

05

## Особенности структурного состояния и механических свойств покрытий ZrN и Zr(Ti)—Si—N, полученных ионно-плазменными методами

© А.Д. Погребняк, О.В. Соболев, В.М. Береснев, П.В. Турбин,  
С.Н. Дуб, Г.В. Кирик, А.Е. Дмитренко

Сумской институт модификации поверхности, Украина

E-mail: apogerbjak@simp.sumy.ua

Харьковский национальный технический университет „ХПИ“, Украина

E-mail: sool@kpi.kharkov.ua

Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, Харьков

E-mail: turbin-scpt@yandex.ru

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, Киев,  
Украина

Сумской национальный аграрный университет, Украина

Концерн „Укрросметалл“, Сумы, Украина

Национальный научный центр, Харьковский физико-технический институт  
(ХФТИ), Украина

Поступило в Редакцию 2 марта 2009 г.

Рассмотрены возможности формирования нанокристаллических высокотвердых покрытий методом вакуумно-дугового осаждения с ВЧ (HF-high-frequency discharge) стимуляцией. Конденсаты систем Zr(Ti)—Si—N содержат кристаллиты двух фаз ZrN и TiN. Кристаллиты в конденсате находятся под действием деформации сжатия в плоскости роста пленки, величиной порядка  $-1.1\%$ , что соответствует действию сжимающих напряжений в системе „пленка—подложка“ величиной 3.5 GPa. Результаты наноиндентирования свидетельствуют, что в исследуемых объектах наблюдается сильная неоднородность — участки с твердостью 29–30 GPa чередуются с участками, твердость которых превышает 45–47 GPa, что отвечает, полученным из структурных данных, модели двухфазного состояния конденсированного материала, состоящего из менее твердых ZrN кристаллов и более твердых TiN кристаллитов.

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

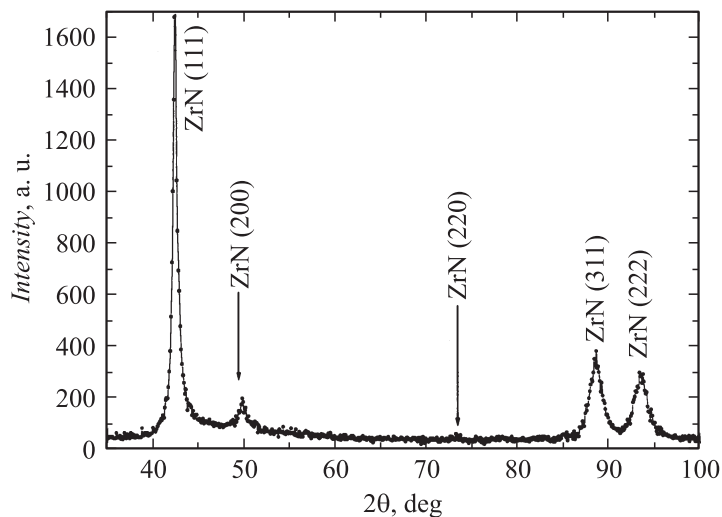
Большой интерес, проявляемый в настоящее время к квазибинарным нитридам и карбидным системам, во многом обусловлен уникально

Таблица 1. Физико-технологические параметры осаждения

Испаряемый материал	Покрyтия	$I_a, A$	$P_N, Pa$	$U_{RF}, V$	$U, V$	Примечание
Zr	ZrN	110	0.3	—	200	Стандартная технология
Zr	ZrN	110	0.3	200	—	HF осаждение
Zr-Si	(ZrSi)N	110	0.3	200	—	—"
Ti-Zr-Si	(Ti-Zr-Si)N	110	0.3	200	—	—"

высокими механическими свойствами, которые были достигнуты в этих системах в конденсированном состоянии [1–3]. Среди различных карбидных, нитридных, боридных и силицидных систем наиболее высокие значения твердости были получены в нитридных системах, которые и являются в настоящее время наиболее перспективными для исследования и промышленного использования. В результате высокого интереса к этому типу объектов получено большое число разнообразных экспериментальных результатов для различных нитридных систем. В подавляющем большинстве таким работам присущ общий недостаток, связанный с отсутствием систематических исследований по влиянию на механические свойства конденсатов их фазового состава, структурного, субструктурного и напряженного состояний [3]. Поэтому целью данной работы было установление закономерностей формирования структурного состояния и его влияния на твердость покрытий систем на основе нитрида циркония.

Образцы были получены распылением цельнолитых мишеней Zr, Zr + Si, Zr + Ti + Si. Распыление проводилось в двух режимах: стандартный вакуумно-дуговой метод осаждения и высокочастотный режим [4]. Потенциал смещения подавался на подложку от HF-генератора, который генерировал импульсы затухающих колебаний с частотой  $< 1 \text{ mHz}$ , длительность каждого импульса  $\sim 60 \mu\text{s}$ , с частотой повторений  $\sim 10 \text{ kHz}$ . Величина отрицательного автосмещения потенциала на подложке, благодаря HF диодному эффекту, составляла 2–3 kV в начале импульса (после срабатывания разрядника) и снижалась до 100 V в конце импульса (перед срабатыванием разрядника). Покрyтия толщиной 1–2  $\mu\text{m}$  наносились на подложки из стали 45 и кристалла кремния без дополнительного подогрева. В качестве реакционного газа использовался молекулярный азот. В табл. 1 приведены физико-технологические параметры осаждения. Исследования фазового состава



**Рис. 1.** Участок дифракционного спектра конденсата нитрида циркония, осажденного вакуумно-дуговым методом с HF стимуляцией (излучение Fe  $K_{\alpha}$ ).

и структурные исследования проводились на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-2 и ДРОН-3М в фильтрованном излучении Fe  $K_{\alpha}$  и Cu  $K_{\alpha}$  с использованием во вторичном пучке графитового монохроматора. Съемки дифракционных спектров осуществлялись в поточечном режиме с шагом сканирования  $2\theta = 0.1^{\circ}$ . Для изучения напряженного состояния покрытий использовался метод рентгеновской тензометрии („ $a - \sin^2 \psi$ “-метод) и его модификации, применяемые к конденсатам с сильной текстурой аксиального типа. Изучение элементного состава осуществлялось на рентген-флуоресцентном спектрометре СПРУТ (АО „Укррентген“, Украина) с трубкой прострельного типа с серебряным анодом, при возбуждающем напряжении 40 kV. Морфология, структура поверхности покрытия и элементный состав анализировались с помощью растрового электронного микроскопа (REMMA-103M) SEM, с микроанализом EDS (энергодисперсионный рентгеновский спектр).

Исследование механических характеристик осуществлялось методом наноиндентирования при нагрузке 10 mN на наноинденторе NANO INDENTER 11 (MTS Systems Inc., USA) с алмазной пирамидкой Берковича [5].

**Таблица 2.** Структурные характеристики конденсатов нитрида циркония

Способ получения	$\Delta\psi$ , rad	$L$ , nm	$\langle\varepsilon\rangle$ , %	$\varepsilon$ , %	$\sigma$ , GPa	$a_0$ , nm
HF	0.61	25	0.35	-1.0	-3.25	0.4599
Стандарт	0.47	60	0.75	-1.2	-3.8	0.4582

На рис. 1 приведена типичная дифракционная кривая конденсата нитрида циркония, полученного по стандартной схеме. Видно, что единственной кристаллической фазой, выявляемой в этом случае, является нитрид циркония с кубической решеткой типа NaCl (ZrN, JC PDS 35-0753). Изменение соотношения интенсивностей рефлексов по сравнению с табличными значениями выражается в увеличении относительной интенсивности кратных отражений от плоскости (111). Следует отметить, что для нитридов со структурным типом NaCl, которые принадлежат к октаэдрическим структурам, т.е. в которых атом переходного металла находится в октаэдрическом окружении атомов неметалла, вдоль направления [111] происходит последовательное чередование слоев, полностью заполненных только металлическими атомами, и слоев, полностью заполненных атомами неметалла (азота). Такое расположение слоев отвечает наименьшей поверхностной свободной энергии системы и в случае конденсации является наиболее часто встречаемым случаем, особенно при невысоких развивающихся в конденсате напряжениях и на начальных стадиях роста пленки.

По данным наноиндентирования твердость такого типа покрытия составила в среднем 29 GPa при величине модуля упругости  $E = 395$  GPa. При этом следует отметить, что разброс данных при измерении как твердости, так и модуля упругости не превышал стандартной для однородного покрытия величины 5% [6–8].

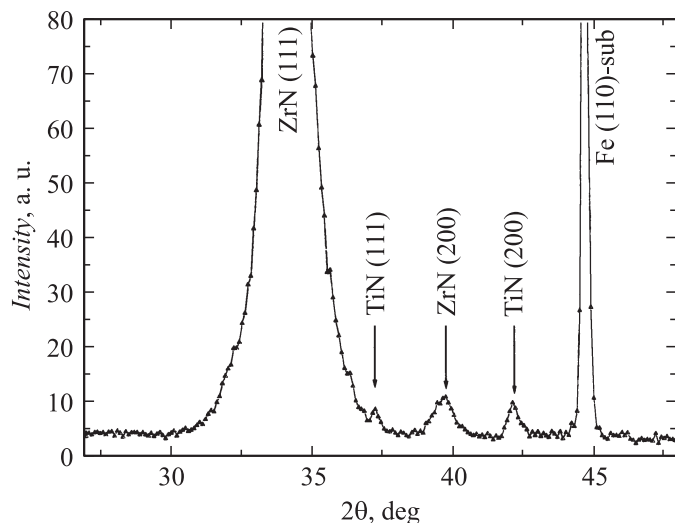
Подобный дифракционный спектр дает покрытие, осажденное при HF разряде, с несколько более высокой твердостью 32 GPa. Фазовый состав покрытий в обоих случаях подобен. Отличие этих покрытий проявлялось при изучении структурного состояния кристаллитов нитрида циркония (табл. 2).

Из таблицы видно, что текстура (преимущественная ориентация) кристаллитов с осью [111], перпендикулярной поверхности роста, имеет достаточно низкое совершенство, что выражается в высокой

угловой разориентировке (большой полуширины при  $\psi$ -сканировании). Также отличаются и средние размеры кристаллитов в покрытиях: высокочастотная методика приводит к значительно меньшему среднему размеру кристаллитов вследствие более высокой плотности зародышей при его формировании. Также меньшей в HF-методе является и микродеформация кристаллитов, уравниваемая в теле зерна. При этом макродеформация, определенная по данным рентгеновской тензометрии из „ $a - \sin^2 \psi$ “-графиков и связываемая в такого рода конденсатах с проявлением „peening“ [6], близка по величине для обеих схем осаждения покрытий при несколько увеличенном периоде решетки в ненапряженном сечении (для значения  $\sin^2 \psi_0 = 0.38$ ) для высокочастотной схемы.

В материале покрытия относительное содержание атомов тяжелых элементов по данным рентгенофлуоресцентного анализа составляло 55–60 at.% Zr, 30–35 at.% Ti и около 10 at.% Si. В то же время анализ, проведенный с помощью EDS, показывает, что концентрация Si меняется от точки к точке в пределах от 1.59 до 2 wt.%. Как видно из рентгенодифракционных спектров, полученных в  $\text{Cu } k_\alpha$ -излучении, выявляемыми кристаллическими составляющими в покрытиях выступают нитрид циркония (ZrN, JC PDS 35-0753) и нитрид титана (TiN, JC PDS 38-1420) (рис. 2). Средний размер кристаллитов наибольший ( $\approx 25 \text{ nm}$ ) у TiN составляющей, в то время как размер кристаллитов ZrN гораздо меньший и не превышает 10 nm. Следует отметить, что образование ZrN и TiN кристаллических фаз при конденсации обусловлено высокими значениями в выигрыше свободной энергии, которые составляют — 87 kcal/mole для ZrN и — 80 kcal/mole для TiN [7]. Присутствие Si в покрытии должно приводить к образованию силицидов, которые, однако, не выявляются, по-видимому, из-за их высокой дисперсности и слабой отражательной способности. Угловая величина разориентации кристаллитов ZrN, текстурированных с осью [111] в направлении падения пленкообразующих частиц, определяемая по  $\Delta\psi$ , не превышала  $20^\circ$  (0.35 rad), что свидетельствует об образовании преимущественной ориентации кристаллитов при формировании в растущем конденсате с относительно хорошей степенью совершенства.

Кристаллиты в конденсате находятся под действием деформации сжатия в плоскости пленки величиной  $\approx -1.1\%$ , что соответствует действию сжимающих напряжений в системе „пленка–подложка“ величиной  $\approx -3.5 \text{ GPa}$ .



**Рис. 2.** Участок дифракционного спектра конденсата системы Zr–Ti–Si–N, полученного распылением Zr(Ti)–Si мишени в атмосфере азота при давлении  $P = 0.3$  Па (вакуумно-дуговой метод с HF стимуляцией).

Действием напряжений сжатия в плоскости роста конденсата объясняется увеличенный вдоль нормали к плоскости роста период ZrN и TiN, определенный при съемке по схеме  $\theta-2\theta$  (рис. 2). При анализе результатов наноиндентирования следует отметить, что приводимое в работах результирующее значение в случае многоэлементных материалов может быть достаточно условным. Так, для данного типа покрытий результирующее значение составляет твердость 38 GPa и модуль упругости 293 GPa. Однако если проанализировать весь массив данных, полученных в результате наноиндентирования, то в отличие от однофазных материалов в исследуемом случае наблюдается сильная неоднородность — участки с твердостью 29–30 GPa, что соответствует твердости нитрида циркония, чередуются участками, твердость которых превышает 46 GPa, что было предсказано в работах [8–10]. Сопоставляя с результатами рентгеноструктурных исследований, последнее значение можно связать с твердостью нитрида титана, достигающей 50 GPa [11]. Таким образом, большой разброс в данных наноиндентирования может

быть объяснен присутствием в конденсате кристаллитов двух фаз с различной твердостью.

Таким образом, из полученных результатов следует.

1. Конденсаты, полученные распылением нитрида циркония, являются однофазными, состоящими из кристаллитов ZrN-фазы с кубической решеткой.

2. Изменение режимов осаждения от стандартного до HF приводит к изменению на субструктурном уровне формируемых кристаллитов, при этом твердость конденсатов повышается при уменьшении размеров кристаллитов до 25 nm и понижении микродеформации.

3. Конденсаты системы Zr(Ti)-Si-N содержат кристаллиты двух фаз: ZrN и TiN. Размер кристаллитов у TiN составляет 25 nm, у ZrN — не превышает 10 nm.

4. Присутствие в материале покрытия кристаллитов разных фаз с отличающейся твердостью может являться причиной появления большого (более 5%) разброса в данных по твердости, определенной методом наноиdentирования.

Работа выполнена в рамках госбюджетной НИР в соответствии с координационными планами Министерства образования и науки Украины, № госрегистрации 0107U002295.

## Список литературы

- [1] *Veprek S., Veprek-Heijman M.G.J., Karvankova P., Prochazka J.* // Thin Solid Films. 2005. V. 476. P. 1–29.
- [2] *Соболь О.В.* // ФТТ. 2007. Т. 49. В. 6. С. 1104–1110.
- [3] *Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М.* // УФН. 2009. Т. 179. В. 1. С. 35–64.
- [4] *Береснев В.М., Перлов Д.Л., Федоренко А.И.* Экологически безопасное вакуумно-плазменное оборудование и технологии нанесения покрытий. Харьков: ХИСПИ, 2003. 297 с.
- [5] *Дуб С.Н., Новиков Н.В.* // Сверхтвердые материалы. 2004. № 6. С. 16–34.
- [6] *Соболь О.В.* // Физика металлов и металловедение. 2001. Т. 91. № 1. С. 63–71.
- [7] *Болгар А.С., Литвиненко В.Ф.* Термодинамические свойства нитридов. Киев: Наук. думка, 1980. 284 с.
- [8] *Pogrebnyak A.D., Danilenok M.M., Drobyshevskaya A.A. et al.* // Vacuum. 2009. V. 83. P. S235–S239.

- [9] *Uglov V.V., Anishcik V.M., Zlotski S.V.* et al. // Surf. and Coat. Tech. 2008. V. 202. P. 2394-2398.
- [10] *Musil J., Baroch P., Zeman P.* Chapter 1: hard nanocomposite coatings. Present Status and Trends in Books. Edit. rR. Wei Plasma Surface Engineer and its Practical Applications Research Signpost Publ, 2007.
- [11] *Veprek S., Argon A.S., Zhang R.F.* // Phylosophycal Magazine Letters. 2007. V. 87. N 12. P. 955–966.