

## СТРУКТУРА И ТВЕРДОСТЬ Ti-N- И Ti-Si-N-ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ФИЛЬТРОВАННОЙ ВАКУУМНО-ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ

*В.В. Васильев, А.А. Лучанинов, Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий,  
Г.Н. Толмачева, М.В. Решетняк\**

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
Харьков, Украина, E-mail: strelnitskij@kipt.kharkov.ua;*

*\*Национальный технический университет  
«Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина*

Представлены результаты экспериментов по осаждению Ti-N- и Ti-Si-N-покрытий из фильтрованной плазмы вакуумно-дугового разряда с Ti- и Ti-7 вес.%Si-катодами при давлении азота  $1 \cdot 10^{-4} \dots 5 \cdot 10^{-3}$  Торр и потенциале подложки 3...150 В. Установлено, что содержание примеси Si в Ti для пленок системы Ti-Si-N изменяется от 1 до 6 вес.% и сильно уменьшается при подаче отрицательного потенциала смещения на подложку. Рентгенографически изучены структура, текстура, субструктура и напряженное состояние покрытий. Основными кристаллическими фазами в покрытиях являются TiN и твердый раствор (Ti,Si)N со структурой типа NaCl. В исследованном диапазоне концентраций кремния размер областей когерентного рассеяния (ОКР) в пленках (Ti,Si)N существенно не отличается от ОКР в TiN. Высокая нанотвердость полученных покрытий (33...39 ГПа) обусловлена крайне дефектной кристаллической решеткой и высоким уровнем сжимающих остаточных напряжений. Введение Si в TiN-покрытия увеличивает их твердость.

### ВВЕДЕНИЕ

В течение многих лет вакуумно-дуговые покрытия TiN широко используются в машиностроении в качестве материала функциональных защитных износостойких покрытий на деталях машин и режущем инструменте [1-3]. Согласно [4] микротвердость свеженанесенных покрытий может изменяться в широких пределах от 20 до 50 ГПа в зависимости, главным образом, от давления азота в вакуумной камере при осаждении. Однако, зачастую, покрытия с высокой твердостью деградируют с течением времени даже при комнатной температуре и практически неработоспособны из-за высокой хрупкости, обусловленной их гетерофазностью и высоким содержанием полидисперсной капельной фазы. Наиболее устойчивы к различным типам износа монофазные покрытия TiN с твердостью около 25 ГПа и низким содержанием капель, но диапазон рабочих температур для таких покрытий ограничен 500 °C из-за окисления на воздухе и старения.

По этим причинам в настоящее время активно исследуются многокомпонентные покрытия на базе нитрида титана, легированного В, С, Al, Si или Cr, которые обладают повышенной твердостью, позволяют увеличить стойкость и улучшить эксплуатационные свойства изделий [4-10]. Полагают, что добавка легирующего элемента приводит к уменьшению размера зерен кристаллитов и возникновению аморфных слоев [11].

Имеющиеся литературные сведения в большинстве случаев касаются покрытий, полученных из потока нефильтрованной плазмы. Настоящая работа посвящена изучению особенностей структуры и свойств покрытий систем Ti-N и Ti-Si-N, осажденных из фильтрованной плазмы вакуумно-дугового разряда с Ti- и Ti-Si-катодами, в зависимости от давления азота.

### 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Осаждение покрытий систем Ti-N и Ti-Si-N проводилось на вакуумно-дуговой установке «Булат-6», оснащенной прямолинейным фильтром макрочастиц [12, 13]. Схема установки приведена на рис. 1. К вакуумной камере пристыкован модернизированный вакуумно-дуговой источник плазмы с инверторным источником питания дуги 13. Улавливание макрочастиц, содержащихся в генерируемом катодом 1 плазменном потоке, реализуется при помощи экрана 7 («пассивный остров») и диафрагм на аноде 2. Транспортировка ионно-электронной компоненты плазмы осуществляется вдоль силовых линий осесимметричного магнитного поля, пересекающих активную поверхность катода и огибающих экран. Внутри вакуумной камеры 9 размещен подложкодержатель 10, на который подается напряжение смещения от источника питания 14. Выходное отверстие фильтра закрывается подвижной заслонкой 11, что позволяет проводить очистку поверхности катода перед напылением покрытия. С тыльной стороны подложкодержателя имеется магнитная катушка 12, которая позволяет осуществить дополнительную фокусировку плазменного потока непосредственно в вакуумной камере.

Для получения Ti-N- и Ti-Si-N-покрытий были использованы катоды из VT1-0 и сплава Ti+7 вес.%Si соответственно. Осаждение проводили в различных режимах на полированных дисках  $\varnothing 19 \times 3$  мм из инструментальной стали. Давление азота задавали в диапазоне  $1 \cdot 10^{-4} \dots 5 \cdot 10^{-3}$  Торр. Варьировали величину отрицательного потенциала подложки: 150, 75 В и «плавающего» потенциала (устанавливавшегося самосогласованно и составлявшего минус (3...15) В). При этом для обеспечения стабильной работы источника плазмы в вакуумную камеру напускали также аргон до парциального

давления  $1,5 \cdot 10^{-4}$  Торр. Ток дуги составлял 50 А. Время осаждения выбирали таким образом, чтобы толщина покрытий составляла 1...1,5 мкм. В процессе осаждения покрытий температура подложки не контролировалась.

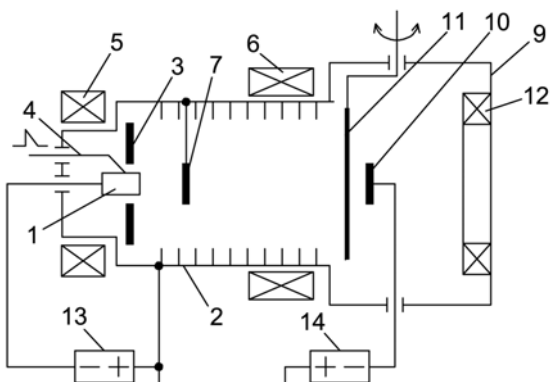


Рис. 1. Схема установки с прямоточным фильтром макрочастиц:

1 – катод; 2 – основной анод с диафрагмами для отражения макрочастиц; 3 – дополнительный анод; 4 – узел поджига; 5 – стабилизирующая магнитная катушка; 6 – фокусирующая магнитная катушка; 7 – «пассивный остров»; 9 – вакуумная камера; 10 – коллектор (подложкодержатель); 11 – заслонка; 12 – дополнительная магнитная катушка; 13 – источник питания дуги; 14 – источник смещения на коллектор (подложку)

Состав покрытий определялся методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на спектрометре СПРУТ в излучении серебряного анода. Наличие легких элементов (N, C, O) определялось качественно. Установлено, что основными элементами в покрытиях являются Ti и N. Для покрытий, полученных с использованием Ti-Si-анода, по интенсивности характеристических линий Ti-K $\alpha$  и Si-K $\alpha$  были рассчитаны значения весовой концентрации примеси кремния в титане (без учета азота), которые позволяют оценить степень воспроизводимости состава катода в покрытии.

Толщина покрытий контролировалась с помощью интерференционного микроскопа (МИИ-4), а также рентгеновским методом по интенсивности характеристической линии Ti-K $\alpha$ . Было получено хорошее соответствие значений толщины, полученных обоими методами. Исходя из толщины и времени осаждения оценивалась скорость осаждения покрытий. Оказалось, что ее значения близки для обоих катодов, практически не зависят от потенциала смещения, подаваемого на подложку, и уменьшаются от 3 до 1,5 мкм/ч при увеличении давления N $_2$  в интервале от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$  Торр.

Нанотвердость покрытий (H) измеряли наноиндентором производства фирмы MTS при фиксированной заданной глубине индентации равной 150 нм. Условия испытаний были следующие: расстояние между точками индентации 50 мкм; коэффициент Пуассона 0,22; скорость приближения к поверхности 10 нм/с; чувствительность контакта с

поверхностью 25%. Анализ микроскопических изображений поверхности пленок при выборе участка для индентирования свидетельствует, что большинство пленок имеет достаточно однородную поверхность. Наблюдаемые в некоторых случаях макродефекты появляются в местах с дефектами исходной поверхности подложки, возникшими на различных стадиях ее механической обработки. На каждом образце проводилось по 4 индентации, а результаты усреднялись.

Рентгеноструктурные исследования проводились на аппарате ДРОН-3 в фильтрованном излучении Cu-K $\alpha$ . Съемка дифрактограмм для фазового анализа проводилась в схеме  $\theta$ -2 $\theta$  сканирования с фокусировкой по Брегу-Брентано в интервале углов от 15 до 100 град. Для расшифровки дифрактограмм использовалась база данных Международного центра дифракционных данных JCPDS. Обработка дифрактограмм производилась при помощи компьютерной программы New\_Profile. По положению дифракционных линий, идентифицированных как линии нитрида титана TiN с кубической решеткой типа NaCl, а также твердого раствора на его основе, определялся период кристаллической решетки этих фаз в направлении нормали к поверхности пленки (а). Расчет проводился с учетом всех имеющихся интенсивных отражений. По уширению линий (111) или (200) из соотношения Селякова-Шеррера определялся размер областей когерентного рассеяния в этих фазах (L). Степень совершенства аксиальной текстуры, которая формируется в пленках, оценивали по ширине кривых качания текстурных максимумов. Для изучения субструктуры и напряженного состояния пленок съемка отражений TiN (111), (200), (222), (400), (420), (422), (333) производилась при поточечной регистрации интенсивности с шагом сканирования  $\Delta(2\theta)$  0,02...0,1 град и длительностью накопления импульсов в каждой точке 10...20 с (в зависимости от ширины и интенсивности дифракционных максимумов). После первичной обработки дифрактограмм и выделения дублета аппроксимация дифракционных линий производилась функцией Коши. Для уточнения размеров ОКР с учетом уровня микродеформаций в кристаллитах нитрида был использован способ аппроксимации. Определение остаточных макронапряжений в пленках осуществлялось методом рентгеновской тензометрии с использованием псевдо- $\sin^2\psi$ -способа для текстурованных пленок [14].

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1. ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Ti-КАТОДА

Некоторые наиболее характерные дифрактограммы исследованных образцов приведены на рис. 2. На всех дифрактограммах выявляются линии нитрида титана TiN, который имеет кубическую решетку типа NaCl (JCPDS 38-1420). При этом установлено, что количество выявляемых линий этой фазы, их интенсивность, ширина и положение существенно определяются параметрами осаждения покрытия. К таким параметрам относятся потенциал

смещения на подложке и давление азота при осаждении.

При “плавающем” потенциале смещения на подложке в зависимости от давления азота в пленках реализуются три основных структурных состояния.

Первый тип структуры - гетерофазная мелкокристаллическая. Формируется в пленке, осажденной при низком давлении азота  $(1...3) \cdot 10^{-4}$  Торр. Линии кристаллических фаз на дифрактограммах пленок очень слабые и широкие (см. рис.2, кривая 1). К сожалению, ввиду небольшой толщины пленок интенсивность линий недостаточна для высокой достоверности идентификации фаз в этих пленках. Однако анализ углового положения линий, в том числе и самых слабых, позволил предположить, что наряду с TiN, характеризующимся периодом решетки, близким к 0,426 нм, в пленках формируется фаза с меньшим содержанием азота, часть линий которой на малых углах накладывается на линии TiN (111) и (200). На углах дифракции  $2\theta$  62...64 град эта фаза дает слабое отражение, которое сдвинуто относительно линии TiN (220) в сторону больших углов. Наиболее вероятно, что это тетрагональный нитрид  $Ti_2N$  (JCPDS 23-1455). По мере увеличения давления азота содержание этой фазы уменьшается. При этом пленки изменяют свой цвет от серебристого до насыщенного золотистого цвета, характерного для нитрида титана, а их твердость увеличивается от 32 до 35 ГПа.

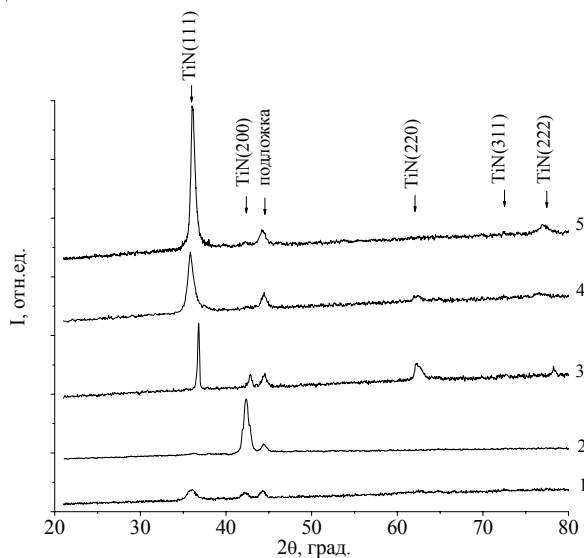


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы вакуумно-дуговых покрытий системы Ti-N, полученных при разных параметрах осаждения (излучение  $Cu-K\alpha$ ):

- 1 –  $P=3 \cdot 10^{-4}$  Торр,  $U = 3...15$  В;
- 2 –  $P=8 \cdot 10^{-4}$  Торр,  $U = 3...15$  В;
- 3 –  $P=5 \cdot 10^{-3}$  Торр,  $U = 3...15$  В;
- 4 –  $P=1 \cdot 10^{-4}$  Торр,  $U=75$  В;
- 5 –  $P=1 \cdot 10^{-4}$  Торр,  $U=150$  В

Второй тип структуры, которая формируется в пленках при “плавающем” потенциале смещения, преобладает в пленках, полученных в интервале давлений азота  $(5...15) \cdot 10^{-4}$  Торр. Дифрактограммы пленок с этой структурой характеризуются более интенсивными и узкими линиями TiN (см. рис.2, кривая 2). Анализ соотношения интенсивностей ли-

ний этой фазы и кривых качания свидетельствует о наличии текстуры аксиального типа с осью [100] в направлении нормали к поверхности пленки, при этом период решетки практически такой же, как у фазы TiN в покрытиях со структурой первого типа. Твердость таких пленок составляет 35...36 ГПа. Дальнейшее повышение давления азота в вакуумной камере до  $(30...50) \cdot 10^{-4}$  Торр приводит к формированию гетерофазных покрытий третьего структурного типа (см. рис.2, кривая 3). Линии TiN (111) и (222) становятся крайне узкими, что свидетельствует о существенном росте размеров ОКР. При этом достаточно интенсивные, но более широкие, сильно асимметричные и сдвинутые линии, которые можно интерпретировать как линии фазы TiN (200) и (220), по-видимому, представляют собой результат наложения линий TiN и другой кристаллической фазы. При этом период решетки фазы TiN в этих пленках уменьшается до 0,423 нм. Такое изменение периода может быть обусловлено отклонением содержания азота в TiN от стехиометрического значения. Следует отметить, что эти пленки отличаются от других темным красно-коричневым цветом и более низкой твердостью 26...28 ГПа.

Похожие переходы от гетерофазной к преимущественно однофазной структуре покрытий при изменении давления азота наблюдались в пленках, осажденных из нефилтрованной плазмы при потенциале смещения  $\sim 200$  В [4, 10]. Принципиальным отличием является более резкая зависимость структуры от давления и смещение интервала, в котором формируется преимущественно однофазная структура TiN, в сторону меньших давлений. Такие отличия, по-видимому, обусловлены более низкой скоростью осаждения из фильтрованного потока и повышенной активацией азота в условиях замагниченности электронной компоненты плазмы в фильтрующей системе.

В условиях, когда на подложку подается отрицательный потенциал смещения (75 или 150 В), при увеличении давления азота не наблюдается такого резкого изменения цвета и структуры покрытий, как при “плавающем” потенциале. Пленки имеют золотистый цвет, характерный для нитрида титана, близкого к стехиометрическому составу. Подача отрицательного потенциала смещения во всем диапазоне давлений приводит к формированию четвертого структурного состояния в исследованных покрытиях – пленок TiN с аксиальной текстурой [111]. На дифрактограммах таких пленок видны сильные отражения (111) и (222), причем с увеличением потенциала смещения от 75 до 150 В интенсивность этих линий возрастает (см. рис.2, кривые 4 и 5 соответственно). Зачастую, остальные отражения TiN при  $\theta$ - $2\theta$  сканировании вообще не выявляются, однако они появляются при наклоне образца на соответствующий кристаллографический угол, что свидетельствует о достаточно высокой степени совершенства текстуры.

Установлено, что наиболее совершенная текстура, характеризующаяся углом качания 8...9 град, формируется при потенциале смещения 150 В в диапазоне давлений  $(10...30) \cdot 10^{-4}$  Торр. При умень-

шении или увеличении давления интенсивность текстурных максимумов падает в 2-3 раза, а ширина кривой качания возрастает до 15 град. В пленках, осажденных при потенциале смещения 75 В, текстура выражена слабее. Однако в диапазоне давлений  $(1...16) \cdot 10^{-4}$  Торр она достаточно сильная и характеризуется углом качания 15...16 град. Пленки, полученные при подаче отрицательного потенциала смещения во всем диапазоне давления азота, являются достаточно твердыми 33...38 ГПа.

Зависимости периода решетки в направлении нормали к поверхности пленки и размера ОКР нитрида титана в пленках от параметров осаждения приведены на рис. 3. Видно, что почти все приведенные значения периода превосходят величину 0,4243 нм, характерную для массивного TiN-стехиометрического состава. Следует отметить, что

для фазы внедрения TiN характерна широкая область гомогенности, однако при отклонении от стехиометрического содержания азота как в меньшую, так и в большую сторону наблюдается уменьшение периода решетки [15]. В текстурированных пленках четвертого типа, полученных при подаче потенциала смещения на подложку, значение периода кристаллической решетки оказывается крайне высоким и достигает 0,431 нм. Такое увеличение может быть связано с рядом факторов, наиболее значимым из которых является формирование высоких сжимающих напряжений, обусловленное интенсивной ионной бомбардировкой поверхности роста. При этом в отличие от пленок, полученных при "плавающем" потенциале смещения, размер ОКР в этих покрытиях при увеличении давления изменяется немонотонно и в более узком диапазоне.

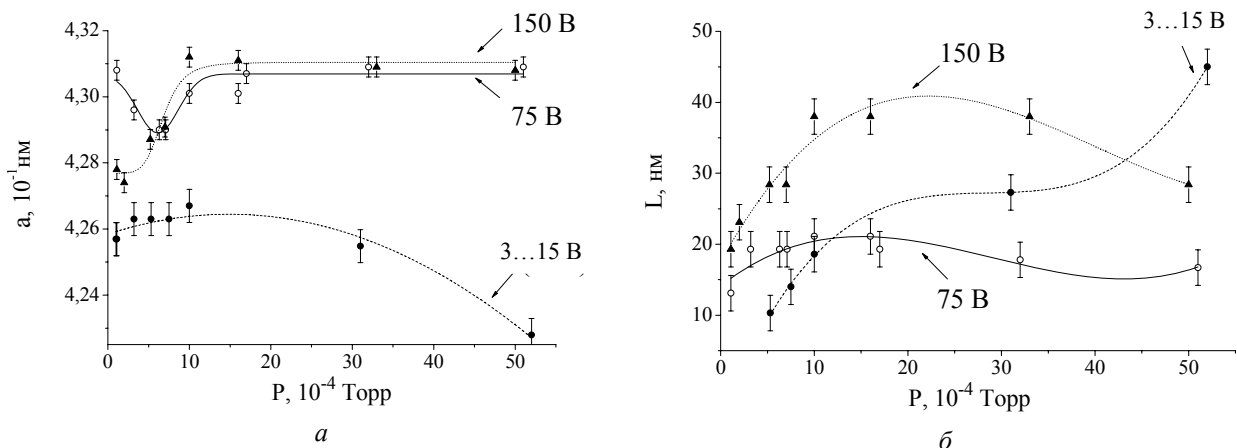


Рис. 3. Зависимости периода решетки в направлении нормали к поверхности пленки (а) и размера ОКР (б) фазы TiN от давления азота в вакуумной камере и потенциала смещения на подложке для покрытий, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы Ti-катода

## 2.2. ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Ti-Si-КАТОДА

Рентгенофлуоресцентный анализ состава покрытий нитридов, осажденных с использованием Ti+7 вес.%Si-катода, показал, что содержание Si в пленках меньше, чем в катоде, изменяется от 1 до 6 вес.% и сильно зависит от параметров осаждения. На рис. 4 показаны зависимости весовой концентрации кремния в Ti-Si-N-покрытиях от давления азота в вакуумной камере при различных потенциалах смещения на подложке. Видно, что максимальное количество кремния содержится в пленках, полученных при "плавающем" потенциале. С увеличением потенциала смещения концентрация кремния в несколько раз падает. По-видимому, это связано с преимущественным распылением легких атомов кремния с поверхности растущей пленки в результате ионной бомбардировки. Чем выше потенциал смещения и ниже давление газа в камере, тем сильнее этот эффект.

Установлено, что в полученном диапазоне концентраций присутствие кремния в покрытиях существенно не меняет картину формирования структуры. В пленках системы Ti-Si-N условно можно выделить те же структурные группы, что и в покрытиях системы Ti-N.

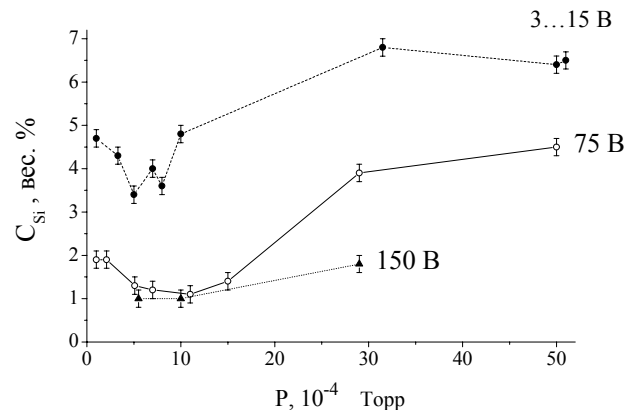


Рис. 4. Зависимости весовой концентрации кремния в Ti-Si-N-пленках от давления азота в вакуумной камере при различных потенциалах смещения на подложке

При "плавающем" потенциале смещения и низком давлении азота  $(1...3) \cdot 10^{-4}$  Торр в пленках формируется гетерофазная мелкокристаллическая структура. Увеличение давления приводит к формированию преимущественно однофазных поликристаллических пленок. Основная фаза в этих пленках идентифицирована как твердый раствор Si в решетке TiN с достаточно сильной текстурой [100]. При увеличении давления азота до  $3 \cdot 10^{-3}$  Торр, подобно

покрытиям системы Ti-N, формируются гетерофазные покрытия с узкими линиями фазы (Ti,Si)N. Ход зависимости твердости от давления азота для покрытий системы Ti-Si-N, полученных при “плавающем” потенциале, такой же, как для системы Ti-N с максимумом в диапазоне давлений  $(5...15) \cdot 10^{-4}$  Торр. При этом максимальное значение твердости в покрытиях с кремнием несколько выше и достигает 39 ГПа. Большая часть пленок, осажденных при потенциале смещения 75 В, характеризуется сильной аксиальной текстурой [111] фазы (Ti,Si)N. Угол рассеяния текстуры составляет 11...12 град. Твердость таких покрытий, полученных в диапазоне давления  $N_2$   $(5...50) \cdot 10^{-4}$  Торр, практически не зависит от давления и составляет 36...38 ГПа.

На рис. 5 показаны зависимости периода решетки в направлении нормали к поверхности пленки и

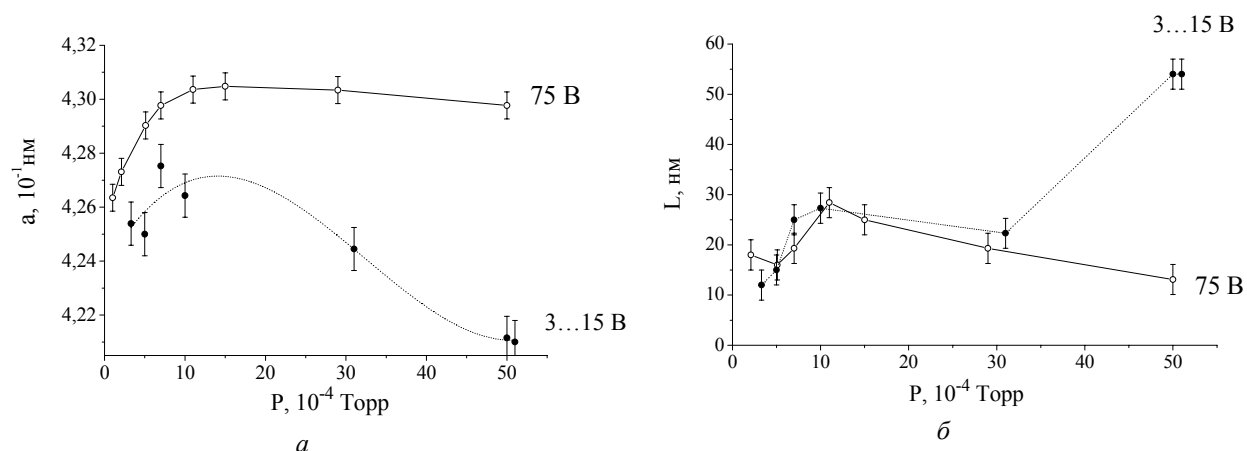


Рис. 5. Зависимости периода решетки в направлении нормали к поверхности пленки (а) и размера ОКР (б) твердого раствора (Ti,Si)N от давления азота в вакуумной камере и потенциала смещения на подложке для покрытий, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы Ti-Si-катода

### 2.3. ОСОБЕННОСТИ СУБСТРУКТУРЫ И НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПОКРЫТИЙ

Определение параметров субструктуры и напряженного состояния проводилось для партии образцов TiN и (Ti,Si)N с хорошо сформированной кристаллической структурой типа NaCl, полученных при давлении азота в вакуумной камере  $1 \cdot 10^{-3}$  Торр и разных потенциалах смещения на подложке. На дифрактограммах этих пленок линии нитрида были интенсивные, симметричные и отсутствовали следы других фаз. Была осуществлена попытка раздельного определения размеров областей когерентного рассеяния и микродеформаций в кристаллитах нитрида по уширению дифракционных линий с кратными индексами  $\beta_{(hkl)}$  (с учетом инструментального уширения прибора). Использовался способ аппроксимации, предусматривающий построение графиков Холла. Текстура в пленках накладывала ограничения на выбор используемых отражений. В пленках с текстурой [100], полученных при плавающем потенциале смещения, это были отражения (200) и (400). А в пленках, полученных при подаче потенциала смещения на подложку 75 и 150 В, с текстурой [111] - отражения (111), (222) и (333). Графики Холла для трех образцов TiN приведены на рис.6. Видно, что использовать способ аппроксимации для

размера ОКР нитрида в пленках системы Ti-Si-N от параметров осаждения. Общий вид кривых напоминает кривые, приведенные для пленок системы Ti-N. Главным отличием являются более низкие значения периода решетки, причем различия тем больше, чем выше концентрация Si в покрытии. Такое изменение может быть связано с уменьшением периода кристаллической решетки TiN при внедрении Si с образованием твердого раствора замещения. Об образовании метастабильного твердого раствора (Ti,Si)N при концентрации кремния до 14 ат.% в пленках, осажденных из нефильрованной вакуумно-дуговой плазмы источника с TiSi-катодом, сообщалось в [6, 16, 17]. Также отмечена сильная зависимость концентрации кремния в покрытии от потенциала подложки и температуры в процессе осаждения.

разделения размерного и деформационного вклада в уширение для образцов, полученных при подаче дополнительного потенциала смещения на подложку, не представляется возможным, поскольку не выполняется условие:  $\frac{\cos \theta_{(111)}}{\cos \theta_{(222)}} \left( \frac{\beta_{(222)}}{\beta_{(111)}} \right) \left( \frac{\text{tg} \theta_{(222)}}{\text{tg} \theta_{(111)}} \right)$ . Таким образом, уширение линий обусловлено не только дисперсностью областей когерентного рассеяния и упругими микродеформациями в пленках. Такое anomalous уширение свидетельствует о высокой дефектности кристаллической решетки нитридов. Согласно [18] такими дефектами помимо дислокаций могут быть межзельные атомы и дислокационные петли, образующиеся в результате ионной бомбардировки. Уровень искажений кристаллической решетки, обусловленный дефектами, несколько выше в пленке, полученной при большем потенциале (150 В), о чем свидетельствует более крутой наклон прямой на графике.

График Холла, который построен для пленки, осажженной при плавающем потенциале, в отличие от других пересекает ось ординат выше нуля. Рассчитанный по наклону графика уровень микродеформаций в кристаллитах TiN составляет 0,45 %, что соответствует высокой плотности хаотично распределенных дислокаций  $9 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Размер ОКР

равен 77 нм, что почти в четыре раза выше значений, рассчитанных по уширению линии (100). Таким образом, даже при плавающем потенциале смещения в пленках выявляется высокая концентрация дефектов кристаллического строения. По-видимому, ввиду высокой дефектности пленок для сопоставления размеров ОКР в разных образцах более корректно использовать соотношение Селякова-Шеррера (см. рис. 3,б и 5,б), а также представляется целесообразным параллельно использовать данные электронной микроскопии. Следует отметить, что вышеописанные особенности сохраняются и у графиков Холла, построенных для образцов, содержащих кремний. Однако для пленки (Ti,Si)N, осажденной при плавающем потенциале, при практически совпадающем значении размера ОКР уровень микродеформаций несколько ниже, чем в пленке TiN, и составляет 0,33 %.

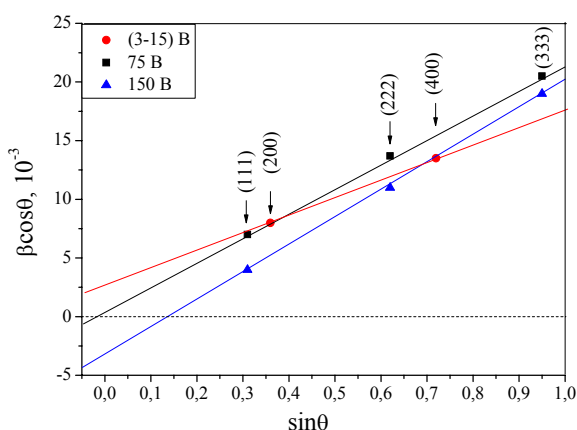


Рис.6. Графики Холла для образцов TiN, полученных при различных потенциалах смещения на подложке

Для определения уровня остаточных напряжений в пленках нитридов был использован метод рентгеновской тензометрии. Исследование напряженного состояния объектов с достаточно совершенной текстурой  $\sin^2\psi$ -способом зачастую становится невозможным ввиду того, что с изменением угла наклона образца  $\psi$  наблюдается резкое уменьшение интенсивности дифракционного максимума. Один из путей решения проблемы – использование методических приемов, применяемых для определения напряжений в монокристаллических объектах. Измерение межплоскостных расстояний различных плоскостей (hkl) производится при определенных, кристаллографически заданных углах наклона  $\psi$  образца, когда наблюдаются текстурные максимумы. При съемке текстурированных образцов кубической сингонии задачу определения напряжений можно решить псевдо- $\sin^2\psi$ -способом путем построения  $a\text{-}\sin^2\psi$ -графиков по различным (hkl). Как правило, набор отражений в прецизионной области невелик и определяется текстурой образца. В табл. 1 приведены использованные для построения  $a\text{-}\sin^2\psi$ -графиков отражения, соответствующие углы наклона образца  $\psi$  и приблизительные углы дифракции  $2\theta$  в медном излучении для разных типов аксиальной текстуры в образцах со структурой TiN.

По результатам наклонных съемок TiN- и (Ti,Si)N-образцов были построены  $a\text{-}\sin^2\psi$ -графики, экспериментальные точки на которых хорошо описываются линейной зависимостью (рис. 7). Наклон графиков свидетельствует о присутствии в пленках высоких упругих макродеформаций сжатия. В пленках, полученных при подаче потенциала смещения на подложку, деформации аномально высокие, достигают 3...4 %, что существенно выше привычного предела упругости крупнокристаллических материалов. Высокие значения упругих макродеформаций часто регистрируются в тонких пленках, осажденных ионно-плазменными методами. Однако полученные нами значения в 2-3 раза превосходят величины, характерные для покрытий TiN, осажденных из нефильтрованного потока [4, 18, 19]. При этом рассчитанные по ним значения напряжений близки к результатам, приведенным в работе [20], где пленки осаждались с использованием криволинейного сепаратора.

Таблица 1  
Отражения TiN, использованные для рентгеновской тензометрии образцов с различной текстурой (излучение Cu-K $\alpha$ )

(hkl)	$2\theta$ , град	$\psi$ , град	
		текстура [111]	текстура [100]
(222)	78	0	-
(400)	94	-	0
(420)	109	39	27
(422)	127	19	35
(333)	143	0	55

Результаты расчета остаточных напряжений в покрытиях  $\sigma$  приведены в табл. 2 (использовано допущение о квазиизотропности материала пленки, модуль Юнга  $E=429$  ГПа, коэффициент Пуассона  $\nu=0,23$ ). Также в таблице представлены значения периодов кристаллической решетки, соответствующие ненапряженному состоянию  $a_0$ . Конечно, следует учитывать, что полученные значения напряжений (как и макродеформации) могут быть несколько завышены, что обусловлено рядом факторов. Проявление анизотропии упругих свойств или градиента напряжений и состава покрытия по глубине, как правило, приводят к искривлению  $a\text{-}\sin^2\psi$ -графиков, поэтому в данном случае наиболее значимым фактором, по-видимому, является существенный вклад ориентированных микродеформаций кристаллической решетки в общий уровень упругой деформации, регистрируемый рентгеновским методом. В результате ионной бомбардировки в процессе осаждения в пленках TiN формируются радиационные дефекты типа дислокационных петель внедрения [18]. Дальнедействующие поля смещений вокруг ориентированных относительно подложки петель, расположенных в плотноупакованных плоскостях (111), приводят к возникновению ориентированных напряжений второго рода и вызывают дополнительное смещение дифракционных линий в текстурированных пленках. Чем интенсивней ионная

бомбардировка и совершенной текстура, тем сильнее проявляется этот эффект.

Видно, что с ростом потенциала смещения на подложке уровень остаточных напряжений и период кристаллической решетки нитрида увеличиваются, что является следствием усиления интенсивности ионной бомбардировки при осаждении. Рост напряжений сопровождается ростом твердости, как это неоднократно наблюдалось [11]. В пленках, содержащих кремний, остаточные напряжения и твердость выше, чем в соответствующих пленках TiN. По-видимому, примесь кремния затрудняет развитие процессов, которые могут обеспечить релаксацию напряжений в процессе осаждения покрытий, и служит дополнительным стопором дислокационного механизма деформации при наноиндентировании.

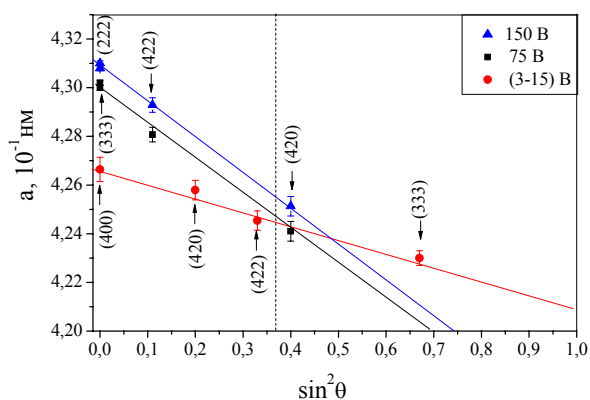


Рис. 7. Графики  $a \cdot \sin^2 \psi$  для образцов TiN, полученных при различных потенциалах смещения на подложке

Таблица 2

Результаты рентгеногеннометрических измерений и твердость покрытий, осажденных при давлении азота  $1 \cdot 10^{-3}$  Торр

$U_{см}, В$	Фаза	$C_{Si}, \text{вес.}\%$	Ось текст.	$\sigma, \text{ГПа}$	$a_0, \text{нм}$	$H, \text{ГПа}$
плав	TiN	-	[100]	5	0,4246	26
-75	TiN	-	[111]	12	0,4247	33
-150	TiN	-	[111]	13	0,4254	36
плав	(Ti,Si)N	4,8	[100]	7	0,4235	37
-75	(Ti,Si)N	1,1	[111]	13	0,4250	38

Значения твердости полученных (Ti,Si)N-пленок согласуются с результатами других авторов, осаждавших пленки с низким содержанием Si ионно-плазменными методами. Несмотря на то, что концентрация кремния в полученных нами покрытиях явно недостаточна для формирования сверхтвердого нанокompозита, описанного С. Вепреком [11], полученные пленки твердого раствора (Ti,Si)N с мелким зерном и сильными искажениями кристаллической решетки должны обладать повышенной термической стабильностью [6].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе экспериментов по осаждению покрытий систем Ti-Si и Ti-Si-N из потоков фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы получены следующие результаты.

1. Методами рентгеноструктурного анализа установлено, что в покрытиях, осажденных из вакуумно-дугового разряда с Ti-катодом при потенциале смещения на подложке 75...150 В в широком диапазоне давления азота ( $1 \cdot 10^{-4} \dots 5 \cdot 10^{-3}$ ) Торр формируется нитрид TiN с кубической решеткой типа NaCl. При "плавающем" потенциале смещения на подложке 3...15 В преимущественно однофазная структура формируется в более узком диапазоне давления азота ( $5 \dots 15$ )  $\cdot 10^{-4}$  Торр. При большем или меньшем давлении структура становится гетерофазной.

2. Содержание кремния в покрытиях при работе с TiSi-катодом зависит от давления азота и сильно уменьшается при увеличении отрицательного потенциала смещения на подложке от 3 до 150 В. Концентрация примеси кремния в титане в покрытиях системы Ti-Si-N, полученных с использованием катода состава Ti-7вес.%Si, находится в интервале 1...6 вес.%.

3. Структура покрытий системы Ti-Si-N при концентрации Si 1...6 вес.% принципиально не отличается от структуры покрытий Ti-N. Основной кристаллической фазой в вакуумно-дуговых нитридных покрытиях, полученных с использованием Ti-Si-анода, является твердый раствор (Ti,Si)N со структурой типа NaCl. Введение примеси кремния не вызывает существенного изменения размера ОКР в пленках.

4. Подача отрицательного потенциала смещения на подложку при осаждении (75...150 В) приводит к формированию в пленках сильной аксиальной текстуры с осью [111] в направлении нормали к поверхности, росту количества дефектов кристаллического строения и увеличению сжимающих остаточных напряжений.

5. Преимущественно монофазные покрытия TiN и (Ti,Si)N имеют высокую нанотвердость 33...39 ГПа, которая существенно превосходит значения, характерные для монофазных покрытий TiN, осажденных вакуумно-дуговым способом из нефльтрованного потока (25 ГПа). Высокая твердость обусловлена крайне дефектной кристаллической решеткой и высоким уровнем сжимающих остаточных напряжений, которые препятствуют движению дислокаций и развитию пластической деформации. Как правило, добавка кремния на 2...10 % увеличивает твердость покрытий.

### ЛИТЕРАТУРА

1. R.L. Boxman, P.J. Martin, D. Sanders. *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology*. New York, Noyes, 1996.
2. P. Hedenqvist, M. Olsson, P. Wallén, et al. How TiN coatings improve the performance of high speed steel cutting tools // *Surface and Coatings Technology*. 1990, v. 41, p. 243-256.
3. O.A. Johansen, J.H. Dontje, R.L.D. Zenner. Reactive arc vapor ion deposition of TiN, ZrN and HfN // *Thin Solid Films*. 1987, v. 153, p. 75-82.
4. А.А. Андреев, Л.П. Саблев, В.М. Шулаев, С.Н. Григорьев. *Вакуумно-дуговые устройства и покрытия*. Харьков: ННЦХФТИ, 2005, 236 с.

5. P.J. Martin, A. Bendavid, J.M. Cairney, M. Hoffman. Nanocomposite Ti-Si-N, Zr-Si-N, Ti-Al-Si-N, Ti-Al-V-Si-N thin film coatings deposited by vacuum arc deposition // *Surf. And Coat. Technol.* 2005, v. 200, p.2228-2235.
6. A. Flink, T. Larsson, J. Sjolen, et al. Influence of Si on the microstructure of arc evaporated (Ti,Si)N thin films; evidence for cubic solid solutions and their thermal stability // *Surf. And Coat. Technol.* 2005, v. 200, p.1535-1542.
7. A. Horling, L. Hultman, M. Oden, et al. Mechanical properties and machining performance of Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N-coated cutting tools // *Surf. And Coat. Technol.* 2005, v. 191, p. 384–392.
8. M. Jilek, T. Cselle, P. Holubar, et al. Development of novel coating technology by vacuum arc with rotating cathodes for industrial production of nc-(Al<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)N/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> superhard nanocomposite coatings for dry, hard machining // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2004, v. 24, №4, p.493-510.
9. C.S. Jang, J.H. Jeon, P.K. Song, M.C. Kang, et al. Synthesis and mechanical properties of TiAlC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> coatings deposited by arc ion plating // *Surf. And Coat. Technol.* 2005, v. 200, p. 1501-1506.
10. В.В. Кунченко, Ю.В. Кунченко, Г.Н. Карتماзов, И.М. Неклюдов и др. Наноструктурные сверхтвердые nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-покрытия, полученные методом вакуумно-дугового осаждения // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2006, №4, с.185-190.
11. S. Veprek, M. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites // *Thin Solid Films*. 2005, v. 476, p.1-29.
12. I.I. Aksenov, V.A. Belous, V.V. Vasil'ev, Yu.Ya. Volkov, V.E. Strel'nitskij. A rectilinear plasma filtering system for vacuum-arc deposition of diamond-like carbon coatings // *Diamond and Related Materials*. 1999, v. 8, p.468-471.
13. I.I. Aksenov, D.Yu. Zaleskij, V.E. Strel'nitskij. On the efficiency of systems for filtered cathodic arc deposition // *1<sup>st</sup> Int. Congress on radiation physics, high current electronics and modification of materials*, Tomsk, Russia, 24-29 September 2000, Proceedings, v.3, p. 133-138.
14. Л.И. Гладких, С.В. Малыхин, А.Т. Пугачев. *Дифракционные методы анализа внутренних напряжений. Теория и эксперимент*. Харьков: НТУ"ХПИ", 2006, 304 с.
15. Л.И. Миркин. *Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов*: Справочник. М.: "Машиностроение", 1979, 863с.
16. E.V. Shalaeva, S.V. Borisov, O.F. Denisov, M.V. Kuznetsov. Metastable phase diagram of Ti-Si-N(O) films (C<sub>Si</sub> < 30 at.%) // *Thin Solid Films*. 1999, v. 339, p. 129-136.
17. M.V. Kuznetsov, E.V. Shalaeva, S.V. Borisov, B.V. Mitrofanov, A.L. Ivanovsky. Metastable Ti-Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub> films of B1-type structure prepared by the arc process// *Thin Solid Films*. 1996, v. 279, p. 75-81.
18. Л.И. Гладких, С.В. Малыхин, А.Т. Пугачев, Е.Н. Решетняк и др. Остаточные напряжения и структура покрытий нитридов титана и хрома, полученных методом ионно-плазменного напыления // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2003, т. 25, №6, с. 763-776.
19. C. Mendibide, P. Steyer, C. Esnouf, P. Goudeau, et al. X-ray diffraction analysis of residual stress state in PVD TiN/CrN multilayer coatings deposited on tool steel // *Surf. And Coat. Technol.* 2005, v. 200, p. 165-169.
20. S.H.N. Lim, D.G. McCulloch, M.M.M. Bilek, D.R. McKenzie. Minimization of intrinsic stress in titanium nitride using a cathodic arc with plasma immersion ion implantation // *Surf. And Coat. Technol.* 2003, v. 174-175, p. 76-80.

*Статья поступила в редакцию 25.12.2008 г.*

#### **СТРУКТУРА І ТВЕРДІСТЬ Ti-N- ТА Ti-Si-N-ПОКРИТТІВ, ОСАДЖЕНИХ З ФІЛЬТРОВАНОЇ ВАКУУМНО-ДУГОВОЇ ПЛАЗМИ**

***V.V. Vasil'ev, O.A. Luchaninov, O.M. Reshetnyak, V.E. Strel'nitskij, G.N. Tolmatcheva, M.V. Reshetnyak***

Наведено результати експериментів по осадженню Ti-N- та Ti-Si-N-покривів з фільтрованої плазми вакуумно-дугового розряду з Ti- й Ti-7 ваг.%Si-катодів при тиску N<sub>2</sub> 1·10<sup>-4</sup>...5·10<sup>-3</sup> Торр і потенціалі підкладки 3...150 В. Встановлено, що вміст домішки Si в Ti для плівок системи Ti-Si-N змінюється від 1 до 6 ваг.% і сильно зменшується при подачі потенціалу зміщення на підкладку. Рентгенографічно вивчено структура, текстура, субструктура та напружений стан покриттів. Основними кристалічними фазами в покриттях є TiN і твердий розчин (Ti,Si)N зі структурою типу NaCl. У дослідженому діапазоні концентрацій кремнію розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) у плівках (Ti,Si)N істотно не відрізняється від ОКР в TiN. Висока нанотвердість отриманих покриттів (33...39 ГПа) обумовлена вкрай дефектною кристалічною решіткою та високим рівнем стискаючих залишкових напружень. Введення Si в TiN-покрив збільшує їх твердість.

#### **STRUCTURE AND HARDNESS OF Ti-N AND Ti-Si-N COATINGS DEPOSITED FROM THE FILTERED VACUUM-ARC PLASMA**

***V.V. Vasil'ev, A.A. Luchaninov, E.N. Reshetnyak, V.E. Strel'nitskij, G.N. Tolmatcheva, M.V. Reshetnyak***

Results of experiments on Ti-N and Ti-Si-N coatings deposition from the filtered vacuum-arc plasma with Ti and Ti-7 wt% Si cathodes at the nitrogen pressure range of 1·10<sup>-4</sup>...5·10<sup>-3</sup> Torr and negative substrate potential of 3...150 V are presented. Si concentration in Ti-Si-N coatings is of 1...6 wt.% and is decreased when the value of the substrate potential increased. Structure, texture, sub-structure and stress level in the coatings were investigated by X-ray methods. TiN phase and (Ti,Si)N solid solution with the NaCl crystal structure were shown to be the main crystal phases in the coatings. At Si concentrations level achieved the value of the coherence area size in the (Ti,Si)N coatings is nearly of the same level as that in the TiN coatings. High nano-hardness of the coatings (33...39 GPa) is determined by the extremely defected crystal lattice and compressive stress of high level. Si introduction in the Ti-N coatings results in increasing in their hardness.