

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМ (Ti-Zr-Si)N И (Ti-Hf-Si)N, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПОТОКОВ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ

В.М. Береснев^{1,4}, А.Д. Погребняк², О.В. Соболев³, В.В. Грудницкий¹,
П.В., Турбин⁴, Д.А. Колесников⁵, Г.Н. Толмачева⁶

¹Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
Украина

²Сумской государственной университет
Украина

³Харьковский национальный технический университет "ХПИ"
Украина

⁴Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины

⁵Белгородский государственный университет
Россия

⁶Национальный научный центр "ХФТИ" НАН Украины

Поступила в редакцию 23.06.2010

Приведены результаты экспериментальных исследований о влиянии физико-технологических параметров процесса осаждения на формирования покрытий (Ti-Zr-Si)N; (Ti-Hf-Si)N из сепарированного потока металлической плазмы. Для системы (Ti-Zr-Si)N выявлены кристаллиты (Zr, Ti)N твердого раствора на основе кубической решетки типа NaCl. Размер кристаллитов изменяется в исследуемом интервале рабочих давлений незначительно и находится в области 60 ÷ 70 нм. Твердость полученных покрытий составила 37 ГПа. В случае системы (Ti-Hf-Si)N формируется наноструктурная фаза μ -TiN с квазиаморфными фазами α -Si₃N₄ и HfSi₂-nc. Максимальное значение твердости составляет $H = 42,7 \pm 7$ ГПа,

Ключевые слова: сепарированный поток металлической плазмы, парциальное давление, потенциал смещения, твердый раствор, твердость,

Наведено результати експериментальних досліджень про вплив фізико-технологічних параметрів процесу осадження на формування покриттів (Ti-Zr-Si)N; (Ti-Hf-Si)N з сепарованого потоку металевої плазми. Для системи (Ti-Zr-Si)N виявлені кристаліти (Zr, Ti) N твердого розчину на основі кубічної решітки типу NaCl. Розмір кристалітів змінюється у досліджуваному інтервалі робочих тисків незначно і перебуває в області 60 ÷ 70 нм. Твердість отриманих покриттів складає 37 ГПа. У випадку системи (Ti-Hf-Si)N формується наноструктурна фаза ϵ -TiN з квазіаморфними фазами α -Si₃N₄ і HfSi₂-nc. Максимальне значення твердості становить $H = 42,7 \pm 7$ ГПа

Ключові слова: сепарірований потік металевої плазми, парціальний тиск, потенціал зміщення, твердий розчин, твердість

The results of experimental studies on the impact of physical and technological parameters of the deposition process on the formation of coatings (Ti-Zr-Si)N; (Ti-Hf-Si)N from the stream of separated metal plasma. For the system (Ti-Zr-Si)N crystallites identified (Zr,Ti) N solid solution based on cubic lattice type of NaCl. The size of the crystallites varies in the range of operating pressures is insignificant and is in the range 60 ÷ 70 nm. The hardness of the coatings was 37 GPa. In the case of the system (Ti-Hf-Si) N phase is formed nanostructured ϵ -TiN phase with quasi α -Si₃N₄ and HfSi₂-nc. The maximum hardness is $H = 42,7 \pm 7$ GPa,

Keywords: flow separated metal plasma, partial pressure, the potential bias, solid solution, hardness.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое внимание уделяется разработке наноструктурных материалов в виде покрытий с высокими механическими свойствами и, в частности, сверхтвердых нанокомпозитов с твердостью 40 ÷ 100 ГПа, высокой термической стабильностью.

Способы получения конденсированных наноструктурных материалов достаточно разнообразны, однако все они основаны на механизме интенсивной диссипации энергии, происходящей при формировании наноструктур.

Использование таких воздействий при сильно неравновесном процессе конденсации

из высокоэнергетических ионно-плазменных потоков позволяют формировать совершенно новые материалы со структурой, реализующей уникальные свойства [1 – 4].

Среди таких материалов особый интерес представляют тонкие микро-нанокристаллические покрытия, получаемые способом вакуумно-дугового осаждения [5, 6].

Особый интерес представляет получение покрытий на основе нитридов переходных металлов групп IVA – VIA, характеризующихся высокой твердостью, термопрочностью и хорошей коррозионной стойкостью. Еще сравнительно недавно наиболее универсальным по условиям получения материала с высокой твердостью и хорошими механическими характеристиками считался нитрид титана. Прогресс в направлении улучшения эксплуатационных характеристик этого типа материалов в основном касался разработки новых, более эффективных методов нанесения TiN покрытий, обеспечивающих высокую твердость и работоспособность. И лишь появление работ [7, 8] по аномально высокой твердости нитридных покрытий при добавлении в распыляемую мишень кремниевой составляющей привело к повышению интереса к материаловедческим основам получения нового типа покрытий.

Изначально введение кремния в качестве примесных атомов в нитрид титана предполагало повышение его термостойкости, что и было установлено в работе [9] для покрытий состава $(Ti_{0,7}, Si_{0,3})N$. При этом добавление атомов кремния в количестве $4 \div 15$ ат.% привело к значительному росту твердости, достигающей в случае магнетронного метода напыления $39 \div 45$ ГПа, а при более высокой степени ионизации и использовании высокоэнергетической ионной бомбардировки при осаждении – $70 \div 80$ ГПа [10, 11]. Такое увеличение твердости объясняется действием двух факторов: размером формируемых кристаллитов, а также образованием в результате расслоения твердого раствора демпфирующих (со структурой, близкой к аморфной) прослоек нитрида кремния толщиной $1 \div 1,5$ нм, полностью окружающих твердые кристаллиты нитрида титана. Поэтому выбор элементного состава покрытия имеет важное значение.

В связи, с чем целью работы является исследование процессов формирования фазового состава, структуры, механических характеристик покрытий систем (Ti-Zr-Si)N, (Ti-Hf-Si)N, полученных в сильно неравновесных условиях осаждения ионно-плазменных потоков.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами исследований служили покрытия систем (Ti-Zr-Si)N и (Ti-Hf-Si)N, полученные из сепарированного потока. Покрытия были получены путем распыления мишени (катода), изготовленного из цельнолитого материала определенного состава. В качестве оборудования использовалась установка “Булат”, оснащенная источником фильтрованной плазмы с L-образным плазмодом, ВЧ-устройством для стимуляции процесса осаждения [12].

Покрытия толщиной $1,7 - 2,2$ мкм наносились на полированные образцы, диаметром 20 мм, толщиной 5 мм стали. 3.

Исследования фазового состава, структуры проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в фильтрованном излучении Fe- K_{α} и Cu- K_{α} с использованием во вторичном пучке графитового монохроматора. Съемки дифракционных спектров осуществлялись в поточечном режиме с шагом сканирования $2\theta = 0,1^{\circ}$. Дополнительные исследования фазового состава образцов с покрытием проводили на дифрактометре ДРОН4-07.

Для изучения напряженного состояния покрытий использовался метод рентгеновской тензометрии (“ $a\text{-sin}^2\psi$ ”-метод) и его модификации применительные к конденсатом с сильной текстурой аксиального типа.

Морфологию и структуру поверхности анализировали с помощью электронно-ионно-сканирующего микроскопа Quanta 3D, оснащенном рентгенофлуоресцентным микроанализатором EDAX с программным обеспечением.

Исследование механических характеристик проводили методом наноиндентирования на приборе Nano Indentor G200 (MES Systems, USA) с использованием алмазной пирамидки Берковича с радиусом затупления около 20 нм. Точность измерения глубины отпечат-

ка составляла $\pm 0,04$ нм. Измерения образцов с покрытием проводили до глубины 100 нм для исключения влияния подложки на измеренную твердость. При этом глубина вдавливания индентора не превышала (была значительно меньше) одной десятой толщины покрытия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Как свидетельствуют данные рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 1) отличительной особенностью образцов с покрытием (Ti-Zr-Si)N является значительное уменьшение относительного содержания в пленках легких элементов и в особенности кремневой составляющей.

Таблица 1

Данные рентгенофлуоресцентного анализа

Состав, мас. %	Zr	Ti	Si
Мишень	64,2	32,1	3,7
Покрытие, $P = 0,8$ Па; $U_{вч} = 150$ В	79,93	20,68	0,39
Покрытие, $P = 0,1$ Па; $U_{вч} = 150$ В	79,84	20,89	0,27

Размер кристаллитов изменяется в исследуемом интервале рабочих давлений незначительно и находится в области $60 \div 70$ нм. Величина макродеформации с увеличением давления изменялась от $-2,6\%$ до $-2,3\%$, что соответствует действию макронапряжений сжатия $-8 \div -7$ ГПа. Период решетки в ненапряженном сечении в случае наиболее низкого давления 0,1 Па составил величину значительно более низкую, чем в соответствии с расчетом по Вегарду для полученного элементного состава. Это проявляется в сдвиге в сторону больших углов дифракционных пиков (см. дифракционные кривые 1 и 2 на рис. 1).

Такое уменьшение периода при наиболее низком рабочем давлении азота 0,1 Па можно объяснить существенным обеднением покрытия по этому элементу. Тогда, получаемое уменьшение на 0,0017 нм можно в соответствии с данными [13] сопоставить с уменьшением содержания азота в пленки от стехиометрического при большом давлении 0,8 Па до соотношения, описываемого формулой $(Zr, Ti)N_{0,65}$.

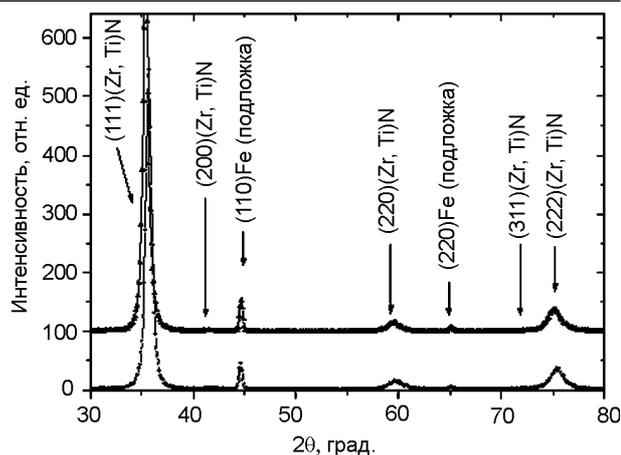


Рис. 1. Участки рентгендифракционных спектров пленок (Ti-Zr-Si)N с сепарацией: 1 – $U_{вч} = 150$ В, $P = 0,1$ Па; 2 – $U_{вч} = 150$ В, $P = 0,8$ Па.

Также, можно считать уже характерным появление при самом низком давлении азотной рабочей атмосферы при нанесении 0,1 Па дефектов упаковки, с вероятностью содержания 4,7%. Появление их при наиболее низких давления формирования покрытий связано, по-видимому, с уменьшением энергии активации процесса их образования при наличии вакансий в неметаллической подрешетке кристаллитов.

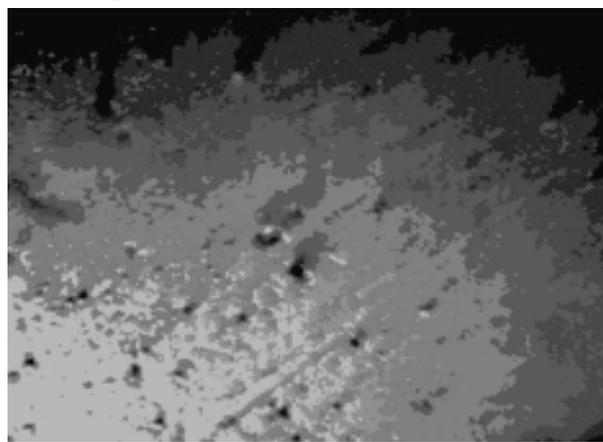


Рис. 2. Морфология поверхности образца, полученного при $U_{вч} = 150$ В, $P = 8 \cdot 10^{-1}$ Па с сепарацией пучка ($\times 5000$).

Как видно из снимка поверхности покрытия (рис. 2) использование сепарации приводит к практически полной очистке покрытия от капельной фазы придавая ему высокие и стабильные функциональные свойства.

Анализируя результаты наноиндентирования (табл. 2) для образцов, полученных с сепарированным пучком, можно отметить, что в этом случае однородность результатов измерения проявляется на большой выборке из 10 измерений.

Таблица 2
Результаты наноиндентирования образца с покрытием (Ti-Zr-Si)N, полученного при $U_{\text{вч}} = 150 \text{ В}$, $P = 8 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$

Results	E average over defined range (GPa)	H average over defined range (GPa)
1	392,561	32,465
2	388,202	32,709
3	384,894	31,919
4	407,069	34,323
5	408,438	35,631
6	421,771	36,961
7	384,554	32,009
8	363,063	29,859
9	395,526	33,305
10	379,434	31,398
Meam	392,551	33,058
std. dev.	16,696	2,092
% COV	4,25	6,33

Наивысшая твердость и модуль упругости достигается при низком давлении $0,1 \text{ Па}$ (см. табл. 3) при котором в покрытии развиваются наибольшие структурные напряжения сжатия. В этом случае увеличение величины сжимающих напряжений обусловлено меньшими потерями энергии при столкновении с атомами и ионами рабочей атмосферы при перемещении пленкообразующих частиц от мишени к подложке. Последний факт свидетельствует о меньшем влиянии в этом случае на механические характеристики недостатка по азотным атомам и образования нестехиометрического нитрида твердого раствора.

Таблица 3
Результаты наноиндентирования образца с покрытием (Ti-Zr-Si)N, полученного при $U_{\text{вч}} = 150 \text{ В}$, $P = 1 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$

Results	E average over defined range (GPa)	H average over defined range (GPa)
1	425,269	36,886
2	429,236	36,275
3	435,090	37,527
4	496,303	44,927
5	391,211	33,303
6	441,606	38,048
7	398,027	33,689
8	395,481	33,211
9	436,405	38,186
10	449,132	38,414
Meam	429,806	37,047
std. dev.	31,112	3,450
% COV	7,24	9,31

Кроме того в этом случае как следует из работ [14 – 16] возможно образование нитрида кремния не наиболее устойчивой формы Si_3N_4 , а менее устойчивой SiN .

Исследования элементного состава, полученные для покрытий (Ti-Hf-Si)N, показали, что их основным элементом является Ti, концентрация других элементов составляет:

$$\text{Hf} = (25 - 27) \text{ ат.}\%, \text{ Si} = (12 - 15) \text{ ат.}\%, \\ \text{N} = (8 - 13) \text{ ат.}\%.$$

При этом соотношение Si и N зависит от давления азота, а также потенциала подаваемого на подложку [17].

Результаты исследования морфологии поверхности покрытия показаны на рис. 3.

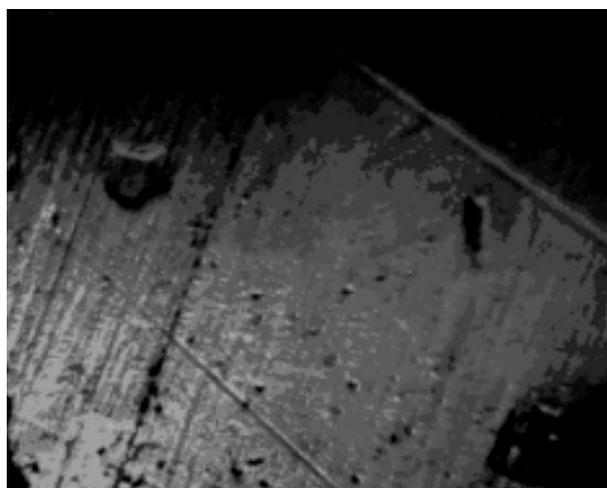


Рис. 3. Морфология поверхности покрытия (Ti-Hf-Si)N, полученного при $U_{\text{вч}} = 100 \text{ В}$, $P = 8 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$.

Полученные результаты показывают, что в покрытии присутствует капельная фракция. Предварительный анализ поперечного шлифа покрытия показал, что получено покрытие хорошего качества, поскольку была обнаружена столбчатая структура, образовавшаяся благодаря напряжениям, возникающим в процессе роста пленки (Ti-Hf-Si) N.

Результаты измерения механических характеристик полученных покрытий (Ti-Hf-Si)N приведены в табл. 4. Видно, что максимальное значение микротвердости составляет $H = 42,7 \pm 7 \text{ ГПа}$, а модуля упругости $E = 395 \pm 12 \text{ ГПа}$.

При характерном модуле упругости пленки (см. табл. 4) значение модуля упругости составляет $\sim 400 \text{ ГПа}$, а коэффициента Пуассона $0,28$ [18]. При этом полученная деформация соответствует действию напряжения

Таблица 4
Результаты наноиндентирования образца с покрытием (Ti-Hf-Si)N полученного при $U_{вч} = 100$ В, $P = 8 \cdot 10^{-1}$ Па

Results	E average over defined range (GPa)	H average over defined range (GPa)
1	390,830	42,144
2	392,947	42,230
Meam	391,889	42,187
std. dev.	1,497	0,061
% COV	0,38	0,15

сжатия величиной до $\sigma_{TC} \approx -8.5$ ГПа. Отметим, что такие достаточно высокие значения напряжений свойственны пленкам нитридов, полученным в условиях высокой ионизации, и способствуют высокой адгезии пленки к подложке, а также развитию сжимающих напряжений вследствие так называемого “atomic-peening-effect” [19].

Эти значение механических свойств были обнаружены у образцов с покрытием из (Ti-Hf-Si)N. Для образцов из других серий (при $P = 0,3$ Па, $U_{вч} = 100$ В; $P = 0,3$ Па, $U_{вч} = 200$ В; $P = 0,8$ Па, $U_{вч} = 200$ В) эти значения заметно меньше.

Результаты анализа дифрактограмм свидетельствуют, что в покрытии формируется наноструктурная фаза ϵ -TiN с квазиаморфными фазами α -Si₃N₄ и HfSi₂-nc. Проведенный расчет, по формуле Дебая-Шеррера, по ширине интенсивности линий показал, что размер наноструктурных фаз для μ -TiN составляет 35 – 45 нм, а для HfSi₂ – около 15 – 20 нм при толщине квазиаморфной фазы α -Si₃N₄ около 2 – 3 монослоев.

ВЫВОДЫ

1. Во всем исследованном интервале давлений, по рентгендифрактометрическим спектрам в пленках (Ti-Zr-Si)N микронной толщины выявляются кристаллиты (Zr, Ti)N твердого раствора на основе кубической решетки типа NaCl. Размеры кристаллитов находятся в нанометровом диапазоне и составляют $60 \div 70$ нм. Величина макродеформации с увеличением давления изменялась от – 2,6% до – 2,3%, что соответствует действию макронапряжений сжатия $-8 \div -7$ ГПа.

2. Сжимающие напряжения в пленках (Zr, Ti)N твердого раствора приводят к формированию текстуры (111). Увеличение текстурированности пленок приводит к повышению их твердости до 37 ГПа.
3. Исследования элементного состава, полученные для покрытий системы (Ti-Hf-Si)N, свидетельствует, что соотношение Si и N зависит от давления азота, а также потенциала подаваемого на подложку. В покрытии формируется наноструктурная фаза ϵ -TiN с квазиаморфными фазами α -Si₃N₄ и HfSi₂-nc
4. Твердость покрытий (Ti-Hf-Si)N, составляет $H = 42,7 \pm 7$ ГПа, а модуль упругости $E = 395 \pm 12$ ГПа при $U_{вч} = 100$ В, $P = 8 \cdot 10^{-1}$ Па.

ЛИТЕРАТУРА

1. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий //УФН. – 2009. – Т. 179, Вып 1. – С. 35-64.
2. Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. Синтез наноструктурных пленок: достижения и перспективы//ВАНТ, серия Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2008. – № 2. – С. 119-130.
3. Погребняк А., Береснев В., Ильяшенко М., Проценко С., Дуб С., Турбин П., Кирик Г., Шпиленко А., Кылышканов М., Гриценко В. Особенности структуры и свойств твердых Ti-Al-N и сверхтвердых Ti-Si-N нанокompозитных покрытий, осажденных PVD в ВЧ разряде//ФИП. –2008.–Том 6, № 3-4.–С. 186-196.
4. Дробышевская А., Сердюк Г., Фурсова Е., Береснев В. Нанокompозитные покрытия на основе нитридов переходных металлов//ФИП. – 2008. – Т. 6, № 1-2.– С. 81-88.
5. Береснев В., Погребняк А., Азаренков Н. и др. Структура, свойства и получение твердых нанокристаллических покрытий, осаждаемых несколькими методами//УФМ. – 2007. – Т. 8, № 3. – С.171-246.
6. Азаренков Н., Береснев В., Погребняк А. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев. 2007. – Харьков: ХНУ. – 560 с.
7. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings//Surf, and Coat. Technol.– 2000. – Vol. 125. – P. 322-330.

8. Veprek S., Reiprich S., Li, S.Z. Superhard nanocrystalline composite materials the TiN/Si₃N₄ system//Appl. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 66. – P. 2640-2642.
9. Flin E., Larsson T. Sjolen J. Karlsson L. Influence of Si on the microstructure of arc evaporated (Ti,Si)N thin films: evidence for cubical solutions and their thermal stability//Surf. and Coat. Technol. – 2005. – Vol. 200. – P. 1535-1542.
10. Veprek S., Niederhofer A., Moto K., Bolom T., Männling H-D., Nrsladek P., Dollinger G., Bernmaier A. Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in nc-TiN/a-Si₃N₄ and nc-TiSi₂ nanocomposites with H_v=80 to 105 GPa//Surf. And Coat. Techn. – 2000. – Vol. 133-134. – P. 152-154.
11. Zhang R.F., Veprek S. Crystalline-to-amorphous transition in TiN_{1-x}Si_xN solid solution and the stability of fcc SiN studied by combined ab initio density functional theory and thermodynamic calculations//Phys. Rev. – 2007. – Vol. 76. – P. 174-185.
12. Beresnev V., Gritsenko V., Tolok V., Shvets O. High-frequency charged gas plasma activation of material surface in process of coating//Intern. Conf. Modification of Properties of Surface Layers MPSL.– Sumy (Ukraine).– 1993. – P. 44-45.
13. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов. Справочник. – М.: Машиностроение, 1979. – 134 с.
14. Soderberg H., Oden M., Molina-Aldareguia J.M., Hultman L. Nanostructure formation during deposition of TiN/SiN_x nanomultilayer films by reactive dual magnetron sputtering//J. Appl Phys. – 2005. – Vol. 95. – P. 114327-114335.
15. Zhang R.F., Argon A.S., Veprek S. Friedel Oscillations are Limiting the Strength of Superhard Nanocomposites and Heterostructures//Phys. Rev. Letters.-2009. 102 (1), P. 015503 1-4.
16. R.F. Zhang, A.S. Argon, S. Veprek Electronic structure, stability, and mechanism of the decohesion and shear of interfaces in superhard nanocomposites and heterostructures//Phys. Rev. – 2009. – В 79. – P. 245426 1-13.
17. Береснев В.М., Соболев О.В., Погребняк А.Д., Турбин П.В. Особенности структурно-фазового состояния многокомпонентных покрытий на основе Zr-Ti-Si-N, полученных методом вакуумно-дугового осаждения//ВАНТ. – серия Вакуум, чистые материалы и сверхпроводники. – 2009. – № 6. – С. 169-174.
18. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение, 2007. – 496 с
19. Kelly P.J., Arnell R.D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications //J. Vacuum. – 2000. – Vol. 56. – P. 159-172.
20. Kusaka K., Hanabusa T., Matsue T., Miki Y., Maitani E. Residual stress in TiN films deposited by arc ion plating//Thin Solid Films. – 1999. – Vol. 343-344. – P.257-260.