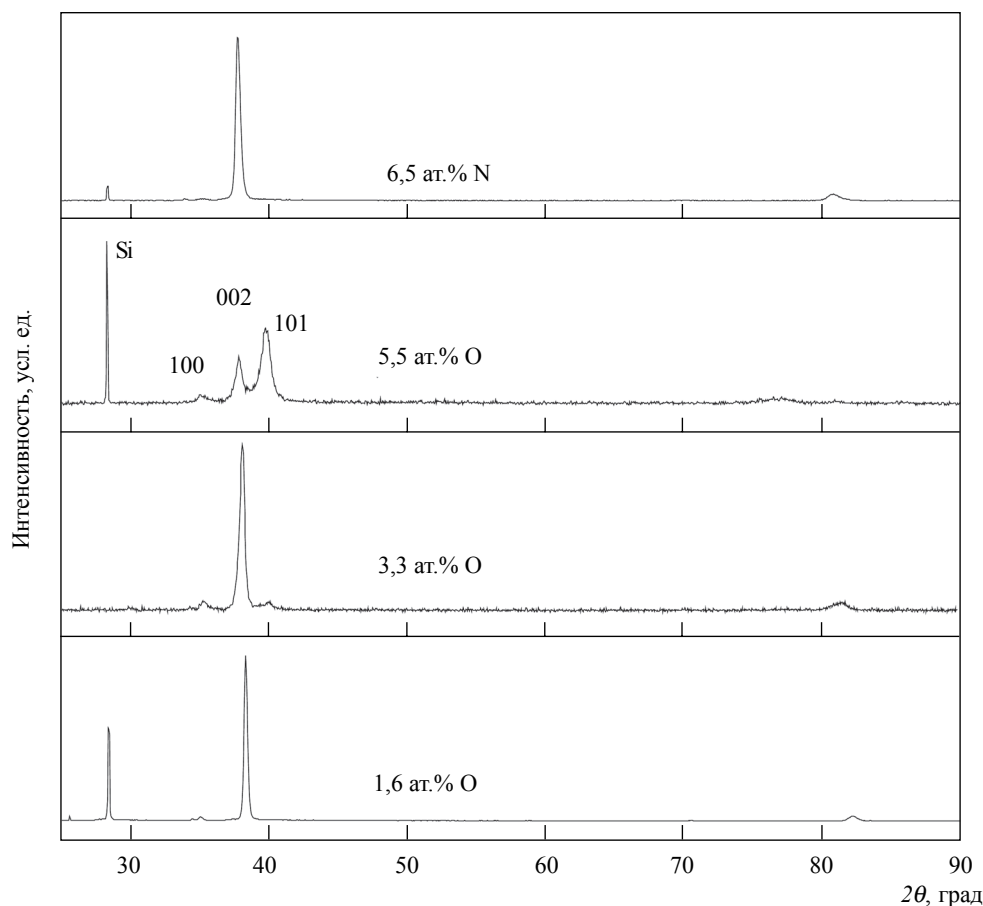


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы пленок титана с различным содержанием кислорода и с максимальным содержанием азота 6,5 ат.%

~85 до ~15 нм. При максимальном содержании азота 6,5 ат.% размер ОКР составляет ~25 нм.

Известно, что атомы кислорода и азота могут растворяться при 500 °С в решетке α -Ti вплоть до ~30 и ~20 ат.% соответственно [15, 16]. Внедряясь в октаэдрические пустоты решетки, они увеличивают деформацию решетки титана, силу межатомных связей и межплоскостные расстояния [17]. Однако полученные в указанной работе данные свидетельствуют о немонотонном поведении микромеханических свойств осажденного титана в зависимости от концентрации кислорода или азота. Так, введение при осаждении в вакуумную камеру очень малых добавок кислорода или азота в количест-

ве, определяемом соотношением P_{O_2}/P_{Ar} (либо P_{N_2}/P_{Ar}) $\leq 0,005$, даже несколько снижает твердость и модуль упругости титановых пленок, а также увеличивает уровень растягивающих напряжений. Последнее указывает на формирование более пористой или более разупорядоченной структуры, что и объясняет некоторое снижение твердости и модуля упругости полученных в этих условиях пленок. Тот факт, что механические свойства и внутренние напряжения измерены разными методами и их изменения с увеличением параметров P_{O_2}/P_{Ar} и P_{N_2}/P_{Ar} , коррелируют не только между собой, но и с пленками разных, хотя и подобных систем Ti-O и Ti-N, указывает на высокую достоверность

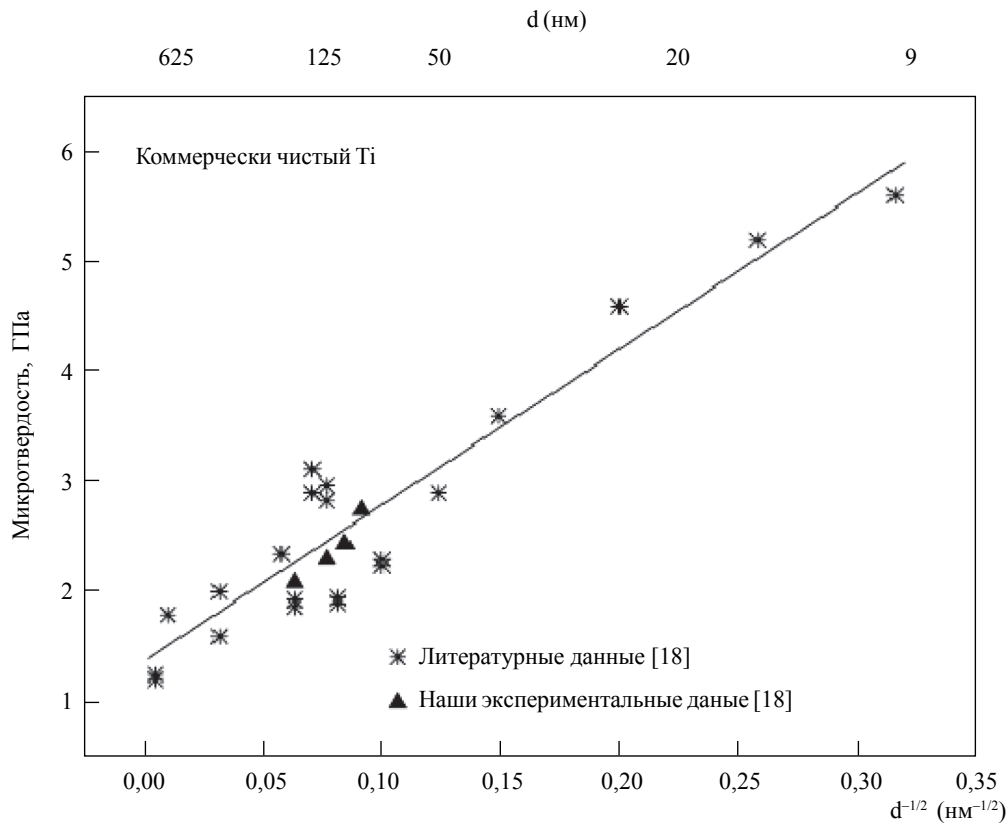


Рис. 6. Зависимость твердости коммерчески чистого титана от размера зерна. График взят из работы [18], где точки (✱) соответствуют литературным данным, а точки (▲) – экспериментально полученным в работе [18]

результатов, полученных при исследовании механических свойств пленок.

Дальнейшее увеличение добавок кислорода (или азота) ($0,01 \leq P_{O_2}/P_{Ar}$ (либо P_{N_2}/P_{Ar}) $\leq 0,08$) при осаждении титановых пленок ведет к заметному возрастанию твердости, модуля упругости, параметра решетки c и сжимающего напряжения, а также сопровождается одновременным уменьшением ОКР. Увеличение параметра решетки c означает заметное повышение концентрации кислорода (азота) в решетке зерна, а увеличение модуля упругости указывает на усиление межатомных связей. В то же время, кроме внедрения в решетку зерен, часть атомов примеси кислорода (азота) в процессе роста пленки сегрегирует по границам

зерен, образуя сильные Ti–O- или Ti–N-связи, что приводит к частичной ликвидации несплошностей в границах зерен, увеличивает когезию между зернами и способствует повышению твердости материала. Образование вокруг зерен оболочек с сильными межатомными связями также препятствует дальнейшему росту зерен, приводит к формированию менее рельефной (с меньшим размером зерен), а значит, более плотной структуры, что подтверждается возрастанием сопутствующих сжимающих напряжений.

Интересно сопоставить величины твердости полученных пленок и объемных наноструктурных образцов коммерчески чистого титана (0,12 ат.% O). Как видно из рис. 6 [18], в случае коммерчески чистого титана соотно-

шение Холла–Петча $\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$ ($H = H_0 + k_y d^{-1/2}$), которое описывает зависимость предела текучести σ_y (твердости H) от размера зерна d в поликристаллических материалах, хорошо выполняется вплоть до размеров зерна ~ 10 нм. Если при размере зерен ~ 10 нм твердость коммерчески чистого титана равна $\sim 5,5$ ГПа, то твердость пленок Ti(O) и Ti(N), полученных с максимальной концентрацией кислорода и азота, достигает значений 11,4 и 9 ГПа при размере зерна 15 и 25 нм соответственно. Можно предположить, что значительное повышение твердости (предела текучести) титановых пленок, полученных при добавлении кислорода (азота), связано в основном с укреплением границ зерен атомами кислорода (азота), которые создают сильные Ti–O- или Ti–N-связи. Соответственно коэффициент k_y в уравнении Холла–Петча, характеризующий трудность передачи скольжения дислокаций через границы зерен, должен увеличиваться. Расчеты показывают, что в пленках титана, полученных с содержанием кислорода 5,5 ат.% (азота 6,5 ат.%), коэффициент k_y может достигать значения $0,47 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, тогда как в иодидном титане k_y равен $0,16 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [19].

В то же время повышение твердости титановых пленок при возрастании в них содержания кислорода (азота) сопровождается одновременным уменьшением отношения W_p/W_t (или увеличением отношения H/E_r), что указывает на снижение пластичности материала. При максимальных концентрациях кислорода (азота) в исследуемых титановых пленках отношение W_p/W_t может достигать величины, характерной для кремниевых пленок [20]. Следовательно, в случаях, когда существует необходимость в использовании титановых пленок не столько твердых, сколько пластичных с низким уровнем напряжений, предпочтительно проводить осаждение при $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}}$ (или $P_{\text{N}_2}/P_{\text{Ar}}$) $\leq 0,005$.

Выводы

В работе показано, что контролируемое введение добавок кислорода и азота при осаждении титановых пленок позволяет варьировать в

широких пределах их твердость и модуль упругости: при увеличении содержания кислорода в пленках до 5,5 ат.% твердость повышается с 4 до 11,5 ГПа, а модуль упругости – с 166 до 193 ГПа; при увеличении содержания азота до 6,5 ат.% твердость изменяется с 4 до 9 ГПа, модуль упругости – с 165 до 181 ГПа. Размер зерна в осажденных пленках при указанном увеличении содержания кислорода и азота уменьшается с 85 до 15 нм и с 85 до 25 нм соответственно. При этом во всех пленках фиксируется только фаза α -Ti.

Резкое увеличение твердости нанокристаллических пленок титана, содержащих до 5,5 ат.% кислорода (до 6,5 ат.% азота), по сравнению с нанокристаллическим коммерчески чистым продуктом, является прежде всего следствием обогащения границ зерен атомами кислорода (азота) и образования сильных Ti–O- или Ti–N-связей. При этом происходит частичная ликвидация несплошностей в границах зерен, увеличивается когезия между зернами, что и приводит к повышению твердости материала. Образование вокруг зерен оболочек с сильными межатомными связями препятствует дальнейшему разрастанию зерен при осаждении и способствует формированию более плотной структуры. Однако пластичность пленок, полученных с добавками кислорода (азота) в указанном количестве, значительно ниже пластичности пленок, осажденных в аргоне.

У роботі наведено результати дослідження впливу малих добавок кисню й азоту на структуру та механічні властивості плівок титану, отриманих магнетронним розпиленням. Показано, що збільшення у плівках концентрації атомів кисню (азоту) до ~ 6 ат.% призводить до зменшення розмірів зерен, підвищення стискальної напруги й значного зростання твердості матеріалу.

Ключові слова: плівки, титан, магнетронне розпилення, твердість, модуль пружності, структура

Influence of small concentrations of oxygen and nitrogen on the structure and mechanical properties of sputtered titanium films are presented. The increase of oxygen (nitrogen) concentration up to ~ 6 at.% results in grain size decrease, increase of compressive stress and significant growth of film hardness.

Key words: films, titanium, magnetron sputtering, hardness, modulus of elasticity, structure

1. Nieh T.G., Wadsworth J. Hall-petch relation in nanocrystalline solids // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1991. – **25**. – P. 955–958.
2. Schiotz J., Di Tolla F., Jacobsen K.W. Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes // *Nature*. – 1998. – **391**. – P. 561–563.
3. Arzt E. Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: a comparative review // *Acta Materialia*. – 1998. – **46**, N 16. – P. 5611–5626.
4. Siegel R.W., Fougere G.E. Mechanical properties of nanophase metals // *NanoStructured Materials*. – 1995. – **6**. – P. 205–216.
5. Influence of oxygen on the morphological and structural properties of Ti thin films grown by ion beam-assisted deposition / J.M. Lopez, F.J. Gordillo-Vazquez, M. Fernandez, J.M. Albella // *Thin Solid Films*. – 2001. – **384**. – P. 69–75.
6. The mechanical and structural properties of Ti films prepared by filtered arc deposition / Bendavid A., Martin P.J., Smith G.B. et al. // *Vacuum*. – 1996. – **47**, N 10. – P. 1179–1188.
7. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // *Успехи физических наук*. – 1998. – **168**, № 1. – С. 55–82.
8. Coating of superplastic Ti-alloy substrates with Ti and Ti–O films by magnetron DC sputtering / Sonoda T., Watazu A., Zhu J. et al. // *Thin Solid Films*. – 2001. – **386**. – P. 227–232.
9. Labdi S., Jellad A., Maciejak O. Loading rate effect on lateral force measurements on nanostructured Ti and TiN thin films // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – **201**. – P. 113–119.
10. Characterizing the porosity in thin titanium films by laser-acoustics // M. Leonhardt, D. Schneider, J. Kaspar, S. Schenk / *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – **185**. – P. 292–302.
11. Nanoindentation and friction studies on Ti-based nanolaminated films / Z.N. Farhat, Y. Ding, D.O. Northwood, A.T. Alpas // *Surface and Coatings Technology*. – 1997. – **89**. – P. 24–30.
12. Oliver W.C., Pharr G.M. An improve technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // *Journal of Materials Research*. – 1992. – **7**. – P. 1564–1583.
13. Stoney G.G. The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis // *Proceedings of the Royal Society. Section A*. – 1909. – **82**. – P. 172–175.
14. Coating of superplastic Ti-alloy substrates with Ti and Ti–O films by magnetron DC sputtering / Sonoda T., Watazu A., Zhu J. et al. // *Thin Solid Films*. – 2001. – **386**. – P. 227–232.
15. Cancarevic M., Zinkevich M., Aldinger F. Thermodynamic description of the Ti–O system using the associate model for the liquid phase // *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. – 2007. – **31**. – P. 330–342.
16. Lengauer W. Properties of bulk δ -TiN_{1-x} prepared by nitrogen diffusion into titanium metal // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1992. – **186**, N 2. – P. 293–307.
17. Титан / Гармата В.А., Петрунько А.Н., Галицкий Н.В. и др. – М.: Металлургия, 1983. – 559 с.
18. Advanced mechanical properties of pure titanium with ultrafine grained structure / A.V. Sergueeva, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, A.K. Mukherjee // *Scripta Materialia*. – 2001. – **45**. – P. 747–752.
19. Сверхмелкое зерно в металлах / Под ред. Л.К. Гордиенко. – М.: Металлургия, 1973. – 384 с.
20. Mechanical properties of amorphous and microcrystalline silicon films / Kulikovskiy V., Vorliceck V., Bohac P. et al. // *Thin Solid Films*. – 2008. – **516**, N 16. – P. 5368–5375.