

УДК 539.51(075.8)

PACS: 62.20.Qp, 68.47.Gh, 68.60.Bs

Структура и свойства нанокристаллических покрытий системы Zr-Ti-Si-N, полученных вакуумно-дуговым испарением с ВЧ-стимуляцией

О.В. Соболев³, А.Д. Погребняк², П.В. Турбин⁴, В.М. Береснев¹,
Е.В. Фурсова⁴, Д.А. Колесников⁵, В.В. Грудницкий¹

¹Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,
Харьков, 61077, пл. Свободы, 4

²Сумской институт модификации поверхности,
Сумы, 40030, а/я 163

³Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
Харьков, 61002, ул. Фрунзе, 21, sool@kpi.rharkov.ua

⁴Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины,
Харьков, 61022, пл. Свободы, 6, а/я 4499, turbin-scp@yandex.ru

⁵Научно-образовательный и инновационный центр
«Наноструктурные материалы и нанотехнологии»
Белгородского государственного университета,
Белгород, 308034, ул. Королева, 2а

Методом вакуумно-дугового испарения с ВЧ стимуляцией в среде азота получены многоэлементные нанокристаллические покрытия на основе системы Zr-Ti-Si-N. Исследован структурно-фазовый состав покрытий и определены условия формирования однофазного состояния нитрида со структурным типом NaCl, характерным для нитрида титана и нитрида циркония. Изучено влияние отжига на структурно-фазовое состояние полученных покрытий. Показано, что переход от отжига в воздушной среде к отжигу в вакууме позволяет повысить стабильность фазового состава конденсата в температурной области от 500 °С до 1100 °С.

Ключевые слова: вакуумно-дуговое испарение, нанокристаллические покрытия, нитриды металлов, структурно-фазовый анализ.

Методом вакуумно-дугового випаровування із ВЧ стимуляцією у середовищі азоту отримані багатоелементні нанокристалічні покриття на основі системи Zr-Ti-Si-N. Досліджено структурно-фазовий склад покриттів і визначені умови формування однофазного стану нітриду зі структурним типом NaCl, характерним для нітриду титану і нітриду цирконію. Вивчено вплив відпалювання на структурно-фазовий стан отриманих покриттів. Встановлено, що перехід від відпалювання у повітряному середовищі до відпалювання у вакуумі дозволяє підвищити стабільність фазового складу конденсату в температурному інтервалі від 500 °С до 1100 °С.

Ключові слова: вакуумно-дугове випаровування, нанокристалічні покриття, нітриди металів, структурно-фазовий аналіз.

The multielement nanocrystalline coatings on the basis of Zr-Ti-Si-N system have been formed by vacuum-arc evaporation with HF-stimulation in nitrogenous atmosphere. Structurally-phase composition of these coatings was investigated. The condition of formation of the nitride monophase state with the NaCl structural type, which is characteristic both for titanium nitride and for zirconium nitride, has been established. Influence of annealing on the structurally-phase state of the examined coatings was studied. It was shown that transition from annealing in an air environment to annealing in a vacuum allows increasing phase composition stability of condensate in temperature area from 500 °C to 1100 °C.

Keywords: vacuum-arc evaporation, nanocrystalline coatings, nitrides of metals, structurally-phase analysis.

Введение

Сравнительно недавно наиболее универсальным по условиям получения материала с высокими механическими характеристиками считался нитрид титана. Прогресс в повышении эксплуатационных

характеристик данного типа материалов в основном касался разработки новых, более эффективных методов нанесения TiN покрытий, обеспечивающих высокую твердость и работоспособность изделий. С появлением работ по аномально высокой твердости нитридных покрытий при добавлении в распыляемую мишень

кремниевой составляющей значительно возрос интерес к материаловедческим основам получения нового типа покрытий. Изначально введение в качестве примесных атомов в нитрид титана кремния предполагало повышение его жаростойкости, что и было установлено в работе [1] для покрытий состава $(\text{Ti}_{0,7}, \text{Si}_{0,3})\text{N}$. При этом добавление кремниевых атомов в количестве $4 \div 15$ ат. % привело к значительному росту твердости, достигающей, при магнетронном методе получения, $39 \div 45$ ГПа [2, 3], а в условиях более высокой степени ионизации и применении при осаждении высокоэнергетичной ионной бомбардировки – $70 \div 80$ ГПа [4]. Такое увеличение твердости объясняется действием двух факторов при скоростной закалке, характерной для получения материалов из ионно-плазменных потоков: это нанометровый диапазон размеров формируемых кристаллитов и образование в результате расслоения твердого раствора демпфирующих (с аморфноподобной структурой) прослоек нитрида, толщиной $1 \div 1,5$ нм, полностью окружающих твердые кристаллиты нитрида титана.

Также более высокой, по сравнению с исходными составляющими, оказалась твердость покрытий тройной системы Zr-Ti-N. Кроме того, исследования [5, 6] показали, что добавление атомов циркония к нитриду титана приводит к повышению износостойкости по сравнению с TiN, а также используемых для повышения износостойкости TiC и $(\text{Ti}, \text{Al})\text{N}$ покрытий. Причиной этого считается как стабилизационный эффект от присутствия циркониевых атомов для кристаллической решетки нитрида титана, так и образование очень тонкого слоя оксида циркония на поверхности покрытия [5 – 7]. Вследствие последнего уменьшается диффузионный износ – один из главных факторов износа при резании.

Последними тенденциями в разработке новых сверхтвердых защитных покрытий являются попытки объединения наилучших свойств трехэлементных покрытий при создании на их основе четырехэлементных [8, 9].

В данной работе исследуются структурное состояние и свойства покрытий четырехэлементной системы Zr-Ti-Si-N, созданной на базе показавших высокую твердость и эксплуатационные механические характеристики покрытий Ti-Si-N и Zr-Ti-N систем.

Методика приготовления и исследования образцов

Покрытия, толщиной $3 \div 5$ мкм, были получены ВЧ вакуумно-дуговым осаждением из цельнолитой мишени Zr+Ti+Si состава Zr – 65 ат. %, Ti – 25 ат. %, Si – 10 ат. % и наносились на полированную подложку из стали (диаметром 20 и 30 мм, толщиной $3 \div 5$ мм) без дополнительного подогрева подложки. В качестве реакционного газа использовался молекулярный азот.

Потенциал смещения подавался на подложку от

ВЧ генератора с импульсами затухающих колебаний частотой < 1 МГц, длительность каждого импульса ~ 60 мс с частотой повторений ~ 10 кГц. Величина отрицательного автосмещения потенциала на подложке, благодаря ВЧ диодному эффекту, составляла $2 \div 3$ кВ в начале импульса и снижалась до 100 В на конечном участке импульса.

Для исследования влияния отжига на структурно-фазовые изменения полученных конденсатов, отжиги осуществлялись в воздушной среде в печи СНОЛ 8.2/1100 при температурах $T_{\text{отж}} = 300, 500, 800$ °С и в вакууме 5×10^{-3} Па с использованием вакуумной печи СНВЭ-1.31/16 при $T_{\text{отж}} = 300, 500, 800$ и 1100 °С.

Исследования фазового состава и структуры покрытий проводились рентгеновскими дифрактометрами ДРОН-2 и ДРОН-3М в фильтрованном излучении Fe- K_{α} и Cu- K_{α} с использованием во вторичном пучке графитового монохроматора. Съемки дифракционных спектров осуществлялись в поточечном режиме с шагом сканирования $2\theta = 0,1^{\circ}$. Для изучения напряженного состояния покрытий использовался метод рентгеновской тензометрии (« $a - \sin^2 \psi$ »-метод) и его мо-

дификации, применяемые к конденсатам с сильной текстурой аксиального типа. Изучение элементного состава осуществлялось на рентгенофлуоресцентном спектрометре СПРУТ (АО Укррентген, Украина) с трубкой прострельного типа и серебряным анодом, при возбуждающем напряжении 40 кВ. Морфология, структура поверхности покрытия и элементный состав анализировался с помощью растрового электронного микроскопа (REMMA-103M) SEM с микроанализом EDS.

Результаты и их обсуждение

Визуализирующие РЭМ снимки показывают толщину конденсата $3,2 \div 3,9$ нм (рис. 1 а, б). Полученный разброс можно объяснить неоднородностью толщины конденсата, состоящего из микроучастков с «выбоинами» и капельной фазой.

На рис. 1 в, г представлено изображение поверхности покрытия. В процессе осаждения в покрытии имеются участки с капельной фракцией размером до нескольких микрометров. Однако, никаких трещин не обнаружено, что свидетельствует о хорошем качестве покрытия, полученного с использованием ВЧ методики.

На рис. 2 приведен типичный энергодисперсионный рентгеновский спектр поверхности, характеризующий состав покрытия. Обобщение результатов для разных участков показывает, что концентрация N изменяется от 3,16 до 4,22 вес. %; Si = $0,66 \div 0,68$; Ti = $12,29 \div 13,52$; Zr = $73,90 \div 77,91$ вес. % (пик Fe определяется его присутствием в подложке).

Полученные результаты указывают на то, что N в

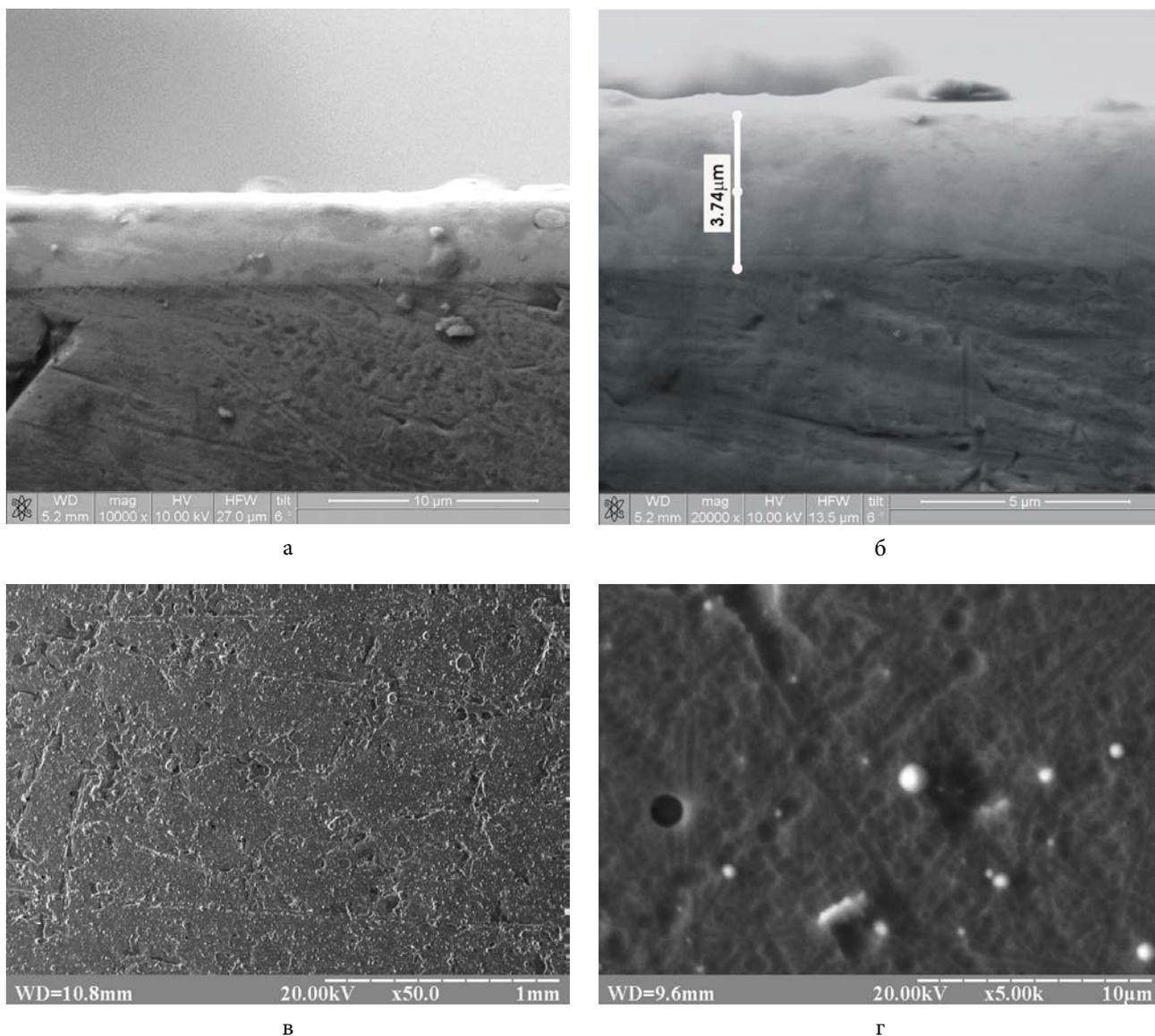


Рис. 1. РЭМ снимки сечения пленок Zr-Ti-Si-N системы на стальной подложке: а) общий вид при увеличении 10000 и б) увеличенный вид покрытия с указанной средней толщиной, в) общий вид морфологии поверхности конденсата и г) увеличенный вид образующейся на поверхности капельной фазы.

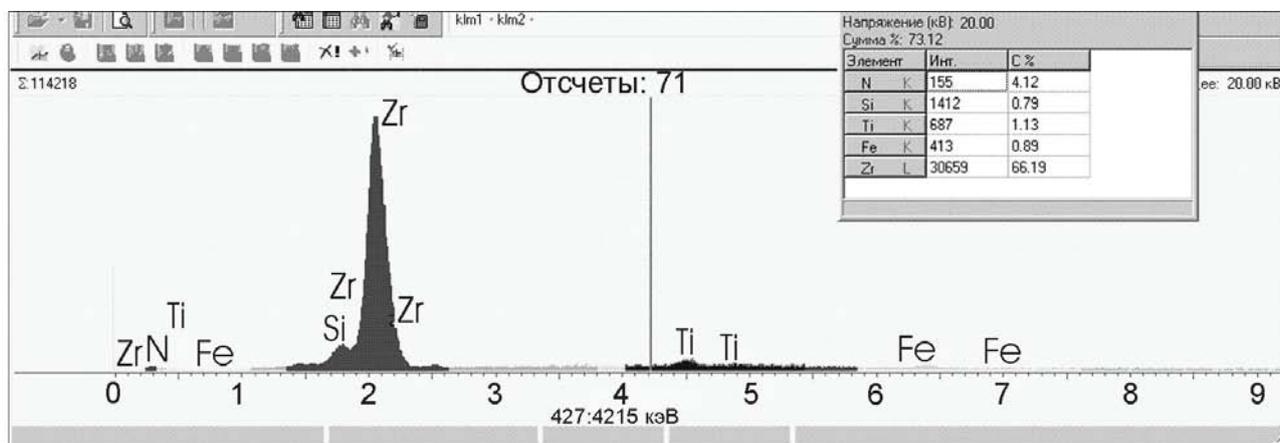


Рис. 2. Элементный состав покрытий Zr-Ti-Si-N системы, полученный с помощью микроанализа поверхности.

покрытии достаточно много. Данное обстоятельство позволяет азоту участвовать в создании нитридов Zr и Ti или твердого раствора (Zr, Ti)N. Содержание кремния относительно невелико, однако, если учитывать результаты работ Verrek и др. [10, 11], то концентрации Si в пределах 6 ÷ 7 ат. % достаточно для образования фаз силиконитридов.

Анализ фазового состава конденсатов системы Zr-Ti-Si-N показал, что в исходном постконденсационном состоянии основной кристаллической составляющей является твердый раствор (Zr, Ti)N на основе кубической решетки, структурного типа NaCl. Кристаллиты (Zr, Ti)N твердого раствора находятся под действием сжимающих упругих макронапряжений системы «конденсат-подложка». Сжимающие напряжения в плоскости роста конденсата определяют развитие деформации сжатия кристаллической решетки, достигающей величины – 2,9 % (см. табл. 1). Для расчета макронапряжений, действующих в пленке из данных по деформации необходимо знание двух упругих характеристик материала: модуля упругости и коэффициента Пуассона. Характерное значение модуля упругости конденсатов, определенное из кривых «нагрузка (разгрузка) – перемещение» при наноиндентировании составляет примерно 400 ГПа. Значение коэффициента Пуассона $\nu = 0,28$ для твердого раствора (Zr, Ti)N, с примерно равным содержанием атомов Zr и Ti, можно считать установленным и постоянным при увеличении температуры, по крайней мере, от комнатной до 850 °C. Последнее следует из работы [12], где полученное по точке пересечения « a - $\sin^2\psi$ » графиков, до и после отжига, значение $\sin^2\psi = 0,43 = 2\nu/(1+\nu)$ (рис. 3). Отсюда $\nu = 0,28$. При этом, как свидетельствуют результаты [13] аналогичное значение $\nu = 0,28$ характерно, как для конденсата чистого TiN, так и ZrN. Поэтому указанное значение можно считать применимым для всего концентрационного интервала (Zr, Ti)N твердого раствора.

Следует отметить, что значение коэффициента

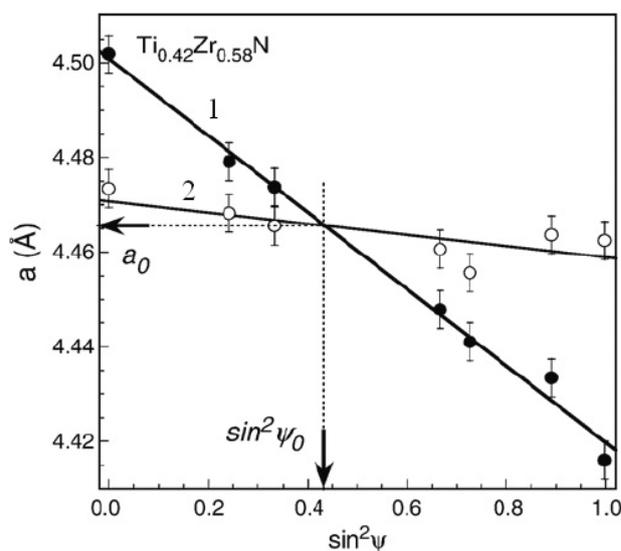


Рис. 3. « a - $\sin^2\psi$ » график $Zr_{0,58}Ti_{0,42}N$ конденсата после осаждения (1) и 3-х часового отжига при 850 °C (2). Вертикальная и горизонтальная пунктирные линии соответствуют величине $\sin^2\psi$ и a_0 в ненапряженном сечении [12]

Пуассона в конденсатах, т.е. коэффициент деформации в направлении, перпендикулярном плоскости действия напряжений, в ионно-плазменных конденсатах несколько превышает соответствующее значение в массивном состоянии, которое как для TiN, так и ZrN составляет $\nu = 0,25$ [14]. Это свидетельствует о большей податливости материала ионно-плазменного конденсата в направлении, перпендикулярном плоскости роста, причиной чего, по-видимому, является преимущественно волокнистая или столбчатая морфология роста кристаллитов конденсатов, полученных в условиях интенсивного ионного облучения.

При использовании для расчета значений $E = 400$ ГПа и $\nu = 0,28$, измеренная деформация соответствует действию напряжений сжатия величиной $\sigma_{сж} \approx -8,5$ ГПа. Отметим, что такие достаточно высокие значения напряжений свойственны конденсатам

Таблица 1.

Изменение параметров структуры и субструктурных характеристик ВЧ вакуумно-дуговых конденсатов Zr-Ti-Si-N системы в исходном состоянии и при высокотемпературных отжигах в вакууме и воздушной атмосфере

Образец	без отжига	$T_{отж} = 300$ °C вакуум	$T_{отж} = 500$ °C вакуум	$T_{отж} = 800$ °C вакуум	$T_{отж} = 1100$ °C вакуум	$T_{отж} = 300$ °C воздух	$T_{отж} = 500$ °C воздух
a_0 , нм	0,45520	0,45226	0,45149	0,45120	0,45064	0,45315	0,45195
ϵ , %	-2,93	-2,40	-1,82	-1,01	-1,09	-2,15	-1,55
$\langle \epsilon \rangle$, %	1,4	1,0	0,85	0,5	0,8	0,95	0,88
$\alpha_{деф. упак.}$	0,057	0,085	0,107	0,155	0,150	0,090	0,128

нитридов, полученных в условиях действия высокого радиационного фактора [15].

На субструктурном уровне, уравниваемая в объеме кристаллита микродеформация решетки также достаточно велика и составляет 1,4 %. При сравнительно малом среднем размере кристаллитов ($L \approx 15$ нм), развитие подобной высокой микродеформации свидетельствует о высоком вкладе в этот эффект сил изображения [16].

Высокая эффективность ионизации пленкообразующего потока и уплотнение конденсата при ионной имплантации, свойственные ВЧ распылению, должны сказываться на термоустойчивости структурного состояния конденсатов. Действительно, фазовый состав материала ионно-плазменного конденсата при температуре вакуумного отжига ниже 1000 °С остается практически неизменным и соответствующим исходному постконденсационному состоянию, что свидетельствует о высокой его термической устойчивости в конденсате, по-видимому, связанной с высокоплотным состоянием конденсата при ВЧ распылении и стабилизирующим действием циркония в твердом растворе. При этом практически неизменным остается средний размер кристаллитов (Zr, Ti)N твердого раствора. Характерным изменением в этом температурном интервале на субструктурном уровне является понижение микродеформации (табл. 1), что свидетельствует об уменьшении дефектности решетки в области действия, соответствующей размеру кристаллита.

Макродеформация сжатия кристаллической решетки с увеличением температуры отжига в интервале 25 ÷ 1000 °С частично релаксирует, уменьшаясь практически в три раза и достигая при $T_{отж} = 1000$ °С величины $\varepsilon \approx -1,1$ %. Следует отметить, что близкое к полученному при отжиге значение $\varepsilon \approx -1$ % достигается при формировании чистого упорядоченного ионно-плазменного конденсата ZrN. Определенный для ненапряженного сечения период решетки a_0 с увеличением температуры отжига уменьшается (табл. 1). Уменьшение периода решетки твердого раствора может быть объяснено замещением в металлической подрешетке части атомов циркония атомами титана, которые имеют меньший атомный радиус. Изменение периода от 0,4552 нм до 0,4512 нм соответствует увеличению содержания упорядоченного расположения атомов титана в металлической подрешетке от 8,5 % до 19,5 %.

Разнонаправленное смещение дифракционных линий от плоскостей при θ -2 θ съемке (схема Брэгга-Брентано) свидетельствует о присутствии дефектов упаковки в ГЦК металлической подрешетке [17]. Средняя концентрация дефектов упаковки в решетке (Zr, Ti)N твердого раствора после конденсации составляет 5,7 %. В результате отжига концентрация дефектов упаковки увеличивается, достигая 15,5 % при

$T_{отж} = 800$ °С.

В отличие от вакуумного отжига, отжиг в воздушной среде характеризуется понижением температуры фазовой и температурной стабильности до 500 °С, выше которой наблюдается формирование окислов в конденсате, приводящих к его разрушению.

Процессы, происходящие в конденсате при температуре отжига ниже 600 °С, аналогичны процессам при вакуумном отжиге в том же температурном интервале: характерным является уменьшение периода решетки, величины микро- и макродеформации, сопровождающееся ростом вероятности деформационных дефектов упаковки в металлической подрешетке твердого раствора (табл. 1).

Таким образом, уменьшение поступления активных кислородных атомов из атмосферы отжига при переходе от отжигов в воздушной среде к отжигам в вакууме позволяет повысить стабильность фазового состава конденсата в температурной области от 500 °С до 1100 °С.

Заключение

Исследован структурно-фазовый состав многоэлементных нанокристаллических покрытий на основе системы Zr-Ti-Si-N, полученных ВЧ вакуумно-дуговым испарением в азотной атмосфере. Установлены условия формирования однофазного состояния нитрида со структурным типом NaCl, характерным как для нитрида титана, так и для нитрида циркония.

В процессе формирования покрытия в нем развиваются сжимающие напряжения, приводящие к деформации решетки кристаллитов достигающей величины -2,9 %.

Изучено влияние отжига на структурно-фазовое состояние рассматриваемых покрытий. Показано, что переход от отжигов в воздушной среде к отжигам в вакууме позволяет повысить стабильность фазового состава конденсата в температурной области от 500 °С до 1100 °С.

Работа частично выполнена в рамках госбюджетной НИР в соответствии с координационными планами Министерства образования и науки Украины, № госрегистрации 0110U001257.

1. O. Knotek, T. Leyendeker, F. Jungblut. *Thin Solid Films*, 153, 83, (1987).
2. F. Kauffmann, G. Dehm, V. Schier, A. Schattke, T. Beck, S. Lang, E. Arzt. *Thin Solid Films*, 473, 114, (2005).
3. H. Soderberg, M. Oden, J.M. Molina-Aldareguia, L. Hultman. *J. Appl. Phys.*, 97, 114327, (2005).
4. S. Veprek. *J. Vac. Sci. Technol.*, A17(5), 2401, (1999).
5. I. Grimberg, V.N. Zhitomirsky, R.L. Boxman, S. Goldsmith. *Surf. Coat. Tech.* 108-109, 154, (1998).
6. O. Knotek, W.D. Munz, T. Leyendeker. *J. Vac. Sci. Technol.*, A5(4) 2173, (1987).

7. D.Y. Wang, C.L. Cang, C.H. Hsu, H.N. Lin. Surf. Coat. Tech., 130, 64, (2000).
8. А.П. Шпак, О.І. Наконечна, Ю.А. Куницький, О.В. Соболев. Механічні властивості покриттів на основі титану, ІМФ НАНУ, К. (2005), 84 с.
9. А.Д. Погребняк, А.П. Шпак, Н.А. Азаренков, В.М. Береснев. УФН, 179, 1, 35 (2009).
10. S. Veprék, M.G.J. Veprék-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka. Thin Solid Films, 476, 1, (2005).
11. Nanostructured Coating, eds. by A. Gavaleiro, J.T. de Hosson. Springer-Verlag, Berlin (2006).
12. V.V. Uglov, V.M. Anishchik, S.V. Zlotski, G. Abadias, S.N. Dub. Surf. Coat. Tech., 202, 2394 (2008).
13. В.А. Барвинок Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий, Машиностроение, М. (1990), 384 с.
14. Р.А. Андриевский, А.Г. Ланин, Г.А. Рымашевский. Прочность тугоплавких соединений, Металлургия, М. (1974), 232 с.
15. О.В. Соболев. Физика металлов и металловедение, 91, 1, 63 (2001).
16. Ю.И. Головин. Введение в нанотехнику, Машиностроение, М. (2007), 496 с.
17. Я.Д. Вишняков. Современные методы исследования структуры деформированных кристаллов, Металлургия, М. (1975), 480 с.