

АНАЛИЗ МОРФОЛОГИИ И СОСТАВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ТИТАНА, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ КОНДЕНСАЦИИ С ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКОЙ

© 2018 П. В. Орлов¹, Д. Н. Коротаев¹, С. Н. Несов², П. М. Корусенко^{2,3}, С. Н. Поворознюк^{2,3}

¹Сибирский государственный автомобильно-дорожный университет, пр. Мира, 5, 644080 Омск, Россия

²Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, пр. К. Маркса, 15, 644024 Омск, Россия

³Омский государственный технический университет, пр. Мира, 11, 644050 Омск, Россия
e-mail: nesov55@mail.ru

Поступила в редакцию 28.08.2018

Аннотация. С применением экспериментальных методов анализа исследованы морфология, элементный состав и химическое состояние элементов покрытий на основе нитрида титана, формируемых методом конденсации с ионной бомбардировкой. Установлено, что покрытия с различным временем формирования обладают достаточно близким химическим составом и содержат нитрид (TiN), оксинитрид (TiN_xO_{1-x}), оксид (TiO_x), карбид титана (TiC). Однако с увеличением времени формирования в покрытиях наблюдается повышение доли углерода, входящего в состав карбида титана. На основе анализа состава покрытий, полученных при различной длительности формирования, а также данных об изменении состава покрытий по глубине предложена возможная динамика внедрения и диффузии примесей (углерода и кислорода) в процессе формирования покрытий.

Ключевые слова: нитрид титана, покрытие, конденсация с ионной бомбардировкой, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ионное травление.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/638>

ВВЕДЕНИЕ

Упрочняющие и защитные покрытия на основе нитрида титана, получаемые вакуумными ионно-плазменными методами, широко используются в мировой промышленности. Большой научно-практический интерес к пленкам TiN вызван уникальным сочетанием их свойств: высокие значения показателей твердости и упругости, температуростойкости и химической инертности [1–3]. Традиционно для формирования покрытий из нитрида титана применяют магнетронное распыление и метод конденсации с ионной бомбардировкой (КИБ) [4, 5]. Преимуществом метода КИБ является высокая адгезия покрытия к подложке за счет достаточно высокой энергии ионов в процессе предварительной очистки и скорость формирования покрытий. К недостаткам данного метода относят вероятность образования капельной фазы металлического титана, снижающей механические характеристики покрытий. При всей привлекательности упрочняющих и защитных покрытий на основе фаз внед-

рения необходимость надежного получения покрытий TiN с заданными свойствами осложняется рядом проблем. Одна из них связана с тем, что фазы внедрения переходных металлов IV группы обладают широкими областями гомогенности и относятся к нестехиометрическим соединениям [6]. Варьирование параметров нанесения покрытий приводит к образованию фаз внедрения нестехиометрического состава, оказывающего сильное влияние на свойства материала покрытия. Помимо этого существенное влияние на элементный и фазовый состав и, соответственно, свойства формируемых покрытий оказывают остаточные газы, содержащие углерод и кислород, которые помимо основного рабочего газа, присутствуют в вакуумной камере. Конденсируясь на поверхности, они вследствие повышенных температур, сопровождающих процессы диффузии и фазообразования, приводят к изменению распределения фазового состава по глубине формируемого покрытия. В связи с этим представляется важным анализ изменения

состава и химического состояния элементов покрытий, нанесённых с различными параметрами, с применением комбинации методов, обладающих различной локальностью по глубине. Для этих целей весьма эффективным является использование рентгеновских методов, в частности, рентгенофотоэлектронной и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

В настоящей работе для анализа морфологии, структуры и состава покрытий на основе нитрида титана, полученных с использованием метода конденсации с ионной бомбардировкой при варьировании времени нанесения, были использованы методы сканирующей электронной микроскопии (Scanning Electron Microscopy – SEM), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Energy-dispersive X-ray spectroscopy – EDX). Исследование химического состояния элементов было проведено с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (X-ray photoelectron spectroscopy – XPS).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для формирования покрытий нитрида титана была использована установка ННВ-6.6. В качестве подложек были выбраны пластины из твердого сплава ВК-8 с шероховатостью не более 1.25 мкм. При формировании покрытий использовался катод из металлического титана с включением металлического алюминия, наличие которого снижает вероятность образования капельной фазы металлического титана в покрытии [7]. Перед нанесением покрытий производилась предварительная ионная очистка подложек подачей высокого напряжения ~900–1000 В при давлении в камере $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ Торр. При этом в процессе предварительной очистки происходит нагрев образцов до температур ~450–550 °С и активация их поверхности за счет формирования структурных дефектов. Формирование покрытий проводилось в атмосфере сухого азота при давлении в камере $\sim 2\text{--}3 \cdot 10^{-3}$ Торр. Ток дугового разряда составлял ~100–110 А, а напряжение на подложке составляло ~200–220 В. Время формирования покрытий составляло 15, 35 и 50 минут.

Анализ морфологии и структуры покрытий был выполнен с использованием метода SEM на электронном микроскопе JEOL JSM 6610 LV в центре коллективного пользования ОНЦ СО РАН (ОмЦКП СО РАН, г. Омск). Регистрация изображений осуществлялась при ускоряющем напряжении 20 кВ, с пространственным разрешением 10 мкм. EDX анализ был осуществлен на микроскопе JEOL JSM

6610 LV с использованием приставки INCA-350 Oxford Instruments. Диаметр зондирующего пучка электронов при исследовании методом EDX составлял ~1.5 мкм, а глубина анализа до ~2–3 мкм.

Изучение состава и химического состояния покрытий было осуществлено с использованием метода XPS на аналитическом комплексе Surface Science Center (Riber). Для возбуждения рентгеновского излучения использовался источник с Al-анодом с энергией линии Al равной 1486.6 эВ. XPS спектры были получены в условиях сверхвысокого вакуума ($\sim 10^{-9}$ Торр) с использованием анализатора типа двухкаскадного цилиндрического зеркала MAC-2. Диаметр рентгеновского пучка составлял ~5 мм, мощность источника 240 Вт. Разрешение по энергии при регистрации спектров основных линий составляло 0.2 эВ, обзорных спектров – 1.2 эВ и было постоянно во всем диапазоне измеряемых энергий. Глубина анализа данным методом составляла ~1–3 нм. Для получения информации о составе и химическом состоянии элементов покрытий в приповерхностной области образцов был использован послойный XPS анализ, который проводился непосредственно в камере спектрометра. Слой покрытия стравливался пучком ионов аргона со средней энергией 3 кэВ при давлении в камере спектрометра $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ Торр. Скорость травления покрытий составляла ~1–2 нм/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология покрытий

На рис. 1 приведены SEM изображения покрытий, полученных при различном времени формирования. Как видно (рис. 1) покрытия обладают достаточно близкой текстурой поверхности: наблюдается наличие кратеров и возвышенностей, а также кластеров сферической формы. Сравнение изображений рис. 1а, б, в показывает, что покрытие с максимальным временем формирования имеет более гладкую поверхность и наименьшее количество сферических кластеров. Элементный EDX анализ показал наличие в составе покрытий титана, кислорода, азота, углерода, алюминия и элементов, принадлежащих подложке (вольфрама, кобальта и углерода). Присутствие кислорода и углерода, по-видимому, связано с их наличием в остаточной атмосфере камеры установки при формировании покрытий. Наличие небольшого количества железа, вероятно, обусловлено технологическими особенностями формирования покрытий, в частности, распылением стальных конструктивных элементов установки ННВ-6.6. В табл. 1 приведены суммарные значения азота

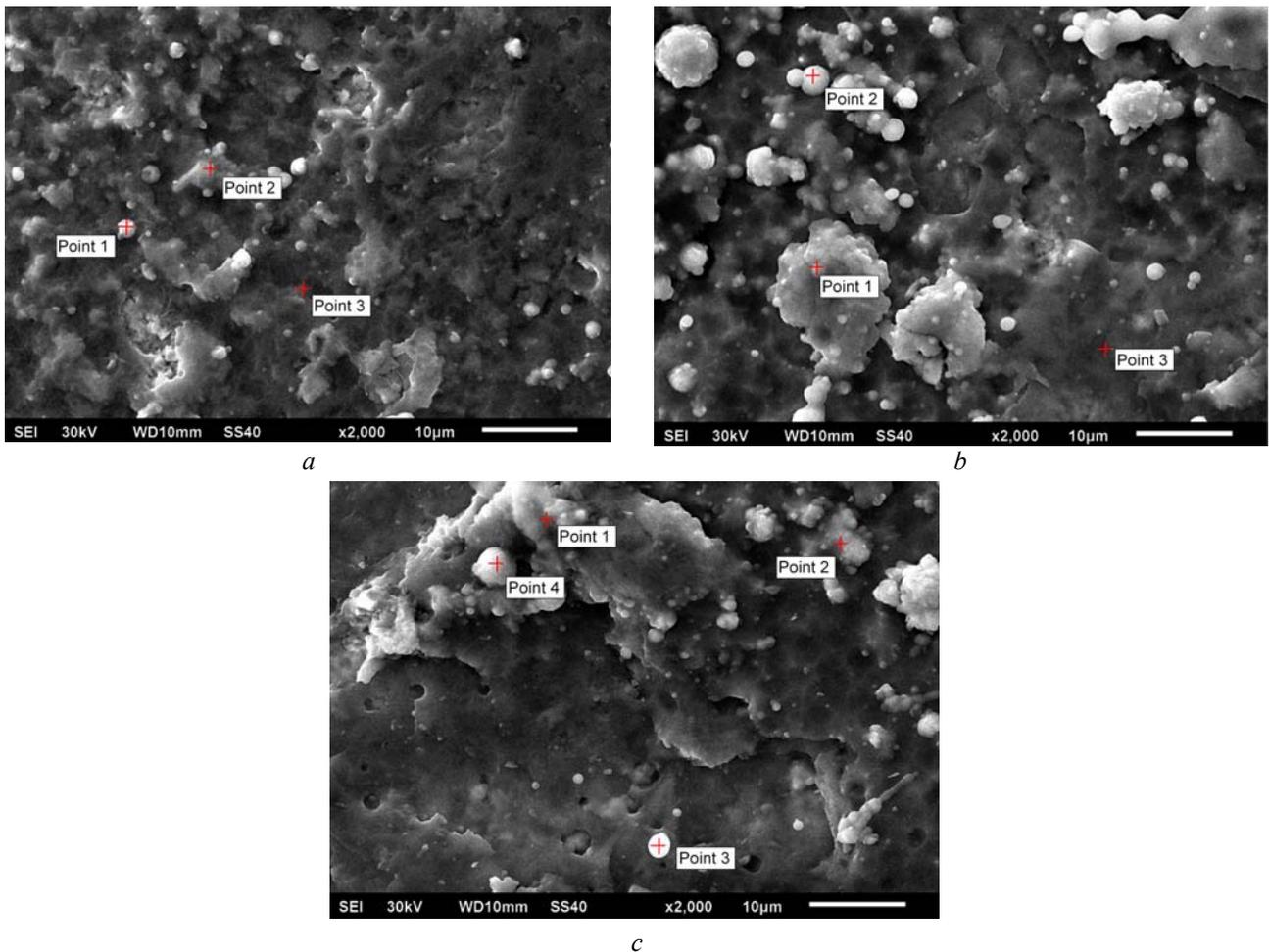


Рис. 1. SEM изображения покрытий, полученных при различном времени формирования:
a – 15 мин; *b* – 35 мин; *c* – 50 мин

[**Fig. 1.** SEM images of coatings obtained at different formation times: *a* – 15 min; *b* – 35 min; *c* – 50 min]

и кислорода. Это связано с близкими значениями энергий рентгеновских квантов, эмитируемых с *K*-уровней азота и кислорода, что затрудняет корректное определение их концентрации. Как видно из табл. 1, концентрация элементов подложки значительно снижается с увеличением времени формирования покрытия, что связано с увеличением толщины покрытия. Из данных EDX видно, что среднее значение концентрации титана и азота с кислородом во всех покрытиях имеет близкое значение и составляет ~27–29 и ~46–48 ат. % соответственно. Это свидетельствует о достаточно равномерном составе покрытий, обладающих различной толщиной. Кроме этого, результаты количественного EDX анализа, полученные непосредственно с участков поверхности, содержащих сферические кластеры (рис. 1*a* (point 1), 1*b* (point 2), 1*c* (points 3, 4)), показывают, что концентрация азота и кислорода практически не отличается от их концентрации на участках, не содержащих указанные кластеры. Следо-

вательно, данные кластеры не являются капельной фазой металлического титана.

Состав и химическое состояние покрытий

На рис. 2 приведены обзорные XPS спектры для покрытий с различным временем формирования. В спектрах (рис. 2) наблюдаются линии титана: оже-переход Ti LMM (в диапазоне энергий связи ~1100–900 эВ), Ti 2*s* (~555 эВ), Ti 2*p* (~455 эВ), Ti 3*s* (~57 эВ) и Ti 3*p* (~57 эВ); кислорода: оже-переход O KLL (~970 эВ), O 1*s* (~530 эВ); азота: N 1*s* (~400 эВ); углерода: C 1*s* (~285 эВ); железа: Fe 2*s* (~848 эВ) и Fe 2*p* (~710 эВ). При этом фотоэлектронные линии Al не наблюдаются ввиду низкого значения сечения фотоионизации для Al 2*p* уровня при использовании возбуждающего излучения с энергией 1486.6 эВ, а также его низкой концентрацией в покрытиях.

Количественный состав покрытий, определенный из обзорных XPS спектров, приведен в табл. 2. Как видно из табл. 2, для всех покрытий наблюда-

Таблица 1. Состав покрытий, полученных при различном времени формирования, по данным EDX
[Table 1. Composition of coatings obtained at different formation times, according to EDX]

№ точки [№ point]	Концентрация, ат. % [Concentration, at. %]						
	[C]	[N]+[O]	[Al]	[Ti]	[Co]	[W]	[Fe]
15 минут [15 min]							
1	16.9	44.4	1.5	31.5	0.5	5.1	0.1
2	15.6	48.8	0.8	28.2	1.5	5.0	0.1
3	19.5	46.8	0.6	25.3	2.6	5.1	0.1
Среднее значение [Mean]	17.3	46.7	1.0	28.3	1.5	5.1	0.1
35 минут [35 min]							
1	27.0	49.9	0.7	21.5	0.2	0.7	0.0
2	17.0	52.9	0.8	29.1	0.0	0.2	0.0
3	21.5	41.6	0.4	32.6	0.5	3.4	0.0
Среднее значение [Mean]	21.8	48.1	0.6	27.7	0.3	1.5	0.0
50 минут [50 min]							
1	26.2	50.8	0.5	22.3	0.1	0.1	0
2	23.8	41.4	0.4	34.2	0.0	0.2	0
3	21.9	49.9	0.4	27.5	0.1	0.2	0
4	24.1	45.0	0.8	30.0	0.0	0.1	0
Среднее значение [Mean]	22.7	46.8	0.6	28.5	0.3	1.1	0

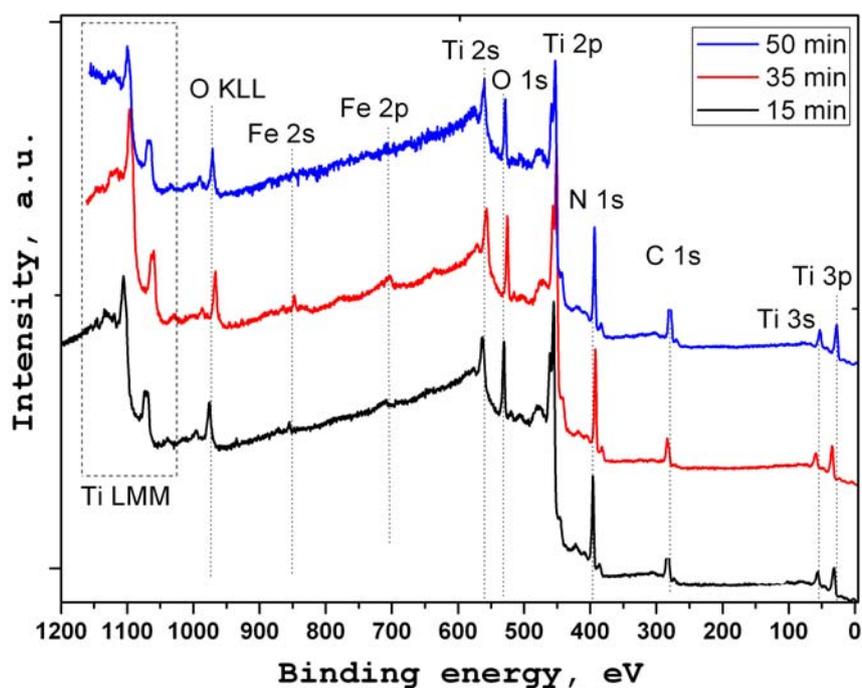


Рис. 2. Обзорные XPS спектры для покрытий, полученных при различном времени формирования
[Fig. 2. Survey XPS spectra for coatings obtained at different formation times]

Таблица 2. Состав покрытий, полученных при различном времени формирования, по данным XPS
[Table 2. Composition of coatings obtained at different formation times, according to XPS]

№ точки [№ point]	Концентрация, ат. % [Concentration, at. %]				
	[Ti]	[N]	[O]	[C]	[Fe]
15 минут [15 min]					
1	31.3	27.0	14.7	25.9	1.1
2	31.6	26.6	14.3	26.7	0.8
3	31.1	25.9	14.3	27.7	1.0
Среднее значение [Mean]	31.3	26.5	14.4	26.8	1.0
35 минут [35 min]					
1	35.8	27.3	16.5	18.7	1.7
2	35.4	27.1	16.9	19.6	1.0
3	35.4	27.0	16.9	19.2	1.5
Среднее значение [Mean]	35.5	27.1	16.8	19.2	1.4
50 минут [50 min]					
1	35.4	28.5	13.3	22.0	0.8
2	35.2	28.0	13.0	22.2	1.6
3	35.6	28.1	13.3	22.0	1.0
Среднее значение [Mean]	35.4	28.2	13.2	22.1	1.1

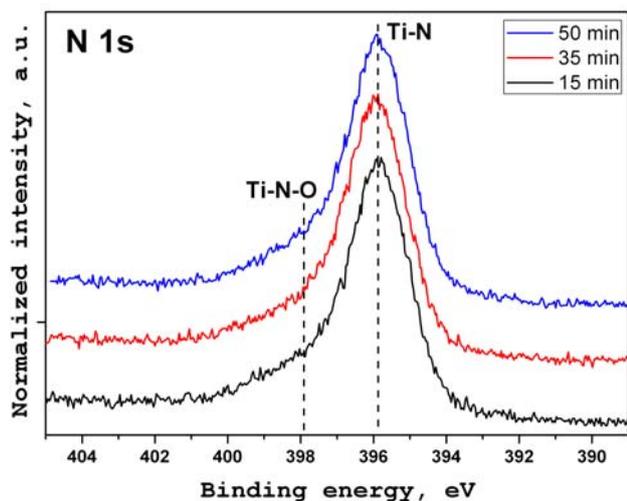
ется незначительный разброс значений концентраций элементов в различных точках поверхности. Это свидетельствует о достаточно однородном составе покрытий по площади. Высокая концентрация кислорода и углерода позволяет предполагать наличие оксинитридов и карбидов титана в составе покрытий. При этом содержание основных элементов и примесей (Ti, N, O, C) в покрытиях по данным XPS (табл. 2) достаточно хорошо согласуются с данными EDX анализа (табл. 1), несмотря на значительное различие глубины зондирования этих методов. Это может свидетельствовать о том, что состав покрытий является гомогенным по глубине.

Анализ химического состояния элементов покрытий: азота, кислорода, углерода и титана проводился по спектрам основных линий N 1s, O 1s, C 1s и Ti 2p.

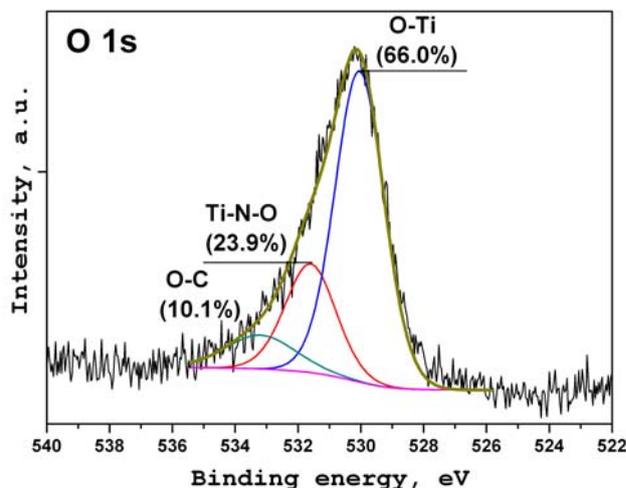
На рис. 3а приведены XPS спектры азота для покрытий с различным временем формирования. Как видно (рис. 3а) положение основного максимума N 1s линии для всех вариантов покрытий совпадает и составляет ~396 эВ, что соответствует азоту химически связанному с титаном в нитриде титана [8]. Состояния в высокоэнергетической области спектра N 1s в диапазоне энергий связи ~397–

399 эВ позволяют предположить наличие атомов азота в связи с титаном и кислородом, что может свидетельствовать о присутствии оксинитридов титана в составе покрытий. Результаты разложения спектров N 1s показали (рис. 3b), что максимум высокоэнергетического компонента расположен на энергии ~397.8 эВ, что соответствует азоту в составе оксинитридов титана (TiN_xO_{1-x}) [8, 9]. Соотношение интегральных площадей компонентов, отвечающих азоту в составе TiN и TiN_xO_{1-x} для всех вариантов покрытий, имеют близкие значения. Доля азота в TiN составляет ~80 %, доля азота в TiN_xO_{1-x} ~20 %.

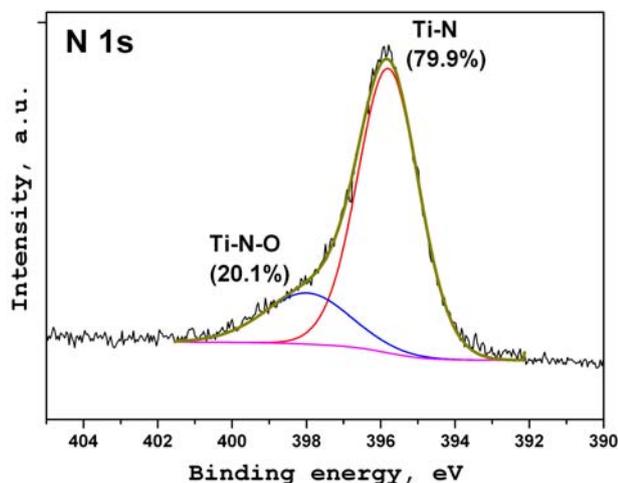
Детальный анализ линии O 1s кислорода с разложением на компоненты подтверждает присутствие оксинитридов титана (TiN_xO_{1-x}) в покрытиях (рис. 4). Анализ полученных спектров показал (рис. 4), что кислород в покрытиях присутствует в трех различных химических состояниях. Компонент спектра с максимумом на энергии связи ~530 эВ отвечает кислороду, входящему в состав оксида титана (TiO₂) [9–11]. Компонент с максимумом на энергиях связи ~531.6 эВ соответствует кислороду в составе оксинитридов титана (TiN_xO_{1-x}) [9–11]. Высокоэнергетический компонент спектра (энергия связи ~533 эВ) отвечает кислороду, химически



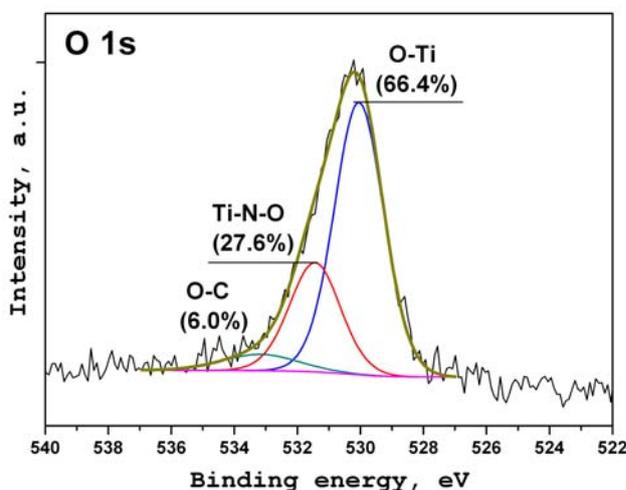
a



a



b



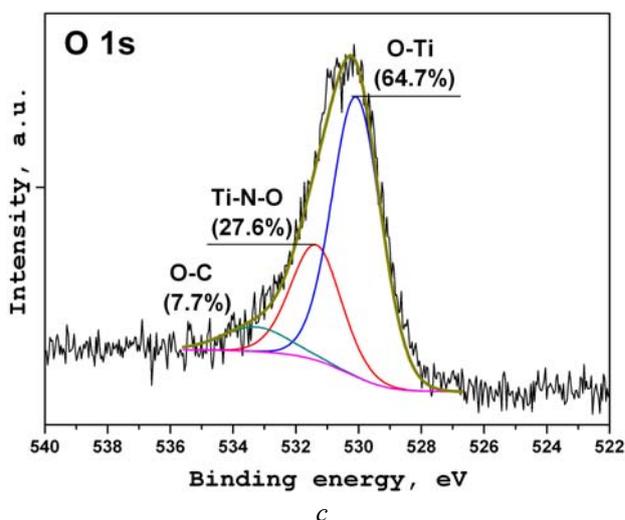
b

Рис. 3. *a* – XPS спектры азота N 1s для покрытий, полученных при различном времени формирования и *b* – спектр азота с разложением на компоненты для покрытия (35 мин)

[Fig. 3. *a* – XPS spectra of nitrogen N 1s for coatings obtained at different formation times and *b* – nitrogen spectrum with decomposition into components for coating with formation time 35 min]

связанному с углеродом в составе C–O и C=O [11, 12]. Наличие углерод-кислородных химических связей может быть обусловлено частичным окислением углерода.

Как видно из рис. 4 компоненты спектров кислорода для всех вариантов покрытий имеют близкое значение относительной подынтегральной площади. Наименьшее значение кислорода в составе оксида титана наблюдается для покрытия, сформированного при 50 минутах. Этот результат хорошо согласуется с данными количественного XPS анализа, который показал наимень-



c

Рис. 4. XPS спектры кислорода O 1s для покрытий, полученных при различном времени формирования: *a* – 15 мин; *b* – 35 мин; *c* – 50 мин

[Fig. 4. XPS spectra of oxygen O 1s for coatings obtained at different formation times: *a* – 15 min; *b* – 35 min; *c* – 50 min]

шую концентрацию кислорода в составе данного образца (табл. 2).

На рис. 5 представлены XPS спектры остовой линии углерода C 1s покрытий с различным временем формирования. Форма спектров позволяет говорить, что углерод присутствует в покрытиях в трех химически неэквивалентных состояниях. Разложение спектров на составляющие позволило определить положения максимумов и относительных интегральных площадей компонентов спектров углерода (рис. 5*b, c, d*). Наиболее интенсивный компонент спектров углерода на энергии связи ~284.6 эВ отвечает углероду, входящему в состав C-C/C=C/C-H химических связей [13]. Наиболее вероятно, что данный углерод присутству-

ет в виде аморфных включений. Компонент спектра с максимумом на энергии связи ~281.7 эВ отвечает углероду, химически связанному с титаном (карбиды титана TiC) [14]. Компонент с максимумом на энергии связи ~287.4 эВ отвечает углероду, химически связанному с кислородом [15]. Из рис. 5 видно, что с увеличением времени формирования покрытия наблюдается рост относительной интенсивности компонента, отвечающего углероду в составе карбидов титана. Результаты разложения показали, что относительное содержание карбидов титана для покрытий, сформированных при 15 и 50 минутах, различается практически в два раза.

В процессе формирования покрытий углерод осаждается на их поверхность из остаточной атмос-

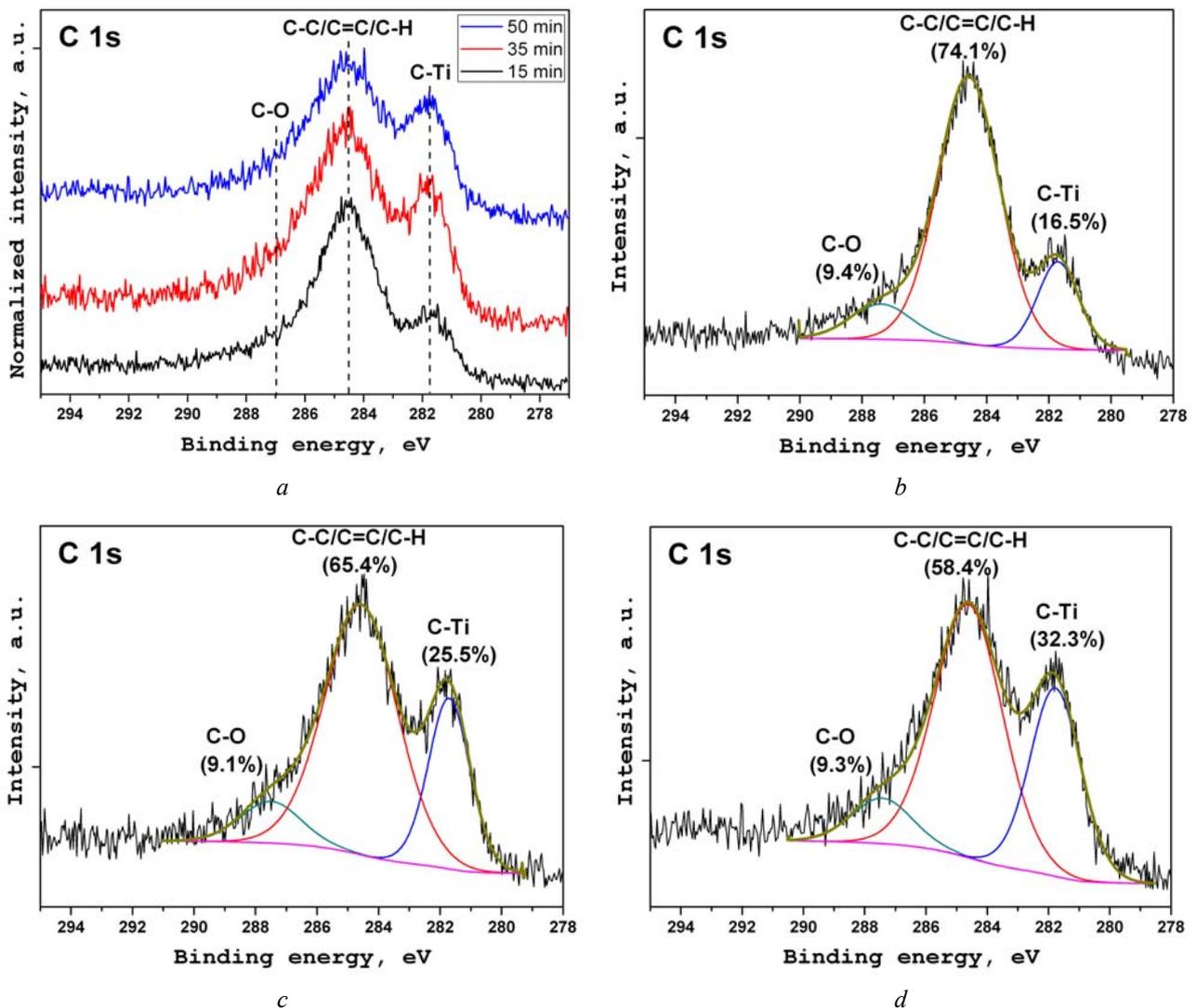


Рис. 5. *a* – XPS спектры C 1s для покрытий, полученных при различном времени формирования; *b, c* и *d* – XPS спектры углерода с разложением на компоненты для покрытий, полученных при различном времени формирования: 15, 35 и 50 мин соответственно

Fig. 5. *a* – XPS spectra of C 1s for coatings obtained at different formation times; *b, c* and *d* – XPS spectra of carbon with decomposition into components for coatings obtained at different formation times: 15, 35 and 50 min, respectively]

феры камеры установки. При этом формирование зародышей фазы карбида титана в зернах нитрида титана протекает по диффузионному механизму, который включает этап образования твердых растворов углерода с постепенным замещением атомов азота атомами углерода. Таким образом, образование карбидов титана, главным образом, определяется температурой и длительностью процесса. Следовательно, наблюдаемое в нашем случае увеличение относительного содержания карбида титана при увеличении времени формирования покрытия является закономерным.

На рис. 6а приведены спектры Ti 2p покрытий с различным временем формирования и спектр естественного металлического титана с естественным поверхностным оксидом, который был использован для определения энергетических положений титана в металлическом и окисленном состояниях. Измеренное положение для металлического титана (Ti⁰) составляет 453.8 эВ, для высшего оксида титана (Ti⁴⁺) – 458.6 эВ. Как видно из рис. 6, основные максимумы в спектрах Ti 2p покрытий локализованы на энергиях связи ~455 эВ (Ti 2p_{3/2}) и ~461 эВ (Ti 2p_{1/2}), которые соответствуют нитриду титана [16]. Однако наличие протяженного плеча в высокоэнергетической области спектра указывает на присутствие титана в различном химическом окружении. Состояния на энергии связи ~457 и ~458 эВ отвечают титану в составе оксинитрида и оксида соответственно [17]. Наличие состояний в низкоэнергетической области спектра на энергии

связи ~454 эВ связано с присутствием карбидов титана [18]. Сравнение спектров покрытий показало, что их форма и энергетические положения основных максимумов практически совпадают. Это позволяет говорить о достаточно близком химическом окружении титана в покрытиях, сформированных при различном времени. Согласно результатам разложения линий N 1s, O 1s и C 1s состав покрытий отличается, главным образом, относительным содержанием карбидов титана. Учитывая, что концентрация углерода, входящего в состав карбидов титана, составляет от 4 до 7 ат. %, то вклад титана, химически связанного с углеродом, в общую интенсивность линии является незначительным. Этим и объясняется идентичность формы спектров титана для покрытий с различным временем формирования.

На рис. 6б приведен спектр титана для покрытия, сформированного при 35 минутах, с разложением. Спектр хорошо аппроксимируется с использованием четырех дублетных компонентов, отвечающих титану в составе нитрида, оксинитрида, карбида и оксида. Как видно, наибольшее количество титана присутствует в составе TiN (45.6 %) и TiN_xO_{1-x} (29.8 %). При этом интегральная площадь компонентов, отвечающих титану в TiC и TiO_{2-y}, существенно ниже и составляет 13.2 и 11.4 % соответственно. Результаты данного разложения полностью согласуются с анализом химического состояния углерода, азота и кислорода, а также с данными количественного XPS анализа

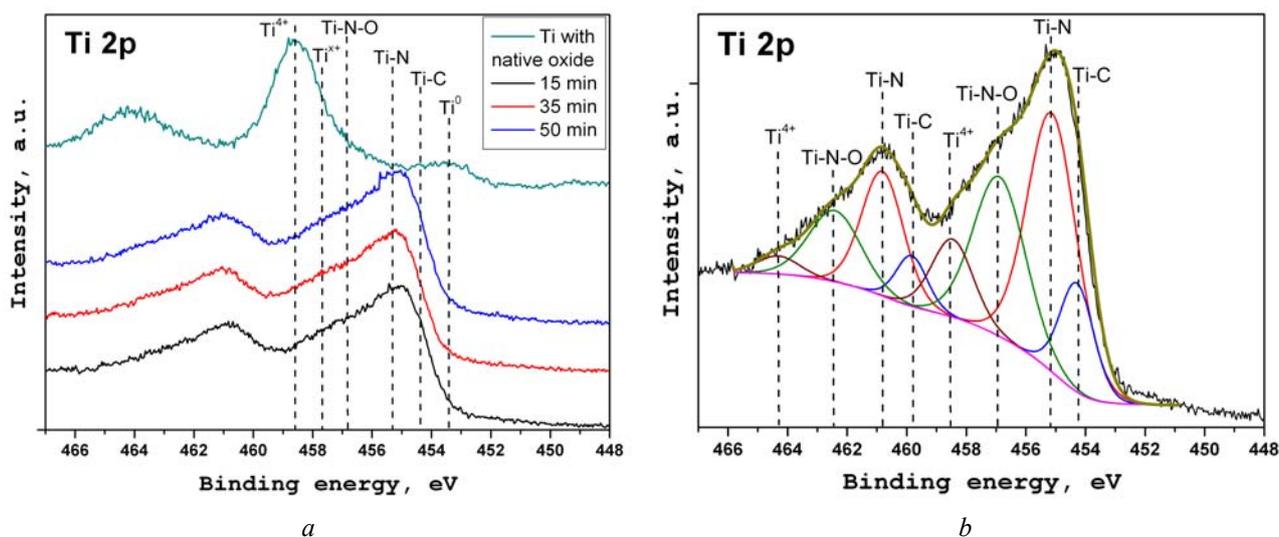


Рис. 6. а – XPS спектры Ti 2p покрытий, сформированных при различном времени, и спектр металлической пластинки титана с естественным оксидом; б – XPS спектр Ti 2p покрытия (35 мин) с разложением на компоненты [Fig. 6. a – XPS spectra of Ti 2p coatings formed at different formation times and the spectrum of a titanium with a native oxide; b – XPS spectrum of the Ti 2p coating (35 min) with decomposition into components]

(рис. 3–5, табл. 2). Детальный анализ спектров Ti 2p покрытий позволил полностью исключить наличие титана в металлическом состоянии. Таким образом, формирование капельной фазы титана в покрытиях при указанных параметрах получения можно полностью исключить.

Для исследования химического состояния элементов по глубине был использован образец с покрытием, сформированным при минимальном времени (15 минут). На рис. 7a приведены спектры Ti 2p до и после ионного травления. Как видно, с увеличением времени травления наблюдается рост интенсивности состояний на энергии связи ~458 эВ, отвечающих титану в составе TiO_{2-y} , TiN_xO_{1-x} и снижение интенсивности состояний, отвечающих TiN. После 1720 минут травления интенсивность данных компонентов начинает превалировать над интенсивностью компонента TiN. Анализ спектров N 1s (рис. 7b) подтверждает постепенное повышение доли оксинитридов при увеличении времени

травления покрытия. На это указывает тенденция роста значения параметра полной ширины на полувысоте (Full-width half-maximum – FWHM) с 2.05 до 2.59 эВ, что обусловлено увеличением интенсивности состояний, отвечающих TiN_xO_{1-x} (~397.8 эВ). Из полученных результатов следует, что образование оксинитридов и оксидов титана наиболее интенсивно протекает на начальных этапах формирования покрытия за счет более низких температур образования этих соединений относительно температур образования нитридов титана [19]. При этом источником кислорода, по-видимому, является остаточная атмосфера в реакционной камере.

Анализ спектров углерода (рис. 8), зарегистрированных после травления, показал, что с увеличением времени травления наблюдается значительное снижение концентрации углерода в покрытии. При этом соотношение интенсивности состояний, соответствующих аморфному углероду (C–C/C=C/C–H) и состояниям углерода в составе карби-

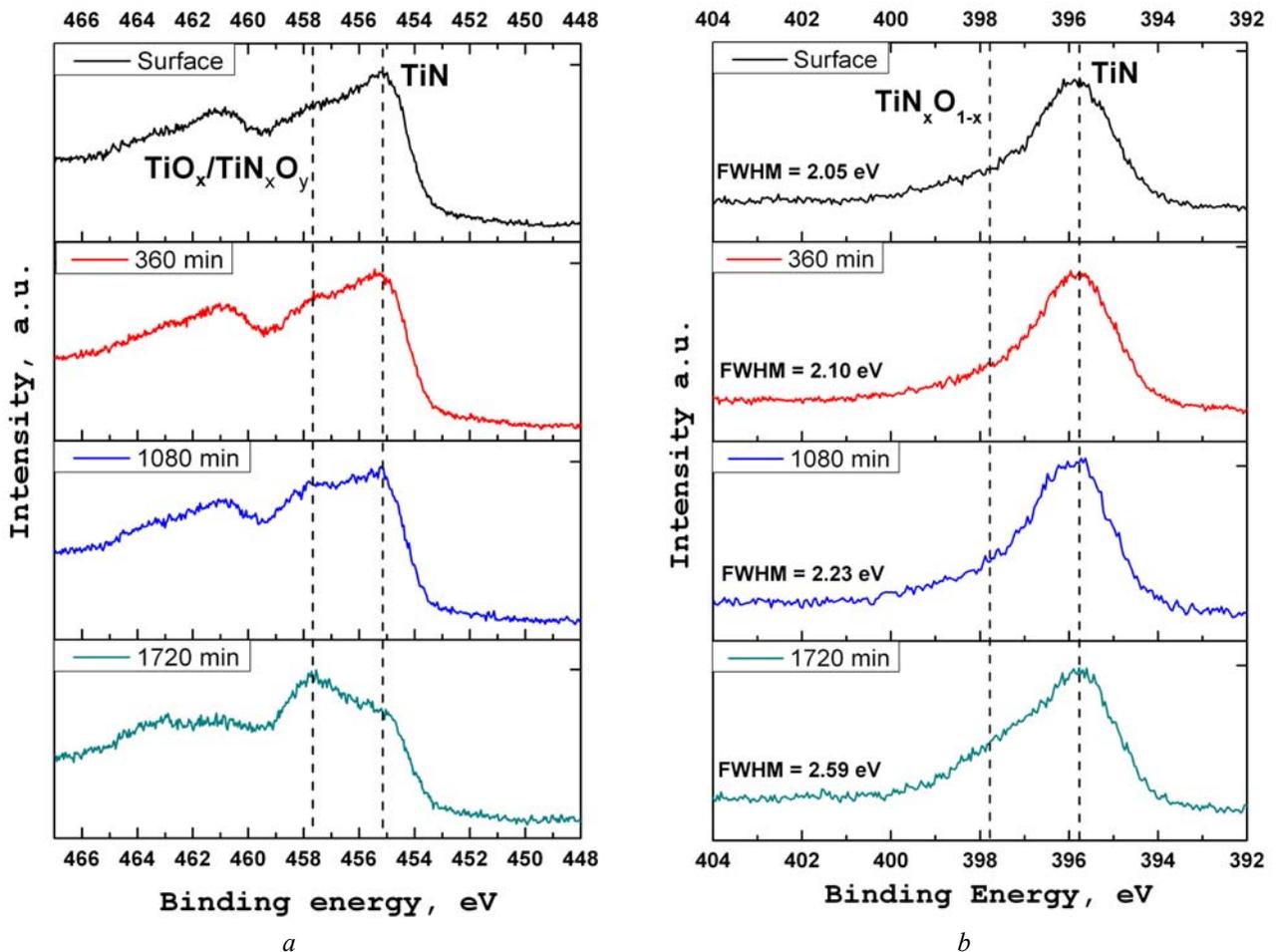


Рис. 7. XPS спектры Ti 2p и N 1s, зарегистрированные после различного времени травления, для покрытия (15 мин)

[Fig. 7. XPS spectra Ti 2p and N 1s, registered after different etching time, for coating with formation time 15 min]

дов титана, изменяется не однозначно. Как видно из рис. 8, увеличение доли карбидов титана наблюдается при увеличении времени травления до 1080 минут включительно. При последующем травлении доля химических TiC связей существенно снижается. Тенденция снижения общей концентрации углерода и роста доли углерода в TiC с увеличением расстояния от поверхности покрытия, предположительно, указывает на то, что диффузия углерода происходит от поверхности в глубь покрытия. При этом слой с высоким содержанием карбидов титана будет являться эффективным барьером для дальнейшей диффузии углерода на глубину [20]. Вероятно, поэтому после достижения максимума доли углерода в составе TiC после 1080 минут травления наблюдается значительное снижение общей концентрации углерода и доли углерода химически связанного с титаном.

Следует отметить, что при длительных временах травления ионами аргона с энергией в несколько кэВ может происходить перераспределение атомов углерода, кислорода и азота в изучаемых слоях поверхности, что связано с селективностью распыления атомов и внедрением атомов отдачи. Это, в частности, может приводить к внедрению поверхностного углерода в состав основного материала. Однако, в нашем случае, с увеличением времени травления наблюдается постепенный рост доли углерода в составе карбида титана, который, как известно, формируется при достаточно высоких температурах [21]. Поэтому, формирование карбида титана вследствие ионно-стимулированной диффузии маловероятно. В случае ионного травления оксинитрида титана можно предполагать некоторую селективность распыления атомов азота и кислорода. Однако незначительное различие атомной массы и энергии связи данных элементов с титаном [22] позволяет говорить, что различие скорости распыления азота и кислорода при ионном травлении не оказывает значительного влияния на результаты анализа состава покрытия по глубине.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием методов SEM, EDX и XPS проведено исследование морфологии, состава и химического состояния элементов покрытий на основе нитрида титана, сформированных методом конденсации с ионной бомбардировкой при различном времени. Исследовано изменение состава покрытий по глубине с использованием послойного XPS анализа. Установлено, что покрытия с различным временем формирования обладают доста-

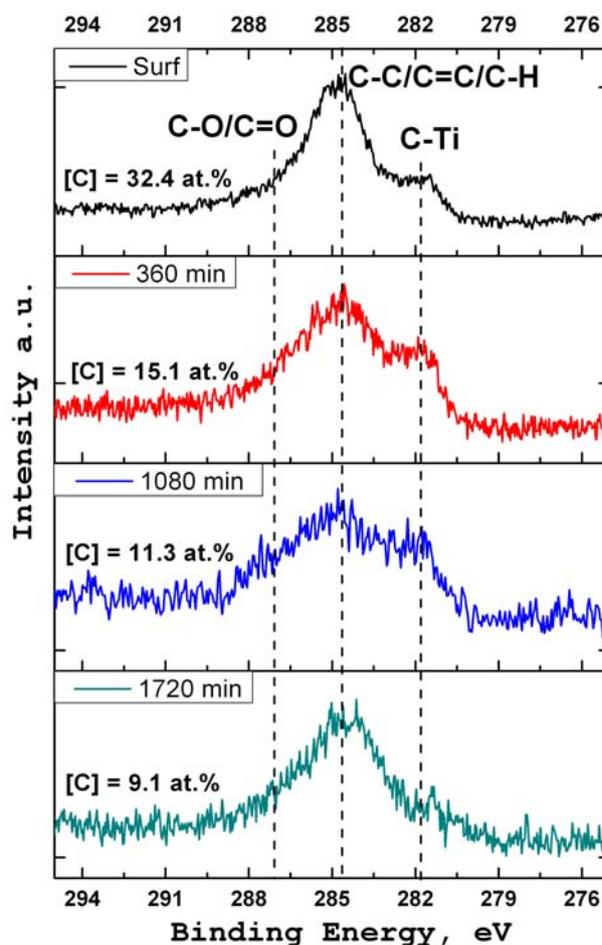


Рис. 8. XPS спектры C 1s, зарегистрированные после различного времени травления, для покрытия (15 мин)

[Fig. 8. XPS spectra C 1s, registered after different etching time, for coating with formation time 15 min]

точно близким химическим составом и содержат нитрид, оксинитрид, оксид, карбид титана. Наибольшее количество титана находится в составе нитрида (~40 %) и оксинитрида (~30 %). Остальная доля приходится на оксиды и карбиды титана. Проведенный анализ показал, что содержание углерода, входящего в состав карбидов титана, прямо пропорционально времени формирования покрытий и увеличивается с ~4 до ~7 ат. % для покрытий, сформированных при 15 и 50 минутах соответственно. При этом присутствие титана в металлическом состоянии в покрытиях не обнаружено. Это указывает на то, что в процессе формирования покрытий не происходит образования капельной фазы металлического титана. Проведенный послойный XPS анализ показал, что покрытия обладают неравномерным составом по глубине. Установлено, что с увеличением расстояния от поверхности наблюдается снижение доли нитрида титана

и рост доли оксинитридов, оксидов и карбидов титана. На основе полученных данных предположена динамика диффузии углерода, кислорода и образования карбидов, оксинитридов и оксидов титана в процессе формирования покрытий.

Авторы выражают благодарность К. Е. Ивлеву за проведение исследования образцов методом SEM, а также руководству ОмЦКП СО РАН за предоставление оборудования для исследования образцов методами SEM и EDX.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания, проект № 11.11760.2018/11.12.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юрьев Ю. Н., Михневич К. С., Кривобоков В. П., Сиделёв Д. В., Киселева Д. В., Новиков В. А. // *Известия Самарского научного центра РАН*, 2014, т. 16, № 4-3, с. 672–676.
2. Fortuna S. V., Sharkeev Y. P., Perry A. J., Matosian J. N., Shulepov I. A. // *Thin Solid Films*, 2000, vol. 377–378, pp. 512–517. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(00\)01438-3](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(00)01438-3)
3. Хамдохов А. З., Тешев Р. Ш., Хамдохов З. М., Хамдохов Э. З., Калажиков З. Х., Калажиков Х. Х. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2015, № 7, с. 61–65.
4. Jafari A., Ghoranneviss Z., Elahi A. S., Ghoranneviss M., N. F. Yazdi, Rezaei A. // *Advances in Mechanical Engineering*, 2014, Article ID 373847, pp. 1–6. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/373847>
5. Кривобоков В. П., Сочуггов Н. С., Соловьев А. А. *Плазменные покрытия (свойства и применение)*. Томск, Издательство Томского политехнического университета, 2011, 136 с.
6. Андриевский Р. А., Уманский Я. С. *Фазы внедрения*. М.: Наука, 1977, 240 с.
7. Гончаров В. С. *Методы упрочнения конструкционных материалов. Функциональные покрытия: электронное учебное пособие*. Тольятти, Изд-во ТГУ, 2017, с. 205.
8. Chan M., Lu F. // *Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, pp. 5006–5009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.100>
9. Morales M., Cucatti S., Acuna J. J. S., Zagonel L. F., Antonin O., Hugon M. C., Marsot N., Bouchet-Fabre B., Minea T., Alvarez F. // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2013 vol. 46 Article ID 155308, pp. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/15/155308>
10. Mohan L., Anandan C., Rajendran N. // *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, pp. 41763–41771. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA05818J>
11. Bolotov V. V., Kan V. E., Knyazev E. V., Davletkildeev N. A., Nesov S. N., Ponomareva I. V., Sokolov D. V., Korusenko P. M. // *AIP Conference Proceedings*, 2017, vol. 1876, Article ID 020063, pp. 1–7. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4998883>
12. Nesov S. N., Korusenko P. M., Povoroznyuk S. N., Bolotov V. V., Knyazev E. V., Smirnov D. A. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2017, vol. 410, pp. 222–229. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2017.08.040>
13. Dao V., Hoa N. T. Q., Larina L. L., Leed J., Choi H. // *Nanoscale*, 2013, vol. 5, pp. 12237–12244. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C3NR03219A>
14. Shah S. A., Habib T., Gao H., Gao P., Sun W., Green M. J., Radovic M. // *Chem. Commun.*, 2017, vol. 53, pp. 400–403. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C6CC07733A>
15. Несов С. Н., Корусенко П. М., Болотов В. В., Поворозник С. Н., Смирнов Д. А. // *ФТТ*, 2017, № 10, с. 2006–2010. DOI: [10.21883/FTT.2017.10.44972.126](https://doi.org/10.21883/FTT.2017.10.44972.126)
16. Jaeger D., Patscheider J. // *Surface Science Spectra*, 2013, vol. 20, pp. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1116/11.20121107>
17. Lin M. C., Chen M.-J., Chang L.-S. // *Applied Surface Science*, 2010, vol. 256, pp. 7242–7245. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.05.058>
18. Nakatsuka O., Hisada K., Oida S., Sakai A., Zaima S. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2016, vol. 55, iss. 6S3, Article ID 06JE02, p. 06JE02. DOI: <https://doi.org/10.7567/jjap.55.06je02>
19. Lütjering G., Williams J. C. *Titanium*. Heidelberg, Springer Berlin, 2003, 442 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-71398-2>
20. Замулаева Е. И., Левашов Е. А., Свиридова Т. А., Швындина Н. В., Петржик М. И. // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, 2013, № 3, с. 73–81. DOI: <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2013-3-73-81>
21. Zhu G., Wang W., Wang R., Zhao C., Pan W., Huang H., Du D., Wang D., Shu D., Dong A., Sun B., Jiang S., Pu Y. // *Materials*, 2017, vol. 10, Article 1007, pp. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma10091007>
22. Farhadizadeh A. R., Amadeh A. A., Ghomi H. // *Communications in Theoretical Physics*, 2017, vol. 68, pp. 678–686. DOI: <https://doi.org/10.1088/0253-6102/68/5/678>

ANALYSIS OF MORPHOLOGY AND COMPOSITION OF COATINGS BASED ON TITANIUM NITRIDE FORMED BY CONDENSATION METHOD WITH ION BOMBARDING

© 2018 P. V. Orlov¹, D. N. Korotaev¹, S. N. Nesov², P. M. Korusenko^{2,3}, S. N. Povoroznyuk^{2,3}

¹Siberian State Automobile and Highway University, 5, Mira ave., 644080 Omsk, Russia

²Omsk Scientific Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 15, Karl Marx ave., 644040 Omsk, Russia

³Omsk State Technical University, 11, Mira ave., 644050 Omsk, Russia

e-mail: nesov55@mail.ru

Received 28.08.2018

Abstract. The main objective of this paper was to study the morphology, composition and chemical state of coatings based on titanium nitride obtained using the condensation method with ion bombardment. Scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to analyse the structure and composition of the coatings produced at different formation times.

It was determined that coatings formed at different times still have a sufficiently close chemical composition and contain titanium nitride (TiN), titanium oxynitride ($\text{TiN}_x\text{O}_{1-x}$), titanium oxide (TiO_x) and titanium carbide (TiC). The paper demonstrates that the increase in the formation time of coatings leads to a decrease in the proportion of carbon in the amorphous state and an increase in the fraction of carbon which is a part of titanium carbides. In the composition of coatings formed in 15 and 50 minutes, the fraction of carbon chemically bonded to titanium differs by a factor of two.

The XPS analysis with the Ar^+ ion sputtering showed that the coatings have an uneven distribution of elements in depth. It is demonstrated that with the increase in etching time, a significant decrease in the total carbon concentration in the coating is observed. At the same time, the proportion of carbon chemically bonded to titanium increases. It was also found that the TiN decreases, while the amount of $\text{TiN}_x\text{O}_{1-x}$ and TiO_x increases. Basing on the data obtained, we propose descriptions for the dynamics of diffusion of carbon and oxygen and the formation of carbides, oxynitrides, and titanium oxides during the formation of coatings.

Keywords: titanium nitride, coating, condensation with ion bombardment, CIB, X-ray photoelectron spectroscopy, ion sputtering.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/638>

ACKNOWLEDGMENT

The authors are grateful to Ivlev K. E. for conducting the SEM study of the samples using the SEM method, as well as to the management of the Omsk Scientific Center SB RAS for providing the equipment for studying the samples using the SEM and EDX methods.

The work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation as part of a state task, project No. 11.11760.2018 / 11.12.

REFERENCES

1. Yur'ev Yu. N., Mikhnevich K. S., Krivobokov V. P., Sidelyov D. V., Kiseleva D. V., Novikov V. A. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN* [News of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2014, vol. 16, no. 4–3, pp. 672–676. (in Russ.)
2. Fortuna S. V., Sharkeev Y. P., Perry A. J., Matosian J. N., Shulepov I. A. *Thin Solid Films*, 2000, vol. 377–378, pp. 512–517. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(00\)01438-3](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(00)01438-3)
3. Khamdokhov A. Z., Teshev R. Sh., Khamdokhov Z. M., Khamdokhov Eh. Z., Kalazhokov Z. Kh., Kalazhokov Kh. Kh. *Poverkhnost'. rentgenovskie, sinkhrotronnye i nejtronnye issledovaniya* [Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques], 2015, vol. 9, iss. 4, pp. 710–714 DOI: <https://doi.org/10.1134/s1027451015040096>
4. Jafari A., Ghoranneviss Z., Elahi A. S., M. Ghoranneviss, N. F. Yazdi, Rezaei A. *Advances in Mechanical Engineering*, 2014, Article ID 373847, pp. 1–6. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/373847>
5. Krivobokov V. P., Sochugov N. S., Solov'ev A. A. *Plazmennye pokrytiya (svoystva i primeneniye)* [Plasma Coatings (Properties and Applications)]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ., 2011, 136 p. (in Russ.)
6. Andrievskij R. A., Umanskij Ya. S. *Fazy vnedreniya* [Intercalation Phases]. Moscow, Nauka Publ., 1977, 240 p. (in Russ.)
7. Goncharov V. S. *Metody uprochneniya konstruktivnykh materialov. Funktsional'nye pokrytiya: ehlektronnoe uchebnoe posobie* [Methods of hardening structural materi-

- als. Functional Coverage: e-textbook.]. Tolyatti, TSU Publ., 2017, 205 p. (in Russ.)
8. Chan M., Lu F. *Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, pp. 5006–5009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.100>
9. Morales M., Cucatti S., Acuna J. J. S., Zagonel L. F., Antonin O., Hugon M. C., Marsot N., Bouchet-Fabre B., Minea T., Alvarez F. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2013 vol. 46 Article ID 155308, pp. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/15/155308>
10. Mohan L., Anandan C., Rajendran N. *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, pp. 41763–41771. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA05818J>
11. Bolotov V. V., Kan V. E., Knyazev E. V., Davletkildeev N. A., Nesov S. N., Ponomareva I. V., Sokolov D. V., Korusenko P. M. *AIP Conference Proceedings*, 2017, vol. 1876, Article ID 020063, pp. 1–7. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4998883>
12. Nesov S. N., Korusenko P. M., Povoroznyuk S. N., Bolotov V. V., Knyazev E. V., Smirnov D. A. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2017, vol. 410, pp. 222–229. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2017.08.040>
13. Dao V., Hoa N. T. Q., Larina L. L., Leed J., Choi H. *Nanoscale*, 2013, vol. 5, pp. 12237–12244. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C3NR03219A>
14. Shah S. A., Habib T., Gao H., Gao P., Sun W., Green M. J., Radovic M. *Chem. Commun.*, 2017, vol. 53, pp. 400–403. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C6CC07733A>
15. Nesov S. N., Korusenko P. M., Bolotov V. V., Povoroznyuk S. N., Smirnov D. A. *Phys. Solid State*, 2017, vol. 59, iss. 10, pp 2030–2035. DOI <https://doi.org/10.1134/S1063783417100286>
16. Jaeger D., Patscheider J. *Surface Science Spectra*, 2013, vol. 20, pp. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1116/11.20121107>
17. Lin M. C., Chen M.-J., Chang L.-S. *Applied Surface Science*, 2010, vol. 256, pp. 7242–7245. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.05.058>
18. Nakatsuka O., Hisada K., Oida S., Sakai A., Zaima S. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2016, vol. 55, iss. 6S3, Article ID 06JE02, p. 06JE02. DOI: <https://doi.org/10.7567/jjap.55.06je02>
19. Lütjering G., Williams J.C. *Titanium*. Heidelberg, Springer Berlin, 2003, 442 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-71398-2>
20. Zamulaeva E. I., Levashov E. A., Sviridova T. A., Shvyndina N. V., Petrzhik M. I. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya* *Izvestiya Vuzov [Universities Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings]*, 2013, no. 3, pp. 73–81. DOI: <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2013-3-73-81> (in Russ.)
21. Zhu G., Wang W., Wang R., Zhao C., Pan W., Huang H., Du D., Wang D., Shu D., Dong A., Sun B., Jiang S., Pu Y. *Materials*, 2017, vol. 10, Article 1007, pp. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma10091007>
22. Farhadizadeh A. R., Amadeh A. A., Ghomi H. *Communications in Theoretical Physics*, 2017, vol. 68, pp. 678–686. DOI: <https://doi.org/10.1088/0253-6102/68/5/678>

Орлов Павел Викторович – к. т. н., в. н. с. Сибирского государственного автомобильно-дорожного университета (СИБАДИ), Омск, Россия; тел.: +7 (3812) 650145, e-mail: orlov-pv@mail.ru

Коротаев Дмитрий Николаевич – д. т. н., доцент, профессор Сибирского государственного автомобильно-дорожного университета (СИБАДИ), Омск, Россия; тел.: +7 (3812) 729979, e-mail: korotaevd99@mail.ru

Несов Сергей Николаевич – к. ф.-м. н., м. н. с. лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур Омского научного центра СО РАН (ОНЦ СО РАН), Омск, Россия; тел.: +7 (913) 6639018, e-mail: nesov55@mail.ru

Корусенко Петр Михайлович – к. ф.-м. н., м. н. с. лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур Омского научного центра СО РАН (ОНЦ СО РАН), доцент кафедры «Машиностроение и материаловедение» Омского государственного технического университета, Омск, Россия; тел.: +7 (983) 6214220, e-mail: korusenko@obisp.oscsbras.ru

Pavel V. Orlov – Cand. Sci. (Tech.), Lead Researcher of Siberian State Automobile and Highway University (SibADI), Omsk, Russia; tel.: +7 (3812) 650145, e-mail: orlov-pv@mail.ru

Dmitry N. Korotaev – Dr. Sci. (Tech.), Associate Professor, Professor of Siberian State Automobile and Highway University (SibADI), Omsk, Russia; tel.: +7 (3812) 729979, korotaevd99@mail.ru

Sergey N. Nesov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Junior Researcher, Laboratory of Physics of Nanomaterials and Heterostructures, Omsk Scientific Center SB RAS, Omsk, Russia; tel.: +7 (913) 6639018, e-mail: nesov55@mail.ru

Petr M. Korusenko – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Junior Researcher of the Laboratory of Physics of Nanomaterials and Heterostructures, Omsk Scientific Center SB RAS; Associate Professor of the Department of “Mechanical Engineering and Materials Science” of the Omsk State Technical University, Omsk, Russia; tel.: +7 (983) 6214220, e-mail: korusenko@obisp.oscsbras.ru

Поворознок Сергей Николаевич – к. т. н., доцент, с. н. с. лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур ОНЦ СО РАН, доцент кафедры «Машиностроение и материаловедение» Омского государственного технического университета, Омск, Россия; тел.: +7 (913) 1422386, e-mail: povorozn@obisp.oscsbras.ru

Sergey N. Povoroznyuk – Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor, Senior Researcher of the Laboratory of Physics of Nanomaterials and Heterostructures, Omsk Scientific Center SB RAS; Associate Professor of the Department of “Mechanical Engineering and Materials Science” of the Omsk State Technical University, Omsk, Russia; tel.: +7 (913) 1422386, e-mail: povorozn@obisp.oscsbras.ru