

PACS numbers: 62.20.Qp, 68.55.Ln, 68.60.Bs, 81.15.Cd, 81.15.Ef, 81.15.Jj, 81.65.Lp

Покрyтия на базе нитрида хрома. Опыт создания и исследования

А. Г. Гугля, И. М. Неклюдов

*ННЦ «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины,
ул. Академическая, 1,
61108 Харьков-108, Украина*

В обзоре систематизированы результаты исследований последних 25 лет в области получения и применения Cr–N-покрытий, создаваемых с помощью вакуумно-дуговых, магнетронных и ионно-стимулированных технологий. Проанализирована взаимосвязь между базовыми параметрами процессов, такими как давление рабочего газа, энергия ионов, степень ионизации, потенциал смещения и др., и структурно-фазовыми, механическими и трибологическими характеристиками покрытий. Выявлены характерные отличия в условиях получения покрытий CrN и Cr₂N. Проведено сравнение эксплуатационных свойств Ti–N- и Cr–N-покрытий.

У даному огляді систематизовано результати досліджень за останні 25 років у галузі одержання та використання Cr–N-покривтів, які створюються за допомогою вакуумно-дугових, магнетронних та йонно-стимульованих технологій. Проаналізовано взаємозв'язок між базовими параметрами процесів, такими як тиск робочого газу, енергія йонів, ступінь йонізації, потенціал зміщення та ін., і структурно-фазовими, механічними та трибологічними характеристиками покривтів. Виявлено характерні відмінності в умовах створення покривтів CrN та Cr₂N. Виконано порівняння експлуатаційних властивостей Ti–N- та Cr–N-покривтів.

The investigation results concerning fabrication and application of Cr–N coatings, which are produced by the vacuum-arc evaporation, magnetron sputtering, and ion beam-assisted deposition, are systematized. The links between base parameters of these processes such as gas pressure, ion energy, ionization degree, bias potential and structure, mechanical, and tribological characteristics are analyzed. The characteristic differences of fabrication conditions for CrN and Cr₂N coatings are revealed. The comparison of performance attributes of Ti–N and Cr–N coatings is carried out.

Ключевые слова: покрытия Cr–N и Ti–N, вакуумно-дуговое испарение, магнетронное распыление, ионно-стимулированное осаждение.

(Получено 11 мая 2005 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Многолетние попытки исследователей в различных странах мира, работающих в области получения и применения тонких пленок, создать технологии, позволяющие повысить структурно-фазовую стабильность такого рода объектов, привели к разработке методов физического осаждения покрытий (physical vapour deposition—PVD). Успех в данном направлении во многом был связан с созданием в начале 60-х годов различных плазменных установок и источников ускоренных ионов. Было обнаружено, что увеличение ионной компоненты в потоке осаждавшихся атомов и молекул металлов, приводит к существенному изменению структуры и свойств получаемых пленок. Использование в качестве заряженных частиц ионов азота, углерода, бора дало возможность формировать покрытия из нитридов, карбидов и боридов, эксплуатационные характеристики которых существенно превосходили аналогичные свойства металлов. Кроме этого, совмещение в одной установке двух таких неравновесных процессов как осаждение из паровой фазы и ионную бомбардировку позволило создавать структуры нехарактерные для равновесных технологий, например, наноструктуры [1–3].

Одним из наиболее успешных примеров использования PVD-технологий было получение нитридов, карбидов и карбонитридов титана. Данный металл, обладая высоким сродством с азотом и углеродом, позволяет достаточно легко создавать покрытия типа TiN, TiC, Ti(C,N). Получаемые материалы обладают высокой температурой плавления, достаточной твердостью, износостойкостью, электро- и теплопроводностью. Однако параллельно было обнаружено, что эти характеристики существенно зависят от фазового состава, структуры покрытий, степени текстурированности, пористости и т.п. Это указывало на наличие прямой взаимосвязи между способами получения материала и его свойствами. Наиболее полные обзорные статьи по этому вопросу публиковались многими авторами [4–9, 16, 99].

Покрытия на основе хрома также широко используются в качестве защитных и декоративных в таких областях, как автомобилестроение, аэрокосмическая индустрия и в других новых отраслях техники. При этом используются такие характеристики хромовых покрытий, как коррозионная стойкость и износостойкость, стойкость при повышенных температурах. Основным методом получения таких покрытий многие годы было электроосаждение, но постоянно усиливающиеся требования экологов вынудили исследователей и производителей искать альтернативные способы хромирования. Один из наиболее распространенных — осаждение из пара

путем распыления хрома из плазмы, генерируемой в среде инертного газа аргона. Однако было обнаружено, что покpытия, полученные таким способом, обладают значительно худшими эксплуатационными характеристиками, чем электроосажденные.

Для решения возникшей проблемы было предложено в качестве рабочего газа в плазменных установках использовать не аргон, а смесь $Ar + N_2$ или чистый азот. Кроме этого, позднее были разработаны ионно-стимулирующие методы, в которых поток атомов и молекул металла создавался изолировано от газового потока [50]. Исследование эксплуатационных характеристик таких покpытий показало значительное их превосходство над аналогичными характеристиками электроосажденного хрома [10–12], хотя, по мере увеличения количества исследований в данном направлении, стало очевидным, что свойства Cr–N покpытий кардинальным образом зависят от их структуры, а, следовательно, от способа их получения [13–15].

Следует отметить также, что достаточно интенсивно развиваются методы химического осаждения (chemical vapour deposition—CVD) и ионного осаждения (ion plating—IP), но для получения покpытий на базе хрома они используются весьма редко [28,29] и поэтому не включены в данных обзор.

В соответствии с равновесной диаграммой состояния Cr–N при определенных концентрациях азота и температурах могут образовываться два соединения — ГПУ-Cr₂N и ГЦК-CrN. Причем, область концентраций азота, в которой существует Cr₂N, намного шире, чем область CrN. Однако, как уже указывалось выше, условия, при которых создаются покpытия с использованием PVD технологий, далеки от равновесных. Кроме этого, равновесные диаграммы состояний для системы Cr–N построены для температурного интервала 700–1900°C, в то время как процесс осаждения покpытий ведется в интервале 50–500°C. Вероятно, как следствие указанных отличий многими исследователями отмечался факт сужения концентрационного интервала образования Cr₂N за счет расширения интервала для CrN [14, 17], в некоторых работах нитрид Cr₂N вообще не был обнаружен [18].

Аналогичное смещение акцентов наблюдалось и для механических характеристик нитридов хрома. Микротвердость «массивных» объектов согласно результатам авторов работ [19, 20] такова: Cr₂N = 15,7 ГПа, CrN = 11 ГПа. Многочисленные данные по микротвердости покpытий на базе нитрида хрома демонстрируют, как правило, значительно более высокие значения, а с другой стороны часто микротвердость нитрида CrN превышает микротвердость Cr₂N [21, 22].

Целью данной работы является анализ результатов исследований структурно-фазовых, механических и трибологических характеристик Cr–N покpытий, полученных с использованием PVD-техно-

логий, выполненных в различных научных центрах, а также авторами обзора, и установление взаимосвязи данных характеристик с параметрами этих технологий и особенностями их реализации.

2. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ PVD ТЕХНОЛОГИЙ

Как уже указывалось, PVD-технологии относятся к разряду неравновесных процессов, в которых плазма играет важную роль при формировании покрытий. При этом электронная компонента плазмы определяет степень возбуждения, ионизации и диссоциации рабочего газа, а ионная — микроструктуру осаждаемого материала. Структура покрытия во многом определяется величиной кинетической энергии, привнесенной ионным и атомарно-молекулярным потоками, а также соотношением между потоками бомбардирующих ионов и осаждаемых атомов. Важным является также степень диссоциации молекул азота как непосредственно в плазме, так и в формируемом покрытии.

В общем случае в потоке частиц, направляемом к поверхности подложки, присутствуют термализованные нейтралы, заряженные частицы и быстрые нейтралы. Последние появляются при распылении катода, потери зарядности ионов и при столкновениях с газовой составляющей плазмы. В потоке частиц, создаваемых в ионно-стимулированной технологии, когда атомарно-молекулярный поток металла создается за счет электронно-лучевого нагрева, быстрые нейтралы отсутствуют.

Таким образом, средняя энергия, передаваемая подложке и отнесенная к одной частице осаждаемого металла ε , равна [46]:

$$\varepsilon = N^{-1}(N_i \int v_i E dE + N_n \int v_n E dE + N_t \int v_t E dE),$$

где N — общее количество частиц, прибывающих в единицу времени на единицу площади, N_i , N_n , N_t — число осаждаемых ионов, быстрых нейтралей и термализованных нейтралей соответственно, v_i , v_t , v_n — соответствующие функции распределения по энергиям. Диапазоны энергий частиц в данных категориях примерно таковы: 1–50 кэВ, 50–500 эВ и < 10 эВ.

Физические явления, происходящие на поверхности модифицируемого материала и в подповерхностной его области различны для разных технологий. На рис. 1 схематично показано большинство из этих процессов [4, 46, 53].

На поверхности материала имеют место: 1 — десорбция слабо связанных частиц, 2 — отражение ионов в виде нейтралей, 3 — распыление поверхностных атомов металла, 4 — распыление с последующим повторным осаждением газовых частиц в виде ионов и атомов, 5 — стимулирование поверхностной подвижности осажденных час-

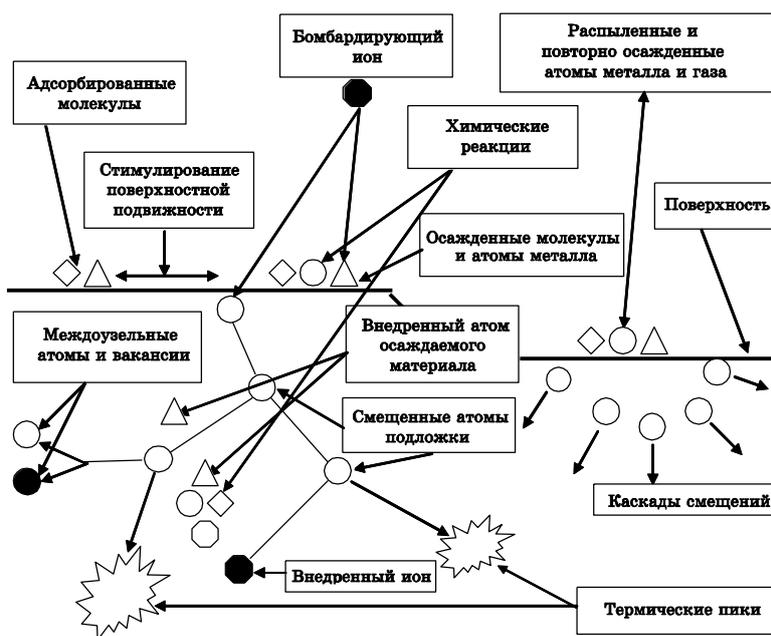


Рис. 1. Физические явления, происходящие на поверхности и в глубине подложки.

тиц, *б* — стимулирование химических реакций. В подповерхностной зоне происходят: *1* — внедрение энергетичных ионов, *2* — образование каскадов смещений (displacement cascades) с последующим созданием точечных дефектов и протяженных термических пиков (thermal spikes), *3* — внедрение поверхностных атомов в приповерхностную область, *4* — перемешивание осаждаемых атомов металла с решеткой подложки, *5* — нагрев поверхностной области за счет передачи кинетической энергии бомбардируемыми частицами. В частности, когда энергия частиц достигает 100 эВ и больше, зона действия термических пиков может охватывать ≈ 100 атомов. Температура в таких пиках может подниматься до нескольких тысяч градусов на протяжении 10^{-11} секунд [51, 52]. Давления, при этом возникающие, находятся в диапазоне 10–100 ГПа [46].

Основные схемы реализации PVD технологий для получения покрытий на базе нитридов хрома это: магнетронное распыление — МР (MS—magnetron sputtering), вакуумно-дуговое испарение — ВДИ (AE—arc evaporation) и ионно-стимулированное осаждение — ИСО (IBAD—ion beam-assisted deposition) [5, 6, 7]. Технология магнетронного распыления может реализовываться, когда стимулирующая ионизация производится за счет пучка электронов (EB), полым катодом (HC) или двойного поддерживающего разряда (DSSD). Кро-

ме этого, в последнее время активно применяется разбалансированное магнетронное распыление (UM) [12, 14], а также импульсное распыление (HIPIMS) [23]. Установки вакуумно-дугового испарения отличаются конфигурацией дуговых испарителей, систем генерации и ускорения плазмы [47, 48, 49]. Кроме этого, технология может реализовываться в широком диапазоне давлений рабочего газа. В технологии ИСО испарение металлического компонента может осуществляться либо электронным лучом, либо за счет распыления ионами аргона с энергией 3–6 кэВ, которые генерируются дополнительным источником ионов [24].

Фундаментальной проблемой для МР- и ВДИ-технологий является создание условий для эффективной ионизации, как паров металла, так и атомов и молекул рабочего газа, гомогенного их распределения, а также транспортировка такого ионно-атомного потока к подложке. Для технологии ИСО наиболее важно создание интенсивного пучка высокоэнергетических ионов, плотность распределения которого на подложке была бы максимально однородной.

В табл. 1 представлены основные рабочие характеристики PVD-технологий.

Для всех представленных выше технологий, основными параметрами, влияющими на свойства образующихся покрытий, являются: отношение потока газовых атомов к потоку атомов металла — J_g/J_m , соотношение потоков бомбардирующих ионов и атомов металла — J_i/J_m , энергия ионов, температура подложки. Отношение

ТАБЛИЦА 1. Рабочие характеристики ВДИ-, МР- и ИСО-технологий.

	ВДИ	МР	ИСО
Энергия, потенциал смещения, эВ	20–300	0–200	1000–50000
Процент ионизации атомов металла	80	10	азот — 100 хром — 10
Давление рабочего газа, Па	0,05–8,0	0,05–1,0	10^{-2} – 10^{-3}
Рабочая температура, °С	200–600	100–400	20–200
Рабочий газ	N ₂	Ar + N ₂	Ar или N ₂
Уровень повреждений (степень дефектности), эВ/ат.	10 – 10^2	1,0–10	10^2 – 10^4
Возможность изменять стехиометрию и структуру на стадии роста покрытия	нет	нет	есть
Наличие капельной фазы	есть	нет	нет
Возможность наносить покрытие на изделия сложной формы	легко	при наличии специальных приспособлений	при наличии специальных приспособлений

J_g/J_m влияет, в основном, на стехиометрию покpытия, отношение J_i/J_m и энергия определяют микроструктуру и ориентацию [13, 14, 25, 26, 27]. Однако, роль данных параметров различна для плазменных и ионно-стимулирующих технологий.

Видно существенное различие по таким базовым параметрам процессов как энергия, степень ионизации, парциальное давление азота, уровень повреждений и температура. Кроме этого, для МР- и ВДИ-технологий характерна непосредственная зависимость между J_g , J_m , J_i и энергиями конденсируемых частиц и газовых ионов. Это говорит об отсутствии возможности независимо контролировать скорость осаждения покpытий и энергию бомбардирующих ионов. Данного недостатка лишены ионно-стимулированные технологии, однако они ограничены по скорости осаждения материала ввиду того, что ионы, в том диапазоне энергий, в котором они используются, обладают высоким коэффициентом распыления. Вследствие этого, плотность ионно-

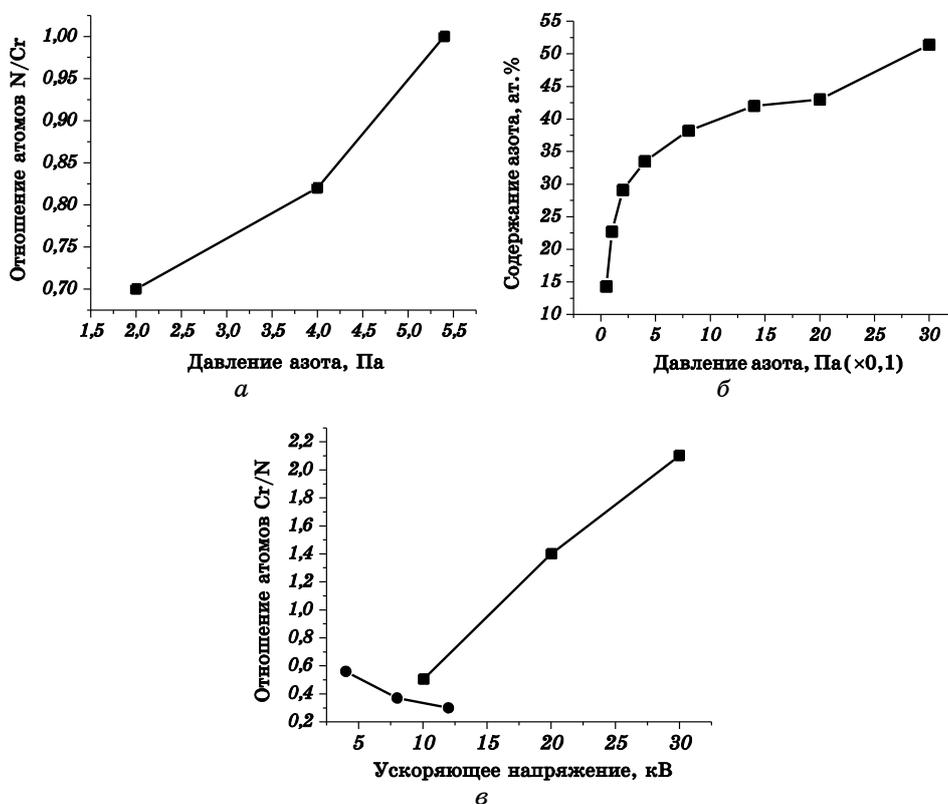


Рис. 2. Влияние давления азота в рабочей камере для случаев: а — вакуумно-дугового испарения, б — магнетронного распыления, а также энергии ионов для ионно-стимулированного осаждения (в) на компонентный состав покpытия.

го потока ограничена сверху — 200–300 мкА/см². Кроме этого, возможность варьирования давлением рабочего газа также ограничена.

В качестве иллюстрации к сказанному приведем результаты исследований влияния парциального давления азота в рабочей камере на содержание азота в покрытии для ВДИ- и МР-технологий (рис. 2, а [38]) и (рис. 2, б [31]), а также ускоряющего напряжения на компонентный состав покрытия для метода ИСО (рис. 2, в [30 — ■, 55 — •]). Видно, что для сравнимых давлений азота в рабочей камере в ВДИ- и МР-технологиях его содержание в покрытии отличается существенно. В исследованиях разных авторов с использованием технологии ИСО видно, что увеличение энергии бомбардирующих ионов приводит к кардинально различным изменениям в компонентном составе покрытия (рис. 2, в).

3. СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Cr–N ПОКРЫТИЙ

Как следует из табл. 1, рабочие параметры, при которых реализуются PVD-технологии, весьма различны. Поэтому целесообразно проанализировать влияние данных параметров на структурно-фазовые характеристики отдельно для МР-, ВДИ- и ИСО-методов.

3.1. Магнетронное распыление — МР

При анализе результатов по получению покрытий на базе нитридов хрома с использованием МР-технологий наибольшая неоднозначность возникает при выявлении необходимых и достаточных условий постановки эксперимента для появления фаз Cr₂N и CrN. Наиболее часто исследовалось влияние парциального давления азота [17, 18, 21, 32, 33], в меньшей мере — степени ионизации плазмы и величины смещения на подложке [14, 20]. Температура на подложке, как правило, в каждом исследовании выбиралась неизменной.

Анализ всех работ, проведенный нами, не дал возможности установить какой-либо закономерности во взаимосвязи между температурой процесса и фактом образования той либо иной фазы. В наиболее часто используемом диапазоне температур — 200–400°C наблюдался как переход Cr → CrN, так и Cr → Cr₂N → CrN в зависимости от общего и парциального давления в камере [14, 18, 20, 21, 32]. При температурах < 200°C ситуация аналогична [17, 31, 33, 43, 54].

Наиболее существенное влияние на стехиометрию покрытий оказывают общее — Ar + N₂, давление в рабочей камере и парциальное давление азота. Условно весь диапазон рабочих давлений можно разделить на два поддиапазона — 0,05–0,8 Па и 1 Па и выше. Для работ, выполненных при относительно низких давлениях, харак-

ТАБЛИЦА 2. Зависимость стехиометрии Cr–N покpытия от давления азота.

Давление (Ar + N ₂), 1,0 Па, [17]		Давление (Ar + N ₂), 1,333 Па, [18]		Давление (Ar + N ₂), 0,3 Па, [31]		Давление (Ar + N ₂), 0,67 Па, [54]	
Давление, N ₂	Фаза	Давление, N ₂	Фаза	Давление, N ₂	Фаза	Давление, N ₂	Фаза
0,025	Cr	0,04	Cr	0,005	Cr, Cr ₂ N	0,014	Cr
0,13	Cr	0,066	Cr, CrN	0,02	Cr ₂ N	0,042	Cr, Cr ₂ N
0,15	Cr, CrN	0,09	Cr, CrN	0,08	Cr ₂ N, CrN	0,084	Cr ₂ N
0,175	CrN			0,14	Cr ₂ N, CrN	0,1	Cr ₂ N, CrN
0,35	CrN			0,2	CrN	0,14	CrN
				0,3	CrN	0,21	CrN
						0,35	CrN

терно последовательное, с ростом парциального давления азота, образование фаз Cr, Cr + Cr₂N, Cr₂N, Cr₂N + CrN, CrN. В случае, когда эксперименты проводились при давлениях выше 1 Па, имел место следующий переход Cr, Cr + CrN, CrN.

В табл. 2 приведены результаты исследований влияния парциального давления азота на процесс фазообразования для различных общих давлений Ar + N₂ в рабочей камере [17, 18, 31, 54]. Аналогичные закономерности были получены в работах [14, 20, 21, 32, 33, 43].

Видно, что базовым параметром в технологии магнетронного распыления, определяющим появление либо отсутствие Cr₂N фазы, является не столько парциальное давление азота, сколько общее давление в камере. Давления азота в пределах 0,06–0,07 Па уже достаточно для появления CrN фазы. Более того, как будет показано далее при анализе результатов, полученных при использовании технологии ИСО, фаза CrN может появляться и при значительно меньших парциальных давлениях. Все это свидетельствует о том, что существенным является не количество азота в камере, а степень его диссоциации и процентное содержание ионизированного газа. Именно эти две величины и определяют вероятность прохождения химических реакций на поверхности растущей пленки. Использование повышенного давления аргона увеличивает ионную составляющую газа в плазме, что приводит к возрастанию уровня диссоциации молекул азота.

Согласно данным, приведенным в [20], энергии формирования фаз Cr₂N и CrN разнятся незначительно — –122,88 кДж/моль и –123,98 кДж/моль при 400°C и постоянном давлении азота, что свидетельствует о равной вероятности их зарождения и роста. С другой стороны, термодинамический анализ равновесной диаграммы состояния пары Cr–N, выполненный в работе [18] для диапазона температур от 500°C до 0°C, показал, что, в отличие от высокотемпературной диаграммы, для температур ниже 430°C фаза Cr₂N не-

устойчива, и ее появление должно свидетельствовать о протекании существенно неравновесных процессов.

Энергия активации самодиффузии хрома высока — 306,7–318,4 кДж/моль [56], следствием чего является снижение мобильности атомов и зародышей зерен по подложке и формирование более мелкозернистой тонкопленочной структуры у хрома по сравнению с ГЦК-материалами для одних и тех же гомологических температур осаждения [57]. Данное обстоятельство приводит также к тому, что вакуумно-осажденные пленки хрома, как правило, характеризуются высокими внутренними напряжениями растяжения [65]. Получение конденсатов в условиях высокого парциального давления азота должно еще больше уменьшить подвижность атомов хрома и способствовать дополнительному снижению размера зерна [58, 59].

Авторами обзора проводились исследования влияния величины парциального давления азота на особенности начальной (островковой) стадии формирования пленок хрома, осаждаемых за счет электронно-лучевого нагрева [60]. На рис. 3 представлены микродифракционные снимки пленок, осаждавшихся без напуска азота (*а*) (исходное давление $5 \cdot 10^{-4}$ Па), при давлении азота $4\text{--}6 \cdot 10^{-3}$ Па (*б*) и $\approx 10^{-2}$ Па (*в*) ($T = 200^\circ\text{C}$). Дифракционные линии на рис. 3, *а* соответствуют ОЦК-решетке хрома, которая находится под воздействием незначительных растягивающих напряжений. При напуске азота до $4\text{--}6 \cdot 10^{-3}$ Па (рис. 3, *б*) зародыши зерен хрома имеют ГПУ-решетку с параметрами: $a = 0,315$ нм, $c = 0,492$ нм. Дальнейшее увеличение давления азота приводит к аморфизации зарождающейся структуры (рис. 3, *в*). Аналогичное образование аморфного слоя на ранних стадиях осаждения наблюдалось во многих работах даже при ионной стимуляции процесса, но при пониженных давлениях азота [93]. Кроме этого, процесс перехода ОЦК \rightarrow ГПУ сопровождается существ-

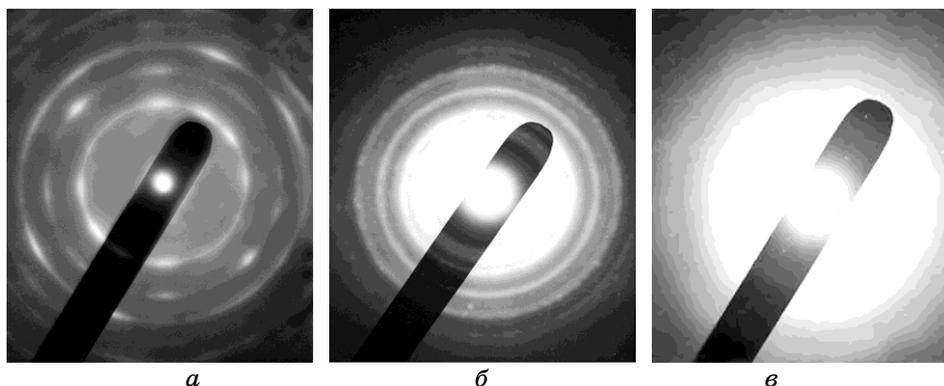


Рис. 3. Микродифракции пленок хрома, осажденных: *а* — без напуска азота, *б* — при давлении азота $4 \cdot 10^{-3}$ Па, *в* — при давлении азота 10^{-2} Па.

венным уменьшением размера зерна — от 10–12 нм до 4–6 нм.

Полиморфные превращения в материалах с ОЦК-решеткой, получаемых в неравновесных условиях наблюдались многими авторами [61], в том числе у хрома [62]. Происходит это в основном при условиях, когда максимально подавлена стадия роста зерен и стимулировано зарождение. В этом случае возникающее лапласово давление внутри малых объектов приводит к формированию более плотно упакованных структур.

В экспериментах с осаждением хрома при повышенном давлении азота скорость адсорбции молекул азота намного превышает скорость осаждения хрома, что приводит к блокированию миграции зародышей хрома по поверхности подложки и принудительному формированию структуры в наноразмерном диапазоне. При максимально высоких исследованных давлениях азота происходит образование аморфной структуры.

Аналогично сказанному выше можно объяснить появление или отсутствие фазы Cr_2N при осаждении хрома в условиях ионной бомбардировки. В экспериментах при низких давлениях аргона процент ионизированных и диссоциированных молекул азота недостаточен для формирования нитрида CrN , с одной стороны, а с другой, большое количество молекулярного азота сорбируется на поверхности хромового конденсата, затрудняя подвижность зародышей CrN_{1+x} и ограничивая их рост. В результате преимущественно происходит формирование нанокристаллической плотноупакованной ГПУ-фазы Cr_2N [58] и в меньшей степени ГЦК- CrN . В работе [31], где общее давление в камере не превышало 0,3 Па, даже при максимальных парциальных давлениях азота фаза CrN в «чистом» виде не образовывалась, а размер зерен Cr_2N был равен 3–20 нм. Увеличение общего давления в камере увеличивает интенсивность ионизации и диссоциации молекул азота и создает предпосылки для формирования нитрида хрома CrN в соответствии с расчетной низкотемпературной диаграммой состояния [18].

В качестве дополнения к предложенному объяснению можно привести результаты работ [14, 20], где было обнаружено, что, даже при низких давлениях аргона, увеличение степени ионизации частиц или подача отрицательного напряжения на подложку, приводили к понижению критического давления азота, выше которого существовала только фаза CrN .

3.2. Вакуумно-дуговое испарение — ВДИ

Получение покрытий на основе нитрида хрома с применением технологии вакуумно-дугового испарения реализуется в двух диапазонах давления азота — 0–1,0 Па и 2,0–10,0 Па. В первом случае диссоциация молекулярного азота при дальнейшем хемосорбировании

происходит на поверхности подложки, во втором — в объеме плазмы. В отличие от магнетронного распыления, в данной технологии для повышения энергетической компоненты в плазме практически всегда к подложке прикладывается отрицательный потенциал 100–300 В. В такой ситуации стехиометрия покрытия и его структура в основном определяются степенью ионизации паров хрома и давлением азота. Температура подложки является вторичным параметром и зависит от мощности плазменного потока.

В общих чертах влияние величины давления азота на стехиометрию композита при вакуумно-дуговом испарении аналогично влиянию давления смеси $\text{Ar} + \text{N}_2$ при магнетронном распылении — в диапазоне низких давлений увеличение содержания азота приводит к последовательному межфазному переходу $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{N} \rightarrow \text{CrN}$ [25, 44, 45, 63, 93, 102], при высоких давлениях фаза Cr_2N не образуется [38–42]. Интерпретация данного явления совпадает с тем, которое мы предлагали для случая магнетронного распыления, за исключением того, что при вакуумно-дуговом испарении основную роль в диссоциации молекул азота (на поверхности или в объеме) играют не ионы аргона, а ионы хрома. Это связано с особенностями данных технологий (см. табл. 1).

Последнее обстоятельство в первую очередь влияет на текстурированность пленок. Существенное отличие в величине энергии, приносимой в покрытие, осаждаемое при магнетронном распылении или вакуумно-дуговом испарении, определяет направленность их роста. Для случая магнетронного распыления, вне зависимости от структуры подложки, в основном реализуется текстура плоскости с наименьшей свободной энергией для ГЦК-кристаллов — (200). При вакуумно-дуговом испарении ситуация иная.

На рис. 4 [63] представлены кривые зависимостей степеней текстурированности в зависимости от величины напряжения на под-

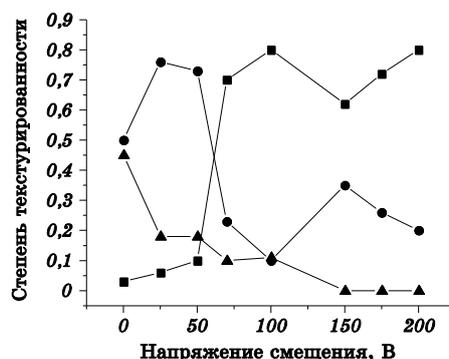


Рис. 4. Зависимость степени текстурированности CrN-покрытия от напряжения смещения на подложке (■ — 220, ● — 111, ▲ — 200).

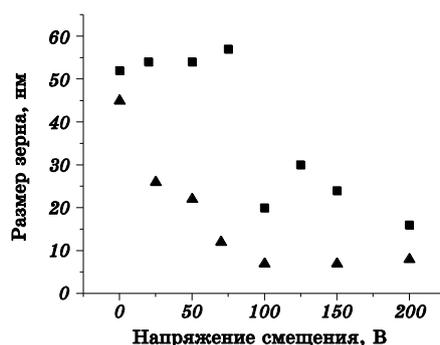


Рис. 5. Зависимость размера зерна CrN от величины напряжения смещения: ■ — магнетронное распыление, ▲ — вакуумно-дуговое испарение.

ложке. Видно, что увеличение напряжения смещения (энергии ионов хрома и азота) приводит к формированию фазы CrN с преимущественной ориентацией (220). Аналогичные результаты были получены в работах [25, 41, 42]. Возможное объяснение данного явления заключается в том, что увеличение напряжения смещения приводит к увеличению энергии ионов хрома и возрастанию коэффициента распыления осаждаемого покрытия, что, в свою очередь затрудняет формирование плотноупакованных плоскостей параллельно поверхности подложки.

Размер зерна покрытий на основе нитрида хрома напрямую зависит от степени неравновесности процессов. В работе [63] выполнено сравнительное исследование влияния напряжения смещения на подложке на размер зерен CrN для случая магнетронного распыления и вакуумно-дугового испарения. На рис. 5 представлены соответствующие кривые. Видно, что увеличение напряжения смещения кардинальнее снижает размер зерна в случае вакуумно-дугового испарения, чем для магнетронного распыления. Данный факт отражает то обстоятельство, что в ВДИ-технологии основными бомбардирующими частицами являются более тяжелые, по сравнению с ионами аргона в МР-технологии, ионы хрома, которые более интенсивно создают новые центры зарождения зерен, тем самым, препятствуя их росту.

3.3. Ионно-стимулированное осаждение — ИСО

Перед тем, как начать анализ данных по фазообразованию в Cr-N-композитах, получаемых с использованием ионно-стимулированной технологии, следует акцентировать внимание на двух принципиальных отличиях данной технологии от вакуумно-дугового осаждения и магнетронного распыления (см. табл. 1). Увеличение энергий ионов азота, используемых для стимуляции процесса осажде-

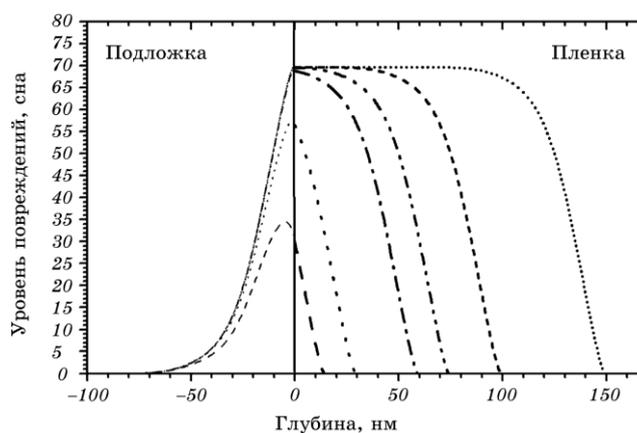


Рис. 6. Зависимость уровня повреждений от толщины покрытия хрома (времени осаждения), осаждаемого при бомбардировке ионами азота. Скорость осаждения 0,1 нм/сек, энергия ионов 30 кэВ, плотность пучка ионов 10^{14} ион/см²·сек (— 2 мин, ··· 4 мин, -·-· 8 мин, ·-·-· 10 мин, ---- 12 мин, 20 мин).

ния, до 1–40 кэВ приводит, с одной стороны, к существенному возрастанию коэффициента распыления, а, с другой, к тому, что образование химических соединений происходит не только на поверхности растущего покрытия, но и в глубине его. Причем, чем больше энергия бомбардирующих ионов, тем больше толщина покрытия, которое доформируется уже после осаждения. Для энергии 40 кэВ это примерно 100 нм [68].

С использованием методов математического моделирования в работах [66, 67] было показано, что по мере осаждения покрытия на толщинах до ≈ 50 –80 нм, в зависимости от энергии, градиент концентрации внедряемых ионов азота и создаваемых ими повреждений весьма существен. На рис. 6 представлены кривые зависимостей уровня повреждений dpa (displacement per atom) от толщины покрытия, а точнее, от времени осаждения хрома при бомбардировке его ионами азота [67]. Видно, что стационарность достигается только лишь при толщинах > 80 нм.

Учитывая, что формы кривых повреждения и залегания бомбардирующих ионов различны, а их пики не находятся на одинаковой глубине, то отношение числа дефектов (вакансий) к количеству имплантируемых ионов на толщинах до ≈ 80 нм для 30 кэВ будет также зависеть от глубины. На рис. 7 представлены соответствующие расчетные кривые [67]. Времена экспозиций аналогичны приведенным на рис. 6. Видно, что на начальной стадии осаждения покрытия (кривая —, глубина 15 нм) число дефектов превышает количество внедряемых ионов азота в 600–800 раз, постепенно снижаясь до 300.

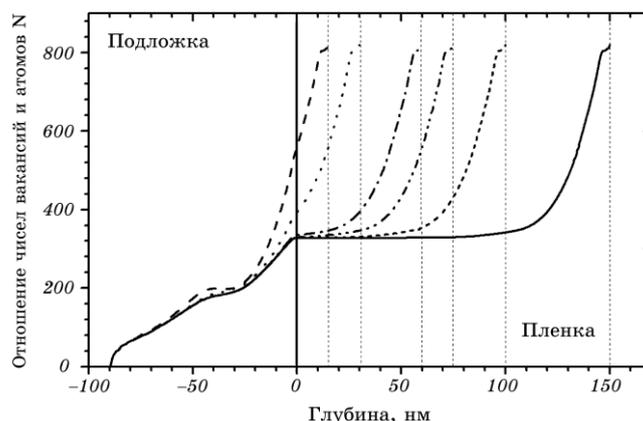


Рис. 7. Зависимость отношения числа вакансий к внедряемым ионам от времени осаждения (— 2 мин, ··· 4 мин, ···· 8 мин, ····· 10 мин, ······ 12 мин, — 20 мин).

В отличие от вакуумно-дугового испарения и магнетронного распыления в технологии ИСО азот попадает в формируемое покрытие по двум каналам — в виде ускоренных ионов и в виде адсорбируемых молекул. Рабочее давление в технологии ИСО намного меньше, чем в ВДИ- и МР-методах — 10^{-2} – 10^{-3} Па. Однако, учитывая относительно низкие скорости осаждения, применяемые в данном методе — 0,1–1,0 нм/сек, количество азота, поглощаемого при напылении, может намного превышать число осаждаемых атомов и молекул хрома (см. рис. 3). Поэтому, структура покрытия и его состав непосредственно зависят от того, в каком конечном состоянии азот будет присутствовать в решетке хрома.

Наиболее важным параметром, отличающим технологию ИСО от ВДИ и МР, является уровень дефектности (см. табл. 1). Энзингер с сотрудниками [26, 37] исследовали влияние плотности ионного потока при заданной энергии ($E=30$ кэВ) на стехиометрию покрытия Cr–N. Плотность ионного потока была выбрана достаточно большой — 45–360 мкА/см².

На рис. 8 схематично представлены области, в которых авторы обнаружили существование тех или иных фаз. Наблюдается достаточно последовательный переход $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{N} \rightarrow \text{CrN}$.

Основным параметром, влияющим на распыление покрытия, является плотность пучка. Так как коэффициент распыления конденсируемых атомов хрома и адсорбированных атомов и молекул азота различаются значительно, то компонентный состав покрытия должен зависеть от плотности пучка ионов. Коэффициент распыления хрома с уменьшением энергии ионов азота от десятков до единиц кэВ изменяется не существенно [69]. Однако для невысоких энергий (1–2 кэВ) сочетание малой глубины пробега ионов с высокой

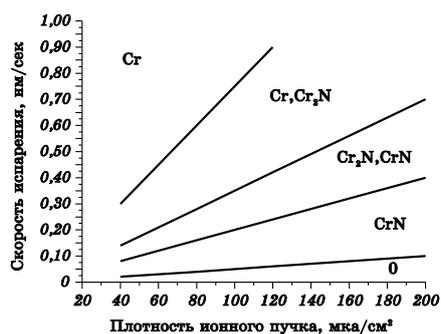


Рис. 8. Области существования различных фаз. Значок «0» означает, что в данной области покрытие не формировалось вследствие распыления.

плотностью пучка приводит к тому, что в тонком поверхностном слое покрытия выделяется значительная мощность, которая приводит к локальному увеличению температуры и значительному снижению коэффициента аккомодации. Вследствие этого большая часть адсорбированных атомов и молекул азота десорбируется и не участвует в образовании химических соединений.

На рис. 9 приведены результаты работы [34], в которой Cr–N-покрытие формировалось в условиях бомбардировки ионами азота с энергией 1,2 кэВ при плотности пучка 100–800 мкА/см². При таких плотностях ионного тока величина отношения N/Cr была 1,0–8,0 соответственно. Расчеты показывают, что в этом случае уровень выделяемой мощности в приповерхностной области составляет ≈ 200 Вт/см³·сек (для 800 мкА/см²).

Видно, что хотя количество вбиваемого азота в покрытие в несколько раз превышает число осаждаемых атомов хрома, его содержание в покрытии не превышает 40%. Но даже для самых высоких концентраций азота авторы не наблюдали появления нитрида-

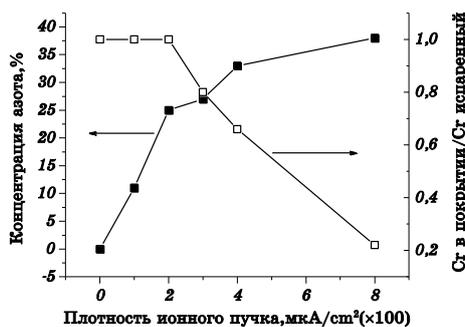


Рис. 9. Влияние плотности ионного пучка на содержание азота и хрома в покрытии [34].

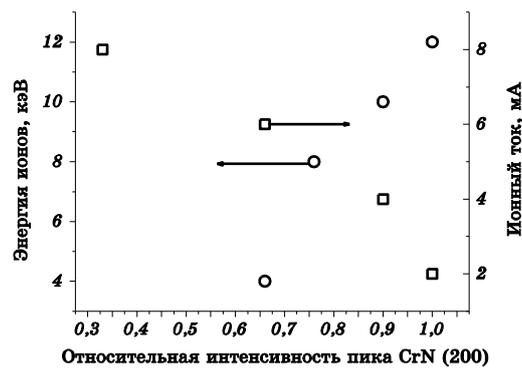


Рис. 10. Зависимость относительной интенсивности основного дифракционного пика CrN (200) от энергии ионов и ионного тока [55].

ных фаз, что свидетельствует о том, что выделяемая энергия была выше теплоты формирования данных соединений. Кроме этого, наблюдается катастрофическое распыление осаждаемого хрома.

Значительная потеря азота покрытием хрома за счет распыления также наблюдалась авторами работы [36] при использовании интенсивных пучков ионов азота с энергией 1 кэВ, а также в работе [30]. В последнем случае энергия была достаточно большой — 20 кэВ, но и плотность пучка также значительна — 440 мкА/см².

В работах [35, 55] продемонстрирован иной подход в использовании ионных пучков для стимуляции осаждения хрома. Был выбран диапазон энергий 4–12 кэВ и невысокая плотность ионного пучка — 8–32 мкА/см². Несмотря на то, что отношение потока ионов азота к потоку атомов хрома было низким — $(1,45–2,8) \cdot 10^{-2}$, во всех случаях был обнаружен нитрид хрома CrN.

На рис. 10 представлены зависимости относительной интенсивности основного дифракционного пика CrN (200) от энергии ионов и ионного тока. Видно, что с увеличением энергии ионов происходит последовательное совершенствование фазы CrN за счет заполнения азотом недостающих связей в решетке. Соответственно, наблюдалось последовательное возрастание содержания азота в покрытии (4 кэВ — 0,42%, 8 кэВ — 0,67%, 12 кэВ — 0,76%) [35]. Увеличение ионного тока наоборот приводило к ослаблению пика CrN. Данная зависимость амплитуды пика от тока пучка была характерна для случая, когда в качестве подложки использовался монокристалл кремния. Когда покрытие наносилось на сталь, при ионном токе 8 мА пик CrN (200) вообще не проявлялся.

Авторы данного обзора исследовали особенности формирования Cr–N-композиата на стадии зарождения. Хром осаждался со скоростью 0,15 нм/сек при бомбардировке ионами азота с энергией 30 кэВ и плотности пучка 10–15 мкА/см² [60]. С использованием электронной

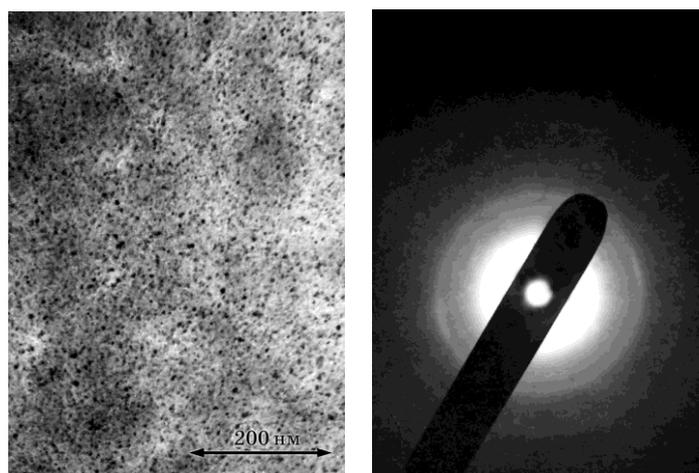


Рис. 11. Электронно-микроскопическое и микродифракционное изображение пленки хрома, осаждаемой при бомбардировке ионами азота. $E = 30$ кэВ, $j = 10$ мкА/см², 200°С, «толщина» покрытия 3–5 нм.

микроскопии высокого разрешения было обнаружено формирование фазы CrN на самой ранней стадии зарождения (рис. 11) (средний размер 2–3 нм, плотность $\approx 10^{12}$ см⁻²), хотя расчетные данные [66, 67], свидетельствуют, что при таких толщинах концентрация внедренного азота в данном слое не превышает 5%. В дальнейшем по мере увеличения толщины покрытия происходит возрастание интенсивности основных дифракционных максимумов и появление текстуры (рис. 12).

Данный факт свидетельствует о последовательном заполнении незанятых связей в решетке CrN_{1+x} за счет азота, имплантированного на этапе роста покрытия, диффузия которого стимулирована ионной бомбардировкой.

Рост зерен нитрида хрома определялся конкуренцией двух процессов — увеличением поверхностной подвижности атомов хрома и образованием новых мест для зародышей. (Средний размер зерна увеличился примерно в 2 раза — 5–8 нм, плотность до $2\text{--}3 \cdot 10^{12}$ см⁻².)

Полученные нами данные в совокупности с результатами работ [35, 55] позволяют сделать заключение, что стехиометрия Cr–N покрытия, получаемого с использованием ИСО-технологии, определяется не только энергией бомбардирующих ионов и соотношением между количеством внедренного бомбардировкой азота и количеством осажденного хрома. Важную роль играет количество азота, поглощенного из остаточной атмосферы в процессе осаждения и бомбардировки, и в каком виде данный газ адсорбирован в решетке хрома. Возможны два основных механизма диссоциации молекул азота из остаточной атмосферы — в объеме камеры и непосредст-

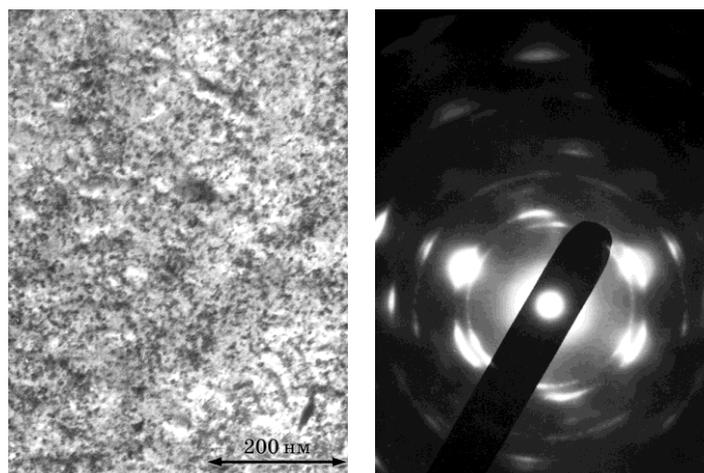


Рис. 12. Электронно-микроскопическое и микродифракционное изображение пленки хрома, осаждаемой при бомбардировке ионами азота. $E = 30$ кэВ, $j = 10$ мкА/см², 200°С, «толщина» покрытия 100 нм.

венно на поверхности за счет распыления сорбированных молекул с последующим повторным осаждением в виде атомов.

Авторами работ [55,70,71] предложен механизм образования CrN-соединения не на поверхности подложки, а в объеме камеры. Высокоэнергетичные ионы азота за счет столкновения с молекулами азота из остаточной атмосферы способствуют их ионизации и диссоциации. В дальнейшем происходит образование химического соединения CrN. Данный механизм объясняет увеличение дифракционного максимума CrN (220) с увеличением энергии ионов азота [55].

По-видимому, оба механизма, поверхностный и объемный, вносят вклад в образование нитрида хрома. Преобладание того или иного может определяться, в том числе, и расположением в ИСО-установке источника ионов относительно подложки. При варианте, когда источник расположен под углом 30°, 45° [50, 72] преобладает поверхностный механизм, при расположении источника в одной плоскости с электронно-лучевым испарителем, когда поток атомов хрома и ионный поток составляют практически единое целое [67], будет доминировать объемный механизм.

Таким образом, несмотря на то, что условия, при которых происходит осаждение атомно-молекулярного потока хрома и формирование покрытия, для ВДИ-, МР- и ИСО-технологий существенно отличаются, можно сформулировать некоторые общие характерные для всех методов закономерности. Нитридная фаза Cr₂N неустойчива в интервале температур < 500°С и появляется в том случае, когда большое количество молекулярного азота попадает в покрытие и

способствует зарождению плотноупакованной решетки Cr_2N . Увеличение ионной составляющей в плазменном потоке, напряжения смещения на подложке или энергии ионов стимулируют образование CrN -фазы, с одной стороны. С другой, использование ионных пучков интенсивностью $> 100 \text{ мкА/см}^2$ и энергий $< 10 \text{ кэВ}$ нежелательно. Температура во всех технологиях не является определяющим параметром. Динамику формирования структуры регулируют радиационно-индуцированные процессы.

4. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

4.1. Микротвердость, напряжения

Микротвердость является одним из наиболее часто исследуемых параметров любых покрытий, в том числе, и получаемых с использованием PVD-технологий. В частности, при магнетронном распылении [14, 18, 20, 21, 31, 32, 54, 75, 76], вакуумно-дуговом испарении [15, 38, 41, 77, 78, 79] и ионно-стимулированном осаждении [30, 55, 73, 74, 81]. Как правило, изучению подвергаются покрытия, чья толщина не менее чем в 10 раз превышает глубину отпечатка, создаваемого микротвердомером. В тех случаях, когда это правило не соблюдается, используют приближения, предложенные в работе [82].

На рис. 13 показаны зависимости величины микротвердости от энергии бомбардируемых ионов, используемых в технологии ИСО. Представленные данные коррелируют со сделанными нами в конце предыдущего раздела выводами о предпочтительности использования в данной технологии энергий $> 10 \text{ кэВ}$. Низшие значения микро-

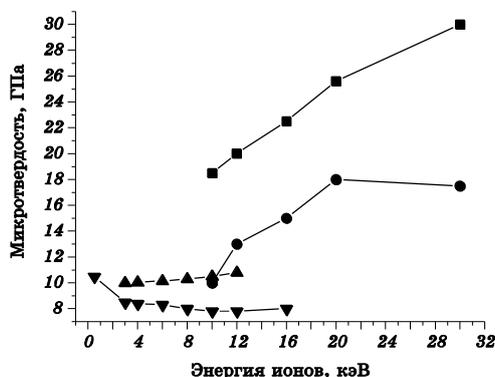


Рис. 13. Зависимости микротвердости CrN -покрытий, полученных с использованием технологии ионно-стимулированного осаждения, от энергии бомбардирующих ионов. ● — [30], ▲ — [55], ▼ — [74], ■ — [81].

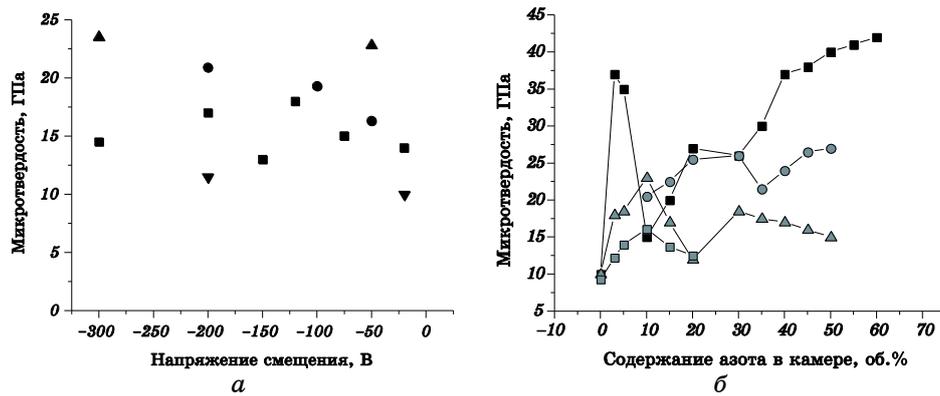


Рис. 14. Влияние напряжения смещения на подложке (а) ■ — [38], ● — [20], ▲ — [15], ▼ — [63] и парциального давления азота (б) ■ — [32], ○ — [31], △ — [54], □ — [76] на микротвердость покрытия Cr-N.

твердости были получены в работе [74], в которой использовались высокие плотности ионных потоков — $100\text{--}120\text{ мкА/см}^2$, в результате чего структура покрытия представляла собой смесь Cr+Cr₂N. Переход к меньшим интенсивностям ионного тока [55] приводит к формированию CrN-фазы и возрастанию микротвердости. Возрастание незначительно, вероятно, вследствие большого размера зерна покрытия — 200 нм.

Более высокие энергии, использовавшиеся в работах [30, 81], определили возрастание микротвердости до 18–30 ГПа. Причем, наибольшее возрастание демонстрировали покрытия с наименьшим зерном — 5–8 нм [81].

Влияние напряжения смещения на величину микротвердости исследовалось в работах [15, 20] в ВДИ- и [38, 63] в МР-технологиях. На рис. 14, а представлены соответствующие кривые. Несмотря на то, что стехиометрия покрытий была различной — от Cr₂N+CrN до CrN, трудно проследить какую-либо взаимосвязь между напряжением смещения и микротвердостью для обеих технологий. Более важным является долевое содержание ионной компоненты в плазме.

На рис. 14, б представлены зависимости микротвердости от парциального давления азота в камере. Во всех случаях использовалась МР-технология, однако в работах [31, 54, 76] общее давление было меньше 0,67 Па, а в работе [32] — больше 1 Па. Для всех исследований характерным является наличие провала в области давлений $N_2 \approx 10\text{--}20\text{ об.}\%$.

Для экспериментов, выполненных при низких давлениях рабочего газа, данная область совпадает с образованием смеси Cr+Cr₂N, а для высоких — с формированием нитрида CrN с незаполненными связями. Выше давлений $\approx 20\text{--}35\text{ об.}\%$ во всех исследованиях наблю-

дается увеличение значения микротвердости, но в разной степени. Наибольшее — в работе [32], что может быть связано с последовательным формированием совершенной CrN-нанокристаллической структуры с зерном 3–6 нм. В работе [31] фаза CrN в «чистом» виде вообще не была получена, а структура представляла собой смесь $\text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$. Распределение зерен по размерам было достаточно широким — 3–20 нм. В работе [54] была получена фаза CrN, но средний размер зерна был большим — 20–30 нм.

Представляет интерес сопоставить проанализированные выше данные с аналогичными для хорошо изученного нитрида титана TiN. В работе [80] было проведено комплексное изучение влияния напряжения смещения и парциального давления азота на микротвердость покрытия TiN (рис. 15). Видно, что величина напряжения смещения, в отличие от покрытий на основе CrN, кардинально, более чем в 2 раза, изменяет микротвердость покрытия TiN. С другой стороны, изменение парциального давления азота в широких пределах меняет микротвердость TiN-покрытия не более чем на 1%.

Приведенные выше данные по влиянию различных экспериментальных параметров на микротвердость Cr-N-покрытия свидетельствуют, что не только фазовый состав влияет на данную величину, но и размер зерна. Неоднократно отмечалось, что для мелкокристаллических структур — размер зерна < 10–20 нм, формула Холла–Петча не работает (см., например, [83, 84]) и величина микротвердости может в 4–5 раз превышать расчетную. К настоящему времени предложено немало моделей, которые могли бы объяснить наблюдаемый эффект [85, 86]. В основном они базируются на подавлении подвижности дислокаций в пределах малых зерен.

В работе [14] было исследовано комплексное исследование влия-

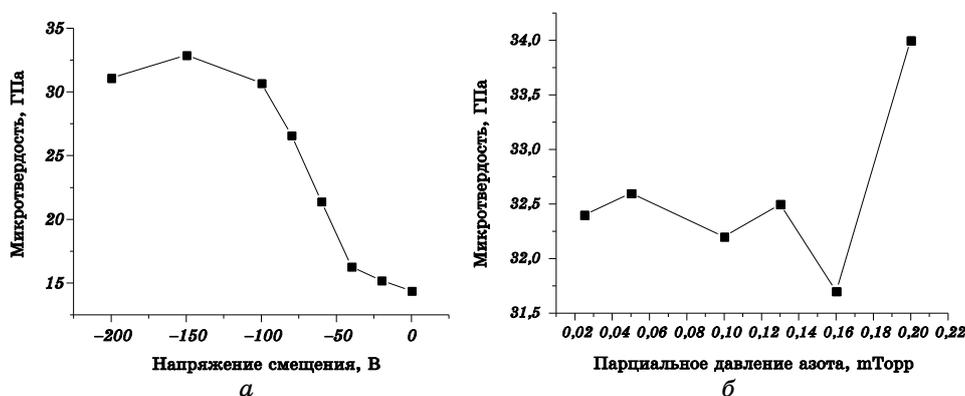


Рис. 15. Влияние напряжения смещения на подложке (а) ($N_2 = 0,1$ мТорр) и парциального давления азота (б) ($U = -150$ В) на микротвердость покрытия TiN [80].

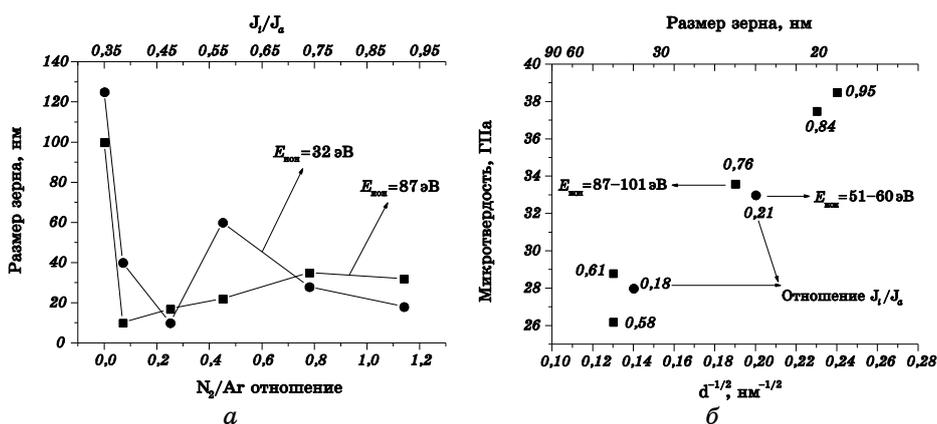


Рис. 16. Зависимости размера зерна CrN-покрытия от отношения N_2/Ar (а) и микротвердости от размера зерна (б) [14].

ния энергии ионов, N_2/Cr -отношения и степени ионизации $Ar+N_2$ плазмы на размер зерна и его взаимосвязь с микротвердостью Cr-N-покрытия. На рис. 16 приведены соответствующие зависимости. Видно, что степень ионизации плазмы J_i/J_a более существенно влияет на размер зерна, чем энергия ионов (рис. 16, а), что может быть объяснено недостаточностью энергии ионов для создания заметного уровня повреждений. С другой стороны, уменьшение размера зерна, независимо от того, каким образом оно было получено, приводит к кардинальному увеличению микротвердости (рис. 16, б). Подобная взаимосвязь между напряжением смещения (энергией ионов) и размером зерна наблюдалась в работе [63] (см. рис. 5).

С другой стороны, известно, что наличие большого количества малоугловых границ в мелкозернистой структуре создает предпосылки к возникновению напряженного состояния в пленках (см. например, [87]). Как правило, для металлических пленок, осаждаемых не в условиях ионной стимуляции, создаются растягивающие внутренние напряжения, которые стремятся компенсировать пористость, возникающую по границам зерен. Кроме этого, следует учитывать внешние напряжения, которые возникают на границе подложка-покрытие, и которые непосредственно влияют на адгезию покрытия. В частности для хрома в работе [65] было показано, что при малой толщине покрытия — до 0,5–1,0 мкм, основной уровень напряжений определяется несоответствиями кристаллических решеток подложки и покрытия. При достижении толщин 3–4 мкм напряжения определяются уже, в основном, межзеренной пористостью и уменьшаются в 3–4 раза.

Осаждение хрома в условиях ионной бомбардировки кардинальным образом меняет ситуацию. Как правило, увеличение количества

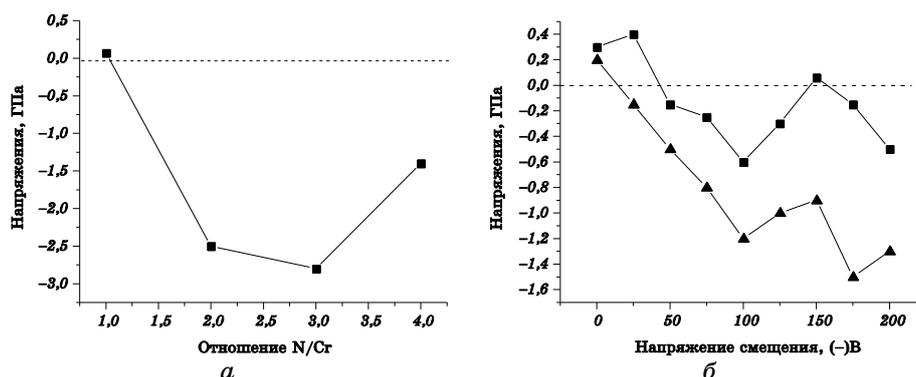


Рис. 17. Зависимость величины внутренних напряжений в покрытиях CrN от отношения N/Cr для ИСО-метода — *a* [34] и от напряжения смещения на подложке — *б*: ▲ — МР, ■ — ВДИ [63].

привносимой ионной компонентой плазмы или ионным пучком энергии приводит к изменению знака напряжений с растягивающих на сжимающие [14, 15, 25, 27, 33, 34, 88]. На рис. 17, *a*, *б* показаны зависимости величин напряжений в Cr-N-покрытиях от соотношения N/Cr для ИСО-метода и от напряжения смещения для ВДИ- и МР-технологий. В основном, такой ход данных кривых (рис. 17, *б*) коррелирует с уменьшением размера зерна при увеличении напряжения смещения, наблюдавшимся теми же исследователями (см. рис. 5).

Характерным для рис. 17, *б* является значительное уменьшение сжимающих напряжений при напряжениях смещения ≈ -150 В. Авторы никак не объясняют данный факт. Однако подобная зави-

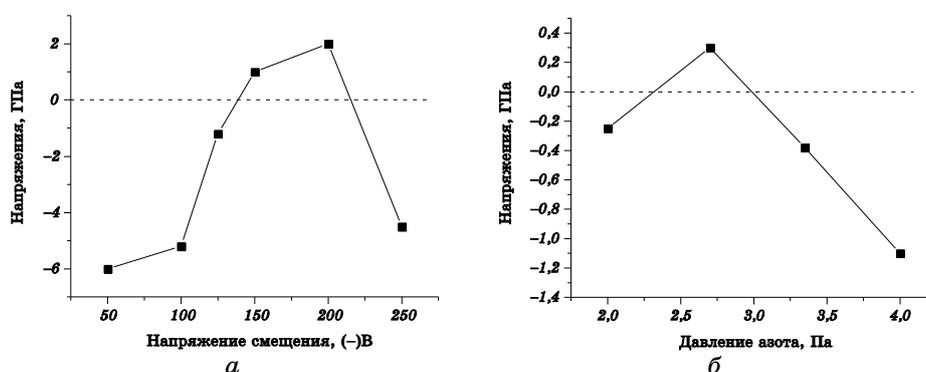


Рис. 18. Зависимости напряжений в покрытиях CrN, полученных с использованием ВДИ-технологии: *a* — от напряжения смещения ($P_{N_2} = 3$ Па), *б* — от давления азота ($U = -125$ В) [38].

симось была обнаружена также в работе [38], в которой была использована ВДИ-технология (см. рис. 18, а, б). Здесь, при близких значениях напряжения смещения или давления азота $\approx 2,7$ Па, напряжения даже меняют знак, становясь растягивающими. Дальнейшее увеличение напряжения смещения и давления азота приводят к резкому возрастанию сжимающих напряжений.

В обоих экспериментах стехиометрия покрытия соответствовала нитриду CrN_{1+x} . Авторы работы [38] объясняют появление пика растягивающих напряжений незаполнением азотом части связей в решетке нитрида хрома. Однако в этом случае трудно объяснимым остается факт больших сжимающих напряжений при более низких напряжениях смещения.

В работе [14] было выполнено комплексное изучение влияния параметров МР-эксперимента на стехиометрию, микротвердость, размер зерна и уровень напряжений. Фазовый состав покрытия менялся в широких пределах — от $(\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{N})$ до CrN . Основные выводы свидетельствуют, что на величину микротвердости влияют как размер зерна, так и уровень напряжений. Уменьшение первого параметра и увеличение второго приводят к возрастанию микротвердости. Существенных различий величин микротвердости между составами $(\text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN})$ и CrN не обнаружено.

Таким образом, проведенный анализ взаимосвязи между параметрами экспериментов и микротвердостью получаемых покрытий, свидетельствует, что для достижения максимальной твердости покрытия необходимо стремиться к формированию совершенной CrN -структуры с минимально возможным размером зерна.

4.2. Адгезия

Адгезионные характеристики покрытий, наносимых с использованием PVD-технологий, определяются многими факторами: тщательностью приготовления поверхности подложки, глубиной зоны перемешивания подложка–покрытие, эффективностью образования химических соединений в переходной зоне, а также отсутствием, как повышенных напряжений, так и сегрегации газовых примесей в этой зоне. Ионная бомбардировка в процессе осаждения неоднозначно влияет на каждый из перечисленных выше факторов.

Демаре с сотрудниками [34], используя ИСО-метод, показали, что максимальную адгезию покрытие Cr-N на нержавеющей стали демонстрирует в том же интервале отношений N/Cr , в котором наблюдались максимальные сжимающие напряжения (для сравнения см. рис. 19 и рис. 17, а).

Используя тот же ИСО-метод, но более высокие энергии ионов азота — 20 и 40 кэВ, авторы работы [90] обнаружили значительную сегрегацию атомов углерода в зоне перехода покрытие–подложка.

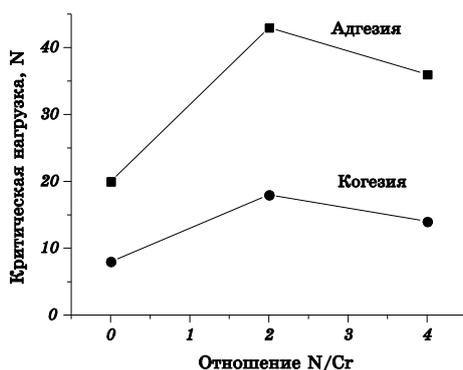


Рис. 19. Зависимость критической нагрузки отрыва покрытия от величины отношения N/Cr [34].

Покрытие Cr–N наносилось на высокоуглеродистые стали AISI 52100 и SAE 1045. С использованием оптической эмиссионной спектроскопии было обнаружено увеличение содержания углерода до 7 ат.% (20 кэВ) и 12,6 ат.% (40 кэВ). В результате наблюдалось существенное уменьшение нагрузки отрыва для 40 кэВ-ного стимулирующего осаждения.

Результаты экспериментов, выполненных с использованием ВДИ-технологии, также не демонстрируют монотонной зависимости нагрузки отрыва от базовых параметров — давления азота и напряжения смещения. На рис. 20 показан ход кривых зависимостей нагрузки отрыва от давления азота для разных токов дуги [38]. Минимальные значения находятся в том же диапазоне давлений азота, при которых были получены максимальные значения твердости.

В отличие от данного результата, при магнетронном распылении

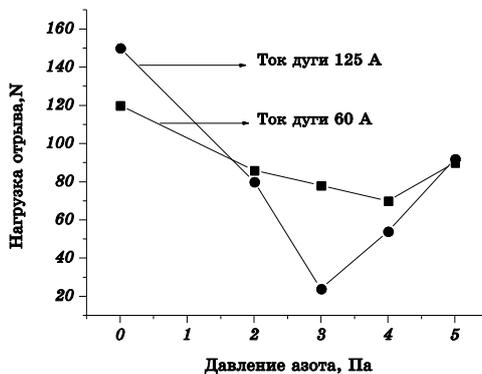


Рис. 20. Зависимость критической нагрузки отрыва покрытия от давления азота [38].

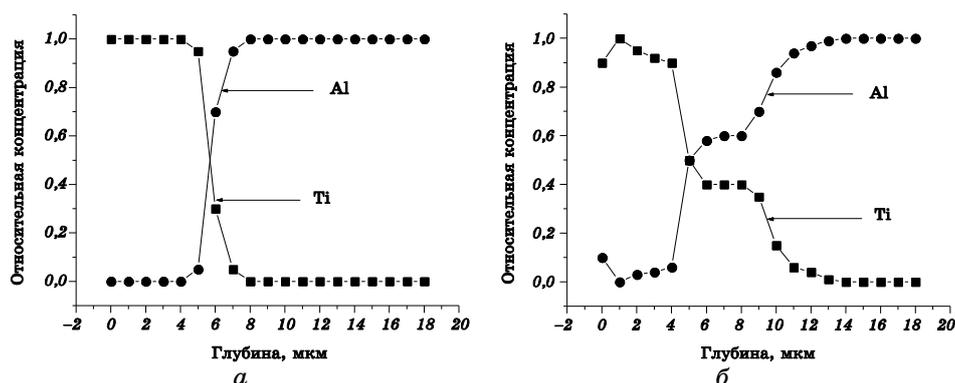


Рис. 21. Распределение Al и Ti в системе покрытие–подложка для обычного магнетронного распыления (а) и для случая дуплексного плазменного азотирования при $T = 520^{\circ}\text{C}$, $t = 4$ часа, $\text{N}_2 + \text{H}_2$ (1:1) (б) [89].

последовательное увеличение давления азота — 0, 3, 5, 7% приводило к соответствующему существенному увеличению нагрузки отрыва — 1,57, 5,68, 8,33, 20,29 N [18].

Для дальнейшего повышения адгезионных характеристик покрытий в настоящее время применяются так называемые дуплексные методы (DCT—duplex coating techniques) [89], которые заключаются в двухстадийном воздействии на подложку:

- трансформирование поверхностного слоя подложки перед нанесением покрытия за счет плазменного азотирования или имплантации высокоэнергетичных ионов азота;
- плазменное азотирование и/или термическая обработка системы покрытие–подложка.

Второй из способов использовался Муселом с сотрудниками [89] для нанесения покрытий на основе титана на алюминий. На рис. 21 представлено распределение алюминия и титана для случая обычного магнетронного распыления (а) и после плазменного азотирования (б). Видно значительное расширение зоны перемешивания покрытие–подложка. Данный эффект объясняется тем, что процесс плазменного азотирования происходит при повышенных температурах в течение длительного промежутка времени. Вследствие этого азот глубоко проникает в материал, стимулируя взаимодиффузию элементов покрытия и подложки.

Нами используется метод стимулирования взаимного перемешивания Cr–N–покрытия–Al–подложка путем предварительной имплантации ионов азота в алюминий с энергией 30 кэВ до доз, когда поверхностный слой подложки насыщается азотом до концентрации Al/N=1. Температура процесса невысокая — 200°C .

В дальнейшем, не прекращая облучения, осуществляется осаж-

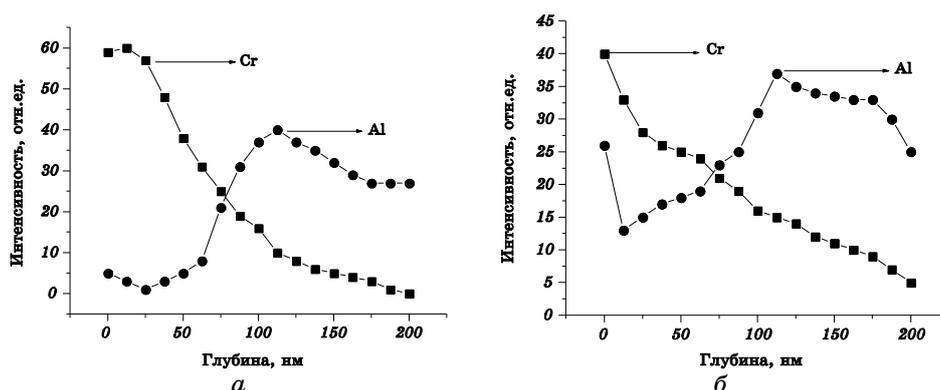


Рис. 22. Распределение Cr и Al в системе покрытие–подложка для обычного ИСО-процесса (а) и для дуплексного процесса — имплантация + ИСО (б).

дение хрома путем электронно-лучевого испарения — дуплексный ИСО-процесс [91]. Толщина покрытия — 100 нм. На рис. 22, а, б представлены кривые распределения Cr и Al в зависимости от глубины для случая обычного ИСО-процесса (А) и для случая дуплексной обработки — имплантация + ИСО (В) [81].

Видно, что, несмотря на относительно низкую температуру эксперимента, высокий уровень дефектности, характерный для ИСО-технологии, способствует интенсивному протеканию диффузионных процессов и созданию достаточно широкой зоны перемешивания. Предварительная ионная бомбардировка еще больше стимулирует данный процесс.

Объяснение последнего явления может состоять в том, что ионная бомбардировка до указанной дозы, приводит к внедрению азота до высоких концентраций в ограниченную область вблизи поверхности подложки. В работах [66, 92, 98] было показано, что высокоэнергетичная имплантация азота в алюминий до подобных концентраций приводит к образованию нитрида алюминия AlN и созданию повышенных напряжений. Релаксация таких напряжений возможна либо при отжиге напряженного состояния, либо путем созданием мощного стока для дефектов и внедренных атомов, а также механизма для их диффузии. В нашем эксперименте таким стоком является движущаяся поверхность хромового покрытия. Данный сток — практически ненасыщаемый вследствие постоянного притока осаждаемых атомов и молекул хрома. Небольшая скорость осаждения в сочетании с высоким вакансионным пересыщением, которое создается ионной бомбардировкой, создают условия для интенсивной диффузии атомов алюминия в хромовое покрытие.

Таким образом, на основании выполненного анализа можно сделать заключение, что максимальное использование процессов, ак-

тивирующих диффузию — температура, высокая ионная составляющая плазменного потока и энергия ионов (выше 1 кэВ), стимулируют создание достаточно прочного сцепления между покрытием и подложкой. Использование дулексных технологий в свою очередь еще больше улучшает адгезию.

4.3. Трибологические характеристики

Трибологические характеристики изделий достаточно прогнозировано взаимосвязаны со структурой покрытий и их механическими свойствами. Как правило, наименьшим износом обладают покрытия с максимально возможными твердостью, адгезией и минимальным коэффициентом трения (см., например, [97]). В свою очередь, как уже отмечалось в предыдущих разделах, данные характеристики непосредственно связаны с условиями постановки экспериментов и весьма неоднозначны.

В цитированных уже работах [35, 55] исследовалась взаимосвязь между энергией бомбардирующих ионов и износом. В данных экспериментах был получен нитрид CrN и показано, что наименьшим износом обладают покрытия, осажденные при наименьшей использованной энергии — 4 кэВ. Коэффициент трения также был минимальным. Аналогичный результат был получен в работах [30, 94].

С другой стороны, работе [38], где фазовый состав покрытия был также однородным, механические характеристики, в том числе внутренние напряжения, немонотонно изменялись в зависимости от давления азота и напряжения смещения на подложке (см. рис. 14 и 18). В результате было обнаружено, что минимальное значение коэффициента трения наблюдалось как при сжимающих напряжениях в покрытии (давлении азота 2 Па), так и при растягивающих (напряжение смещения — 150 В).

Авторы работы [95] показали, что износостойкость Cr-N-покрытия взаимосвязана со степенью его текстурированности. На рис. 23 показаны зависимости степени износа кромки дисковой пилы при обработке деревянного бруса от длины резания для различных толщин получаемого покрытия и давлений азота.

Рентгеноструктурный анализ покрытий в сочетании с исследованием трибологических характеристик показал, что в наиболее износостойких покрытиях зерна с ориентацией (111) и (200) были представлены примерно в одинаковых пропорциях.

Похожие результаты были получены в работе [96] при сверлении медных заготовок сверлами из твердого сплава WC-Co с нанесенным CrN-покрытием с использованием вакуумно-дугового испарения.

На рис. 24 представлены зависимости износа боковой кромки сверла от длины стружки для разных значений напряжения смещения на подложке. В табл. 3 приведены значения механических и

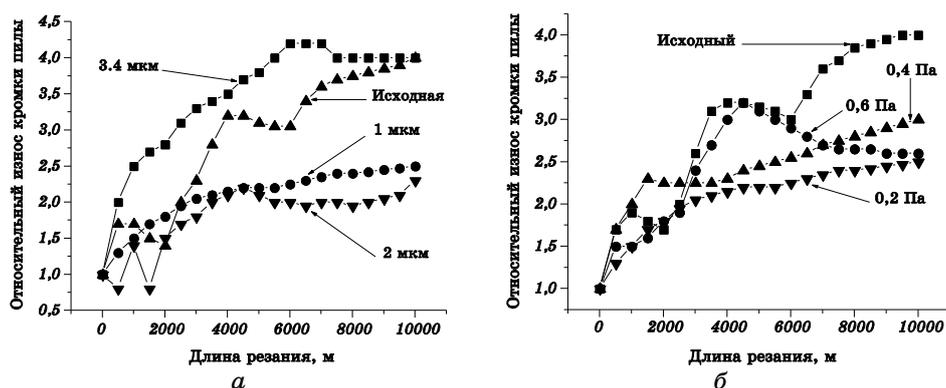


Рис. 23. Зависимость степени износа кромки пилы от длины резания для различных толщин покрытий (а) и давлений азота (б).

структурных характеристик покрытий.

Сравнение рис. 24 и табл. 3 показывает, что максимальную износостойкость демонстрируют покрытия, обладающие наибольшей адгезией, умеренными внутренними напряжениями и достаточно равномерной текстурированностью зерен.

Авторы работы [33] наносили CrN - и Cr_2N -покрытия на разного вида подложки — малолегированную и быстрорежущую стали, а также твердосплавной материал. Было установлено, что все материалы с Cr_2N -покрытием обладали более высокой твердостью, но меньшей адгезией. Коэффициент трения был примерно одинаковый. Как результат, износостойкость материалов увеличилась в 2 раза по сравнению с исходными значениями. По данному параметру отличий у изделий с покрытиями CrN и Cr_2N не обнаружено.

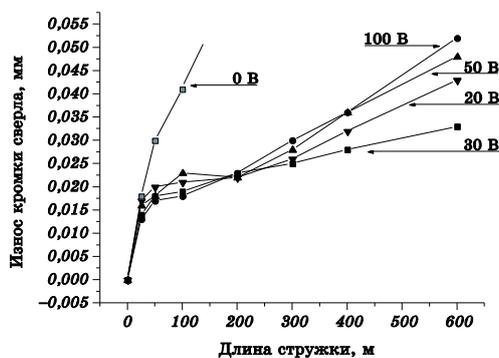


Рис. 24. Зависимость износа боковой кромки сверла WC-Co с покрытием CrN от длины стружки меди. Цифрами показаны напряжения смещения на подложке при осаждении покрытия [96].

ТАБЛИЦА 3. Зависимость внутренних напряжений, микротвердости, критической нагрузки отрыва и фазовых характеристик от напряжений смещения на подложке [96].

Напряжение смещения, В	Внутренние напряжения, ГПа	Микротвердость, ГПа	Критическая нагрузка отрыва, Н	Отношение максимумов дифракционных пиков (200) и (111)
0	-0,38	16,0	15	6,75
20	-1,12	18,5	45	0,44
30	-1,01	20,4	85	0,2
50	-2,49	21,5	73	0,04
100	-3,72	23,2	66	Пик (111) отсутствует
200	-2,47	19,9	70	Пик (111) отсутствует

С примерами успешного использования PVD-технологий для нанесения покрытий Cr-N на детали и узлы двигателей внутреннего сгорания можно ознакомиться в работе [101].

В конце обзора представляет интерес провести короткий сравнительный анализ отличий в получении нитридных покрытий на базе хрома и титана, а также их эксплуатационных характеристик. Берг с сотрудниками [100], используя магнетронное распыление, получили Cr-N- и Ti-N-покрытия и обнаружили в первую очередь существенные отличия в условиях их осаждения. Во-первых, для получения стехиометрического состава CrN давление азота должно быть примерно в 3 раза выше, чем при получении TiN. Существенного отличия микротвердости покрытий на основе титана и хрома не обнаружено.

Во-вторых, если при получении нитрида хрома с ростом давления азота последовательно образуются фазы Cr, Cr₂N, CrN (хотя область давлений азота, при которых образуется Cr₂N, весьма узка), то в титановом ряду фаза Ti₂N отсутствует. На рис. 25 показано влияние давления азота на механические характеристики Cr-N-покрытий. Интересна область образования ненасыщенного нитрида CrN (поток азота 9–12 см³/мин), в которой низкие значения твердости и внутренних напряжений сочетаются с высокой адгезией.

Кроме этого, состав и прочностные характеристики нитрида хрома весьма чувствительны к месту размещения подложки в объеме плазмы, чего не наблюдалось у нитрида титана.

И, наконец, следует отметить работу [73], в которой методом ИСО получали покрытия из нитридов хрома и титана. Был исследован коэффициент трения для среды различной влажности. Обнаруже-

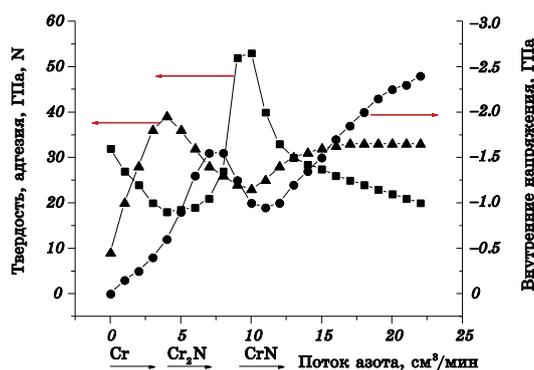


Рис. 25. Зависимость механических характеристик Cr–N-покрытия от потока азота в рабочую камеру [100].

но, что при влажностях 50 и 85 коэффициенты трения низки и примерно равны для обоих типов покрытия. Однако для сухого трения коэффициент трения TiN увеличивается в 2,5 раза, в то время как у CrN остается практически неизменным. Соответственно износ титановых покрытий был более значителен, чем хромовых.

5. ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенный анализ структурно-фазовых, механических и трибологических характеристик покрытий на основе нитрида хрома, позволяет сделать некоторые обобщающие заключения:

- хром обладает существенно более низким сродством с азотом по сравнению с, например, титаном. Поэтому состав получаемого нитрида хрома весьма чувствителен к условиям постановки эксперимента;
- как правило, фаза Cr₂N термодинамически неустойчива в диапазоне температур < 500°C и ее образование связано с повышенным количеством молекулярного азота, захватываемого конденсируемой пленкой хрома;
- базовыми параметрами ВДИ- и МР-технологий, определяющими структуру покрытий, являются степень ионизации плазмы и величина напряжения смещения на подложке. Температура существенного влияния на фазовый состав не оказывает;
- в технологии ионно-стимулированного осаждения следует ограничиваться плотностями ионных потоков не выше 100 мкА/см² и энергией не ниже 5–10 кэВ;
- микротвердость нитрида хрома определяется не столько фазовым составом, сколько размером зерна и уровнем внутренних напряжений;

- уровень внутренних напряжений увеличивается с ростом количества энергии, вводимой в единицу времени в покрытие, и с уменьшением размера зерна;
- адгезия покрытий может быть существенно улучшена за счет использования дуплексных технологий;
- повышение износостойкости связано с уменьшением коэффициента трения, формированием покрытий с невысокими напряжениями сжатия, достаточно высокой твердостью и хорошей адгезией.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. Gleiter, *Nanostructured Materials*, **6**, No. 1–4: 3 (1995).
2. P. A. Андриевский, А. М. Гейзер, *Физика металлов и металловедение*, **88**, № 1: 50 (1999).
3. P. A. Андриевский, А. М. Гейзер, *Физика металлов и металловедение*, **89**, № 1: 91 (2000).
4. J. J. Cuomo and S. M. Rossnagel, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res.*, **B19/20**: 963 (1987).
5. D. M. Mattox, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**, No. 3: 1105 (1989).
6. S. M. Rossnagel and J. J. Cuomo, *Thin Solid Films*, **171**: 143 (1989).
7. J. Musil, S. Kadlec, J. Vyskocil, and V. Poulek, *Surf. & Coat. Tech.*, **39/40**: 301 (1989).
8. D. M. Mattox, *Surf. & Coat. Tech.*, **133–134**: 517 (2000).
9. I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, and J. E. Green, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A21**, No. 5: S117 (2003).
10. O. Piot, C. Gautier, and J. Machet, *Surf. & Coat. Tech.*, **94–95**: 409 (1997).
11. C. Nouveau, M. Djouadi, C. Deces-Petit, P. Beer, and M. Lambertin, *Surf. & Coat. Tech.*, **142–144**: 94 (2001).
12. A. Ehasarian, P. Hovsepian, L. Hultman, and U. Helmersson, *Thin Solid Films*, **457**, No. 2: 270 (2004).
13. P. Engel, G. Schwarz, and G. Wolf, *Surf. & Coat. Tech.*, **112**: 286 (1999).
14. P. Mayrhofer, G. Tischler, and C. Mitterer, *Surf. & Coat. Tech.*, **142–144**: 78 (2001).
15. M. Oden, J. Almer, G. Hakansson, and M. Olsson, *Thin Solid Films*, **377–378**: 407 (2000).
16. T. Takagi, *Thin Solid Films*, **92**: 1 (1982).
17. Z. Zhao, Z. Rek, S. Valisove, and J. Bilello, *Surf. & Coat. Tech.*, **185**, No. 2–3: 329 (2004).
18. J. Seok, N. Jadeed, and R. Lin, *Surf. & Coat. Tech.*, **138**, No. 1: 14 (2001).
19. M. Pakala and R. Lin, *Surf. & Coat. Tech.*, **81**, No. 2–3: 233 (1996).
20. O. Knotek, W. Bosch, and M. Atzor, *High Temperatures–High Pressures*, **18**: 435 (1986).
21. K. Nam, M. Jung, and J. Ham, *Surf. & Coat. Tech.*, **131**, No. 1–3: 222 (2000).
22. J.-N. Tu, J.-G. Duh, and S.-Y. Tsai, *Surf. & Coat. Tech.*, **133–134**: 181 (2000).
23. A. P. Ehasarian, W. Münz, L. Hultman, U. Helmersson, and I. Petrov, *Surf. & Coat. Tech.*, **163–164**: 267 (2003).
24. G. K. Wolf, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**, No. 4: 1757 (1992).
25. A. Ehrlich, M. Kühn, F. Richter, and W. Hoyer, *Surf. & Coat. Tech.*, **76–77**: 280 (1995).

26. W. Ensinger and M. Kiuchi, *Surf. & Coat. Tech.*, **94–95**: 433 (1997).
27. T. Hurkmans, D. Lewis, H. Paritong, J. Brooks, and W. Münz, *Surf. & Coat. Tech.*, **114**: 52 (1999).
28. M. Čekada, P. Panjan, M. Maček, and P. Šmíd, *Surf. & Coat. Tech.*, **151–152**: 31 (2002).
29. F.-H. Lu and H.-Y. Chen, *Thin Solid Films*, **398–399**: 368 (2001).
30. K. Sugiyama, K. Hayashi, J. Sasaki, O. Ichiko, and Y. Hashiguchi, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res.*, **B80/81**: 1376 (1993).
31. Z. Han, J. Tian, Q. Lai, X. Yu, and G. Li, *Surf. & Coat. Tech.*, **162**: 189 (2003).
32. A. Barata, L. Cunha, and C. Moura, *Thin Solid Films*, **398–399**: 501 (2001).
33. M. Djouadi, C. Nouveau, P. Beer, and M. Lambertin, *Surf. & Coat. Tech.*, **133–134**: 478 (2000).
34. J. Demaree, C. Fountzoulas, and J. Hirvonen, *Surf. & Coat. Tech.*, **86–87**: 309 (1996).
35. T. Bin, Z. Xiaodong, H. Naisai, and H. Jiawen, *Surf. & Coat. Tech.*, **131**, No. 1–3: 391 (2000).
36. S. Kumar, V. Raju, R. Shekhar et al., *Thin Solid Films*, **388**, No. 1–2: 195 (2001).
37. K. Volz, M. Kiuchi, and W. Ensinger, *Surf. & Coat. Tech.*, **108–109**: 303 (1998).
38. W. Grant, C. Loomis, J. Moore, D. Olson, B. Mishra, and A. Perry, *Surf. & Coat. Tech.*, **86–87**: 788 (1996).
39. M. Odén, J. Almer, and G. Håkansson, *Surf. & Coat. Tech.*, **120–121**: 272 (1999).
40. M. Odén, C. Ericsson, G. Håkansson, and H. Lyungcrantz, *Surf. & Coat. Tech.*, **114**, No. 1: 39 (1999).
41. H. Ichimura and I. Ando, *Surf. & Coat. Tech.*, **145**, No. 1–3: 88 (2001).
42. S. Han, H.-Y. Chen, Z.-C. Chang et al., *Thin Solid Films*, **436**, No. 2: 238 (2003).
43. P. Hones, R. Sanjines, and F. Lévy, *Surf. & Coat. Tech.*, **94–95**, No. 1–3: 398 (1997).
44. М. Г. Карпман, Г. П. Фетисов, Р. Х. Сайдахмедов, Г. С. Турбин, *Физика и химия обработки материалов*, № 5: 117 (1993).
45. М. Г. Карпман, Г. П. Фетисов, Р. Х. Сайдахмедов, Г. С. Турбин, *Физика и химия обработки материалов*, № 3: 152 (1993).
46. C. Weissmantel, *Thin Solid Films*, **92**: 55 (1982).
47. Б. Н. Барабанов, И. Г. Блинов, А. М. Дороднов, С. В. Дудова, *Физика и химия обработки материалов*, № 1: 44 (1987).
48. С. Д. Гришин, Н. П. Козлов, *Применение плазменных ускорителей в технике* (Москва: Машиностроение: 1973).
49. В. Г. Падалко, В. Т. Толок, *Атомная энергетика*, **44**: 476 (1978).
50. W. Ensinger, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, No. 11: 5217 (1992).
51. Б. Келли, *Радиационное повреждение твердых тел* (Москва: Атомиздат: 1970).
52. М. Томпсон, *Дефекты и радиационные повреждения в металлах* (Москва: Мир: 1971).
53. W. Ensinger, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res.*, **B127–128**: 796 (1997).
54. G. Bertrand, C. Savall, and C. Meunier, *Surf. & Coat. Tech.*, **96**: 323 (1997).
55. Y. Fu, X. Zhu, B. Tang, X. Hu, J. He, K. Xu, and A. Batchelor, *Wear*, **217**: 159 (1998).
56. Л. ван Флек, *Теоретическое и прикладное материаловедение* (Москва: Атомиздат: 1975).
57. А. Е. Барг, Н. В. Дубовицкая, Д. А. Дудко, Л. Н. Ларииков, *Металлофизика*, **9**, № 4: 118 (1987).
58. Р. Л. Василенко, А. Г. Гугля, И. Г. Марченко, Ю. А. Марченко, И. М. Неклюдов, *Физика и химия обработки материалов*, № 6: 34 (2003).

59. В. С. Коган, Ю. А. Семеновко, А. В. Дерюгин, *Физика и химия обработки материалов*, № 4: 81 (1980).
60. A. Guglya, M. Litvinenko, and R. Vasilenko, *Proc. of 16 International Vacuum Congress* (Venice, Italy: 2004).
61. Ю. Ф. Комник, *Физика металлических пленок* (Москва: Атомиздат: 1979).
62. А. И. Бублик, Б. Я. Пинес, *Доклады АН СССР*, **LXXXVII**, № 2: 215 (1952).
63. C. Gautier, H. Moussaoui, F. Elstner, and J. Machet, *Surf. & Coat. Tech.*, **86–87**: 254 (1996).
64. А. Я. Вовк, А. В. Филатов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **20**, № 1: 17 (1998).
65. Z. Zhao, S. Valisove, Z. Rek, and J. Bilello, *J. of Applied Physics.*, **92**, No. 12: 7183 (2002).
66. S. Lucas, G. Terwagne, G. Sorensen, and H. Jensen, *Material Science & Engineering*, **B2**: 183 (1989).
67. A. Guglya, I. Marchenko, D. Malykhin, and I. Neklyudov, *Surf. & Coat. Tech.*, **163–164**: 286 (2003).
68. D. Brice, *Ion Implantation Range and Energy Deposition Distribution* (New York:IFI–Plenum: 1975), vol. 1.
69. *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой* (Ред. Р. Бернш) (Москва: Мир: 1984).
70. W. Ensinger, M. Kiuchi, and M. Satou, *Surf. & Coat. Tech.*, **66**: 313 (1994).
71. M. Barth, W. Ensinger, A. Schroer, and C. Wolf, *Low Temperature Generation of Hard Materials Coatings by Reactive Ion Beam-Assisted Deposition* (Eds. T. Sudashan and D. Bhat) (*Surface Modification Technologies III*) (Warrendale, PA: The Mineral, Metals and Materials Society: 1990).
72. T. Sato, K. Ohata, N. Asahi, Y. Ono, Y. Orf, I. Hashimoto, and K. Arimatsu, *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res.*, **B19/20**: 644 (1987).
73. H. Chen, P. Wu, C. Quaezhaegens, K. Xu, L. Stals, J. He, and J. Celis, *Wear*, **253**, No. 5–6: 527 (2002).
74. P. Engel, G. Schwarz, and G. Wolf, *Surf. & Coat. Tech.*, **98**: 1002 (1998).
75. P. Kringhøj, J. Böttiger, J. Chevallier, E. Bienk, and K. Rättske, *Surf. & Coat. Tech.*, **149**, No. 1: 82 (2002).
76. G. Wei, T. Scharf, J. Zhou, F. Huang, M. Weaver, and J. Barnard, *Surf. & Coat. Tech.*, **146–147**: 357 (2001).
77. M. Gelfi, G. La Vecchia, N. Lecis, and S. Troglino, *Surf. & Coat. Tech.*, **192**, No. 2–3: 263 (2005).
78. H. Ichimura and Y. Ishii, *Surf. & Coat. Tech.*, **145**, No. 1–3: 94 (2001).
79. J. Lee, J. Duh, and J. Wang, *Surf. & Coat. Tech.*, **168**, No. 2–3: 223 (2003).
80. W. Sproul, P. Rudnik, M. Graham, *Surf. & Coat. Tech.*, **39/40**: 355 (1989).
81. A. G. Guglya, I. M. Neklyudov, V. A. Shkuropatenko, O. F. Vanzha, and V. D. Virich, *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*, **86**, № 3: 169 (2005).
82. B. Jönsson and S. Hogmark, *Thin Solid Films*, **114**: 257 (1984).
83. K. Lu, *Mater. Sci. Eng.*, **R16**: 161 (1996).
84. R. Andrievski, *J. Mater. Sci. Technol.*, **4**: 97 (1998).
85. A. Chokshi, A. Rosen et al., *Scripta Met.*, **23**: 1679 (1989).
86. A. Nasarov, *Scripta Met.*, **34**, No. 5: 697 (1996).
87. Л. Палатник, М. Фукс, В. Косевич. *Механизм образования и субструктура конденсированных пленок* (Москва: Наука: 1972).
88. C. Nouveau, M. Djouadi, O. Banakh, R. Sanjinés, and F. Lévy, *Thin Solid Films*,

- 398–399: 490 (2001).
89. J. Musil and J. Vlček, *Surf. & Coat. Tech.*, **112**: 162 (1999).
 90. L.-H. Tian, B. Tang, D.-X. Liu, X.-D. Zhu, and J.-W. He, *Surf. & Coat. Tech.*, **191**, No. 2–3: 149 (2005).
 91. В. Д. Вирич, А. Г. Гугля, Ю. А. Марченко, В. А. Шкуропатенко, *Способ нанесения покрытий на изделия из металлов и сплавов* (Деклараци́нный патент України на корисну модель. UA 3951 U від 15.12.2004 р.).
 92. S. Ohira, M. Iwaki, *Material Science & Engineering*, **A116**: 153 (1989).
 93. Л. Гладких, С. Малыхин, А. Пугачев, Е. Решетняк, Д. Глушкова, С. Дьяченко, Г. Ковгун, *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 6: 763 (2003).
 94. L. Cunha, M. Andritschky, K. Pischow, Z. Wang, A. Zarychta, A. Miranda, and A. Cunha, *Surf. & Coat. Tech.*, **153**, No. 2–3: 160 (2002).
 95. C. Nouveau, M. Djouadi, and C. Decès-Petit, *Surf. & Coat. Tech.*, **174–175**: 455 (2003).
 96. A. Kondo, T. Oogami, K. Sato, and Y. Tanaka, *Surf. & Coat. Tech.*, **177–178**: 238 (2004).
 97. R. Gehlin, M. Bromark, P. Hedenqvist, S. Hogmark, and G. Hekansson, *Surf. & Coat. Tech.*, **76–77**: 174 (1995).
 98. C. Lin, Y. Li, J. Kilner, R. Chater, J. Li, A. Nejm, J. Zhang, and P. Hemment, *Nucl. Instr. & Meth. In Phys. Res.*, **B80/81**: 323 (1993).
 99. J. Harper, J. Cuomo, and H. Kaufman, *J. Vac. Sci. Tech.*, **21**, No. 3: 737 (1982).
 100. G. Berg, C. Friedrich, E. Broszeit, and C. Berger, *Surf. & Coat. Tech.*, **86–87**: 184 (1996).
 101. M. Klingenberg, J. Arps, R. Wei, J. Demaree, J. Hirvonen, *Surf. & Coat. Tech.*, **158–159**: 164 (2002).
 102. В. Кунченко, А. Андреев, Ю. Кунченко, Г. Кармазов, *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*, **85**, № 3: 87 (2004).