

Краткие сообщения

04;06;12

Термическая стойкость фазового состава, структуры и напряженного состояния ионно-плазменных конденсатов системы Zr–Ti–Si–N

© В.М. Береснев, О.В. Соболев, А.Д. Погребняк, П.В. Турбин, С.В. Литовченко

Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины,
61022 Харьков, Украина

Харьковский национальный технический университет „ХПИ“,
61002 Харьков, Украина

e-mail: sool@kpi.kharkov.ua

Сумской институт модификации поверхности,
40030 Сумы, Украина

e-mail: arogrebnyak@simp.suny.ua

Сумской национальный аграрный университет,
40021 Сумы, Украина

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
61077 Харьков, Украина

(Поступило в Редакцию 27 марта 2009 г.)

Представлены результаты исследований влияния высокотемпературного отжига в вакууме и воздушной среде на фазовый состав, структуру и напряженное состояние ионно-плазменных конденсатов системы Zr–Ti–Si–N. Показано, что уменьшение поступления активных кислородных атомов при переходе от отжига на воздухе к отжигу в вакуумной атмосфере повышает стабильность фазового состава конденсата до 1000°C и выше. Изменение кристаллического фазового состава, в первую очередь, определяется кристаллизацией силиконитрида и образованием кристаллитов β -Si₃N₄ с гексагональной решеткой, а также слабо выраженным процессом образования окисла ZrO₂, не приводящим к развалу твердого раствора (Zr,Ti)N, а лишь увеличивающим удельный вклад в нем титановой составляющей.

На основе конденсатов, полученных в сильно неравно-весных условиях осаждения из ионно-плазменных потоков в последние годы создан новый класс высокотвердых и сверхтвердых материалов [1–5]. Недостатком таких материалов является относительно невысокая термическая стабильность их фазового состава, структуры и напряженного состояния, что определяющим образом сказывается на их физико-механических свойствах. В частности, для однофазных наноструктурных конденсированных материалов карбидов и нитридов переходных металлов высокие значения механических характеристик, и в первую очередь твердости, уменьшаются уже при достижении температуры отжига 400–500°C [1–3].

Более высокой термической стойкости структуры и свойств композиционных наноструктурных покрытий можно достичь при использовании тройных систем, таких как Ta–Si–N, Ti–Si–N, Ti–Al–N и др. [4,5]. В этом случае для достижения высокой термической стабильности свойств материалов необходимо добиться высокой стойкости металло-нитрида к разложению ($MeN \rightarrow Me + N_g$, где N_g — газообразный азот) и взаимодействию высвободившегося переходного металла с активными примесными атомами газовой рабочей атмосферы и, прежде всего, кислородом. С этой точки зрения очень перспективными являются, к примеру, такие нанокompозиты, как Zr–Si–N, Ta–Si–N или

Ti–Si–N [1], а также четырехкомпонентные системы, включающие элементы трехкомпонентных систем с наилучшими свойствами в качестве составляющих. К числу наиболее перспективных в последнем случае можно отнести выбранную в работе систему Zr–Ti–Si–N.

Целью работы было исследование влияния высокотемпературных отжигов в вакууме и воздушной среде на фазовый состав, структуру и напряженное состояние ионно-плазменных конденсатов системы Zr–Ti–Si–N.

Образцы были получены распылением целнолитой мишени Zr + Ti + Si. Потенциал смещения подавался на подложку от HF (high frequency) генератора, который генерировал импульсы затухающих колебаний с частотой < 1 мГц, длительность каждого импульса ~ 60 μs с частотой повторений ~ 10 кГц. Величина отрицательного автосмещения потенциала на подложке, благодаря HF диодному эффекту, составляла 2–3 кВ в начале импульса (после срабатывания разрядника) и снижалась до 100 В в конце импульса (перед срабатыванием разрядника). Покрытия толщиной 1 μm наносились на подложки из легированной стали без дополнительного подогрева. В качестве реакционного газа использовался молекулярный азот. Отжиги осуществлялись как в воздушной среде в печи СНОЛ 8.2/1100 при температурах $T = 300, 500, 800^\circ\text{C}$, так и в вакуумной печи СНВЭ-1.31/16 при давлении $5 \cdot 10^{-3}$ Па и

Изменение параметров структуры и субструктуры ионно-плазменных конденсатов системы Zr–Ti–Si–N при высокотемпературных отжигах в вакууме и воздушной атмосфере

Параметр структуры	Образец						
	Без отжига	$T_{\text{ан}} = 300^{\circ}\text{C}$ вакуум	$T_{\text{ан}} = 500^{\circ}\text{C}$ вакуум	$T_{\text{ан}} = 800^{\circ}\text{C}$ вакуум	$T_{\text{ан}} = 1100^{\circ}\text{C}$ вакуум	$T_{\text{ан}} = 300^{\circ}\text{C}$ воздух	$T_{\text{ан}} = 500^{\circ}\text{C}$ воздух
a_0, nm	0.455 20	0.452 26	0.451 49	0.451 20	0.450 64	0.453 15	0.451 95
$\varepsilon, \%$	-2.93	-2.40	-1.82	-1.01	-1.09	-2.15	-1.55
$\langle \varepsilon \rangle, \%$	1.4	1.0	0.85	0.5	0.8	0.95	0.88
$A_{\text{def, pack}}$	0.057	0.085	0.107	0.155	0.150	0.090	0.128

при $T = 300, 500, 800, 1180^{\circ}\text{C}$. Исследования фазового состава и структурные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в фильтрованном излучении Cu-K α с использованием во вторичном пучке графитового монохроматора. Съемки дифракционных спектров осуществлялись в поточечном режиме с шагом сканирования $2\Theta = 0.05-0.1^{\circ}$. Для изучения напряженного состояния покрытий использовался метод рентгеновской тензометрии ($a - \sin^2 \Psi$ -метод) и его модификации, применяемые к конденсатам с сильной текстурой аксиального типа.

Анализ фазового состава конденсатов системы Zr–Ti–Si–N показал, что в исходном постконденсационном состоянии основной кристаллической составляющей является твердый раствор (Zr, Ti)N на основе кубической решетки структурного типа NaCl. Кристаллиты (Zr, Ti)N твердого раствора находятся под действием сжимающих упругих макронапряжений системы „конденсат–подложка“. Сжимающие напряжения в плоскости роста конденсата определяют развитие деформации сжатия кристаллической решетки, определяемой по смещению дифракционных линий при наклонных съемках ($\sin^2 \Psi$ -метод) и достигающей 2.9% (см. таблицу).

При характерном модуле упругости конденсата $E \approx 400 \text{ GPa}$ и коэффициенте Пуассона 0.28 [6] полученная деформация соответствует действию напряжений сжатия величиной $\sigma_{\text{тс}} \approx -8.5 \text{ GPa}$. Отметим, что такие достаточно высокие значения напряжений свойственны конденсатам нитридов, полученным в условиях действия высокого радиационного фактора при осаждении, способствующем высокой адгезии к материалу основы и развитию в жестко связанном с материалом основы конденсате сжимающих напряжений вследствие эффекта „atomic peening“ [7–9].

На субструктурном уровне уравниваемая в объеме кристаллита микродеформация решетки также достаточно велика и составляет 1.4%. При сравнительно малом среднем размере кристаллитов ($L \approx 15 \text{ nm}$) развитие подобной высокой микродеформации свидетельствует о высоком вкладе в этот эффект сил изображения [10].

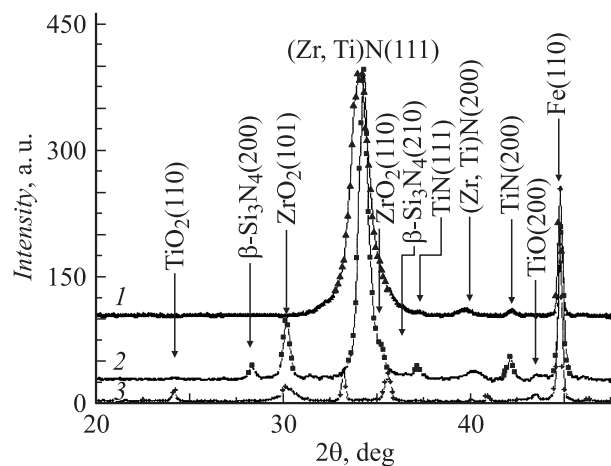
Фазовый состав материала ионно-плазменного конденсата при температуре вакуумного отжига ниже 1180°C

остается практически неизменным и соответствующим исходному постконденсационному состоянию. При этом практически неизменным остается средний размер кристаллитов (Zr, Ti)N твердого раствора. Характерным изменением в этом температурном интервале на субструктурном уровне является понижение микродеформации (см. таблицу), что свидетельствует об уменьшении дефектности решетки в области действия, соответствующей размеру кристаллита.

Макродеформация сжатия кристаллической решетки с увеличением температуры отжига в интервале $0-1000^{\circ}\text{C}$ частично релаксирует, уменьшаясь практически в три раза и достигая при $T_{\text{ан}} = 1180^{\circ}\text{C}$ величины $\varepsilon \approx -1.1\%$. Следует отметить, что близкое к полученному при отжиге значению $\varepsilon \approx -1\%$ достигается при формировании чистого упорядоченного ZrN ионно-плазменного конденсата. Определенный для ненапряженного сечения (при $\sin^2 \Psi_0 = 0.43$) период решетки a_0 с увеличением температуры отжига уменьшается (см. таблицу). Если такое сокращение периода связать с упорядочением в металлической подрешетке из атомов Zr титановых атомов, имеющих меньший атомный радиус, то уменьшение с 0.4552 до 0.4512 nm эквивалентно изменению упорядоченного расположения от 8.5 до 19.5 титановых атомов в подрешетке Zr.

Разнонаправленное смещение дифракционных линий от плоскостей при съемке $\Theta-2\Theta$ (схема Брэгга–Брентано) может быть объяснено присутствием дефектов упаковки в ГЦК металлической подрешетке. Концентрация дефектов упаковки может быть оценена путем сравнения положения смещающегося пика (222) и несмещающегося пика (333) [11]. Определенная средняя концентрация дефектов упаковки в решетке (Zr, Ti)N твердого раствора после конденсации составляет 5.7%. При отжиге концентрация дефектов упаковки увеличивается, достигая 15.5% при $T_{\text{ан}} = 800^{\circ}\text{C}$.

Качественное изменение фазового состава наблюдается в конденсатах при вакуумном отжиге с $T_{\text{ан}} > 1000^{\circ}\text{C}$. На рисунке приведена характерная дифракционная кривая, полученная при 30-минутном отжиге в интервале $T_{\text{ан}} = 1100-1180^{\circ}\text{C}$. Видно, что кроме нитридов (Zr, Ti)N и (Ti, Zr)N, присутствующих и в исходном



Участки рентгенодифракционных спектров конденсатов системы Zr–Ti–Si–N перед высокотемпературными отжигами (1) и после 30 min отжига в вакууме при $T_{\text{ан}} = 1180^\circ\text{C}$ (2) и на воздухе при $T_{\text{ан}} = 800^\circ\text{C}$ (3). Не обозначенные на кривой 3 пики относятся к окислу подложки Fe₂O₃ (JCPDS 33-0664).

состоянии, при высокотемпературном отжиге появляются дифракционные пики от плоскостей кристаллитов окислов циркония (ZrO₂, JCPDS Powder Diffraction Cards. International Center for Diffraction Data 42-1164, гексагональная решетка) и титана (TiO, JCPDS 43-1296, кубическая решетка), а также кристаллизовавшейся, по-видимому, из исходного аморфного состояния, кристаллитов β-Si₃N₄ фазы (JCPDS 33-1160, гексагональная решетка).

Изменения происходят и в макродеформированном состоянии кристаллитов основной фазы конденсата — твердого раствора (Zr, Ti)N. Деформация сжатия решетки кристаллитов увеличивается, что можно связать с появлением дополнительно новых кристаллических составляющих в материале конденсата: окислов и силиконитрида. При этом в самой решетке происходит уменьшение периода, что в сравнении с исходным состоянием соответствует увеличению концентрации упорядоченных атомов Ti в металлической (Zr/Ti) подрешетке твердого раствора от 8,5 до 21 at.%.

Определяющим субструктурные характеристики кристаллитов (Zr, Ti)N — твердого раствора в этом температурном интервале является процесс увеличения их размера до среднего значения 25 nm при небольшом повышении микродеформации решетки кристаллитов (см. таблицу).

В сравнении с вакуумным отжиг на воздухе характеризуется понижением температуры фазовой и температурной стабильности до 500–600°C, выше которой наблюдается формирование окислов в конденсате, приводящих к его разрушению.

Процессы, происходящие в конденсате при температуре отжига ниже 600°C, аналогичны процессам при вакуумном отжиге в том же температурном интервале: характерным является уменьшение периода решетки,

величины микро- и макродеформации, сопровождающиеся ростом вероятности деформационных дефектов упаковки в металлической подрешетке твердого раствора (см. таблицу).

В отличие от вакуумного отжига при отжиге в воздушной атмосфере уже при $T_{\text{ан}} = 800^\circ\text{C}$ наблюдается сильное окисление как материала покрытия, так и материала основы в местах разрушения покрытия (см. рисунок). При этом происходит полный распад твердых растворов (Zr, Ti)N и (Ti, Zr)N и образование в покрытиях окислов ZrO₂ (JCPDS 42-1164) и TiO₂ (JCPDS 46-1238).

Таким образом, уменьшение поступления активных кислородных атомов из атмосферы при переходе от отжига в воздушной атмосфере к отжигу в вакууме позволяет повысить стабильность фазового состава конденсата от температурной области 500–600°C до более высокой — 1000°C. Причем в последнем случае изменение кристаллического фазового состава, в первую очередь, определяется кристаллизацией силиконитрида и образованием кристаллитов β-Si₃N₄ с гексагональной решеткой, а также относительно слабо выраженным процессом образования окисла ZrO₂, не приводящим к развалу твердого раствора (Zr, Ti)N, а лишь увеличивающим удельный вклад в нем титановой составляющей.

Высокая макро- и микродеформация в покрытии, по-видимому, связанная с „atomic peening“ эффектом, приводящим к неупорядоченному распределению имплантированных в конденсат при его росте атомов титана, при отжиге релаксирует. Релаксация сопровождается образованием деформационных дефектов упаковки в металлической подрешетке (Zr, Ti)N — твердого раствора и выявляется рентгенографически по сдвигу и уширению дифракционных пиков. Наибольшее содержание дефектов упаковки как проявление сдвига наиболее плотноупакованных в ГЦК подрешетке плоскостей (111) друг относительно друга [11] выявляется при вакуумном отжиге с $T_{\text{ан}} = 800–1100^\circ\text{C}$ и достигает 15,5%.

Список литературы

- [1] Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. // УФН. 2009. Т. 179. Вып. 1. С. 35–64.
- [2] Veprek S., Veprek-Heijman M.G.J., Karvankova P., Prochazka J. // Thin Solid Films. 2005. Vol. 476. P. 1–25.
- [3] Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев материалов. Харьков: Изд-во ХНУ, 2007. 565 с.
- [4] Nanostructured Coating // Ed. by A. Gavaleiro, J.T. De Hosson. Berlin: Springer-Verlag, 2006. 340 p.
- [5] Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. // Харьковская нанотехнологическая ассамблея. Харьков, 2007. Т. 1. С. 6–16.
- [6] Барвинок В.А. Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий. М.: Машиностроение, 1990. 384 с.

- [7] *Hoang N.H., McKenzie D.R., McFall W.D., Yin Y. // J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 80. N 11. P. 6279–6285.
- [8] *Kelly P.J., Arnell R.D. // J. Vacuum.* 2000. Vol. 56. P. 159–172.
- [9] *Matsue T., Hanabusa T., Miki Y. // Thin Solid Films.* 1999. Vol. 343–344. P. 257–260.
- [10] *Головин Ю.И.* Введение в нанотехнику. М.: Машиностроение. 2007. 496 с.
- [11] *Вишняков Я.Д.* Современные методы исследования структуры деформированных кристаллов. М.: Metallurgy. 1975. 480 с.