

Влияние реактивной атмосферы при магнетронном напылении на эволюцию фазового состава алмазоподобных покрытий, легированных хромом

И. С. Левин^{1,2,*}, В. М. Авдюхина¹, М. М. Хрущов², В. А. Шергунов²

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра физики твердого тела
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

²Институт машиноведения имени А. А. Благонравова РАН
Россия, 101990, Москва, Малый Харитоньевский переулок, д. 4

(Статья поступила 14.06.2017; Подписана в печать 21.06.2017)

В работе исследовались образцы алмазоподобных углеродных покрытий, легированных хромом, полученные с помощью технологии магнетронного распыления в активных газовых средах. Изучалось влияние особенностей нанесения покрытий (в первую очередь, состава атмосферы напыления) на их фазовый состав и тонкую атомную структуру. В качестве основного метода исследования использовалась рентгеновская дифрактометрия. Установлено, что использованная технология магнетронного распыления является перспективной для формирования гетерофазной структуры хромовых функциональных покрытий, что в ряде случаев приводит к повышению их механических и трибологических характеристик.

PACS: 61.10.Nz, 68.55.Nq, 81.05.uj УДК: 538.9

Ключевые слова: алмазоподобные покрытия, реактивное магнетронное распыление, легирование, рентгеновская дифракция, нанокompозитная структура, фазовый состав.

Создание высокопрочных покрытий и исследование их функциональных характеристик являются одной из актуальных задач физики конденсированного состояния вещества. Это связано как с потребностью создания материалов (покрытий) с заданными свойствами, так и с рекомендациями по увеличению ресурса работы таких систем. Решение этих задач неразрывно связано со структурными исследованиями, поскольку именно структурно-фазовые характеристики определяют практически все важнейшие физические и эксплуатационные свойства покрытий.

Особое место среди большого числа современных методов исследования реальной структуры материалов занимают рентгеноструктурные, позволяющие неразрушающим способом получить информацию о структуре и фазовом состоянии покрытий.

В настоящей работе исследовались образцы алмазоподобных (АПП) углеродных покрытий, легированных хромом, полученные с помощью технологии магнетронного распыления в активных газовых средах. Изучалось влияние особенностей нанесения покрытий (в первую очередь, состава атмосферы напыления) на их фазовый состав и тонкую атомную структуру.

В табл. 1 приведен список исследованных образцов с указанием газового состава активной атмосферы напыления при их изготовлении.

Во всех случаях происходило распыление металлической хромовой мишени. Источником углерода для образования алмазоподобной матрицы в покрытиях служил газ ацетилен C_2H_2 , содержание которого снижалось по мере увеличения доли азота в составе ат-

мосферы напыления. С целью установления влияния атомов кислорода на образование покрытий для трех образцов азот в составе атмосферы напыления заменялся воздухом.

Таблица I: Список образцов

№ образца	Состав активной атмосферы, (об.%)			
	Ar	C_2H_2	N_2	воздух
1	+	100	–	–
2	+	80	20	–
3	+	60	40	–
4	+	40	60	–
5	+	20	80	–
6	+	20	–	80
7	+	15	–	85
8	+	10	–	90

С использованием растрового электронного микроскопа TESCAN MIRA с приставкой для энергодисперсионного микроанализа INCA на первом этапе исследования определялся элементный состав покрытий. Данное исследование позволяло значительно облегчить установление фазового состава АПП. Результаты исследования элементного состава покрытий приведены в табл. 2.

Было установлено, что отсутствие углерода (и, как следствие этого, алмазоподобной структуры) в покрытиях, нанесенных в содержавшей воздух активной газовой смеси, объясняется взаимодействием газообразного кислорода с адсорбированным на поверхность образцов углеродом, что влекло за собой образование газообразного монооксида углерода (CO), который от-

*E-mail: is.levin@physics.msu.ru

качивался вакуумирующей системой напылительной установки.

Образцы покрытий и исходные стальные заготовки (подложки), на которые они наносились, исследовались с помощью рентгеновского дифрактометра Thermo ARL X'TRA с вертикальным гониометром и энергодисперсионным детектором Пельтье на медном $K\alpha$ -излучении. Все дифрактограммы обрабатывались по методике, описанной в [1, 2], позволяющей вычистить из дифракционной картины вклад от подложки, поскольку глубина проникновения рентгеновских лучей была больше толщины покрытий. Полученные дифрактограммы от образцов покрытий приведены на рис. 1.

Видно, что общим для образцов №№ 1÷5 является наличие узкого дифракционного максимума с угловым положением $\approx 43,6^\circ$ по 2θ , интенсивность которого немонотонно меняется по мере изменения состава активной атмосферы напыления и достигает максимума для образца № 5, нанесенного в атмосфере, максимально обогащенной чистым азотом.

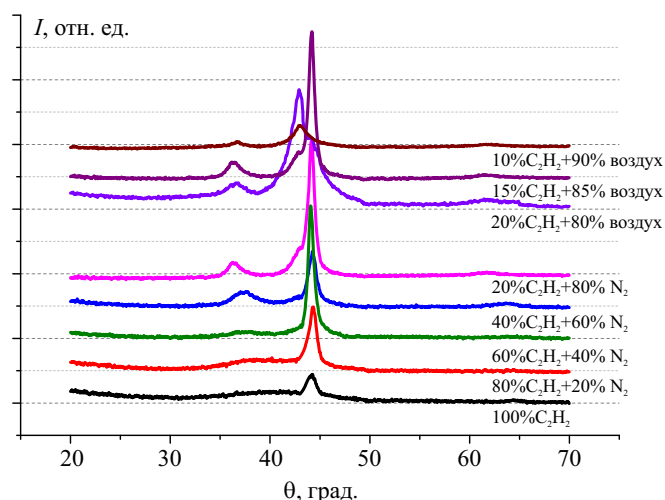


Рис. 1: Дифрактограммы от образцов покрытий с указанием состава активной атмосферы, в которой они были получены

Слева от этого максимума наблюдается широкое диффузное гало, ширина которого уменьшается по мере увеличения доли азота в активной атмосфере напыления. Заметим, что для образцов №№ 4 и 5 вместо гало наблюдается дифракционный максимум с угловым положением $\approx 36,5^\circ$. Полученные результаты свидетельствуют о том, что происходит существенное изменение фазового состава хромовых покрытий в зависимости от состава активной смеси при получении таких АПП.

Также можно заметить, что положения дифракционных максимумов на рис. 1 для всех образцов, полученных в атмосфере напыления, содержавшей воздух, практически одинаковы, однако их интенсивности существенно отличаются, что может свидетельствовать об изменении содержания долей сосуществующих фаз в соответствующих покрытиях.

При определении фазового состава исследованных покрытий по данным элементного химического анализа вначале, используя картотеку дифракционных данных PDF-2 [3], проводилась выборка фаз, которые могли присутствовать в покрытиях. Затем путем наложения на экспериментальную дифракционную картину штрих-диаграммы, отображающей угловые положения дифракционных пиков для той или иной фазы (рассчитанные по данным из картотеки), из списка возможных фаз выбирались наиболее вероятные варианты с помощью программы «Match!1.9» [4]. Критерием выборки служило соответствие углового положения пиков фазы особенностям формы экспериментальной кривой.

Функционал программы «MDI Jade 6.5» [5] позволял синтезировать суммарную расчетную дифрактограмму для выбранного набора фаз, наличие которых предполагалось в образце покрытия. Данная синтезированная кривая представляла собой сумму пиков, смоделированных функциями псевдо-Войта. Это позволило провести процедуру подгонки расчетной кривой к экспериментальной (после вычитания из нее вклада от подложки) путем вариации интенсивностей, интегральных ширины и удельных долей функций Лоренца и Гаусса в их линейной комбинации. Критерием успешности этой подгонки служила минимизация параметра несоответствия (R_p):

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^N |I_i^{\text{Э}} - I_i^{\text{Р}}|}{\sum_{i=1}^N I_i^{\text{Э}}} \cdot 100\%,$$

где $I^{\text{Э}}$ и $I^{\text{Р}}$ — экспериментальная и расчетная интенсивности.

Результаты определения фазового состава покрытий и долей сосуществующих в них фаз (из отношения суммарных интегральных интенсивностей) приведены в табл. 3, а пример определения — на рис. 2.

Фазовый анализ исследованных образцов покрытий № 1–5 показал, что в них присутствуют фазы чистого хрома и карбидов хрома. По мере изменения состава активной атмосферы напыления вид дифрактограмм от соответствующих покрытий существенно менялся, что было связано с изменением структурного типа фаз карбида хрома в покрытиях (от Cr_{23}C_6 к Cr_7C_3). В итоге при минимальной доле ацетилена в атмосфере напыления наблюдалась фаза карбида хрома Cr_3C_2 .

Дополнительная фаза нитрида хрома была обнаружена в образцах, полученных при содержании азота в атмосфере напыления более 40 об.%, причем в образце № 3 эта фаза обеднена азотом (Cr_2N) по сравнению с тем, что наблюдалось в образцах №№ 4 и 5 (CrN).

В покрытиях, синтезированных в атмосферах, содержавших кислород, вместо карбидных наблюдались оксидные фазы хрома.

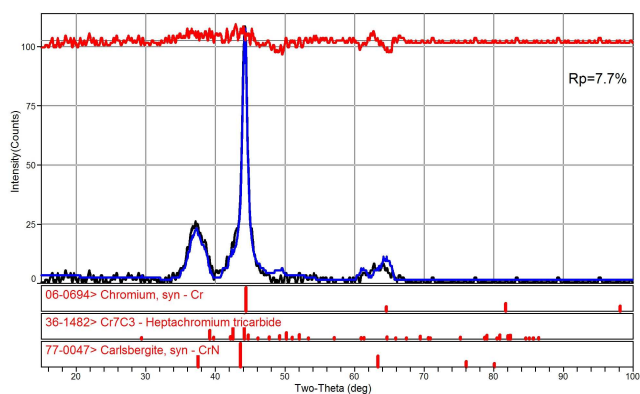
По результатам проведенного фазового анализа был сделан вывод о влиянии состава активной атмосферы не только на химический, но и на фазовый состав получаемых покрытий. Действительно, по мере увеличения объемной доли азота в активной атмосфере

Таблица II: Результаты исследования химического состава образцов

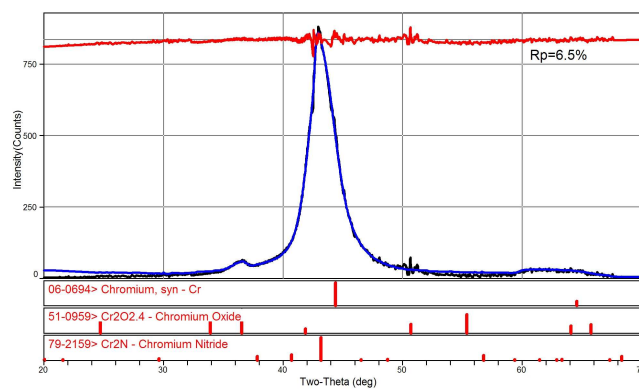
№ образца	Содержание углерода, ат.%	Содержание азота, ат.%	Содержание кислорода, ат.%	Содержание хрома, ат.%
1	80.4±0.5	4.3±0.5	-	15.0±0.2
2	64.3±0.5	8.7±0.5	-	26.9±0.2
3	56.1±0.5	16.4±0.5	-	27.2±0.2
4	49.5±0.5	18.0±0.5	-	32.1±0.2
5	27.4±0.5	29.3±0.5	-	42.8±0.2
6	-	27.6±0.5	22.1±0.5	49.9±0.2
7	-	12.4±0.5	42.5±0.5	44.8±0.2
8	-	16.7±0.5	38.2±0.5	46.7±0.2

Таблица III: Фазовый состав и относительная доля сосуществующих фаз

№ образца	Фазовый состав	Отношение долей фаз	$R_p, \pm 0.5\%$
1	$Cr_{23}C_6, Cr$	1 : 1	7.8
2	$Cr_{23}C_6, Cr$	1 : 3	7.5
3	Cr_7C_3, Cr_2N, Cr	1 : 1 : 1	3.1
4	Cr_7C_3, CrN, Cr	2 : 1 : 1	7.7
5	Cr_3C_2, CrN, Cr	1 : 1 : 1	7.2
6	$Cr_2O_{2.4}, Cr_2N, Cr$	1 : 4 : 1	5.4
7	$Cr_2O_{2.4}, Cr_2N, Cr$	2 : 1 : 2	6.5
8	Cr_2O_3, Cr_2N, Cr	2 : 3 : 1	6.5



Образец № 4



Образец № 7

Рис. 2: Результат определения фазового состава некоторых из покрытий

при синтезе покрытий наблюдается смена типа карбидных фаз хрома и дополнительно выделение фазы нитрида хрома.

Из данных об уширении дифракционных максимумов для образцов покрытий №№1–5 по формуле Селякова–Шеррера были оценены размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) чистого хрома, его нитридных и карбидных фаз. Погрешность расчета величины размеров ОКР составляла ± 0.5 нм. Результаты расчетов представлены на рис. 3.

Оказалось, что размер ОКР (D) фазы чистого хрома существенно превышает характерный размер включений его нитридных и карбидных фаз. По мере увеличения объемной доли азота и уменьшения доли ацетилена в активной атмосфере напыления наблюдалось увеличение размеров ОКР фаз чистого хрома и его нитридов, тогда как для величин ОКР карбидных фаз хрома данной тенденции не наблюдалось. Можно заключить, что исследуемые покрытия являются наноструктурированными, поскольку рассчитанные значе-

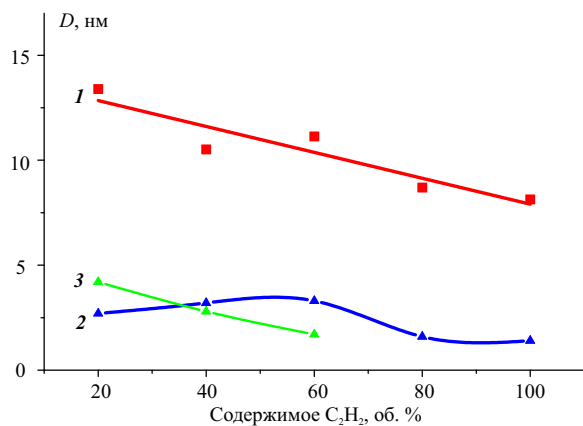


Рис. 3: Зависимости размеров блоков ОКР (D): 1 — хрома, 2 — карбидных и 3 — нитридных фаз хрома от содержания ацетилена в активной атмосфере при синтезе покрытий

ния ОКР меньше 15 нм.

Для подтверждения результатов фазового анализа был проведен расчет парных функций радиального распределения атомов (ПФРР) $G(r)$ для всех исследованных образцов покрытий, который производился с помощью компьютерной программы «PDFgetX3» [6].

$$G(r) = \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_0^\infty q [S(q) - 1] \sin(qr) dq G(r),$$

где $S(q) = 1 + \frac{[\sum c_i f_i(q)]^2}{\sum c_i f_i(q)^2}$ — парциальная функция Фабера–Займана, c_i — атомная концентрация, $f_i(q)$ — атомный фактор рассеяния.

Измеренная в эксперименте зависимость интенсивности от угла рассеяния 2θ перестраивалась в масштабах длины дифракционного вектора $q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$. Она включала в себя интенсивность рассеяния образцом, воздухом и космическим фоном, который измерялся при закрытом окне рентгеновской трубки и не превышал 0,1 имп/с. Рассеяние воздухом регистрировалось в отсутствие образца. Для бесконечно толстого образца поправка на рассеяние воздухом бралась равной $I_{\text{возд}}(q)/2$. В случае сложных соединений, к которым относятся исследуемые образцы, поглощение рентгеновских лучей представляло собой сумму поглощений всеми вносящими вклад в него химическими элементами с учетом их концентраций. Результаты проведенного расчета ПФРР приведены на рис. 4.

Было установлено, что рассчитанные длины атомных связей, которым соответствуют положения локальных максимумов ПФРР (табл. 4), качественно подтверждают результаты фазового анализа для всех исследованных образцов покрытий.

Отсутствие точного согласия с литературными данными [7] связано с тем, что в литературе приводятся данные по межатомным связям для идеальных кристаллических структур (фаз), тогда как исследованные покрытия обладают сложной дефектной структурой, на что указывает вид их рентгеновских дифракционных спектров. Кроме того, технологии синтеза АПП, использованные в данной работе, неизбежно приводят

к возникновению в покрытиях преимущественных ориентировок (текстур). Такая аксиальная текстура с осью $\langle 110 \rangle$, как видно из дифрактограмм (рис. 1), действительно существует.

По результатам проведенной работы можно заключить, что атомно–кристаллическая структура и фазовый состав алмазоподобных углеродных покрытий, полученных методом магнетронного распыления хрома в реактивной атмосфере ацетилена и азота, существенно зависит от особенностей используемой технологии нанесения покрытий.

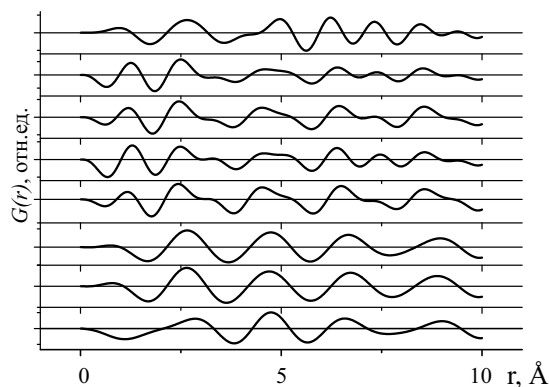


Рис. 4: ПФРР покрытий a-C:H:Cg, полученных в активных атмосферах различного состава

Установлено, что повышение концентрации азота в составе реактивной атмосферы напыления увеличивает интенсивность образования наноразмерных выделений фазы нитрида хрома в покрытиях, а замещение азота воздухом в составе активной газовой смеси приводит к отсутствию алмазоподобной структуры в покрытиях.

Показано, что метод парной функции радиального распределения атомов, рассчитанной из данных рентгендифракционного эксперимента, качественно подтверждает результаты проведенного фазового анализа и оценку среднего размера зерна в исследованных покрытиях.

Таким образом можно констатировать, что метод магнетронного распыления хрома в реактивной атмосфере ацетилена и азота является перспективным для формирования гетерофазной структуры покрытий a-C:H:Cg, состоящей из наноструктурированных областей металлической фазы хрома и наноразмерных выделений фаз карбидов и нитрида хрома. Установленные структурно–фазовые параметры исследованных покрытий свидетельствуют об их возможных высоких функциональных характеристиках. Метод магнетронного распыления хрома в реактивной атмосфере ацетилена и азота позволяет управлять структурно–фазовыми характеристиками покрытий a-C:H:Cg путем изменения состава активной атмосферы при изготовлении покрытий.

Таблица IV: Положения максимумов ПФРР для исследованных покрытий

№ образцов	1	2	3	4	5	6-8
$r, \text{Å}$	0.98	1.26	1.18	1.28	1.17	0.79
	2.66	2.50	2.45	2.50	2.43	2.65
	4.16	3.33	3.26	3.33	3.12	4.71
	4.97	4.58	4.50	4.58	4.62	6.70
	6.22	5.31	5.20	5.31	5.20	8.89
	7.30	6.36	6.46	6.36	6.46	–
	8.45	7.40	7.37	7.51	7.37	–
	9.39	8.52	8.59	8.59	8.59	–
	–	9.42	9.39	9.42	9.39	–

[1] Хрущов М. М., Свешников С. В. Наноинженерия. 2012.

№ 8. С. 37.

[2] Левин И. С., Хрущов М. М., Марченко Е. А., Авдюхина В. М. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон. 2016.

№ 2. С. 46.

[3] <http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>.

[4] <http://www.crystalimpact.com/match/>.

[5] <http://www.materialsdata.com/products.htm>.

[6] Juhás P., Davis T., Farrow C. L., Billinge S. J. L. J. Appl. Cryst. 2013. **46**(2). P. 560.

[7] McClune F. Powder Diffraction. 1986. **1**. P. 77.

Influence of the reactive atmosphere during magnetron sputtering on evolution of the phase composition of diamond-like coatings doped with chromium

I. S. Levin^{1,2,a}, V. M. Avdyukhina¹, M. M. Khrushchov², V. A. Schergunov²

¹Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University
Moscow 119991, Russia

²A. A. Blagonravov Mechanical Engineering Research Institute of RAS
Moscow 101990, Russia.

E-mail: ^ais.levin@physics.msu.ru

The samples of diamond-like carbon coatings doped with chromium, obtained with the help of magnetron sputtering technology in active gas media, were investigated. The influence of the features of the deposition of coatings (primarily the composition of the sputtering atmosphere) on their phase composition and the fine atomic structure was studied. X-ray diffractometry was used as the main research method. It is established that the used technology of magnetron sputtering is promising for the formation of a heterophase structure of chromium functional coatings, which in a number of cases leads to an increase in their mechanical and tribological characteristics.

PACS: 61.10.Nz, 68.55.Nq, 81.05.uj.

Keywords: diamond-like coatings, reactive magnetron sputtering, doping, X-ray diffraction, nanocomposite structure, phase composition.

Received 14 June 2017.

Сведения об авторах

1. И. С. Левин Иван Сергеевич — канд. физ.-мат. наук, мл. науч. сотрудник; тел. (495) 939-46-10, e-mail: is.levin@physics.msu.ru.

2. Авдюхина Валентина Михайловна — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-46-10, e-mail: vm_avdyukhina@physics.msu.ru.

3. Хрущов Михаил Михайлович — канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник; тел. (499) 135-43-29, e-mail: michel_x@mail.ru.

4. Шергунов Василий Александрович — мл. науч. сотрудник; тел. (499) 135-43-29, e-mail: schergunov.vasily@physics.msu.ru.