

Одной из актуальных задач современного материаловедения является разработка новых наноструктурных покрытий с высокой твердостью (сверхтвердостью ≥ 40 GPa) и термической стабильностью $\geq 1200^\circ\text{C}$, а также долговременной стабильностью [1–5]. Известно, что нанокристаллический материал, содержащий наряду с нанометровыми кристаллитами и достаточно протяженными границами раздела с частично неупорядоченной структурой, обладает новыми свойствами по сравнению с крупнозернистым материалом такого же состава. Анализ литературных данных свидетельствует, что новые стабильные нанокристаллические материалы будут создаваться на основе многокомпонентных систем, поскольку именно такие материалы характеризуются гетерогенной структурой, образованной практически не взаимодействующими фазами со средними линейными размерами 2–50 nm и обладающими при этом высокой термической стабильностью, а также не изменяющимися в течение срока эксплуатации свойствами [2–6]. Выдвигаются на первый план задачи разработки новых вариантов покрытий с высокой твердостью (сверхтвердостью) и высоким модулем упругости. Поэтому целью данной работы является создание нового типа сверхтвердых наноструктурных покрытий на основе Ti–Hf–Si–N и исследование их свойств.

На образцы из стали 3 диаметром 20 mm и толщиной 3 mm осаждали пленки в вакуумной камере составом Ti–Hf–Si–N с помощью вакуумного источника в HF (ВЧ)-разряде, где использовали спеченный катод из Ti–Hf–Si. Для получения нитридов в камеру ускорителя напускали атомарный N при различных давлениях и потенциалах на подложку. Параметры осаждения приведены в таблице. Использовался вакуумно-дуговой источник „Булат-3Г“ с ВЧ-генератором [5]. Потенциал смещения подавался на подложку от HF-генератора, который генерировал импульсы затухающих колебаний с частотой ≤ 1 MHz, длительность каждого импульса 60 μs , с частотой повторения ≈ 10 kHz. Величина отрицательного автосмещения потенциала на подложке благодаря HF-диодному эффекту составляла 2–3 kV.

Для исследования элементного состава использовали методы вторичной масс-спектрометрии на масс-спектрометре SAJW-0.5 SIMS with quadruple mass analyzer QMA-410 Balzers и SAWJ-01 GP-MS with Glow discharge and quadrupole mass analyzer SRS-300 (Poland, Warszawa). Для получения полной информации об элементном составе использовали также RBS (резерфордское обратное рассеяние), схему на ионах He⁺ с энергией 1.3 MeV, $Q = 170^\circ$, детектор с разрешением 16 keV.

Режимы осаждения, параметры структуры и твердость наноструктурных пленок Ti–Hf–Si–N

№ серии образцов	Давление азота в камере P , Па	Потенциал на подложке, V	Параметры решетки, nm	Твердость, GPa	Средний размер кристаллитов, nm
23	0.3	–200	0.4294	42.7	6.7
28	0.6–0.7	–200	0.4430	37.4	4.0
35	0.6–0.7	–100	0.4437	38.3	4.3
37	0.6	–100	0.4337	48.8	5.0

Доза ионов гелия $5 \mu\text{C}$. Для обработки спектров RBS использовали стандартную (международную) программу [7] для получения профилей элементов по глубине.

Исследование механических характеристик проводили методом наноиндентирования на приборе Nanoindenter G200 (MES Systems, USA) с использованием трехгранной алмазной пирамидки Берковича, с радиусом затупления при вершине около 20 nm. Точность измерения глубины отпечатка составляла ± 0.04 nm. Измерение нанотвердости образцов с покрытием проводили до глубины 200 nm для уменьшения влияния подложки на измеренные значения твердости. Отпечатки наносились на расстоянии $15 \mu\text{m}$ друг от друга, на каждом образце проводилось не меньше 5 измерений, использовался модуль непрерывного контроля жесткости CMS (continuous stiffness measurement). При этом глубина вдавливания наноиндентора была заметно меньше 1/10 толщины покрытия — пленки [1]. Анализ нагрузочных кривых проводился по методике Оливера и Фарра. XRD — анализ наноструктурных пленок проводили на двух дифрактометрах ДРОН-4 и X'Pert PANalitical (Holland), размер шага 0.05° , скорость $0.05^\circ/\text{C}$, $U = 40$ kV, $I = 40$ mA, излучатель медь. Были также приготовлены поперечные сечения из системы покрытия и подложки с помощью ионного пучка. На этих сечениях проводился анализ морфологии, структуры и элементного состава растровым ионно-электронным микроскопом Quanta 200 3D.

На рис. 1 представлены результаты элементного состава сверхтвердых наноструктурных пленок Ti–Hf–Si–N, полученные тремя методами анализа: RBS, SIMS, GT-MS. Как видно из этих результатов,

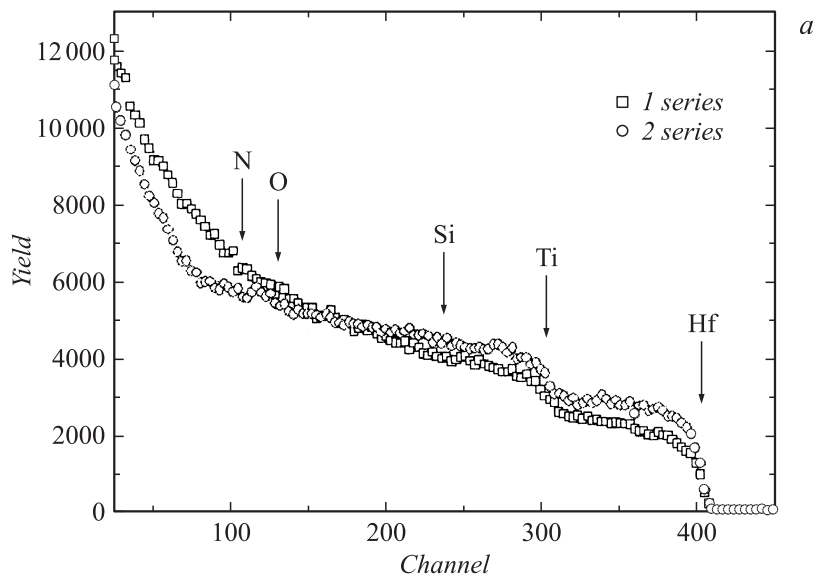


Рис. 1. *a* — энергетический спектр обратного рассеяния He⁺ с энергией 1.3 MeV, полученные от образца стали с пленкой Ti–Hf–Si–N: *1* — потенциал 100 В, *p* = 0.6 Па, кривая *2* — потенциал 200 В, *p* = 0.7 Па. *b, c* — профили элементов в пленке Ti–Hf–Si–N, полученные с помощью SIMS-анализа при концентрации Ti = 25 %, Hf — 12.5 %, Si — 12.5 %, N — 50 (первая серия): *b* — в атомных процентах, обычная шкала концентрации; *c* — в логарифмической шкале концентрации.

для первой серии образцов с покрытиями (кривая *1*, рис. 1) композиция пленок из Ti–Hf–Si–N составляет (Ti₂₅–Hf_{12.5}–Si_{12.5})N₅₀.

Хорошо известно, что метод RBS является эталоном для определения концентрации элементов с высоким атомным номером, а также для определения толщины пленки, кроме того, этот метод является также не разрушающим, и в этом его преимущество.

В то же время SIMS является более чувствительным методом анализа (порог обнаружения ≈ 10⁻⁶ at. %). Поэтому сравнение этих результатов, полученных при помощи методов RBS, SIMS и GT-MS, позволяет получить более реальную картину по составу элементов и глубине анализа. Что дало возможность проанализировать состав по

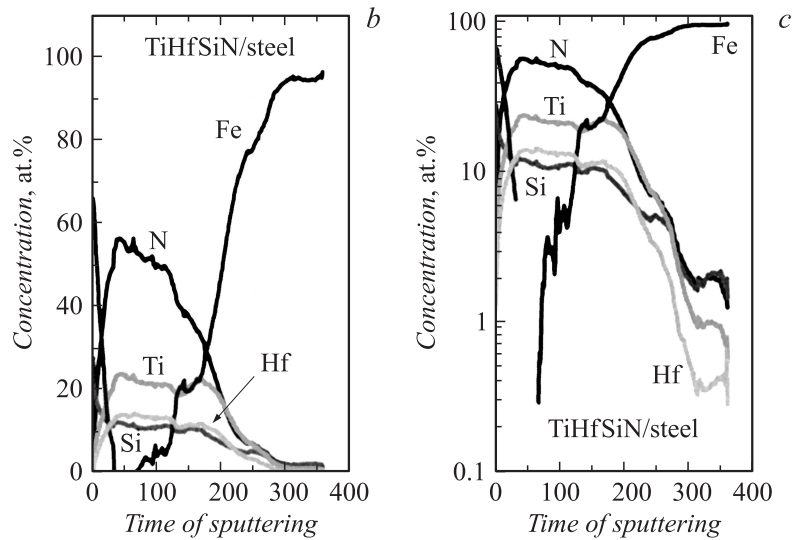


Рис. 1 (продолжение).

глубине всей пленки как вблизи поверхности, так и до межфазной границы пленка–подложка, включая неконтролируемую примесь O, C, появляющихся из остаточной атмосферы камеры, в которой проводили осаждение пленки.

Таким образом, мы определили для первой серии образцов стехиометрию пленки как $(\text{Ti}_{25}\text{-Hf}_{12.5}\text{-Si}_{12.5})\text{N}_{50}$, и толщина покрытия (пленки) составляет $1 \pm 0.012 \mu\text{m}$. Увеличивая потенциал смещения до 200 V и изменяя давление в камере до 0.7 Pa, получили вторую серию образцов с пленками Ti–Hf–Si–N (рис. 1, а, кривая 2).

Исследование состава пленок с помощью RBS-анализа (кривая 2, рис. 1, а) и сопоставление их с результатами EDXS-, SIMS-анализов позволили получить следующую стехиометрию этих пленок: $(\text{Ti}_{28}\text{-Hf}_{18}\text{-Si}_9)\text{N}_{45}$. Измерения нанотвердости, проведенные с помощью трехгранной пирамидки Берковича [5–7], позволили установить, что для первой серии образцов нанотвердость (рис. 2) равна $H = 42.7 \text{ GPa}$, модуль упругости $E = 390 \pm 17 \text{ GPa}$, а для второй серии образцов с пленкой Ti–Hf–Si–N соответственно $H = 48.8 \pm 0.8 \text{ GPa}$, $E = 495 \pm 12 \text{ GPa}$. Точками на зависимостях H и E от глубины вдав-

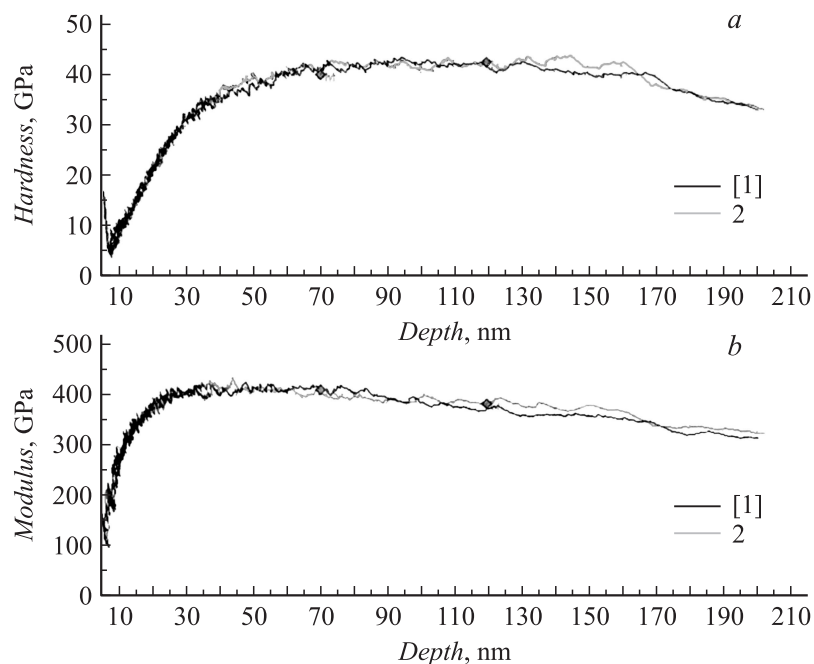


Рис. 2. Зависимость твердости H (a) от глубины вдавливания индентора, зависимость модуля упругости E (b) от глубины вдавливания индентора.

вливания индентора отмечены места, где определились эти значения. Исследования фазового состава с помощью XRD-анализа и расчета параметра решетки показали, что в покрытии (пленке) формируется двухфазная система: твердый раствор замещения $(\text{Ti, Hf})\text{N}$ и $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. В нескольких сериях образцов отсутствует преимущественная ориентация твердого раствора. Для образцов с максимальной твердостью (серия 37) преимущественная ориентация $(\text{Ti, Hf})\text{N}$ -200.

Обнаружено также, что параметр решетки твердого раствора увеличивается при повышении давления и не зависит от потенциала, подаваемого на подложку. Для серии образцов 23 обнаружен самый малый параметр решетки твердого раствора $(\text{Ti, Hf})\text{N}$.

Расчет размера нанозерен по методу Дебая–Шеррера показал, что для второй серии образцов с покрытиями такой композиции

(Ti₂₈-Hf₁₈-Si₉)N₄₅ размер зерен примерно в 1.5 раза меньше, чем для первой, а именно (Ti, Hf)N = 4 nm, а размер аморфной (или квазиаморфной) прослойки также оказался меньше, чем для образцов первой серии.

Предварительные результаты, полученные с помощью HRTEM-анализа с дифракцией на образцах с наноструктурными сверхтвердыми пленками, выявили, что по порядку величин размер нанозеренных фаз *nc*-(Ti,Hf) соответствует результатам XRD-анализа 2–5 nm, прослойка из α -Si₃N₄, обволакивающая нанозерна из (Ti,Hf)N, составляет 1.2–1.7 nm.

Как известно, значения твердости свыше 40 GPa являются признаком сверхтвердости нанокomпозитов [1–3], а значения от 80 GPa и выше соответствуют ультратвердости.

Покрытия Ti–Hf–Si–N, полученные в первой серии, показали, что их свойства, такие как твердость, модуль упругости, не изменяются при долговременном хранении от 6 до 12 месяцев. Анализ термической стойкости и стойкости к окислению не проводился. Следовательно пока трудно сказать, что процесс спинодальной сегрегации по границам нанозерен полностью закончен, так как температура подложки во время осаждения пленки не превышала 350–400°C, что заметно ниже температуры полной фазовой сегрегации по границам зерен 550–620°C [2,5,8,9].

Работа выполнялась в рамках программ НАН Украины „Наностемы, наноматериалы и нанотехнологии“, а также программы НАН Беларуси „Композиционные материалы“.

Авторы признательны В.В. Углову за помощь в измерениях фазового состава покрытий из Ti–Hf–Si–N.

Список литературы

- [1] Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. // УФН. 2009. Т. 179. В. 1. С. 35–64.
- [2] Veprek S., Veprek-Hejman M.G.L., Karvankova P., Prohazka J. // Thin Solid Films. 2005. V. 476. P. 1–29.
- [3] Musil J., Baroch P., Zeman P. Hard nanocomposite coatings. Present Status and Trends: in Books Edit. R Wei Plasma Surface Engineering and its Practical Applications. Research Singpost. Publ. 2007.

- [4] *Veprek S., Argon A.S., Zhang R.F.* // Philosophical Magazine Letters 2007. V. 87. N 12. P. 955–966.
- [5] *Погребняк А.Д., Соболев О.В., Береснев В.М.* // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 19. С. 103–110.
- [6] *Pogrebnyak A.D., Danilionok M.M., Drobyshevskaya A.A.* // Vacuum. 2009. V. 83. P. 235–239.
- [7] *Погребняк А.Д., Даниленок М.М., Дробышевская А.А.* // Изв. вузов. Физика. 2009. № 12. С. 61–68.
- [8] *Uglov V.V., Anishnik V.M., Zlotskij S.V.* et al. // Surf. and Coat. Tech. 2008. V. 202. P. 2394–2398.
- [9] *Pogrebnyak A.D., Sobol O.V., Beresnev V.M.* et al. // Nanostructured Materials and Nanotechnology IV: Ceramic Engineering and Science Proceedings. 2010. V. 31. Issue 7. P. 127–139.