

УДК 539.51.12.04

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ЭЛЕМЕНТНОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИНИТРИДОВ ТИТАНА, ОСАЖДЕННЫХ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2014 г. Н. Н. Никитенков^{1,*}, Е. С. Киселева¹, М. Е. Конищев¹, В. С. Сыпченко¹, А. Н. Никитенков¹, В. Ф. Пичугин¹, И. А. Шулепов¹, М. Эппле²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия

²Institut für Anorganische Chemie Duisburg-Essen, 45117 Essen Germany

^{1*}E-mail: Nikitenkov@tpu.ru, ²E-mail: Felistag@mail.ru

Поступила в редакцию 23.06.2014 г.

Исследованы структура, морфология и свойства оксинитридных покрытий титана, осажденных методом импульсного реактивного магнетронного распыления. Использовались методы рентгеновской дифрактометрии, рамановской спектроскопии, вторично-ионной масс-спектрометрии и растровой электронной микроскопии. Установлено, что структура, элементный и фазовый состав покрытий зависят от величины соотношения кислород/азот в составе реактивного газа, а также от величины отрицательного смещения на подложке. Увеличение доли азота приводит к уменьшению скорости распыления, уменьшению контактного угла смачивания, увеличению твердости и уменьшению модуля Юнга при использовании отрицательного смещения.

DOI: 10.7868/S020735281412021X

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к оксинитридным покрытиям титана обусловлен тем, что вариация отношения кислород/азот в их составе приводит к появлению неожиданных и многообещающих свойств покрытий [1–5]. Для осаждения пленок используются различные химические и физические методы, которые позволяют получить покрытия с различным значением O/N. Реактивное магнетронное распыление позволяет гибко и в широком интервале менять отношение O/N в составе покрытия, и получать образцы с детерминированной структурой и свойствами [2]. Кроме того, благодаря высокой биологической совместимости, весьма перспективно применение оксинитридных покрытий титана в медицине. Например, покрытия на основе оксинитридов титана способны улучшить антиромбогенные свойства сердечно-сосудистых имплантатов [6].

В настоящей работе приводятся результаты исследования свойств, структуры и морфологии оксинитридных покрытий титана, осажденных методом импульсного реактивного магнетронного распыления. Покрытия насыщались водородом, и исследовалась их способность к его накоплению и хранению, поскольку структуры такого типа могут служить эффективными аккумуляторами водорода, что актуально для водородной энергетики [3]. Кроме того, наличие водорода в покрытии способно, по-видимому, влиять на его биологическую совместимость.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

С целью нанесения оксинитридных покрытий была разработана и изготовлена установка реактивного магнетронного напыления с дисковой распылительной системой, выполненной в виде моноблока [3, 7]. Осаждение покрытий производится в режиме ионной бомбардировки, при котором на стол подается отрицательное напряжение, синфазное с импульсами питания магнетрона. Система импульсного отрицательного смещения позволяет подавать напряжение на подложку, создавая тем самым необходимые условия для ускорения низкоэнергетических ионов. В качестве плазмообразующего газа использовалась смесь кислорода (O₂) и азота (N₂). Подложками служили образцы нержавеющей стали марки 12X18H10T и пластины кремния (Si). Материал катода – Ti, рабочее давление в камере – 10⁻¹ Па, значения мощности и тока 1 кВт и 3 А. Температура поверхности образца при осаждении составляла 380 К, скорость натекания рабочего газа 5 мл/мин, напряжение смещения $U_{\text{смещ}} = -60$ В, -100 В, соотношение парциального давления газов $p(\text{O}_2)/p(\text{N}_2) = 1/1; 1/2; 1/3; 1/4; 1/5$. Частота следования импульсов 60 кГц, коэффициент заполнения 85%.

Эллипсометрические измерения толщины покрытий проводились на спектральном комплексе “Эллипс-1891 САГ” при фиксированном угле падения света 70° в интервале длин волн $\lambda = 250–1000$ нм. Были разработаны экспериментальные

Таблица 1. Режимы формирования образцов покрытий: $U_{\text{смещ}}$ – электрическое смещение; O/N – величина отношения кислород/азот в составе реакционного газа; n – показатель преломления

№ образца	Состав	$U_{\text{смещ}}$, В	O/N	Толщина, нм	n	№ образца	Состав	$U_{\text{см}}$, В	O/N	Толщина, нм	n
№ 0	TiO ₂	–	–			№ 2	TiON	–	1/2	218 ± 13	
№ 0 ₁	TiO ₂	60	–	174	2.44	№ 3	TiON	–	1/3	167 ± 9	
№ 0 ₂	TiO ₂	100	–	152	2.60	№ 3 ₁	TiON	60	1/3	199	2.20
№ 1	TiON	–	1	192 ± 8		№ 3 ₂	TiON	100	1/3	210	2.25
№ 1 ₁	TiON	60	1	180	2.30	№ 4	TiON	–	1/4	116 ± 5	
№ 1 ₂	TiON	100	1	185	2.46	№ 5	TiON	–	1/5	218 ± 6	

оптические модели “воздух–TiO₂–подложка”; “воздух–TiON–подложка”. Структура поверхности покрытия и ее элементный состав исследовались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) ESEM Quanta 400 FEG from FEI со встроенным EDX-анализатором (Genesis 4000, S-UTW-Si(Li)). Методом энергодисперсионного рентгеновского анализа получены данные об элементном составе покрытий. Для исследования структуры и фазового состава покрытия использовался рентгеновский дифрактометр (XRD, D8 Advance, Bruker, Germany) съемка в скользящей геометрии (CuK_α-излучение $\lambda = 0.154$ нм, напряжение 40 кВ, ток 40 мА). Структура осажденных пленок исследовалась методом рамановской спектроскопии. Спектры комбинационного рассеяния были получены с использованием комплекса Centaur U HR, спектрометр обеспечивал разрешение 0/01 нм, получаемое за счет использования монохроматора с двойной дисперсией. В качестве источника излучения применялся одномодовый лазер с длиной волны 532.8 нм мощностью 50 мВт, диаметр сфокусированного на поверхность пучка 10 мкм. Исследование состава пленок по глубине с применением рамановского спектрометра проводилось путем последовательного сканирования характерных точек на склоне кратера, образовавшегося на образцах в результате их исследования методом вторично-ионной масс-спектрометрии [3]. Для измерения твердости и модуля Юнга покрытий использовали нанотвердомер (Nano Hardness Tester). Контактный угол смачивания θ и поверхностная энергия σ измерялись с помощью прибора Kruss Easy Drop [8]. Насыщение водородом осуществлялось методом Сиверта при давлении водорода 5 атм и температуре образца 500°C в течение двух часов. Исследования атомного и молекулярного состава приповерхностных слоев образцов проводилось методом ВИМС [3] на приборе MS-7201M. Режимы формирования покрытий представлены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования морфологии покрытий методом растровой электронной микроскопии показывают, что они имеют мелкозернистую структуру. Средний размер зерен зависит от состава реакционного газа и для разных образцов составляет: № 1 – 158 нм; № 2 – 85 нм; № 3 – 85 нм; № 4 – 305 нм; № 5 – 101 нм. Как видно из рис. 1а и рис. 1б, в пленке высока доля границ зерен. Структура полученных покрытий может быть интерпретирована в рамках зонной диаграммы [8]. Покрытие на основе TiO₂ имеет столбчатое строение (рис. 1в). Температура плавления TiO₂ равна 2113 К, отношение температуры подложки к температуре плавления $T_{\text{подл}}/T_{\text{пл}} = 0.18$. Согласно зонной диаграмме Торнтон [8], микроструктура, наблюдаемая на рис. 1в, относится к зоне I диаграммы. Пленки состоят из столбчатых зерен с достаточно плотной упаковкой. Процессы диффузии слабо развиты в этой зоне из-за низкой подвижности атомов. Наличие азота в составе реакционного газа приводит к уменьшению размера структурных элементов покрытия (рис. 1г).

Измерения, проведенные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, позволяют оценить отношение концентраций химических элементов в покрытии. Обнаружено, что в пленках присутствуют все элементы, имеющиеся в плазме магнетронного разряда: титан, кислород, азот. Отношение концентраций O/N в покрытии зависит от состава реакционного газа и увеличивается с ростом содержания в нем азота. Для образца № 1 при $(p(\text{O}_2)/p(\text{N}_2) = 1)$ отношение O/N = 4.7; для образца № 3 при $(p(\text{O}_2)/p(\text{N}_2) = 1/3)$ отношение O/N = 3.8.

Распределение выхода вторичных ионов основных элементов при распылении поверхности системы пленка–подложка, полученное методом ВИМС, показывает, что они распределены по глубине покрытия равномерно. На рис. 2 представлено распределение выхода вторичных ионов основных элементов при распылении поверхности системы пленка–образец № 1₂ TiON, а на

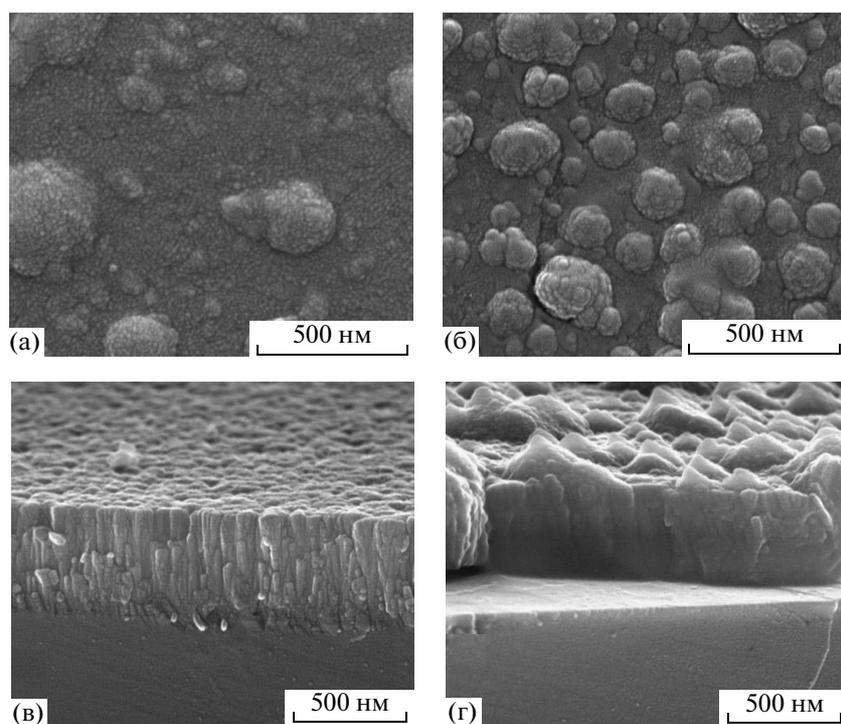


Рис. 1. РЭМ-изображения покрытий: TiO_2 (а); Ti-O-N , № 4 (б); TiO_2 , поперечное сечение (в); Ti-O-N , № 4, поперечное сечение (г).

рис. 3 — данные для образца № 1₂ TiON , насыщенного водородом. Видно, что насыщение водородом приводит к диффузии ионов Cr^+ из подложки в пленку через границу раздела пленка-подложка на расстояние до 80 нм. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что в пленках присутствует TiO_2 со структурой анатаза. На

рис. 4 приведены спектры рамановского рассеяния для восьми точек поверхности образца № 1₂ TiON (всего на каждом образце измерялись спектры в 30 точках, равномерно распределенных по поверхности). Заметим, что от точки к точке спектры сильно различаются и не всегда проявляются все пики, характерные для анатаза при комнатной

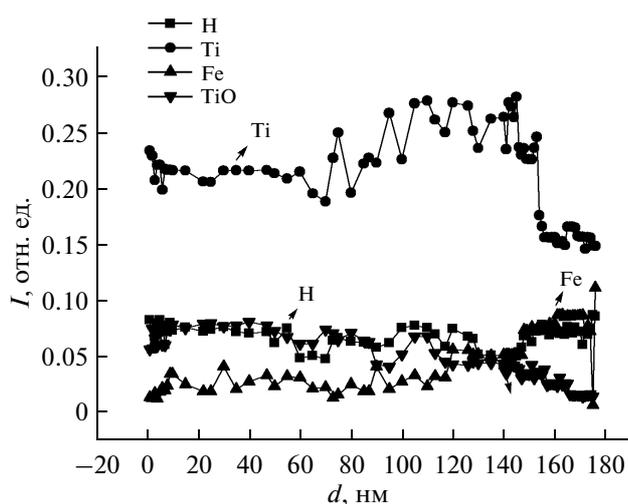


Рис. 2. Распределение выхода вторичных ионов основных элементов при распылении пленки № 1₂ TiON .

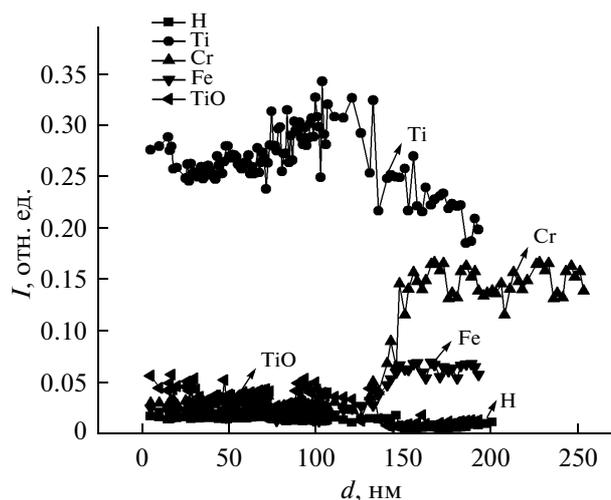


Рис. 3. Распределение выхода вторичных ионов основных элементов при распылении насыщенной водородом пленки № 1₂ TiON .

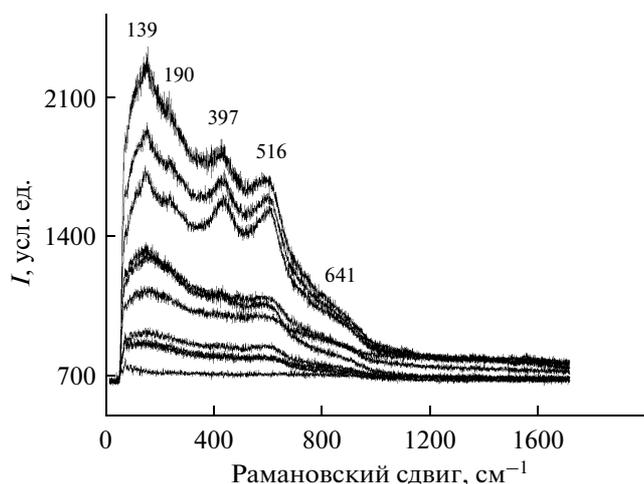


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния образца № 12 TiON.

температуре [3, 9]: E_g1 (139.2 см^{-1}), E_g2 (190 см^{-1}), B_{1g} (397.2 см^{-1}), $(A_{1g} + B_{1g})$ (516 см^{-1}), E_g3 (641 см^{-1}). Моды E_g1 , E_g2 и B_{1g} показывают сдвиг в длинноволновую область. Эти данные, свидетельствуют о том, что в процессе осаждения в режиме “смещения” доминирующей кристаллической фазой в покрытии является анатаз, что объясняется высокой химической активностью кислорода, который содержится в этом образце в большем количестве, чем азот, по сравнению с другими образцами. Такой результат, по-видимому, связан с ростом концентрации азота в смеси реакционных газов и тем, что при приложении электрического смещения в составе покрытий появляется азот. На данном образце азот присутствует на отдельных участках поверхности, и обнаруживается в спектре в виде линий, обусловленных связями TiN в диапазоне $300\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ и пиков NO_2 (или NO_3) различной интенсивности в диапазоне 700--

1700 см^{-1} , отвечающих различным формам диоксида азота [10].

Экспериментальные и теоретические исследования позволили выделить ряд физико-химических характеристик материалов, критичных для биосовместимости с кровью [6]. В этом ряду следует выделить свойство смачиваемости поверхности. Сильно гидрофобные поверхности поглощают больше белков из плазмы крови и индуцируют значительные структурные изменения адсорбированных протеинов [6]. В то же время способность гидрофильных покрытий препятствовать отложению протеинов может стать препятствием для клеточной колонизации. Установлена также взаимосвязь между уровнем гемосовместимости и поверхностной энергией покрытия. Существует гипотеза комплементарности, состоящая в том, что гемосовместимые материалы при контакте с кровью должны иметь минимальное значение межфазной свободной энергии и одинаковый характер распределения полярных и дисперсионных компонент свободной энергии поверхности материала [6]. В этом случае минимизируется адсорбция белка поверхностью, что повышает ее гемосовместимость. Таким образом, существует некоторая неопределенность в сочетании физико-химических свойств поверхности, определяющих ее свойства.

Основные результаты измерения характеристик покрытий представлены в табл. 2. Полученные данные показывают высокие значения нанотвердости и модуля Юнга покрытий, что свидетельствует об их высокой механической прочности. Толщина покрытий, сформированных в режиме смещения, меньше толщины покрытий, сформированных в режиме заземленной подложки на 27–30%. Эти результаты обусловлены тем, что отрицательное смещение увеличивает поток ионов в сторону подложки и повышает скорость распыления растущего покрытия. Нанотвердость покрытий

Таблица 2. Характеристики Ti–O–N покрытий: L – толщина покрытия, $\langle H \rangle$ – нанотвердость, $\langle E \rangle$ – модуль Юнга, R_a – шероховатость, θ_w – контактный угол смачивания водой, σ – поверхностная энергия, σ_D – дисперсионная компонента поверхностной энергии, σ_P – полярная компонента поверхностной энергии

Параметры	Подложка	Заземленная подложка		Режим смещения (–100 В)	
		№ 1, Ti–O–N	№ 3, Ti–O–N	№ 1 ₂ , Ti–O–N	№ 3 ₂ , Ti–O–N
Образец	12X18H10T	№ 1, Ti–O–N	№ 3, Ti–O–N	№ 1 ₂ , Ti–O–N	№ 3 ₂ , Ti–O–N
L , нм	–	270 ± 6	290 ± 7	190 ± 7	213 ± 8
R_a , нм	32 ± 2	35 ± 2	36 ± 2	25 ± 1	38 ± 2
$\langle H \rangle$, ГПа	2 ± 0.2	4.3 ± 0.2	3.8 ± 0.2	4.7 ± 0.2	5.8 ± 0.2
$\langle E \rangle$, ГПа	220 ± 8	67 ± 3	78 ± 5	65 ± 3	56 ± 4
θ_w (град)	74 ± 2	106 ± 1	112 ± 2	94.5 ± 0.5	95 ± 3
σ (мДж/м ²)	30 ± 2	9.9 ± 0.9	20 ± 4	15.6 ± 0.8	15 ± 2
σ_D (мДж/м ²)	12 ± 1	4.5 ± 0.6	20 ± 4	6.1 ± 0.4	6.6 ± 0.9
σ_P (мДж/м ²)	18 ± 1	5.4 ± 0.4	0.1 ± 0.1	9.5 ± 0.4	8.8 ± 0.8

также зависит от режимов напыления. Нанотвердость покрытий, осажденных в режиме смещения, выше нанотвердости покрытий, осажденных в режиме заземленной подложки на 10–48%. Это связано с кристаллизацией зерен покрытий при их росте в режиме смещения. Значение нанотвердости составляет 3.8–6.0 ГПа, модуля Юнга 78–60 ГПа, независимо от режимов осаждения покрытий. Число работ, посвященных исследованию механических характеристик оксинитрида титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления, весьма ограничено. Покрытия, осажденные в различных условиях, обладают различными механическими характеристиками. Полученные в настоящей работе результаты находятся в хорошем согласии с данными [2, 7], где исследовались механические характеристики оксинитридных покрытий, выращенных методом реактивного магнетронного распыления.

Полученные покрытия являются гидрофобными, контактный угол имеет значение больше 90° для всех режимов напыления. Максимальный контактный угол θ_w равен 112° для образца № 3 – покрытия, осажденного на заземленной подложке. Минимальный контактный угол θ_w равен 94.5° , который соответствует покрытию № 1 Ti–O–N. Покрытия, выращенные в режиме смещения, менее гидрофобны, чем, выращенные при заземлении подложки.

Для покрытий, выращенных в режиме смещения, характерно равное распределение полярных и дисперсионных компонент поверхностной энергии. Они в наибольшей степени соответствуют гипотезе комплементарности [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом магнетронного реактивного распыления получены пленки оксинитридов титана. Структура покрытий имеет нанокристаллический характер с типичной столбчатой микроструктурой

в случае высокой концентрации кислорода в реактивном газе. В составе кристаллической фазы покрытия доминирует анатаз. Полученные покрытия имеют высокие значения нанотвердости и модуля Юнга, что свидетельствует об их высокой механической прочности. Покрытия являются гидрофобными, контактный угол имеет значение больше 90° для всех режимов напыления.

Работа выполнена при поддержке Госзадания “Наука” в рамках научного проекта № 1524.

The reported study was partially supported by Governmental program “Science”, research project No. 1524.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Trenczek-Zajac A., Radecka M., Zakrzewskab K.* // J. Power Sources. 2009. № 194. P. 93.
2. *Aronson A.J., Chen D., Class W.H.* // Thin Solid Films. 1980. V. 72. P. 535.
3. *Кудрявцева Е.Н., Пичугин В.Ф., Никитенков Н.Н. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтронн. исследования. 2012. № 8 С. 1.
4. *Конищев М.Е., Кузьмин О.С., Морозова Н.С., Пичугин В.Ф.* // Изв. вузов. Физика. 2012. Т. 55. № 11/2. С. 235.
5. *Шульга Ю.М., Матюшенко Д.В., Гольшев А.А. и др.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. № 18. С. 27.
6. *Севастьянов В.И., Кирпичников М.П.* Биосовместимые материалы. М.: Медицинское информационное агентство, 2011. 560 с.
7. *Chandra Sekhara M., Kondaiaha P., Jagadeesh Chandra S.V., Mohan Raob G., Uthanna S.* // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 258. № 1789. P. 96.
8. *Зейдель А.Н.* Основы спектрального анализа. М.: Наука, 1965. 324 с.
9. *Swamy V., Kuznetsov A., Dudrovinsky L.S, Caryso R.A., Muddle B.C.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 184.
10. *Sergent N., Epifani M., Pagnier T.* // Adv. Functional Mater. 2006. V. 16. № 11. P. 1488.
12. *Swamy V., Kuznetsov A., Dudrovinsky L.S, Caryso R.A., Muddle B.C.* // Physical Review B. 2005. V. 71. P. 184.

The Study of the Structure, the Elemental and Phase Composition of Coatings on the Basis of Oxynitride Titanium Deposited by Reactive Magnetron Sputtering

N. N. Nikitenkov, E. S. Kiselyova, M. E. Konischev, V. S. Sypchenko, A. N. Nikitenkov, V. F. Pichugin, I. A. Shylepov, E. Epple

The structure, morphology and properties of the titanium oxynitride coatings deposited by pulsed reactive magnetron sputtering were investigated. The methods of X-ray diffractometry, Raman spectroscopy, secondary ion mass-spectrometry and scanning electron microscopy are used. It is established that the structure, the elemental and phase composition of coatings depend on the size of the ratio of oxygen/nitrogen in the composition of reactive gas, and also on the magnitude of the negative bias on the substrate. The increase in the share of nitrogen leads to reduction of speed of spraying, to reduction of the contact angle of wetting, an increase in hardness and reduction of Young's modulus when used a negative offset.