

НАУЧНЫЙ ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР  
МИНИСТЕРСТВА ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ  
И НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК УКРАИНЫ

На правах рукописи

Турбин Петр Васильевич

УДК 621.384.653.539.12.04

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ  
ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Zr, Ti, Si И N, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ  
ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАЖДЕНИЯ**

01.04.07 – физика твердого тела

Диссертация на соискание научной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
Береснев Вячеслав Мартынович  
доктор технических наук,  
старший научный сотрудник

Харьков – 2011

## СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ .....	4
ВВЕДЕНИЕ .....	5
РАЗДЕЛ 1 Закономерности формирования нанокompозитных покрытий вакуумно-дуговым методом .....	11
1.1. Физические основы формирования нанокompозитных покрытий ..	12
1.2. Физические методы осаждения покрытий .....	15
1.3. Физико-механические свойства нанокompозитных покрытий .....	21
1.4. Влияние температуры на свойства нанокompозитных покрытий ....	31
Выводы к разделу 1 .....	38
РАЗДЕЛ 2 Оборудование для нанесения покрытий, материалы и методы исследований свойств нанокompозитов .....	39
2.1. Материалы, использованные в работе .....	39
2.2. Оборудование для нанесения покрытий .....	41
2.3. Методика определения адгезионной прочности покрытия .....	46
2.4. Исследование структуры и состава нанокompозитных покрытий ...	48
2.4.1. Исследование топографии поверхности покрытий .....	48
2.4.2. Определение элементного состава покрытий .....	49
2.4.3. Исследование фазового состава покрытий .....	52
2.5. Исследование механических характеристик покрытий .....	59
2.6. Изучение теплофизических характеристик нанокompозитных покрытий .....	62
Выводы к разделу 2 .....	64
РАЗДЕЛ 3 Влияние физических параметров осаждения на элементный и фазовый состав нанокompозитных покрытий .....	65
3.1. Элементный состав и морфология поверхности нанокompозитных покрытий на основе TiN; ZrN; Zr, Si и N; Ti, Si и N, полученных методом вакуумно-дугового осаждения .....	66
3.2. Элементный состав и морфология поверхности нанокompозитных	

покрытий на основе Zr, Ti, Si и N .....	72
3.3. Измерение толщины покрытий на основе Zr, Ti, Si и N по интенсивности $K_\alpha$ спектральной линии Fe .....	81
3.4. Фазовый состав нанокompозитных покрытий на основе ZrN; Zr, Si и N; Zr, Ti, Si и N .....	86
3.5. Закономерности развития макронапряженного состояния в зависимости от режимов осаждения металлических ионно-плазменных конденсатов .....	93
3.5.1. Влияние потенциала смещения на напряженное состояние и свойства покрытий на основе Zr, Ti, Si и N .....	93
Выводы к разделу 3 .....	96
РАЗДЕЛ 4 Исследование термической стабильности нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N в среде воздуха и в вакууме .....	98
4.1. Термическая стойкость фазового состава, структуры и напряженного состояния нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N .....	98
4.1.1. Термическая стабильность покрытий на основе Zr, Ti, Si и N в воздушной среде .....	100
4.1.2. Термическая стабильность покрытий на основе Zr, Ti, Si и N в вакуумной среде .....	102
Выводу к разделу 4 .....	110
РАЗДЕЛ 5 Механические характеристики нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N .....	112
5.1. Физические факторы, влияющие на механические характеристики нанокompозитных покрытий .....	112
5.2. Адгезионная прочность нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N .....	115
5.3. Механические характеристики нанокompозитных покрытий на основе ZrN; Zr, Si и N; Ti, Si и N .....	120
5.4. Механические характеристики покрытий на основе Zr, Ti, Si и N ..	126
Выводы к разделу 5 .....	137
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ .....	138
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	140

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

- АСМ – атомно-силовой микроскоп
- АЭ – акустическая эмиссия
- Метод РОР – метод Резерфордского обратного рассеяния
- Метод ЭЛП – метод электронно-лучевой плавки
- ОКР – область когерентного рассеивания
- РФА – рентгенофлуоресцентный анализ
- РЭМ – растровая электронная микроскопия
- СТМ – сканирующий туннельный микроскоп
- ЭДС – энергодисперсионный спектрометр
- CVD – химическое осаждение
- MSPLD – импульсно-лазерное осаждение
- PCVD – плазменно-химическое осаждение
- PVD – физическое осаждение
- $E$  – модуль упругости твердого тела
- $H$  – твердость вещества
- $H_{max}$  – максимальная твердость
- $d$  – диаметр зерна (кристаллита)
- $L_{C1}$  – параметр, характеризующий момент появления первой трещины
- $L_{C2}$  – параметр, характеризующий отслаивание участков покрытия
- $L_{C3}$  – параметр, характеризующий пластичное истирание покрытия
- $P$  – давление рабочего (реакционного) газа
- $T_{отж}$  – температура отжига
- $T_{кр}$  – температура кристаллизации
- $U_{CM}^{BЧ}$  – импульсный высокочастотный потенциал смещения
- $\varepsilon$  – параметр деформации
- $\nu$  – коэффициент Пуассона

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Важное направление развития нанотехнологий и создания новых материалов связано с исследованием сверхтвердых нанокompозитных покрытий, выяснением закономерностей их синтеза, изучением фазово-структурных состояний материала и физико-механических свойств. Такие исследования открывают новые возможности прогнозируемого формирования комплекса физических свойств покрытий, а именно – твердости, термической стабильности, прочности и т.п.

Нитриды переходных металлов (титана, циркония, хрома) известны своими высокими механическими характеристиками – твердостью и прочностью. Поэтому покрытия, синтезирующиеся на их основе, применяются для улучшения эксплуатационных характеристик режущих инструментов, узлов трения и деталей машин. Возможность управления эволюцией структуры в процессе формирования покрытий из одного химического элемента ограничена. Кроме этого их структура не стабильна – при повышенных температурах, возникает их рекристаллизация, изменяются структура и свойства. Однако на структуру синтезированных покрытий можно влиять добавлением к их составу легирующих элементов: кремния, бора, алюминия и др. Аналогичным образом, в процессе осаждения покрытий ионно-плазменными методами существуют дополнительные способы модификации микроструктуры, в частности, применение в методе вакуумно-дугового осаждения высокочастотной (ВЧ) стимуляции. ВЧ стимулирование в процессе роста покрытий повышает подвижность адсорбированных атомов на поверхности подложки и понижает затеняющий эффект колончатых структур, вызывающий уменьшение размеров кристаллитов и повышение твердости. Кроме твердости важной характеристикой защитных покрытий является термическая стабильность.

Таким образом, возникает задача получения сверхтвердых, термически стабильных покрытий на основе нитридов переходных металлов. Чаще всего

для получения указанных покрытий применяются методы реактивного магнетронного распыления и вакуумно-дугового осаждения из нескольких катодов. С целью оптимизации процессов синтеза указанные методы формирования покрытий с программируемыми свойствами постоянно модифицируются. Одним из путей повышения эффективности формирования сверхтвердых термически стабильных покрытий является применение специальных катодов, формирующихся методом вакуумной переплавки.

В связи с выше изложенным, актуальным в данное время представляется создание сверхтвердых термически стабильных многокомпонентных покрытий, полученных методом вакуумно-дугового осаждения с применением импульсной высокочастотной стимуляции и исследование их физико-механических и термических свойств.

#### **Связь работы с научными программами, планами, темами.**

Работа выполнялась в соответствии с тематическими планами научно-исследовательских работ Научного физико-технологического центра МОН и НАН Украины по следующим темам, которые финансировались из общего фонда Государственного бюджета Украины: «Исследование физико-химических свойств наноструктур, сформированных ионно-плазменными методами», № 0106U000715 (2006 – 2008 гг.); «Теоретические и экспериментальные исследования методов синтеза композиционных наноструктур с прогнозируемыми параметрами», № 0107U002295 (2007 – 2009 гг.); «Формирование нанокompозитных систем Ti-Si-N, Zr-Si-N, Zr-Ti-Si-N из потоков металлической плазмы», № 0110U001257 (2010 – 2012 гг.); «Компьютерное моделирование процессов синтеза наноструктур в низкотемпературной плазме», № 0110U001259 (2010 – 2012 гг.).

**Цель работы и задачи исследования.** Цель диссертационной работы состоит в определении закономерностей формирования элементного и фазового состава, структурного состояния, в исследовании термических и механических свойств нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, полу-

ченных методом вакуумно-дугового осаждения с применением импульсного ВЧ потенциала смещения.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- изучено влияние физических параметров осаждения (давление рабочего газа – азота, импульсный ВЧ потенциал смещения) на изменение элементного и фазового состава нанокompозитных покрытий;
- определено влияние условий синтеза на свойства структуры нанокompозитных покрытий различной степени сложности;
- изучено термическую устойчивость полученных нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N в температурном интервале  $570 \div 1450$  К;
- исследовано влияние структурного состояния материала нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N на их механические характеристики.

**Объект исследований** – процессы фазообразования и эволюция физико-механических свойств нанокompозитных покрытий, полученных методом вакуумно-дугового осаждения с применением импульсной ВЧ стимуляции.

**Предмет исследований** – элементный и фазовый состав, структурное состояние, механические свойства и термические характеристики нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N.

**Методы исследований.** Вакуумно-дуговое осаждение с применением импульсной ВЧ стимуляции, рентгеновский микроанализ, рентгенофлуоресцентный анализ, метод Резерфордского обратного рассеяния, атомно-силовая микроскопия, электронно-ионная сканирующая микроскопия, метод наноиндентирования, склерометрический метод определения механических характеристик нанокompозитных покрытий.

**Научная новизна полученных результатов.**

1. Впервые показано, что в покрытиях на основе Zr, Ti, Si и N, полученных в интервале давлений азота от  $P = 0,3$  Па до  $P = 0,7$  Па и импульсных ВЧ потенциалов смещения ( $U_{CM}^{BЧ} = -100$  В и  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В), образуются кристаллиты твердого раствора (Zr, Ti)N.

2. Установлено, что при получении покрытий методом вакуумно-дугового осаждения с импульсной ВЧ стимуляцией наблюдается уменьшение размера кристаллитов покрытия на основе Zr, Ti, Si и N от 60 нм до 15-25 нм.

3. Впервые установлено, что сжимающие напряжения, возникающие в покрытиях твердого раствора (Zr, Ti)N стимулируют формирование текстуры в направлении (111). Степень текстурированности повышается с увеличением модуля импульсного потенциала смещения от 100 В до 200 В.

4. Впервые установлено, что при вакуумном отжиге в интервале температур от 570 до 1450 К уменьшается параметр кристаллической решетки твердого раствора (Zr, Ti)N от 0,4552 до 0,4506 нм и снижается модуль величины микро- и макродеформаций от 2,91 % до 1,05 %. Процесс отжига сопровождается возрастанием вероятности образования деформационных дефектов упаковки.

5. Впервые выявлено, что при вакуумном отжиге в интервале температур от 570 до 1450 К изменяется фазовый состав покрытия за счет частичного распада твердого раствора и формирования аморфной фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , что вызывает повышение твердости покрытий от 40 ГПа до 48 ГПа и изменение механических свойств.

**Практическое значение полученных результатов.** Состоит в разработке физических основ управляемого изменения напряженного состояния материала покрытия в процессе его формирования. Это позволило создать новые сверхтвердые материалы и существенно расширить представление о структурных основах создания сверхтвердых нанокompозитных покрытий. Результаты проведенного исследования закономерностей формирования элементного и фазового состава, структуры и напряженного состояния покрытий может быть основой для создания теории формирования и эволюции нанокompозитных покрытий. Практическая ценность диссертационной работы состоит также в том, что полученные результаты являются научной основой для выбора оптимальных режимов осаждения покрытий с необходимым составом, структурой, напряженным состоянием и свойствами. Результаты дис-



сертационного исследования используются при выполнении курсовых и дипломных работ бакалавров, специалистов и магистров.

**Личный вклад соискателя** состоит в самостоятельном поиске и анализе литературных источников по теме диссертационного исследования. Постановка цели и задач работы, выбор метода формирования нанокompозитных покрытий и методик их исследования, а также обсуждение полученных результатов проводились вместе с научным руководителем д. т. н. Бересневым В.М. Основные результаты диссертационной работы получены диссертантом самостоятельно и в сотрудничестве с соавторами. Непосредственно диссертантом выполнены исследования термостойкости и твердости синтезированных нанокompозитных покрытий. Автор подготовил текст 8 раздела учебного пособия [1]. Автором непосредственно подготовлены статьи [4, 6, 12] и тезисы докладов [15, 18]. Статьи [2, 3, 5, 7-11] и тезисы докладов на научных конференциях [13, 14, 16, 17, 19] написаны в соавторстве.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты работы докладывались и представлялись на научных конференциях: 3-й Всероссийской конференции по наноматериалам (Екатеринбург, Российская Федерация, 20–24 апреля, 2009); Conference European Materials Research Society (Strasbourg, France 8–12 June, 2009); 3-й Международной научной конференции «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур», (Харьков, Украина, 21–23 октября, 2009); 9-й Международной конференции «Пленки и покрытия – 2009» (г. Санкт-Петербург, Российская Федерация, 26–29 мая, 2009); 9-й Международной научно-технической конференции «Инженерия поверхности и реновация изделий» (Ялта, Крым, 25–29 мая, 2009); 7<sup>th</sup> International Conference Modern problems of nuclear physics (Tashkent, Uzbekistan, 22–25 September, 2009); 8-й Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом» (Минск, Беларусь, 23–25 сентября, 2009); 9-й Международной конференции «Физические явления в твердых телах» (Харьков, 1–4 декабря, 2009); 34<sup>th</sup> International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (Dayton Beach, FL, USA, 24–

29 January, 2010); 3<sup>th</sup> International Conference Radiation Interaction with Materials and its Use in Technologies (Kaunas, Lithuania, 20–23 September, 2010).

**Публикации.** Основные результаты диссертации опубликованы в 19 работах, из которых одно учебное пособие, 11 статей в специализированных научных журналах, которые входят в перечень ВАК Украины; 7 тезисов докладов в сборниках трудов Международных научных конференций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти разделов, выводов и перечня использованных литературных источников из 151 наименования. Полный объем диссертации составляет 155 страниц. Работа содержит 56 рисунков и 26 таблиц.

## РАЗДЕЛ 1

### ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОМПЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ

Одним из приоритетных направлений современной науки и техники является изучение методов формирования и свойств новых материалов, в частности, создание многокомпонентных, нанокристаллических покрытий с характерным размером зерна не превышающим 100 нм [1 – 3]. При этом ожидается, что нанотехнологии станут одной из основных движущих сил научно-технического развития к середине текущего столетия. Сущность нанотехнологий состоит в способности работать на атомном, молекулярном и надмолекулярном уровнях, в интервале размеров от 1 до 50 нм, с целью создания, обработки и использования материалов, устройств и систем, обладающих новыми свойствами и функциональными возможностями благодаря малому размеру элементов их структуры. С физической точки зрения переход к наносостоянию связан с появлением размерных эффектов. Под размерными эффектами понимают комплекс явлений характеризующихся изменением свойств вещества вследствие совпадения размера блока микроструктуры и некоторой критической длины, характеризующей явление (длина свободного пробега электронов и фотонов, толщина стенки доменов, критический радиус дислокационной петли и т. п.). Размерные эффекты проявляются, когда средний размер кристаллических зерен не превышает 50 нм, и наиболее отчетливо наблюдается при размерах зерен приближающихся к 10 нм [4, 5].

В этой связи, наноматериалы можно классифицировать по геометрической форме и размерности структурных элементов, из которых они состоят. Основными типами наноматериалов по размерности являются кластерные материалы, волоконные материалы, пленки и покрытия, многослойные (многокомпонентные) структуры, а также объемные нанокристаллические материалы, зерна которых имеют нанометровые размеры во всех трех направлениях [1]. Среди указанных материалов наибольший интерес представляют

наноккомпозитные покрытия, состоящие, как минимум, из двух фаз с нанокристаллической и/или аморфной структурой. Наноккомпозитные покрытия вследствие малого размера образующих зерен ( $\leq 10$  нм) и значительной роли граничных областей, окружающих отдельные зерна, обладают уникальными свойствами существенно отличающимися от свойств обычных материалов (размер зерен 100 и более нм) и демонстрируют совершенно иные физико-механические свойства.

### **1.1. Физические основы формирования наноккомпозитных покрытий**

Главная задача в развитии наноккомпозитов состоит в изучении и создании условий, позволяющих управлять процессом изготовления покрытий с нанокристаллической структурой. В настоящее время обычно используются два основных процесса, позволяющих управлять размером и кристаллографической ориентацией зерен в растущем покрытии: низкоэнергетическая ионная бомбардировка и процесс смешивания, основанный на легировании дополнительных элементов в основной материал.

Ионная бомбардировка – сильнонеравновесный процесс, в котором ионы передают кинетическую энергию растущему покрытию и нагревают его на атомном уровне. Ионная бомбардировка значительно отличается от обычного нагревания, потому, что кинетическая энергия бомбардирующих ионов передается в очень маленькие области атомных размеров и сопровождается чрезвычайно быстрым (приблизительно  $10^{14}$  К/с) охлаждением. Кроме того, необходимо отметить, что энергия, доставленная растущему покрытию обычным нагреванием ( $T_s/T_m$ ) и бомбардировкой частицами ( $E_{bi}$ ), не являются физически эквивалентными величинами, здесь  $T_s$  – температура подложки,  $T_m$  – точка плавления материала покрытия. Несмотря на указанный факт, данный способ позволяет ограничить рост зерна и формировать плотные покрытия с экстраординарными свойствами. Однако, покрытия, осажденные в условиях ионной

бомбардировки, обладают низкой термической стабильностью. Их нестабильность обусловлена комплексом синергетических эффектов, вызванных ионной бомбардировкой. Это не только измельчение зерна, но и увеличение плотности дефектов, формирование сжимающих напряжений [6].

Существенного изменения структуры и свойств нитридных (TiN, ZrN, CrN) покрытий удастся достигнуть легированием такими элементами, как Si, B, Al, Ni и др. [7, 8]. Процесс легирования состоит в добавлении одного или нескольких элементов к основному материалу с одним элементом, причем компоненты не должны образовывать твердый раствор. Данный процесс является эффективным методом, удобным для производства нанокристаллических и аморфных покрытий. Высокая эффективность легирования покрытий указанными элементами связана с их термодинамической контролируемостью сегрегации по границам нанозерен TiN с формированием фазы, ограничивающей рост зерна на уровне  $d \leq 10$  нм. Однако, такие покрытия, также, могут обладать низкой стабильностью. Исследования показали [9], что покрытия типа Ti-B-N совместимы с большинством технических материалов, обладают достаточно высокой твердостью (40 – 50 ГПа), износостойкостью и термоустойчивостью. Однако при нагревании покрытий до температуры порядка 1000 К отмечалось начало быстрого окисления с образованием оксида титана. Стойкость к окислению для покрытий данного типа может быть улучшена добавлением алюминия.

В связи с этим, изучение фазового состояния, структуры, физико-механических свойств многокомпонентных наноконпозиционных покрытий, состоящих из аморфной неметаллической матрицы и нанокристаллических выделений металлов и их нитридов (карбидов, боридов) представляет научный интерес. Использование в качестве второй составляющей кремния или карбида кремния приводит к значительной подверженности такой системы аморфизации. Использование аморфообразующих элементов с увеличением их содержания приводит к постепенному формированию аморфного состояния всего материала покрытия. Наличие области несмешиваемости приводит

к фазовому расслоению по механизму подобному спинодальному. В случае аморфного состояния формируются кластеры, обогащенные преимущественно одним из составляющих элементов.

Механизм образования нанокompозитных структур связывают с сегрегацией одной фазы по границам зерен другой фазы, что способствует прекращению роста кристаллитов. Этот процесс реализуется путем введения в состав растущего конденсата легирующих элементов или с помощью бомбардировки растущего конденсата потоком ионов, а также различными комбинациями этих методов. Управление структурой и фазовым составом покрытия осуществляется подбором режимов осаждения, изменением концентрации легирующих элементов, парциальных давлений рабочей газовой смеси и температуры подложки, приложением к подложке отрицательного напряжения смещения или бомбардировкой ее пучками газовых ионов с высокой энергией. Следует отметить, что формирование наноструктуры с высокой термической стабильностью требует достаточно высокой химической активности системы, для обеспечения термодинамической движущей силы фазовой сегрегации и достаточно высокой температуры ( $770 \div 870$  К) с целью обеспечения быстрой диффузии, необходимой для завершения сегрегации во время роста.

Функциональные свойства покрытий зависят от их реальной структуры (размера зерна, фазового состава, уровня внутренних напряжений и т. д.), поэтому основное внимание исследователей направлено на выявление и исследование взаимосвязи структурно-фазового состояния и эксплуатационных свойств покрытий в зависимости от методов и условий их получения. Результаты современных исследований, приведенные в научно-технических публикациях разных авторов, показали, что существенного изменения структуры и свойств рассматриваемых покрытий можно достичь путем легирования Si, B, Al, Y, Ni и других элементов. Высокая эффективность легирования указанными элементами обусловлена их нерастворимостью в равновесных условиях и термодинамической контролируемостью сегрегацией по границам нано-

зерен TiN с формированием зернограничной фазы, ограничивающей рост зерна на уровне  $d \leq 10 \div 15$  нм. К настоящему времени существует много работ, в которых отмечено получение твердых нанокompозитов различного химического состава.

При этом наиболее часто изучаемой системой, по определению свойств которой проведено большое число разносторонних исследований, являются покрытия на основе Ti, Si и N [10 – 14], поэтому их, в дальнейшем, можно рассматривать как модельные. При определенных условиях осаждения, такие нанокompозиционные материалы обладают хорошей термической и временной стабильностью структуры и свойств.

## **1.2. Физические методы осаждения покрытий**

В настоящее время нанокompозитные покрытия формируются различными методами. Методом плазменно-химического осаждения (PCVD) [15] из газовой фазы, путем распыления магнетрона или ионного пучка из твердой мишени, то есть, реализацией процесса физического осаждения из газовой фазы (PVD). Применяются, также, комбинированные методы PVD и PCVD, например, катодно-дуговое напыление и PCVD или магнетронное распыление и лазерная абляция. Таким образом осуществляются гибридные процессы, получившие название распыление магнетрона и импульсно-лазерное осаждение (MSPLD) соответственно. Предложен также комбинированный ABS<sup>TM</sup> метод, в котором очистка осуществляется вакуумно-дуговым методом, а осаждение покрытий магнетронным [16]. Однако большая часть публикаций посвящена традиционным методам нанесения покрытий, которыми являются химическое осаждение (CVD), физическое осаждение и плазменно-химическое осаждение из газовой фазы и плазмы. Обычно кристаллиты в формируемых покрытиях имеют достаточно большие размеры, однако, путем определенного выбора технологических параметров осаждения можно добиться измельчения зерна и

получить образцы с нанокристаллической структурой, обладающими высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

Физические методы осаждения принято разделять на термические и ионно-плазменные методы. В основе термического метода осаждения лежит нагрев исходных материалов до температуры испарения и конденсация молекулярных и атомарных пучков материала на поверхности твердого тела в виде тонких пленок и покрытий. Применяется резистивный или электронно-лучевой нагрев. В результате испарения или сублимации вещество переходит в паровую фазу. Испарение обусловлено тем, что кинетическая энергия молекул или атомов в поверхностном слое твердого тела при данной температуре настолько превышает их среднюю энергию в объеме, что они отрываются и распространяются в свободное пространство. Энергия конденсирующихся частиц определяется температурой испарителя и составляет  $0,1 \div 0,3$  эВ, а степень ионизации продукта испарения практически равна нулю. Возможности метода ограничены низкими и нерегулярными энергиями конденсирующихся частиц. Размер кристаллитов в покрытии можно регулировать изменением скорости конденсации и температуры подложки. Среди преимуществ метода можно выделить следующие [17]:

- возможность нанесения пленок металлов (в том числе тугоплавких), сплавов, полупроводниковых соединений и диэлектрических пленок;
- простота реализации;
- высокая скорость испарения вещества и возможность регулирования ее в широких пределах за счет изменения подводимой к испарителю мощности;
- возможность получения покрытий, практически свободных от загрязнения.

Однако покрытия, осажденные при температуре ниже  $0,3 \div 0,5 T_{пл}$ , имеют низкую прочность сцепления с основой и невысокую стабильность структуры и свойств. В силу этого, данный метод практически непригоден для изготовления покрытий из карбидов, нитридов и других соединений, призванных обеспечивать высокую прочность, коррозионную и термическую стойкость [18].



Наибольшее распространение в промышленности получили такие ионно-плазменные методы осаждения, как магнетронное распыление и вакуумно-дуговое осаждение. Многокомпонентная плазма вакуумно-дугового разряда, реактивного магнетронного распыления представляет физический инструмент для структурного преобразования свойств покрытий с целью придания им нанокристаллического состояния. Данные методы позволяют получать высококачественные покрытия при более низких температурах. Это связано с тем, что кроме термического появляются дополнительные факторы (высокая степень ионизации, плотность потока, энергия частиц), которые существенно влияют на кинетику образования покрытий. Пленки, полученные ионно-плазменными методами, имеют более мелкодисперсную структуру, чем аналогичные термовакуумные конденсаты. Увеличение энергии осаждаемых частиц способствует формированию плотных слоев с гладкой поверхностью. Резкой границы между покрытием и подложкой не наблюдается. Выявляется переходная псевдодиффузионная зона, обусловленная перемешиванием осаждаемых частиц и материала подложки под действием бомбардировки подложки ускоренными частицами, обеспечивающая хорошую адгезию. Для многих пленок, осаждаемых ионно-плазменными методами при невысоких температурах подложки, размер кристаллитов составляет менее  $10 \div 20$  нм, а морфология структурных особенностей чаще всего характеризуется как столбчатая. Таким образом, размер кристаллитов в ионно-плазменных конденсатах можно регулировать не только изменением скорости конденсации и температуры подложки, но и изменяя энергию частиц, участвующих в формировании пленок.

Для промышленного производства нанокompозитных покрытий самым подходящим является метод магнетронного распыления [19, 20]. Главные преимущества метода состоят в следующем:

– высокая скорость распыления при низких рабочих напряжениях ( $600 \div 800$  В) и при небольших давлениях рабочего газа ( $5 \cdot 10^{-1} \div 10$  Па);

- распыление представляет собой неравновесный процесс на атомном уровне, в котором конденсирующие атомы имеют высокую энергию (несколько эВ по сравнению с приблизительно 0,1 эВ в процессе испарения);
- отсутствие перегрева подложки (формирование высокотемпературных фаз на негорячих подложках);
- малая степень загрязнения пленок;
- простота распыления сплавов и их составов, таких как нитриды и карбиды;
- возможность получения равномерных по толщине пленок на большей площади подложек;
- селективное реактивное распыление сплавов нитридов, позволяющее формировать наноккомпозит типа nc-MeN/металл, из-за разности в температурах разложения нитридов для элементов А и В АВ сплава, здесь АВ обозначает нанокристаллическую фазу, а Me = Ti, Zr, Cr, W, Mo, и т. п.

Для нанесения наноккомпозитных покрытий, могут использоваться три основных системы распыления: (1) один магнетрон со сплавной мишенью; (2) два магнетрона, оборудованные мишенями, сделанными из различных элементов (например, Ti, Si), сплавов (например, TiAl, CrNi), составов (например, TiB<sub>2</sub>, TaSi<sub>2</sub>), или их комбинаций; или (3) управляемый импульсом двойной магнетрон, который может легко контролировать отдельные элементы в сплавной пленке или позволяет наносить непроводящие материалы при высоких скоростях осаждения. Твердые наноккомпозитные пленки обычно изготавливаются реактивным магнетронным распылением, то есть, катод магнетрона (мишень) распыляется в смеси Ar и реактивного газа (азот, кислород, и др.). В случае, когда только один элемент преобразовывается в нитрид, этот процесс называют селективным распылением магнетрона. Согласно количеству элементов в распыленном сплаве, могут быть изготовлены пленки, состоящие из двух или нескольких фаз.

При магнетронном распылении энергия осаждаемых частиц регулируется давлением рабочего газа в вакуумной камере и расстоянием мишень-подложка. Дополнительную энергетическую стимуляцию процесса осаждения

можно обеспечить бомбардировкой растущей поверхности ионами рабочего газа путем подачи отрицательного потенциала смещения на подложку.

При вакуумно-дуговом осаждении условия конденсации в процессе напыления изменяются за счет изменения величины ускоряющего потенциала, подаваемого на подложку, и позволяющего в широких пределах регулировать энергию осаждающихся ионов [21]. Отличительной особенностью технологических вакуумно-дуговых источников является возможность достаточно гибкой регулировки плотности плазменного потока в процессе формирования покрытия.

Серьезным недостатком дуговых источников является наличие в плазменном потоке капельной составляющей, приводящей к снижению качества формируемого покрытия. Эта проблема решается путем использования разнообразных устройств, в основу которых положена сепарации плазменного потока. В настоящее время развитие плазменных технологий позволило с высокой степенью точности управлять давлением и составом реакционного газа, степенью фокусировки плазменного потока и его сепарированием от капельной фракции, что делает перспективным получение различных наноструктурных покрытий вакуумно-дуговым методом.

Характерной особенностью структуры ионно-плазменных конденсатов, осажденных из потоков частиц, является присутствие преимущественной ориентации кристаллитов и сжимающих остаточных напряжений, увеличивающихся с ростом толщины пленок. Увеличение толщины наносимого покрытия изменяет его свойства из-за незначительных внутренних напряжений. Так, с одной стороны, высокие напряжения обеспечивают увеличение твердости пленки, а с другой, могут привести к ее разрушению и отслаиванию от подложки [22, 23].

В ряде случаев создание многослойных покрытий позволяет решить проблему остаточных напряжений. Кроме того, такой подход позволяет создавать композиции, выгодно сочетающие достоинства отдельных слоев [24 – 29]. Подбор материалов слоев является первым и наиболее важным этапом при

создании композиций. Например, многослойные покрытия  $\text{Cr}_x\text{N}/\text{TiN}$  [30] позволяют сочетать высокую твердость, износостойкость и хорошие трибологические свойства. При этом в результате увеличения площади межфазных границ существенно возрастает микротвердость полученных покрытий по сравнению с однослойными покрытиями.

Ионная бомбардировка открывает большие возможности по регулированию структуры и свойств конденсатов и часто используется для создания различных комбинированных способов осаждения. В первую очередь бомбардировку энергетичными ионами используют для очистки и активации поверхности, на которую осаждается покрытие. Кроме того, осажденные в условиях ионной бомбардировки термические и газофазные покрытия обладают улучшенными характеристиками. Так, композиты на основе Ti, Si и N получают газофазным методом, путем осаждения  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в условиях бомбардировки ионами титана (метод PCVD) [15, 31]. Оригинальная комбинация технологий опробована в работе [32]. Получение покрытий на основе Ti, Si и N, Zr, Si и N, Ti, Al, Si и N осуществляется методом вакуумно-дугового осаждения (с использованием металлических катодов из сплавов Ti и Zr, Ti и Al) в смеси азота и тетраметилсилана  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  как поставщика кремния.

Получение нанокompозитов ионно-плазменными технологиями требует осаждения на подложку многокомпонентных потоков. В большинстве случаев синтез покрытий реализуется путем послойного или одновременного осаждения на подложку в атмосфере реакционных газов потоков от двух источников: ионных, магнетронных, вакуумно-дуговых и их комбинации. Такие способы осаждения требуют нестандартного оборудования. Поэтому интерес представляют исследования, в которых нанокompозиты получают на традиционных установках с одним катодом, содержащим необходимые компоненты в нужном соотношении. Это составные катоды, катоды из сплавов или композиционные катоды, полученные порошковыми технологиями [33 – 35].

### 1.3. Физико-механические свойства нанокompозитных покрытий

В последнее время большое внимание уделяется разработке наноструктурных материалов с высокими физико-механическими свойствами и, в частности, сверхтвердых нанокompозитов с твердостью  $40 \div 100$  ГПа, высокой термической стабильностью и высокой стойкостью к окислению, которые формируются путем структурной самоорганизации материала. Желаемая наноструктура при этом формируется термодинамически управляемым распадом из метастабильной или гипотетически однородной перемешанной фазы твердого раствора. Этот распад может происходить путем зарождения и роста или по спинодальному механизму [36 – 39].

Достигаемое при этом в нанокompозитах сверхтвердое состояние предполагает подавление процессов роста зародышевых трещин, генерации и распространения обеспечивающих пластический сброс деформации дислокаций при уменьшении размеров нанокристаллитов до 10 нм и отсутствие характерной для наноструктурных материалов аномальной зависимости Холла-Петча [14].

Известно, что теоретически максимальную твердость  $H_{max}$  можно получить при размерах зерна  $d_c$  около  $8 \div 10$  нм, как это показано на рис. 1.1. Область вблизи  $H_{max}$  соответствует непрерывному переходу от микроскопических процессов зарождения и движения дислокаций при  $d > d_c$ , описываемым известным законом Холла-Петча ( $H \sim d^{-1/2}$ ) для обычных поликристаллических материалов, к межкристаллитным процессам локального проскальзывания по границам зерен и фаз при  $d < d_c$ . В этом случае уменьшение твердости определяется повышением пористости за счет увеличения плотности тройных стыков при столь малом размере зерна, усилении эффекта зернограничного проскальзывания, повышения зернограничной диффузии и др.

Большое влияние на твердость, при переходе к наноразмерному структурному уровню, оказывает и состояние прослойки. В последние 10 лет разработаны сверхтвердые ( $H_{\mu} > 40$  ГПа) нанокompозитные покрытия типа «на-

нокристаллические nMeN/аморфная прослоечная фаза» (аморфные фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN,  $\text{TiB}_2$ , Me-Ti, W, Zr, V) [10, 23, 41 – 44] и nMeN-металл (nMeN – нанокристаллические нитриды сплавов Ti, Zr, C, V, W; металл-Cu, Y, Ni) [8, 45 – 49]. Хотя основные принципы подавления роста зерна при получении покрытий методами плазмохимического синтеза [23, 41 – 43], магнетронного напыления и вакуумно-дугового осаждения [8, 45 – 49] аналогичны – термодинамически контролируемая сегрегация по границам зерен нерастворимых в объеме нанокристаллов компонентов элементного состава покрытий и состав зернограничной прослоечной фазы при формировании сверхтвёрдого материала различны.



Рис. 1.1. Схематическое изображение зависимости твердости материала  $H$  от размера зерна [40]

В таблице 1.1 приведены значения твердости пленочных наноматериалов, полученных различными методами осаждения. Анализируя результаты, приведенные в таблице 1.1, можно сделать следующие выводы. Наличие фаз, которые представляет аморфное соединение  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (в системе MeN- $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) или соединение BN (в системе MeB<sub>2</sub>-BN) приводит к увеличению твердости.

Таблица 1.1

Твердость наноструктурных покрытий [50].

Состав	Метод получения	Толщина, мкм	Размер зерна, нм	Твердость, Н, ГПа	Примечание
TiN	Магнетронное распыление	1 ÷ 2	5 ÷ 30	35 ÷ 40	
TiB <sub>2</sub>	Магнетронное распыление	1 ÷ 4	2 ÷ 8	50 ÷ 70	
Ti(B, N, C)	Магнетронное распыление	5 ÷ 12	1 ÷ 5	60 ÷ 70	
TiN-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -TiSi <sub>2</sub>	CVD	3,5	3,0	~ 100	
TiN/VN	Магнетронное распыление	2,5	2,5	54	
TiN/NbN	Дуговое	2,0	10	78	
TiN/MoN	Дуговое	Период. 9,6 нм		42 ÷ 48	Осаждение с помощью импульсного ВЧ напряжения
Ti-Si-N	Дуговое	10	15 ÷ 20	43,7	Катод, спеченный, порошковый Ti – 15% Si
TiN	Дуговое	3,5	15 ÷ 30	40 ÷ 68	Осаждение с имплантацией
TiN/CrN	Дуговое	Период. 8,7 нм		50	
TiN/CrN	Дуговое	Период. 8,7 нм		60	Осаждение с имплантацией

Как  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , так и  $\text{BN}$  обладают при этом сравнительно высокой твердостью и высоким уровнем межатомной связи с атомами кристаллической фазы. Это, во-первых, подавляет зернограничное проскальзывание; во-вторых, служит эффективным препятствием распространению трещин и дислокаций; в-третьих, дает возможность релаксации внутренних напряжений по границам нанокристаллитов. Указанные факторы согласно [23, 41 – 43] обуславливают повышение характеристик прочностных свойств с уменьшением размера нанокристаллитов (зерен) до  $(3 \div 5)$  нм при отсутствии характерной для наноструктурных материалов аномальной зависимости Холла-Пэтча (рис. 1.1), [51, 52].

На рис. 1.2 приведена зависимость изменения твердости нанокомпозитного покрытия  $nc\text{-TiN}/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  как функции содержания нитрида кремния [53]. Электронно-микроскопические исследования, проведенные для разных составов, соответствующих различной твердости материала, показали, что структура покрытий нитрида титана без кремния представляет собой отдельные кристаллиты  $\text{TiN}$  размером несколько сот нанометров в направлении перпендикулярном плоскости роста и десятки нанометров в плоскости роста (вставка *A* на рис. 1.2).

Введение малого количества нитрида кремния при конденсации приводит к значительному увеличению твердости. При этом даже частичное покрытие зерен нитрида титана нитридом кремния препятствует дальнейшему росту зерен  $\text{TiN}$  и, таким образом, стимулирует появление новых зародышей фазы  $\text{TiN}$  при непрерывном процессе напыления. При содержании  $15 \div 20$  мол. %  $\text{Si}_3\text{N}_4$  средний размер зерен  $\text{TiN}$  не превышает 7 нм. Этот размер является слишком малым для активации дислокационных источников, что, в свою очередь, уменьшает пластичность и увеличивает твердость материала. При механической нагрузке такой материал может релаксировать на ее действие лишь путем проскальзывания зерен по границе (т.е. путем движения единичных недеформированных нанокристаллитов  $\text{TiN}$  один относительно другого).



Подобный процесс требует больше энергии, нежели деформация путем движения дислокаций, приводящая к увеличению твердости указанного материала. Оценка среднего расстояния между зернами нитрида титана показала, что для достижения максимально высоких механических характеристик нанокристаллиты TiN должны быть разделены лишь несколькими монослоями нитрида кремния (вставка *B* на рис. 1.2). При большом содержании нитрида кремния среднее расстояние между зернами становится достаточным для возникновения и развития трещин в фазе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. При этом твердость материала приближается к твердости массивного Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (вставка *C* на рис. 1.2). Эволюция твердости в нанокompозите с повышенным содержанием аморфной фазы показывает, что для увеличения твердости подобных материалов важными являются два фактора: размер кристаллитов должен быть меньшим 10 нм в направлении деформации, чтобы помешать движению дислокаций, а среднее расстояние между зернами не должно превышать 0,5 нм, чтобы препятствовать зарождению и развитию трещин. В большинстве случаев с одной стороны уменьшение размеров структурных элементов, толщины слоев до наноразмеров приводит к улучшению механических свойств покрытий, а с другой стороны влияет на термическую и временную стабильность покрытий. Так как, в процессе формирования покрытий при ионном осаждении, происходит не только измельчение зерен, но и увеличение плотности дефектов, возникают сжимающие напряжения. Это приводит к значительному снижению твердости, а, следовательно, и стабильности. На рис. 1.3 показана твердость некоторых материалов с указанием года их синтеза. Зачастую ключевой проблемой использования таких материалов является их нестабильность, т. е. склонность к деградации свойств с повышением температуры или с течением времени. Вепрек (Veprek) с коллегами предложили теоретическую концепцию создания сверхтвердых нанокристаллических нанокompозитных покрытий, согласно которой указанные покрытия должны состоять из свободных от дислокаций нанокристаллитов (твердых фаз) размером 3 ÷ 10 нм, разделенных прослойкой аморфной фазы размером 1 ÷ 3 нм.

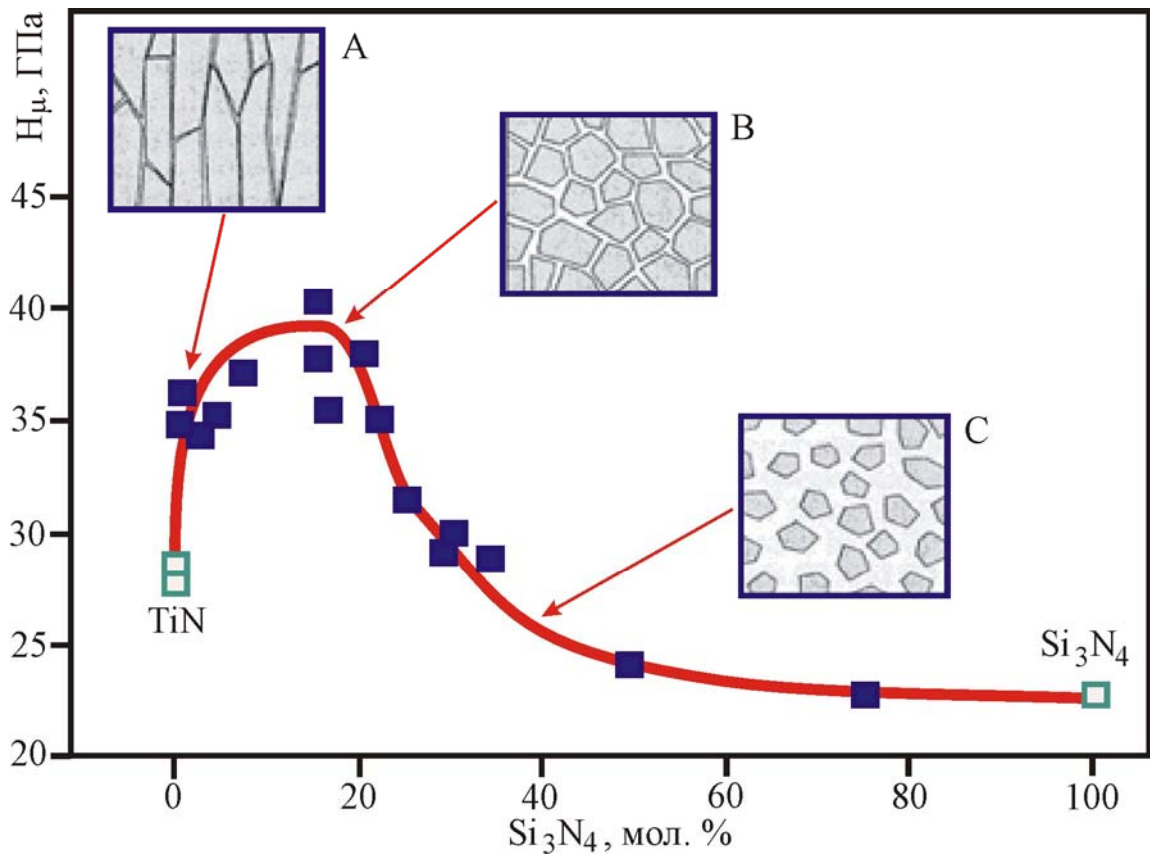


Рис. 1.2. Влияние содержания нитрида кремния на твердость материала системы *nc*-TiN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [53]

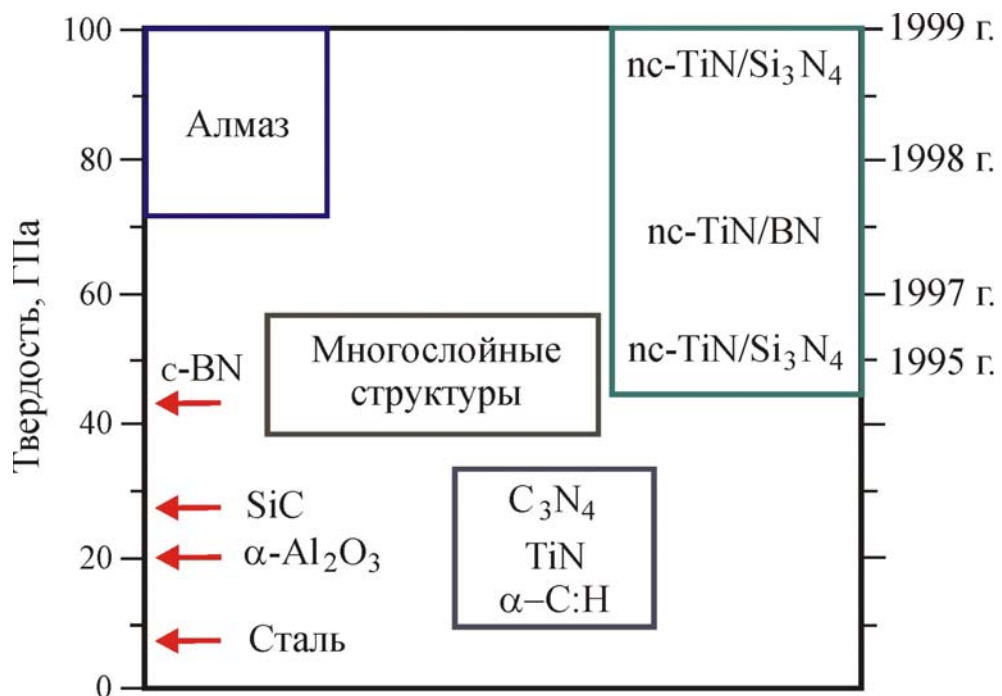


Рис. 1.3. Твердость некоторых материалов, гетероструктур и нанокристаллических композитов [23]

Идеализированная модель со сверхтвердым нанокompозитным покрытием показана на рис. 1.4а. На рис 1.4б представлено схематическое изображение одного из нанокompозитных покрытий на основе Ti, Si и N.

Нанокompозит состоит из матрицы аморфного нитрида кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (1.4б) с включениями нанокристаллитов TiN и выделениями  $\text{TiSi}_2$ , на тройных стыках зерен нитрида титана. При этом указанные выделения могут быть как нанокристаллическими, так и аморфными. Необходимо отметить, что к наноматериалам не принято относить традиционные дисперсно-упрочненные сплавы, в структуре которых имеются мелкие частицы нанометровых размеров, занимающие объемную долю всего лишь  $5 \div 20 \%$ .

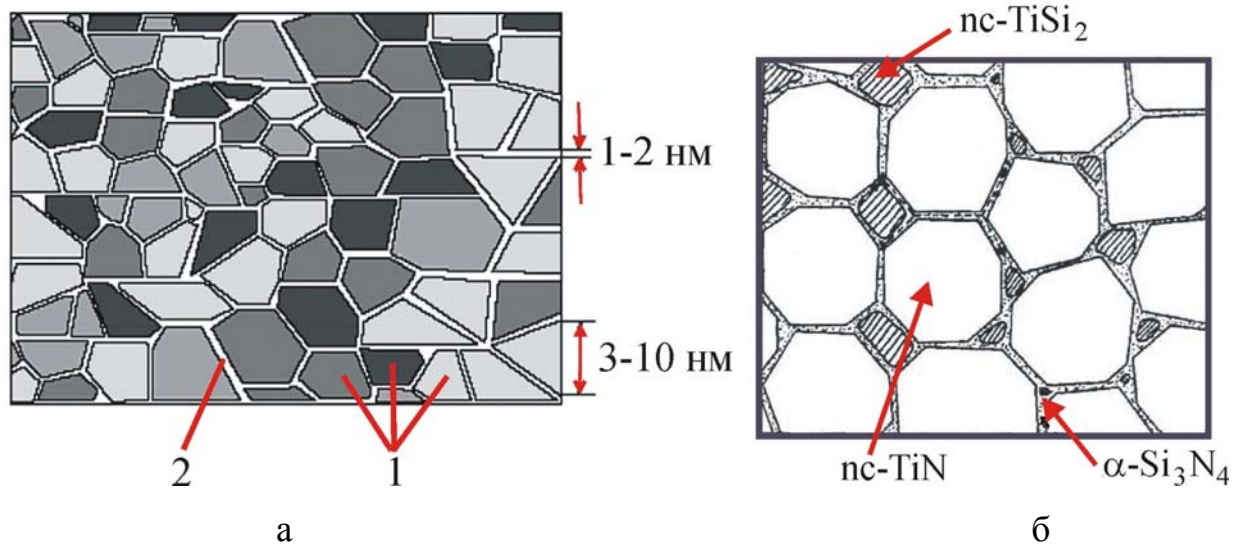


Рис. 1.4. Идеализированные модели наноструктурированных покрытий:

а – в соответствии с теорией Вепрека и соавторов [42];

б – структурная схема нанокompозитов  $\text{nc-TiN}/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{nc-TiSi}_2$  [54]

Для получения качественных наноструктурных покрытий необходимо оптимизировать состав: для многокомпонентных и нанокompозитных покрытий нужно подбирать состав материала, легирующие элементы и их количество; для многослойных покрытий также необходимо подбирать состав материала слоев и регулировать их толщину. Регулируя энергию осаждаемых ионов, оптимизируя температуру подложки, состав и давление реакционного

газа в процессе осаждения, можно получать стабильные покрытия.

При вакуумно-дуговом осаждении условия конденсации в процессе напыления изменяются за счет изменения величины ускоряющего потенциала, подаваемого на подложку, и позволяющего в широких пределах регулировать энергию осаждающихся ионов. Отличительной особенностью технологических вакуумно-дуговых источников является возможность достаточно гибкой регулировки плотности плазменного потока в процессе формирования покрытия. Серьезным недостатком дуговых источников является наличие в плазменном потоке капельной составляющей, приводящей к снижению качества формируемого покрытия. Эта проблема решается путем использования разнообразных устройств сепарации ионно-плазменных потоков. В настоящее время развитие плазменных технологий позволило с высокой степенью точности управлять давлением и составом реакционного газа, степенью фокусировки плазменного потока и его сепарированием от капельной фракции.

Так, к примеру, в работе [55] приводятся результаты исследования  $\text{TiN}/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  покрытий, полученных методом вакуумно-дугового осаждения на основе сплавов титана ВТ1-0 с добавками  $6 \div 10$  вес. % Si. Показано, что в среде при  $P_N \sim 0,01$  Па,  $T = 770$  К  $\div$  920 К синтезированные покрытия имеют микротвердость  $H \sim 50 \div 60$  ГПа. Они состоят из TiN составляющей с параметрами решетки:  $a = 0,4945$  нм;  $c = 0,3034$  нм и квазиаморфной фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с  $a = 0,4140$  нм;  $c = 0,8805$  нм, имеют гетерофазную структуру с размерами ОКР  $\leq 20$  нм. Анализ приведенных в работе результатов свидетельствует, что в процессе осаждения потоков плазмы вакуумно-дугового разряда при давлении 0,0001 Па из сплава титана с кремнием образуется покрытие, состоящее из Ti и соединения TiSi. Микротвердость таких покрытий составляет  $H \sim 10$  ГПа при их толщине  $10 \div 15$  мкм.

Характеристика зависимости макронапряжений и их величина практически совпадают с макронапряжениями в покрытиях на основе нитрида титана, получаемых в аналогичных условиях конденсации.

Качественное сравнение изменений интенсивности дифракционных максимумов, уровня некогерентного рассеяния, хода зависимости макронапряжений от  $P_N$  для покрытий на основе Ti с добавками 6 и 10 вес. % Si, позволяет утверждать, что полученные покрытия с  $H = 50 \div 60$  ГПа имеют гетерофазную структуру с размером ОКР  $\leq 20$  нм, TiN-составляющую и квазиаморфную фазу. Полученный результат подтвержден дифракционными метрическими данными, а также путем изучения рентгеновских фотоэлектронных спектров  $Si_{2p}$  покрытий с максимальным значением микротвердости, которые показывают, что атомы Si находятся в  $Si_3N_4$  состоянии.

В отличие от модели формирования покрытий, предложенной в работе [42], где кристаллиты обволакиваются аморфной фазой, создавая дисперсную систему, в случае вакуумно-дугового осаждения формируется нанослойная структура (рис. 1.5), которая является, по-видимому, следствием радиационно-стимулированного перераспределения компонентов потока, осаждаемого в приповерхностной зоне радиационного воздействия ионов, бомбардирующих поверхность конденсации.

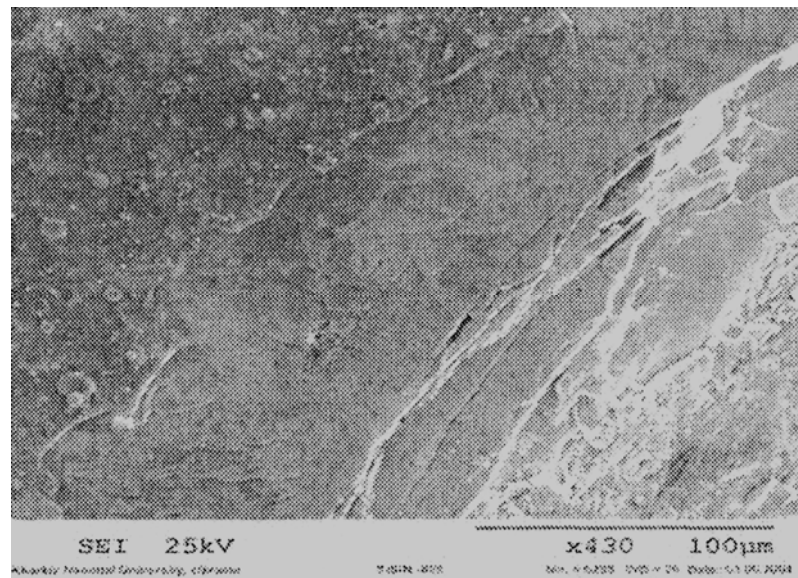


Рис. 1.5. Слоистое разрушение nc-TiN/ $\alpha$ - $Si_3N_4$  покрытия в плоскости конденсации под воздействием сдвиговых напряжений при внедрении алмазного индентора [55]

Известно, что при определенных условиях и соотношениях компонентов, осаждаемых как методами химического (CVD), так и физического (PVD) осаждения металлических плазменных потоков в среде реакционного газа, формируются нанокompозитные покрытия, состоящие из нанокристаллов (*nc*) с размерами  $d \sim 3 \div 10$  нм нитридов переходного металла (TiN, ZrN, MoN и т. д.), которые покрываются тонким слоем аморфной ( $\alpha$ ) фазы ( $d \sim 2$  нм) – Si, B, C и др. соединений типа  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [56, 57]. При этом в материалах с нанокристаллической структурой процессы разрушения происходят не дислокационным механизмом (двойникование, скольжение дислокаций, зернограничное и др.), а путем разрыва межатомных связей с высокими энергетическими барьерами, характерными для соединений типа нитридов и карбидов. Этим и гетерофазностью объясняются сверхвысокие твердости ( $H \geq 40$  ГПа) получаемых материалов в виде нанокompозитов типа *nc*-TiN/ $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и супертвердых ( $H \sim 70 \div 100$  ГПа) – *nc*-TiN/ $\alpha$ -BN [9, 57, 59].

В работе [60] описана система формирования нанокompозитных покрытий из двухкомпонентных потоков фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы. В качестве испаряемых материалов применялись металлы – титан и алюминий. Покрытия осаждались в среде реакционных газов – азота и смеси азот + аргон. Основными составляющими покрытий, полученных в смеси аргона и азота, являются TiN, AlN и нитридная фаза переменного состава  $(\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x})\text{N}$  с кубической решеткой на основе TiN (при давлении смеси  $7 \times 10^{-4}$  Па). При высоких давлениях ( $3 \times 10^{-3}$ ,  $6 \times 10^{-3}$  Па) фаза переменного состава увеличивается, и при близких по соотношению концентрациям металлов, достигает 30 об. %. Средний размер формируемых кристаллитов: для TiN составляет 10 нм,  $(\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x})\text{N}$  – 5 нм, а для AlN  $10 \div 100$  нм.

Возможная схема размещения кристаллитов разных фаз в покрытии предложенная авторами такова – крупные нанокристаллиты нитридов титана и алюминия равномерно распределены по толщине покрытия и демпфированы областями фаз переменного состава  $(\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x})\text{N}$  со значительными размерами кристаллического упорядочения. Показано, что концентрация состав-

ляющих конденсата зависит, как от концентрации металлических компонент плазмы, так и от давления состава реакционного газа, присутствующего в зоне осаждения. Однако, как отмечают авторы цитируемой работы, полученные покрытия неоднородны по фазовому составу.

#### **1.4. Влияние температуры на свойства нанокompозитных покрытий**

Как уже отмечалось, высокие физико-механические свойства нанокристаллических покрытий обусловлены их наноструктурой. Наноструктура, однако, является метастабильной фазой. То есть, если температура, при которой формируется покрытие, достигает или превышает температуру кристаллизации  $T_{кр}$ , то материал покрытия начинает кристаллизоваться. Данный процесс приводит к разрушению его наноструктуры и к формированию новых кристаллических фаз. Это и является причиной, по которой нанокompозитные покрытия теряют свои уникальные свойства при температурах  $T > T_{кр}$ . Температура кристаллизации  $T_{кр}$ , при которой наноструктура нанокompозитного покрытия разрушается, и появляются новые кристаллические фазы, определяет термическую устойчивость нанокompозитного материала. Температура кристаллизации  $T_{кр}$  твердых нанокompозитных покрытий до настоящего времени лежит ниже 1270 К. Однако  $T_{кр} \approx 1270$  К недостаточная, чтобы использовать нанокompозитные покрытия в качестве новых материалов, работающих при высоких температурах (например, фрезерование, теплоизоляция некоторых механических частей и пр.). Поэтому, необходимо стремиться создавать новые твердые нанокompозитные материалы, которые будут термически устойчивыми против кристаллизации и стойкими к окислению при температурах превышающих 1270 К. Высокая термическая стабильность свойств и высокотемпературная стойкость к окислению являются одними из самых привлекательных свойств нанокompозитных покрытий. Эти свойства

сильно зависят от фазового состава и термической стабильности отдельных фаз, из которых состоит покрытие.

Окисление покрытий определяется как начало изменения ее массы  $\Delta m$  после термического отжига из-за формирования окислов. В случае, когда оксиды являются твердыми частицами, наблюдается увеличение массы ( $\Delta m > 0$ ). Напротив, когда формируются летучие оксиды, происходит потеря массы ( $\Delta m < 0$ ). На рис. 1.6 показано приращение массы как функции температуры отжига  $T_{отж}$ .

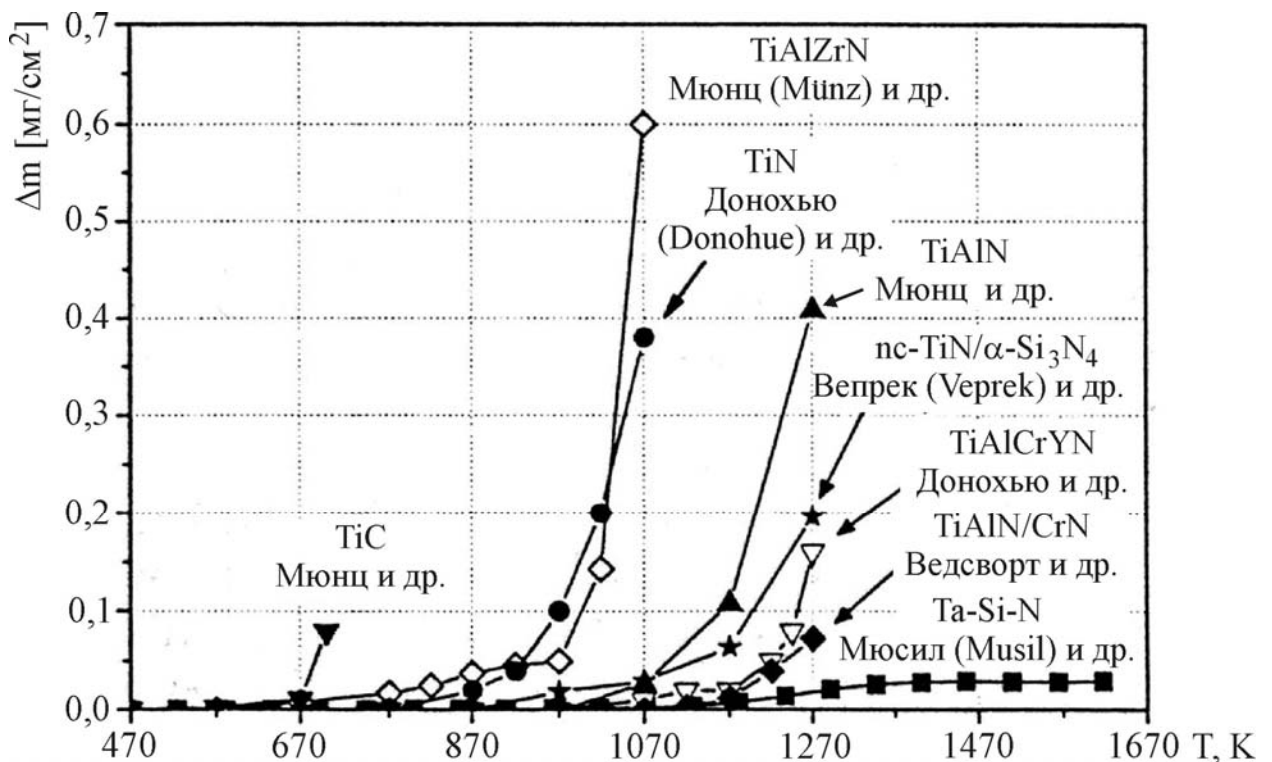


Рис. 1.6. Стойкость к окислению твердых покрытий [35]

Температура, соответствующая резкому увеличению  $\Delta m$ , определяется как максимальная температура  $T_{макс}$ , при которой удается избежать окисления покрытия. Стойкость против окисления тем выше, чем выше  $T_{макс}$ . Для всех этих покрытий стойкость к окислению ниже 1270 К, поскольку они состоят из зерен, всегда имеющих возможность контакта с окружающей атмосферой и подложкой через границы зерен. Указанные явления значительно



уменьшают стойкость к окислению в объеме покрытия и снижают его барьерную способность. Некоторого улучшения все же можно достичь, если использовать интергранулярную стекловидную фазу.

Существует только один эффективный путь увеличения стойкости против окисления твердых покрытий – прервать непрерывный путь вдоль границ зерен от поверхности покрытия через всю толщину к подложке. Это может быть достигнуто в случае, если твердая пленка будет аморфной (рис. 1.7).

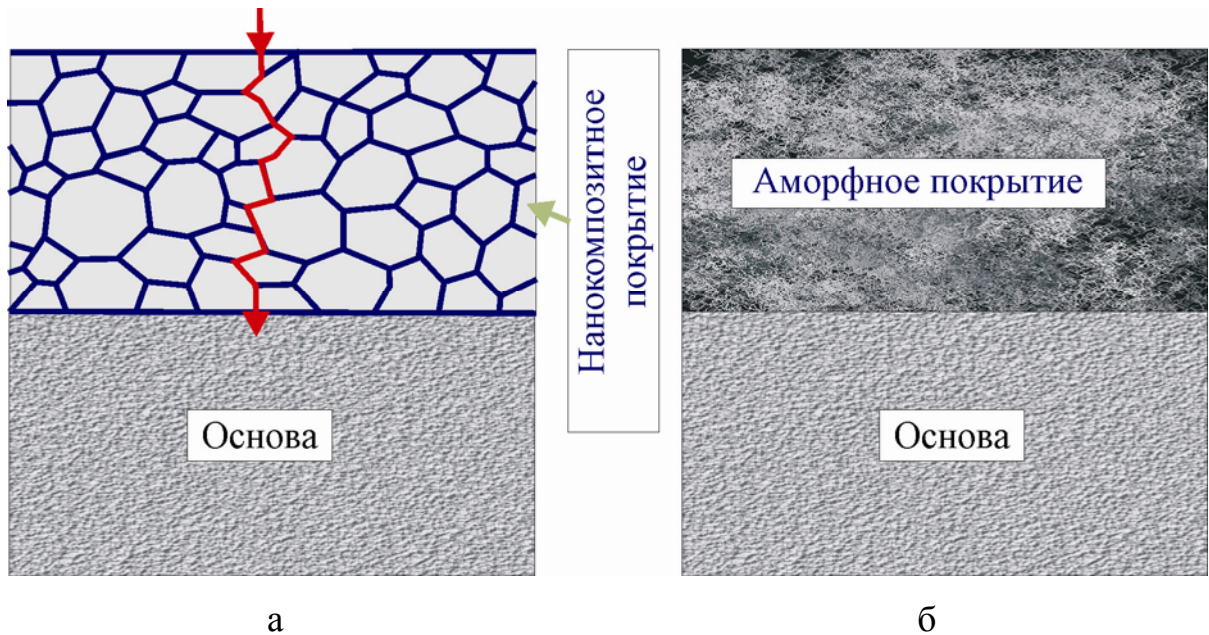


Рис. 1.7. Схематическое изображение контакта подложки через твердое нанокompозитное покрытие, с внешней средой:

а – нанокompозитное покрытие;

б – аморфное покрытие [35]

Таким образом, для обеспечения высокой стойкости покрытий окислению при высоких температурах, необходимо обеспечить термическую стабильность обеих фаз данного нанокompозита. К примеру, аморфного нитрида кремния против кристаллизации, и металло-нитрида против разложения. Этого можно достичь при использовании нового семейства композитов  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MeN}_x$  с высоким содержанием  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  фазы ( $\geq 50$  об. %). Такое положение подтверждают, например, фотографии поперечных шлифов нанокompозитных пленок Ta-Si-N и Mo-Si-N [61 – 65], приведенные на рис. 1.8.

Из рис. 1.8а видно, что объем пленки Ta-Si-N является аморфным и только поверхность этой пленки оксидирована; сформировалось около 400 нм оксидного поверхностного слоя  $Ta_2O_5$ . Полученная пленка показывает самую высокую стойкость к оксидированию и высокую твердость  $H$  до 40 ГПа. Это означает, что Ta-Si-N пленка достаточно твердая и ее можно применять во многих условиях, например, в виде защитных покрытий для режущего инструмента.

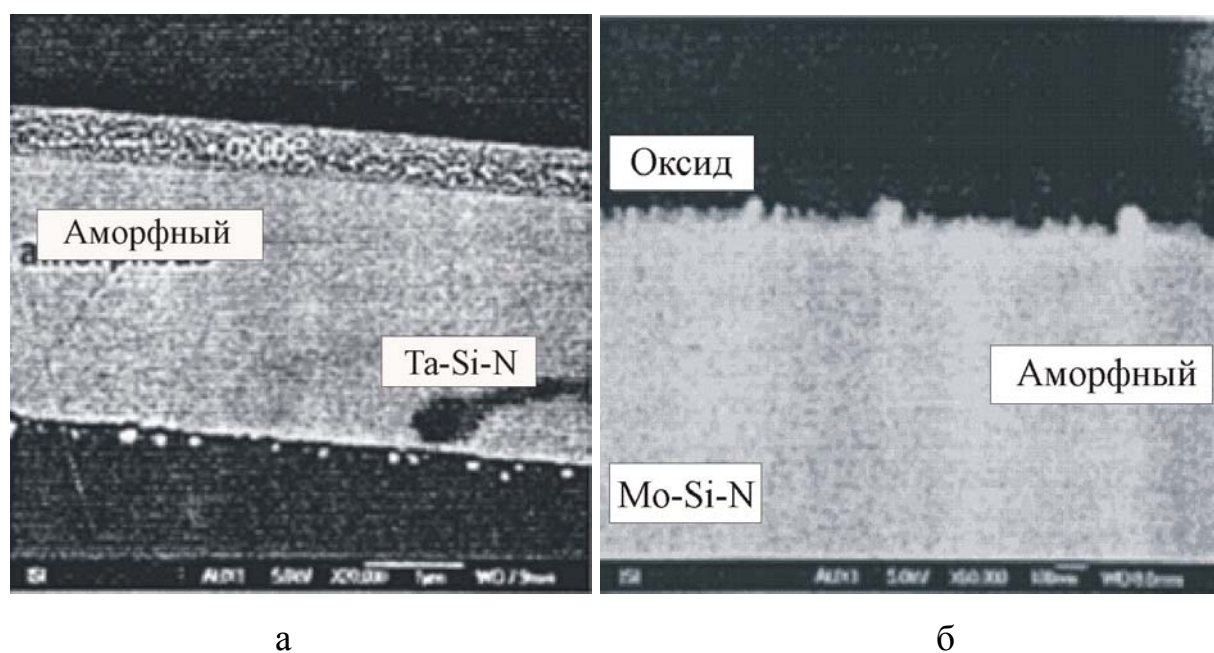


Рис. 1.8. Поперечный шлиф пленок после высокотемпературного отжига в потоке воздуха при температуре  $T = 1570$  К:

а – Ta-Si-N [61];

б – Mo-Si-N [65]

Высокое содержание силиконо-нитридной фазы, однако, не является достаточным условием для достижения стойкости к высокотемпературному оксидированию. Некоторые элементы, такие как Mo, W и др. формируют летучие оксиды, высвобождающиеся из нанокompозита при оксидировании. Это приводит не только к образованию пористой поверхности оксидного слоя (см. рис. 1.7б), но также к уменьшению стойкости к оксидированию.

Поры возникают вследствие формирования летучих  $\text{MoO}_x$  оксидов, которые диффундируют во вне из поверхностного слоя при  $T = 1070 \div 1270$  К. Основной причиной понижения стойкости к оксидированию является, тем не менее, разложение фазы нитрида металла  $\text{MeN}_x$  в нанокompозите. Поэтому, выбор элементного состава пленки является очень важным этапом в разработке нанокompозитных покрытий.

Гетерофазные нанокompозитные покрытия  $nc-(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{TiN}/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{TiS}_2$  обладают высокой термической стабильностью, обусловленной идеальной однородной структурой, формируемой во время спинойдального распада и кристаллизации аморфных нитридов [66, 67]. Компоненты нанокompозита оказываются идеально перемешанными, а зарождение кристаллических фаз происходит одновременно без существенного роста. Из рис. 1.9а, б видно, что размер кристаллитов нанокompозита  $nc-(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  остается неизменным на уровне 3 нм до 1370 К.

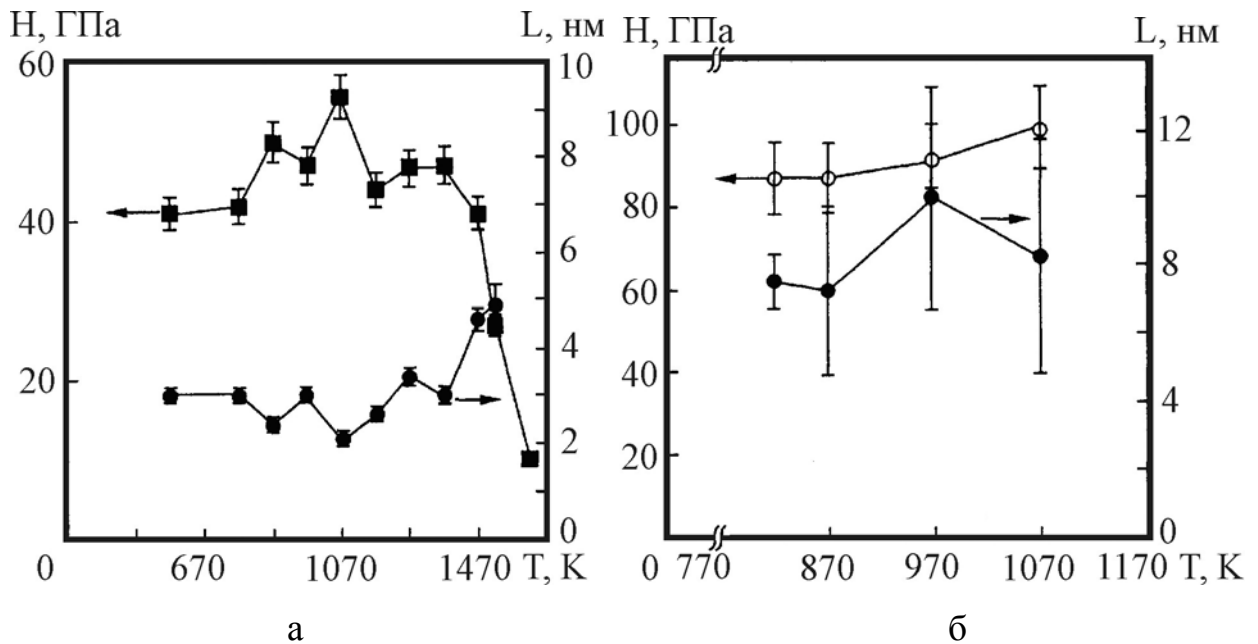


Рис. 1.9. Изменение твердости и размера кристаллитов при повышении температуры отжига нанокompозитных покрытий:

а –  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ;

б –  $\text{TiN}/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{TiS}_2$

В нанокompозите TiN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiS<sub>2</sub> (рис. 1.9б) размер кристаллитов незначительно возрастает от 10,5 до 12 нм при температуре 1070 К. При этом можно отметить некоторое упрочнение в системах с повышением температуры. В то же время интенсивный рост зерен приводит к резкому ухудшению свойств.

Очень перспективными являются нанокompозиты систем W-Si-N, Ta-Si-N, Ti-Si-N, Zr-Si-N с высоким содержанием (> 50 об. %) фазы нитрида кремния [61, 52, 68].

Покрyтия, полученные магнетронным распылением обладают высокой термической стабильностью вплоть до 1470 К, если толщина прослойки аморфного Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> составляет 1-2 монослоя, а размер кристаллитов TiN меньше 4 нм (рис. 1.10) [31].

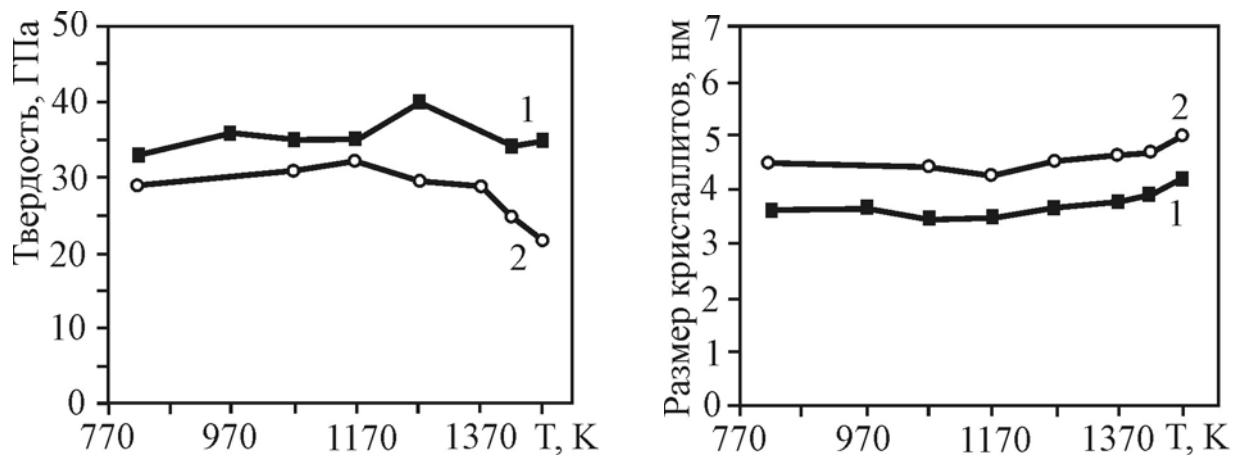


Рис. 1.10. Изменение твердости (а) и размера зерен нитрида (б) в магнетронных нанокompозитах nc-TiN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в результате отжига (30 мин в среде азота): 1 – толщина прослойки нитрида кремния 1,4 монослоя; 2 – толщина прослойки нитрида кремния 0,8 монослоя [31]

Покрyтия на основе Ta, Si и N с низким содержанием Si (7 ат. %) – термостабильны до 1170 К. Рекристаллизация этих нанокompозитов приводит к

формированию интерметаллических фаз  $Ta_2N$ ,  $Ta_5Si$  и  $Ta_5Si_3$ . Кроме того, многие из них показывают превосходную высокотемпературную стойкость к окислению значительно превышающую 1270 К. Например, на воздухе покрытия на основе Zr, Si и N не окисляются при  $T = 1570$  К (см. рис. 1.11).

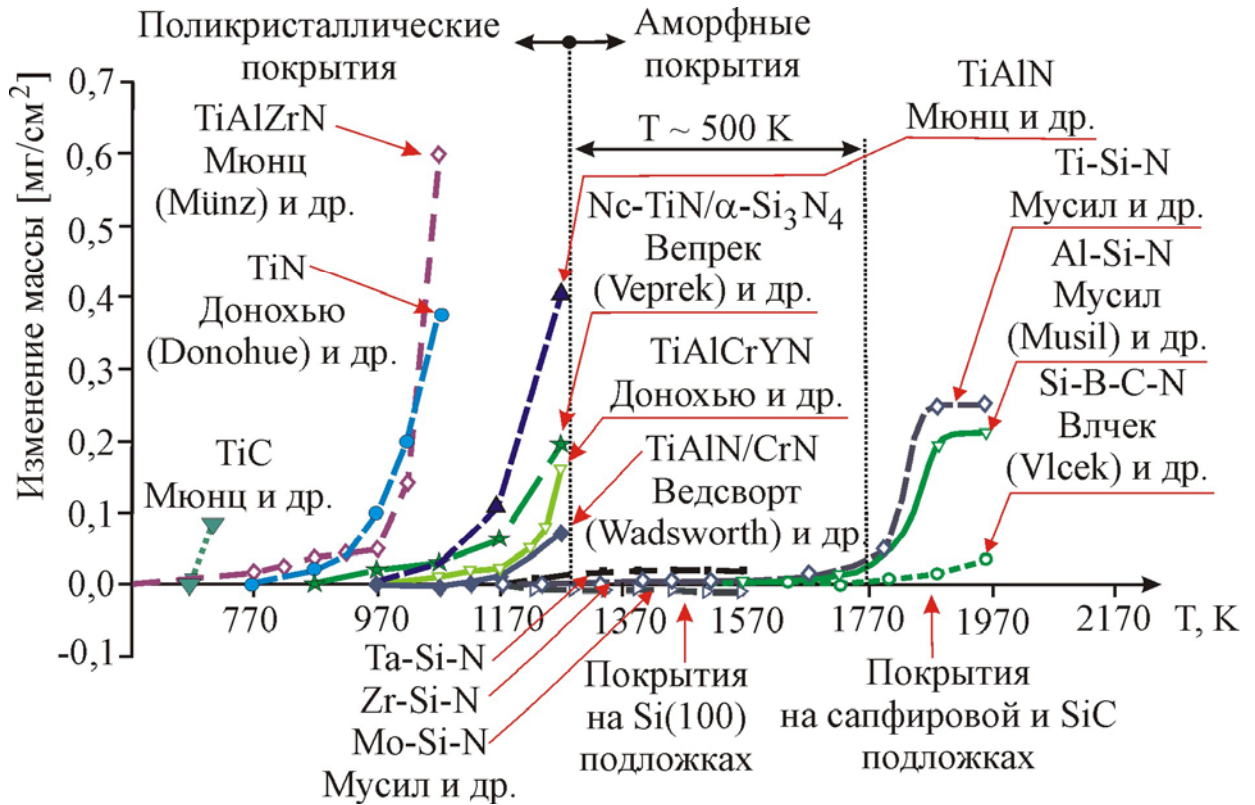


Рис. 1.11. Зависимость потери массы от температуры твердых нанокompозитных покрытий [35, 62, 69]

В большинстве случаев с одной стороны уменьшение размеров структурных элементов, толщины слоев до наноразмеров приводит к улучшению механических свойств покрытий, а с другой стороны влияет на термическую и временную стабильность покрытий. Так как, в процессе формирования покрытий при ионном осаждении, происходит не только измельчение зерен, но и увеличения плотности дефектов, формирование сжимающих напряжений, то это приводит к значительному снижению твердости, а значит и стабильности нанокompозитных покрытий.

## Выводы к разделу 1

Из анализа экспериментальных результатов по формированию твердых и супертвердых наноструктурированных покрытий можно сделать следующее заключение, что при осаждении формируется зеренная структура с различной степенью структурной неравновесности, спектром разориентации, дефектностью и разным химическим составом границ. Образование таких структур связано с сегрегацией одной фазы к границам другой. При этом твердые зерна не внедрены в матрицу другой фазы, а разделены друг от друга или покрыты очень тонким слоем сегрегированных атомов второй фазы. Тем не менее, перечисленные структурные модели не в полной мере отражают структурные виды покрытий на основе соединений металл-неметалл.

В связи с чем исследование процессов формирования фазового состава, структуры, напряженного состояния, а также механических и термических характеристик нанокompозитных покрытий является актуальным и важным научно-техническим направлением. В первую очередь для развития современных представлений о физических процессах формирования нанокристаллических твердых покрытий в сильнонеравновесных условиях осаждения ионно-плазменных потоков.

Данная работа посвящена исследованию закономерностей формирования фазового и структурного образования нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, полученных в неравновесных условиях методом вакуумно-дугового осаждения.

Для достижения намеченных целей в работе поставлены следующие задачи:

1. Изучить влияние физических параметров осаждения (давление реакционного газа – азота, импульсный высокочастотный потенциал смещения) на изменение элементного состава нанокompозитных покрытий;
2. Исследовать влияние условий синтеза на свойства структуры нанокompозитных покрытий различной степени сложности.
3. Изучить условия термической устойчивости синтезированных нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N при высоких температурах;
4. Исследовать влияние структурного состояния материала нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N на их физико-механические характеристики.

## РАЗДЕЛ 2

### ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ

В данном разделе изложены методы синтеза и анализа покрытий на основе ZrN; TiN; Zr, Si и N; Ti, Si и N; Zr, Ti, Si и N, нанесенных на стальные образцы методом вакуумно-дугового осаждения с применением постоянного и импульсного высокочастотного потенциала смещения. Описаны диагностические приборы и методы, применявшиеся в исследованиях свойств синтезированных нанокompозитных покрытий.

#### 2.1. Материалы, использованные в работе

Для получения покрытий в качестве катодов применялись следующие материалы: титан, марки ВТ-1-00; цирконий, полученный методом ЭЛП; а также кремний марки Кр00. В качестве реакционного газа использовался чистый газообразный азот ( $\leq 0,02$  % кислорода). Образцами, на которые осаждались покрытия, являлись диски диаметром  $20 \div 25$  мм, высотой  $3 \div 4$  мм из стали Ст3 и нержавеющей стали X18H10T. Перед нанесением покрытий образцы с двух сторон шлифовались. Затем поверхность, на которую осаждалось покрытие, полировалась.

Цельнометаллический материал в виде слитков Ti-Si; Zr-Ti-Si получали с помощью дуговой вакуумной печи для выплавки в медном охлаждаемом кристаллизаторе (рис. 2.1). Физической основой процесса электронно-лучевой плавки является превращение кинетической энергии электронов, разогнанных в электрическом поле до скоростей  $10^4 \div 10^5$  м/с, в тепловую при их торможении в поверхностном слое металла.

Устройство, формирующее поток ускоренных электронов (электронный луч), называется электронно-лучевой пушкой. Источником свободных электронов в пушке является, как правило, термокатод.

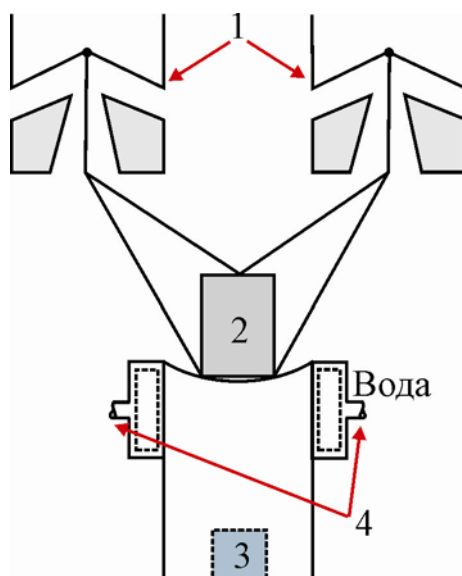


Рис. 2.1. Схема вакуумной дуговой печи с кристаллизатором:

- 1 – электронная пушка;
- 2 – образец;
- 3 – поддон;
- 4 – охлаждаемый кристаллизатор

Им могут быть нагретые до высокой температуры проволока, стержни или таблетки из материала с низкой работой выхода электронов, например, вольфрама.

Эмитированные электроны ускоряются в электрическом поле, создаваемом между катодом и анодом (разность потенциалов поддерживают равной  $20 \div 45$  кВ), далее через отверстие в аноде сформированный пучок электронов подается в лучевод, где электромагнитные линзы обеспечивают фокусировку электронного луча и его отклонение в заданном направлении. Так как при столкновении с атомами и молекулами газовой среды электроны теряют свою энергию и рассеиваются, то внутреннее пространство электронной пушки откачивают вакуумными насосами до давления  $10^{-2} \div 10^{-3}$  Па, а камеры плавки – до давления  $10^{-1} \div 10^{-2}$  Па.

В работе для проведения экспериментальных исследований изготавливались два типа катодов с различным содержанием Zr, Ti и Si.



## 2.2. Оборудование для нанесения покрытий

Эксперименты осуществлялись на установке «Булат-3Т» [70 – 72], состоящей из вакуумной камеры с источниками плазмы, поворотного устройства, системы откачки, гидросистемы охлаждения, устройства подачи легирующего газа, высоковольтного выпрямителя, источников питания дуги, стойки управления.

Для расширения технологической возможности вакуумно-дуговых методов нанесения покрытий необходимо создание дополнительных источников ионизации и активации, ускорение атомов и химически-активных радикалов рабочего вещества. Благодаря чему создаются условия повышения управляемости потоков частиц на обрабатываемую поверхность. В процессе нанесения сложно-композиционных покрытий необходимо, с одной стороны, обеспечить стехиометричность потоков вещества на поверхность материала, а с другой стороны – обеспечить энергию частиц выше порога активации химической реакции на поверхности синтеза.

В качестве параметра управления потоком ионизированной компоненты на обрабатываемую поверхность использовалась подача импульсного потенциала смещения на обрабатываемые изделия [73]. Благодаря этому, в зависимости от скважности импульсов, можно варьировать средний по времени поток ускоренной компоненты ионов на поверхность роста покрытия. Следует отметить, что данным методом можно только снизить ускоренный поток ионов, но нельзя его увеличить.

Схема технологического комплекса синтеза покрытий на базе вакуумно-дугового разряда представлена на рис. 2.2. Экспериментальный технологический комплекс [74, 75] создан на базе установки «Булат-3Т». Заземленные металлические стенки вакуумной камеры 1 служили одновременно анодом вакуумно-дуговой разрядной системы. Отрицательный потенциал от источника питания дугового разряда подавался на катод 2, выполненный из ма-

териала, необходимого для синтеза покрытия. Напуск рабочего газа через газотранспортную линию осуществлялся посредством натекающей системы.

Для расширения гибкости технологической системы был создан простейший генератор. За основу генератора выбрана схема генератора с ударным контуром [76]. Принципиальная схема генератора приведена на рис. 2.3.

Основным назначением генераторов с ударным контуром является формирование однократного импульса большой мощности чаще всего при низкой импедансной нагрузке, т. е., другими словами, работа в режиме «короткого замыкания». Достоинствами данного типа генераторов является то, что работа подобных генераторов слабо зависит от изменения импеданса нагрузки, что имеет принципиальное значение для работы в импульсном режиме при плазменной нагрузке. Однако использование подобного типа генераторов требует серьезной адаптации электрической схемы для работы при нагрузке в виде ВЧ разряда. Генераторы с ударным контуром рассчитаны на работу в режиме «короткого замыкания», т. е. в режиме с низким выходным напряжением и большим выходным током. Однако для поддержания ВЧ разряда необходимо высокое напряжение, которое проявляет тенденцию к возрастанию с увеличением поглощаемой ВЧ мощности в разряде. Для преодоления указанного несоответствия выходных характеристик генератора и плазменной нагрузки ВЧ разряда, а также для преобразования выходного ВЧ напряжения были использованы резонансные свойства ВЧ передающей линии (коаксиального кабеля). Выходной контур ВЧ генератора соединялся с плазменной нагрузкой коаксиальным кабелем с волновым сопротивлением 50 Ом. Если оставить свободным выходной конец коаксиального кабеля, то в результате коаксиальный кабель будет иметь несогласованную выходную нагрузку, отличную от 50 Ом. При этом в кабеле наряду с прямой волной (движущейся от генератора к нагрузке) распространяется и отраженная волна. В результате взаимодействия прямой и отраженной волн в коаксиальном кабеле образуется стоячая волна. На выходе генератора для его нормальной работы необходимы пучность тока и узел напряжения.

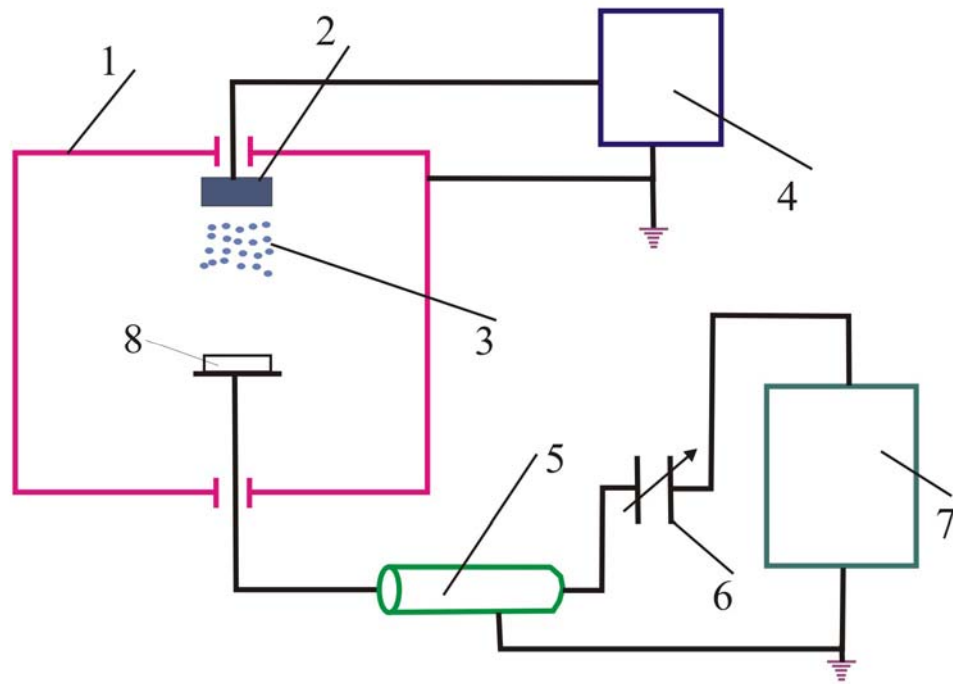


Рис. 2.2. Схема установки нанесения покрытий:

- 1 – вакуумная камера;
- 2 – катод;
- 3 – плазма;
- 4 – источник питания электродугового испарителя;
- 5 – коаксиальный кабель;
- 6 – конденсатор переменной емкости;
- 7 – ВЧ генератор;
- 8 – изделия [74]

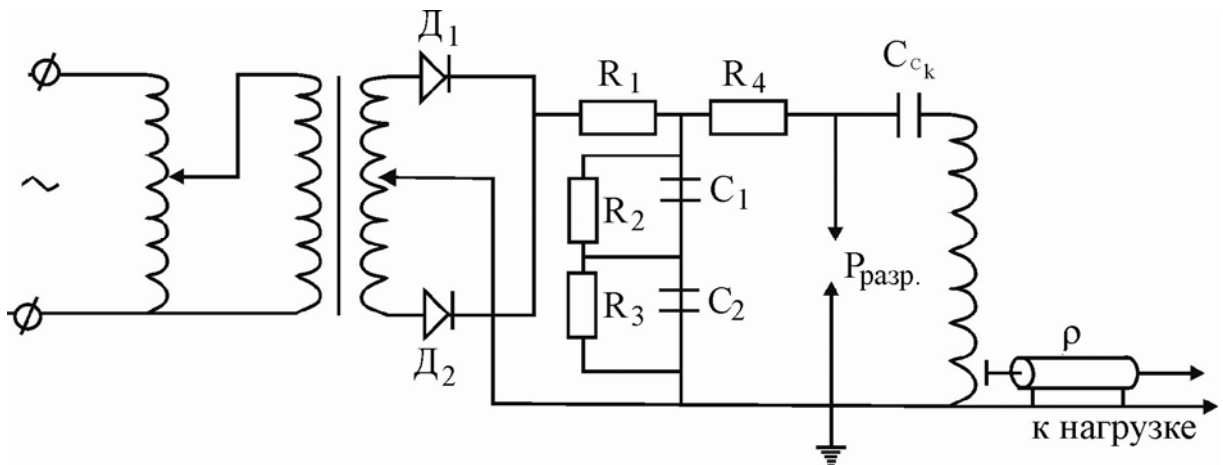


Рис. 2.3. Схема ВЧ генератора с ударным контуром

Если теперь выбрать длину кабеля, соответствующую четверти длины волны, то на другом конце кабеля будет создана пучность напряжения и узел тока, т. е. благодаря этому мы имеем своеобразный повышающий трансформатор напряжения.

Однако при использовании в качестве нагрузки электрода ВЧ емкостного разряда, эквивалент импеданса которого близок к импедансу конденсатора, ток нагрузки будет отличен от нуля. Для установления на выходе коаксиального кабеля необходимого соотношения амплитуд ВЧ тока и напряжения в разрыв выходной цепи генератора введен дополнительный переменный конденсатор б.

При согласовании ВЧ генератора с нагрузкой обеспечивается поглощение энергии плазмой, что приводит к увеличению энергии ее частиц. Проведенная оценка глубины проникновения ВЧ поля в плазму показала:

$$\delta \approx \frac{c}{2\pi \cdot 10^4 \sqrt{n_e}} \approx 5 \text{ см}, \quad (2.1)$$

где  $c$  – скорость света;  $n_e$  – плотность плазмы.

Исследования показали, что при включении ВЧ генератора через разделительную емкость на нагрузке появляется постоянная составляющая детектированная плазмой ВЧ напряжения, обеспечивающая бомбардировку покрываемой поверхности подложки ионами плазмы, что позволяет выбрать оптимальный режим управления составом и структурой покрытий.

Для уменьшения капельной составляющей использовался вакуумно-дуговой источник с криволинейным L-фильтром (рис. 2.4) [77, 78]. Основные результаты экспериментальных исследований данного источника могут быть сформулированы следующим образом. Увеличение линейных размеров поперечного сечения рассматриваемой системы (в исследуемом варианте приблизительно до 200 – 300 мм) при малом аспектовом отношении ( $R/a \approx 1,3$ ), близком к минимально возможному ( $R/a = 1$ ), способствует значительному

повышению пропускной способности системы. В прямолинейной входной (анодной) части системы уровень потерь плазмы минимален. Основные потери плазмы при ее транспортировке приходится на криволинейную часть плазмоведущего канала. Потери здесь обусловлены диффузией частиц поперек магнитного поля на стенки плазмоведа. Кроме того, часть плазменного потока дрейфует на стенки под действием скрещенных магнитного поля и поляризационных электрических полей, возникающих в плазме из-за неоднородности и кривизны магнитного поля (градиентный и центробежный дрейфы).

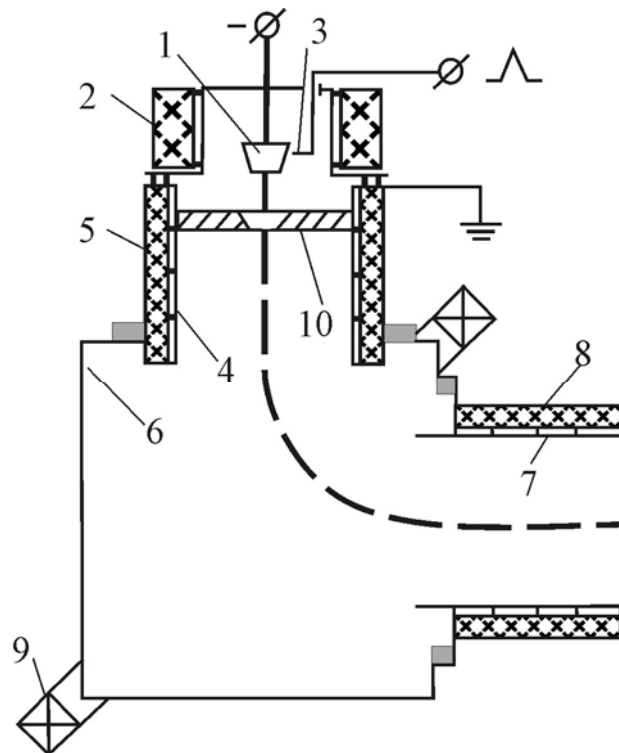


Рис. 2.4. Схема экспериментального вакуумно-дугового источника с криволинейным L-фильтром:

- 1 – испаряемый материал;
- 2, 5, 8, 9 – магнитные катушки;
- 3 – поджигающие устройства;
- 4 – анод;
- 6 – камера плазмоведа;
- 7 – выходная секция плазмоведа

Дрейфовые потери могут быть заметно снижены локальной корректировкой магнитного поля путем углового смещения магнитной катушки 9 в криволинейной части плазмоведущего канала.

Обнаружено также, что значительное снижение дрейфовых потерь может быть достигнуто подачей отрицательного потенциала на часть стенки криволинейного плазмоведа вблизи его выходного проема со стороны, противоположной направлению  $[\mathbf{H} \times \mathbf{R}]$ , или в направлении  $\mathbf{R}$  при положительном потенциале смещения на плазмоведе в целом.

Уровень потерь независимо от их происхождения снижается, а ионный ток на выходе криволинейной части плазмоведущего канала соответственно увеличивается с повышением положительного потенциала смещения на плазмоведе. В исследуемом варианте системы ее максимальная пропускная способность отмечалась при смещении  $\sim 25 - 30$  В.

В режиме «частично отрицательного» плазмоведа достигнуты максимальные значения пропускной способности системы. При этом в отличие от традиционных условий ионный ток на выходе увеличивался, не достигая максимума, с ростом положительного смещения до 50 В.

### **2.3. Методика определения адгезионной прочности покрытия**

Метод определения адгезии покрытия с подложкой [79 – 83] должен предусматривать возможность определения только величины прочности сцепления и исключить влияние на искомую величину других характеристик покрытий и подложки или промежуточных слоев между ними. Напряжения, необходимые для отделения покрытий от подложки, весьма велики, в связи с чем, возможность оценки прочности сцепления покрытия с основой может быть реализована только при использовании больших нагрузок.

Единственный метод, позволяющий реализовать такие нагрузки, основан на внедрении индентора типа Роквелла в образец [81, 82]. В качестве прибора при исследовании свойств синтезированных покрытий использовал-

ся скретч-тестер REVETEST (GSM Instruments Switzerland) [84]. Технические данные прибора приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

## Технические параметры скретч-тестера REVETEST

Диапазон нормальной силы	от 0,5 до 200 Н
Разрешение по нагрузке	3 мН
Максимальная сила трения	200 Н
Разрешение по силе трения	3 мН
Максимальная длина царапины	70 мм
Скорость царапания	от 0,4 до 600 мм/мин
Максимальная глубина	1 мм
Разрешение по глубине	1,5 нм
Платформа ХУ	70 мм × 20 мм
Разрешение ХУ	0,25 мкм
Увеличение видео микроскопа	200×, 800×
Камера видео микроскопа	Color 768 × 582

Для определения адгезионной прочности покрытия на поверхности покрытия алмазным индентором типа Роквелла наносились царапины при непрерывно возрастающей нагрузке. В процессе испытаний осуществлялась регистрация различных физических параметров в зависимости от приложенной нагрузки и длины царапины. Момент адгезионного разрушения покрытия фиксировался после испытаний визуально с помощью оптического микроскопа, оборудованного цифровой камерой, а также по изменению одного из пяти параметров: акустическая эмиссия, сила трения, коэффициент трения, глубина проникновения индентора и остаточная глубина царапины.

В результате испытаний определялась минимальная (критическая) нагрузка ( $L_c$ ), которая приводит к разрушению покрытия. Следует отметить, что

не все регистрируемые события, связанные с разрушением покрытия, описывают собственно адгезию покрытия к подложке. Так  $L_{C1}$  обозначает момент появления первой трещины,  $L_{C2}$  – отслаивание участков покрытия и  $L_{C3}$  – пластичное истирание покрытия до подложки. Совокупность различных параметров, регистрируемых в процессе испытаний, повышает достоверность методики и точность определения критической нагрузки. Данная методика соответствует международному стандарту ISO DIS 20502.

## **2.4. Исследование структуры и состава нанокompозитных покрытий**

Современный анализ вещества основан на измерении характеристик частиц и излучений, испускаемых твердым телом, которое бомбардируется фотонами, электронами или тяжелыми частицами. Идентификация элементов осуществляется по энергии испускаемого излучения, а атомная концентрация определяется по его интенсивности. Основными процессами в анализе материалов являются кулоновское рассеяние на атоме (обратное рассеяние Резерфорда), образование вакансий на внутренних оболочках электронной структуры (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) и переходы между уровнями (электронный микроанализ). В данном подразделе изложены соответствующие методы анализа синтезированных покрытий, использованные в работе.

### **2.4.1. Исследование топографии поверхности покрытий**

Рельеф поверхности исследовался методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) [85, 86] на микроскопах РЭМ-103-Э и РЭМ-103-01, производства компании «SELMИ» (г. Сумы, Украина). В основу метода положено сканирование электронным лучом в X- и Y-направлениях поверхности объекта. Внутри области взаимодействия происходит как упругое, так и неупру-



гое рассеяние электронов на мишени, в результате которого в детекторе возникают характеристические сигналы. Их интенсивность дает возможность определить локальную топографию в месте падения луча, состав участка и т. д. За счет установленной связи между любым произвольно выбранным набором точек на поверхности образца с экраном компьютера получают изображение, повторяющее форму объекта. Фотография представляет собой чередование участков с разной контрастностью. Рабочая программа позволяет проводить элементный анализ с разрешением порядка 10 нм. Исследования проводились в рабочем вакууме  $6,7 \times 10^{-3}$  Па. Область сканирования располагалась перпендикулярно главной оптической оси. Поскольку образцы имели шероховатую поверхность, то их топографическая съемка проводилась в режиме большой глубины фокуса. Основная часть фотографий получена в режиме отраженных электронов. Режим вторичных электронов применялся для получения информации об участках образца со сложным рельефом [87].

Одновременно для изучения морфологии и структуры поверхности покрытий использовался электронно-ионный сканирующий микроскоп Quanta 200 3D, оснащенный рентгенофлуоресцентным микроанализатором EDAX с программным обеспечением.

#### **2.4.2. Определение элементного состава покрытий**

Исследования элементного состава полученных покрытий проводились на растровом электронном микроскопе с помощью спектрометра с дисперсией по энергии ЭДС-2. Возбуждение атомов осуществлялось пучком электронов энергией 3 – 10 кэВ. Глубина микроанализа составляла порядка 1 нм. Физическая суть микроанализа сводится к регистрации характеристического рентгеновского излучения (квантов энергии), возникающего в результате перехода атома в невозбужденное состояние после электронного облучения. Идентификация неизвестных элементов проводилась с учетом K, L и M се-

рий в спектрах, полученных с помощью Li-Si детектора в зависимости от их положения в энергетическом диапазоне 0,7 – 10 кэВ.

В основу количественного элементного анализа положена прямопропорциональная зависимость интенсивности характеристического излучения от концентрации элемента в образце. Массовая доля искомого элемента определялась с учетом следующих соотношений [88]:

$$C_i = \frac{I_i \times I_{(B)} \times C_{(i)} \times G_i}{I_B \times I_{(i)} \times G_{(i)}}, \quad (2.3)$$

где  $C_i$  и  $C_{(i)}$  – массовые доли элемента  $i$  в анализируемом микрообъеме образца и эталона соответственно;

$I_i$  – измеренная интенсивность характеристического рентгеновского излучения;

$I_B$  – измеренная интенсивность непрерывного излучения.

Отношение  $G$ -факторов является поправкой, учитывающей то, что в эталоне и в образце может генерироваться одинаковая интенсивность непрерывного излучения на единицу массы в единичном объеме. Дополнительные исследования химического состава полученных покрытий проводились методом рентгенофлуоресцентного анализа на установке СПРУТ (Украина). Метод основан на зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от концентрации элемента в образце. При облучении образца мощным потоком излучения рентгеновской трубки возникает характеристическое флуоресцентное излучение атомов, которое пропорционально их концентрации в образце. Излучение разлагается в спектр при помощи кристалл-анализаторов, далее с помощью детекторов и счетной электроники измеряется его интенсивность. Математическая обработка спектра позволяет проводить количественный и качественный анализ. Интенсивность титана определялась методом РФА по аналитической линии  $K_{\alpha}$ . Концентрация рассчитывалась методом фундаментальных параметров. Интенсивность кремния определялась мето-

дом РФА по аналитической линии  $K_\alpha$ . Мешающим для определения интенсивности кремния является аналитическая линия циркония  $ZrL_i$ . Учет наложенных линий проводился при помощи измерения  $ZrL_\alpha$  и  $K_\alpha$  кремния в двух образцах сравнения – чистый цирконий и цирконий с 4 % кремния (см. рис. 2.5). Исследование элементного состава поверхности и приповерхностных слоев осуществлялось также методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР). Погрешность измерения профилей этими методами не превышает 5 %.

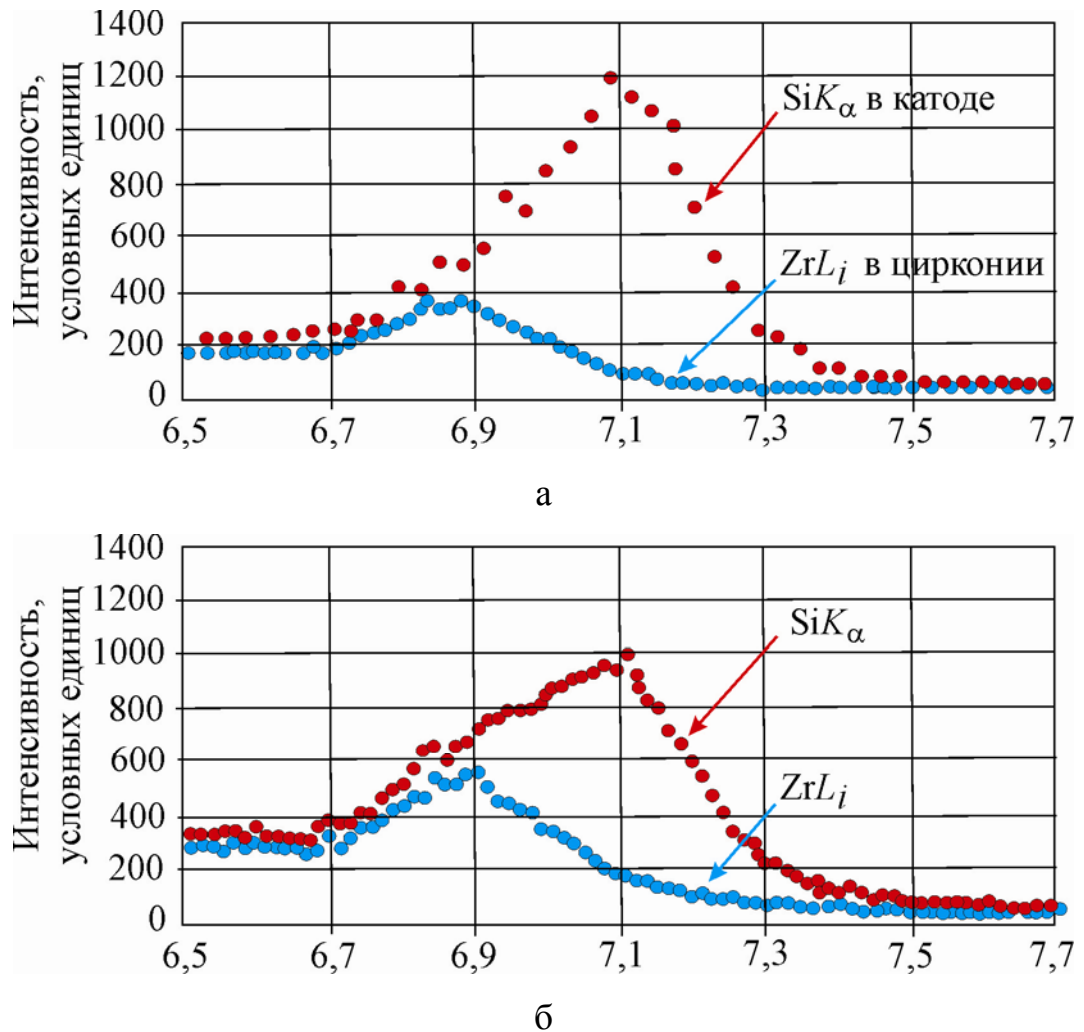


Рис. 2.5. Линия  $SiK_\alpha$  и  $ZrL_i$ : а – в катоде с 32 % Ti; б – в катоде без Ti

Метод обратного рассеяния Резерфорда основан на облучении поверхности образца пучком ионов с энергией от 1 до 3 МэВ (обычно используются ионы  $He^+$  или  $H^+$ ). Диаметр пучка, как правило, составляет от 10 мкм до 1 мм. Спектр РОР представляет собой график: по оси абсцисс располагается номер

энергетического канала  $n_i$ , в который попадает рассеянный ион с определенной энергией, а по оси ординат – количество ионов  $H_i$ , попавших в канал  $n_i$ . В зависимости от типа анализатора (полупроводникового, магнитного и т. п.) можно получить различные характеристики обратно рассеянных частиц. Высокоэнергетические ионы коллимированного пучка испытывают ряд упругих соударений с неподвижными ядрами мишени. Под воздействием силы кулоновского отталкивания частички рассеиваются на некоторый угол и регистрируются полупроводниковым детектором. Идентификация атомов исследуемого материала происходит с учетом изменения энергии рассеянной частицы после ее соударения с соответствующим атомом мишени. Энергия после столкновения определяется только массами частиц и углом рассеяния. Метод POP позволяет устанавливать элементный состав мишени по глубине до 100 Å [88].

### 2.4.3. Исследование фазового состава покрытий

Исследования фазового состава, структуры проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в фильтрованном излучении Fe- $K_\alpha$  и Cu- $K_\alpha$  с использованием во вторичном пучке графитового монохроматора.

Определение фазового состава образца основано на том, что каждая фаза имеет собственную кристаллическую решетку, которая характеризуется определенным набором межплоскостных расстояний  $d_{HKL}$ . Их числовые значения рассчитывались с учетом углов  $2\theta$  (дифракционные максимумы рентгенограммы) по уравнению Вульфа-Брегга [89, 90]:

$$2d_{HKL} \sin\theta = n\lambda, \quad (2.4)$$

где  $\theta$  – угол скольжения;

$n$  – порядок отражения.

Тип решетки кубических материалов определялся по ряду чисел

$$\theta = \frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_k}, \quad (2.5)$$

где:

$\theta_k$  – угол данной линии;

$\theta_i$  – угол первой линии.

Параметр решетки  $a_{HKL}$  рассчитывался из соотношения:

$$a_{HKL} = d_{HKL} \times \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} \quad (2.6)$$

Индицирование ромбоэдрической сингонии в гексагональных осях носит более сложный характер, поскольку квадратичная форма отношения квадратов синусов превращается в ряд целых чисел лишь для набора плоскостей  $HK0$  или  $00L$ .

Расчет параметров решетки  $a$  и  $c$  проводится по соотношениям:

$$a_{HK0} = \frac{l}{\theta} \sqrt{\frac{H^2 + HK + K^2}{3}}, \quad (2.7)$$

$$c_{HKL} = \frac{\sqrt{3} \times L \times a_{HK0} \times l}{\sqrt{12 \times a_{HK0}^2 \times \sin^2 \theta - 4l^2 \times (H^2 + HK + K^2)}}. \quad (2.8)$$

Если на рентгенограмме проявлялись фазы, структуру которых указанными методами определить невозможно, то можно идентифицировать каждую фазу сравнением углов дифракции  $\theta$  (или межплоскостных расстояний  $d_{HKL}$ ) с данными для тех фаз, которые ожидаются в образце (согласно результатам элементного анализа и фазовых диаграммам). Для этого в работе использовались справочные таблицы межплоскостных расстояний и относительной интенсивности линий, а также компьютерная база данных

PCPDFWIN. Количественный фазовый анализ состоит в определении присутствия одной или нескольких фаз в многофазных соединениях и основан на том, что интегральная интенсивность линий каждой фазы пропорциональна объемной доле данной фазы в смеси. При этом проводится количественное сравнение интенсивностей линий различных фаз друг с другом или с интенсивностью линий эталона, полученных в тех же условиях. Для выделения аналитических линий каждой фазы, по которым производится сопоставление интенсивностей, необходимо предварительно провести качественный фазовый анализ. Обычно в качестве аналитической линии выбирается наиболее интенсивная линия данной фазы, свободная от наложения других линий.

Интегральная интенсивность отражения  $HKL$  при съемке на дифрактометре с фокусировкой по Бреггу-Брентано определяется по формуле

$$I_{HKL} = k P(\theta_{HKL}) F_{HKL}^2 \frac{1}{2\mu} p_{HKL} \frac{v}{V_y^2}, \quad (2.9)$$

где  $k$  – постоянная для всех линий дифрактограммы величина;

$$P(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \text{ – угловой фактор;}$$

$F_{HKL}$  – структурный фактор (с учетом теплового множителя);

$\mu$  – коэффициент линейного ослабления образца;

$p_{HKL}$  – фактор повторяемости;

$V_y$  – объем элементарной ячейки;

$v$  – объемная доля данной фазы.

Для смеси двух кристаллических фаз  $\alpha$  и  $\beta$  имеем выражение:

$$\frac{I_{HKL}^\alpha}{I_{H_1K_1L_1}^\beta} = \frac{P(\theta_{HKL}^\alpha) (F_{HKL}^\alpha)^2 p_{HKL}^\alpha (V_y^\beta)^2}{P(\theta_{H_1K_1L_1}^\beta) (F_{H_1K_1L_1}^\beta)^2 p_{H_1K_1L_1}^\beta (V_y^\alpha)^2} \cdot \frac{v_\alpha}{v_\beta} = K_{\alpha\beta} \frac{v_\alpha}{1 - v_\alpha}. \quad (2.10)$$

Если структура и состав каждой фазы известны, то значение коэффициента  $K_{\alpha\beta}$  можно определить расчетным путем и, по найденному из опыта отношению интенсивностей  $\frac{I_{HKL}^{\alpha}}{I_{H_1K_1L_1}^{\beta}}$ , определить объемную (а зная плотности фаз – и весовую) долю  $\alpha$ -фазы.

Данный метод расчета может быть обобщен и использоваться для определения количества каждой из фаз в многофазной смеси. Для этого необходимо измерить интенсивности аналитических линий для всех  $n$  фаз и составить систему  $n$  уравнений

$$\frac{I_1}{I_2} = K_{1,2} \frac{v_1}{v_2}; \frac{I_2}{I_3} = K_{2,3} \frac{v_2}{v_3}; \dots; \frac{I_{n-1}}{I_n} = K_{n-1,n} \frac{v_{n-1}}{v_n}; \sum_{i=1}^n v_i = I. \quad (2.11)$$

Решив данную систему уравнений можно найти объемную долю каждой фазы.

Используя рентгеновские лучи разной длины волны (от 0,2 до 0,05 нм) и, следовательно, разной проникающей способности, можно анализировать состав и структуру материала на расстоянии от поверхности [91]. Известно, что при данном излучении при съемке от плоской поверхности образца глубина проникновения рентгеновского луча в материал  $t$  подчиняется соотношению

$$t = \frac{\ln(I_0/I)}{\mu} \frac{\sin \alpha \sin(2\theta - \alpha)}{\sin \alpha + \sin(2\theta - \alpha)}, \quad (2.12)$$

где  $I_0, I$  – интенсивность соответственно падающего и отраженного луча;

$\mu$  – линейный коэффициент поглощения;

$\theta$  – угол дифракции;

$\alpha$  – угол наклона исследуемой поверхности к направлению первичного луча.

Из этого соотношения следует, что толщина исследуемого слоя материала, при данном излучении, определяется углом наклона падающих на образец рентгеновских лучей.

При наклонных съемках первичный пучок проходит в исследуемом материале расстояние  $t/\sin\alpha$ , отраженный –  $t/\sin(2\theta - \alpha)$ . Полный путь рентгеновского луча в материале

$$x = \frac{t}{\sin\alpha} + \frac{t}{\sin(2\theta - \alpha)} = t \frac{\sin\alpha + \sin(2\theta - \alpha)}{\sin\alpha \sin(2\theta - \alpha)}, \quad (2.13)$$

толщину  $t$  рассеивающего слоя можно оценить по формуле (2.12).

При анализе тонких поверхностных слоев в формулы для оценки толщины эффективно рассеивающих слоев необходимо вводить поправки, связанные с отклонением поверхности от идеально гладкой.

Рентгеновский дифракционный метод позволяет измерять напряжения в каждой точке поверхности объекта при любом распределении напряжений. Существуют различные способы определения макронапряжений (способ суммы главных напряжений, способ одной наклонной съемки, способ нескольких наклонных съемок), однако все они могут быть объединены в рамках так называемого  $\sin^2\psi$ -метода [92]. При рентгеновском способе измерения деформации толщина отражающего слоя  $h$  мала (обычно  $10 \div 20$  мкм), поэтому для такого тонкого слоя в соответствии с представлениями теории упругости компоненту главных напряжений  $\sigma_3$ , нормальную к поверхности образца, можно принять равной нулю (рис. 2.6). Строго говоря, даже при указанной глубине проникновения рентгеновских лучей величина  $\sigma_3 \neq 0$ . Однако ошибка, вносимая таким допущением, не превышает  $1 \div 2$  %.

При рентгеновском способе изучения остаточных напряжений реализуется двухосное напряженное состояние, при этом главная плоскость эллипсоида деформаций совпадает с поверхностью образца, то есть система осей эллипсоида деформаций совпадает с системой координат образца. В общем



случае такое совпадение может не наблюдаться. Для двухосного напряженного состояния получаем следующее соотношение:

$$\varepsilon_{\psi,\varphi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\varphi} \sin^2 \psi + \varepsilon_3, \quad (2.14)$$

то есть, должна наблюдаться линейная зависимость между измеряемой деформацией и  $\sin^2 \psi$ .

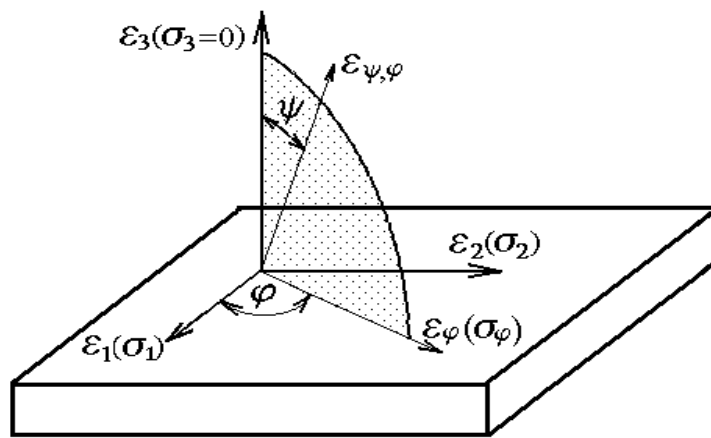


Рис. 2.6. Схема измерения деформации  $\varepsilon_{\psi,\varphi}$  в направлении  $\psi, \varphi$ . Система координат образца и система главных осей совпадают

При рентгенографическом анализе полей остаточных макронапряжений в качестве масштаба при определении деформации выбирается межплоскостное расстояние некоторого семейства кристаллографических плоскостей ( $HKL$ ). Тогда  $\varepsilon_3$  и  $\varepsilon_{\psi,\varphi}$  в соотношении (2.14) могут быть представлены следующим образом:

$$\varepsilon_3 = \frac{d_3 - d_0}{d_0} = \frac{d_{\perp} - d_0}{d_0}, \quad (2.15)$$

$$\varepsilon_{\psi,\varphi} = \frac{d_{\psi,\varphi} - d_0}{d_0}, \quad (2.16)$$

где  $d_0$  – межплоскостное расстояние плоскостей ( $HKL$ ) в ненапряженном состоянии;

$d_3$  – межплоскостное расстояние в направлении нормали к поверхности образца, что отвечает рентгеновской съемке при  $\psi = 0$ ;

$d_{\psi,\varphi}$  – межплоскостное расстояние тех же плоскостей в напряженном состоянии, измеряемое в направлении, определяемом углами  $\psi, \varphi$ .

В дальнейшем  $d_3$  будем обозначать через  $d_{\perp}$ , чтобы подчеркнуть, что направление измерения деформации (то есть нормаль к отражающим плоскостям) совпадает с нормалью к поверхности образца. Такую съемку называют перпендикулярной, в отличие от наклонных съемок, когда  $\psi \neq 0$ .

Подставим (2.15) и (2.16) в соотношение (2.14) и с учетом принятого предположения, что  $\sigma_3 = 0$ , получим основное соотношение  $\sin^2 \psi$ -способа:

$$\frac{d_{\psi,\varphi} - d_0}{d_0} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma_{\varphi} \sin^2 \psi + \frac{d_{\perp} - d_0}{d_0}, \quad (2.17)$$

где  $E$  – коэффициент Пуассона;

$\nu$  – модуль Юнга.

Можно существенно снизить влияние случайных ошибок и повысить точность определения  $\sigma_{\varphi}$ , если произвести несколько наклонных съемок под разными углами  $\psi$ . Соотношение (2.17) тогда можно записать в следующем виде:

$$\frac{d_{\psi_i,\varphi} - d_0}{d_0} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma_{\varphi} \sin^2 \psi_i + \frac{d_{\perp} - d_0}{d_0}. \quad (2.18)$$

Уравнение в виде (2.16) является традиционной формой уравнения для рентгенографического определения остаточных макронапряжений.

Из соотношений (2.15 – 2.18) видно, что при сформулированных допущениях получается линейная зависимость измеряемой деформации

$\varepsilon_\psi = \frac{d_\psi - d_0}{d_0}$  от  $\sin^2 \psi$ . График в координатах  $\varepsilon_\psi - \sin^2 \psi$  называют  $\sin^2 \psi$ -

графиком. Для построения  $\sin^2 \psi$ -графика в соответствии с соотношениями (2.17) и (2.18) необходимо выполнить одну перпендикулярную съемку и несколько наклонных. Съемку под углом  $\psi$  осуществляют, поворачивая образец на заданный угол  $\psi$  относительно его положения, установленного при съемке по схеме  $\theta/2\theta$ , то есть при  $\psi = 0$ .

## 2.5. Исследование механических характеристик покрытий

При выполнении работы механические испытания проводились нанотвердомером Nano Indenter II (MTS Systems, USA) с применением индентора Берковича (трехгранная алмазная пирамида). Этот метод позволяет изучать микромеханическое поведение и структурную чувствительность механических свойств тонких приповерхностных слоев [93, 94].

В процессе испытаний с высокой точностью регистрировалась зависимость перемещения вершины индентора Берковича от создаваемой нагрузки. Точность измерения глубины отпечатка равна  $\pm 0,04$  нм, нагрузки на индентор –  $\pm 75$  мН. Прибор выполняет около 3 замеров нагрузки и перемещения за 1 секунду. Типичная экспериментальная кривая непрерывного индентирования, зависимость нагрузки от глубины вдавливания приведена на рис. 2.7.

Для уменьшения вибраций прибор установлен на виброизолирующем столе. При каждом испытании индентор нагружался/разгружался три раза, каждый раз до более высокой нагрузки которая не превышала 5 мН ( $\approx 0,5$  Г) при глубине 150 нм. В исследованиях по индентированию происходит запись кинетической диаграммы, и одновременно определяется твердость и модуль

Юнга, а их соотношение позволяет сравнивать относительную твердость разных материалов, в том числе в различном структурном состоянии.

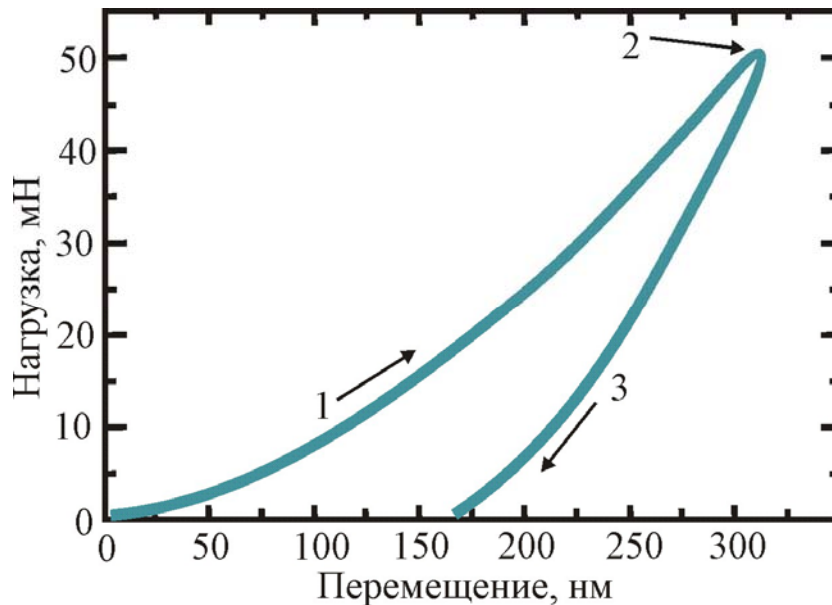


Рис. 2.7. Диаграмма нагружения индентора Берковича [93]:

- 1 – участок роста нагрузки на индентор;
- 2 – участок выдержки индентора под максимальной нагрузкой;
- 3 – участок разгрузки индентора

Испытания обычно проводятся по следующей схеме (рис. 2.7):

- 1) нагружение до максимальной нагрузки;
- 2) выдержка в течение 10 ÷ 20 секунд;
- 3) уменьшение нагрузки на 80 %;
- 4) выдержка при постоянной нагрузке в течение 30 секунд для измерения теплового дрейфа;
- 5) полная разгрузка индентора.

Верхняя кривая соответствует нагружению и отражает сопротивление материала внедрению индентора, а нижняя описывает возврат деформации после снятия внешней нагрузки и характеризует упругие свойства материала. Трехмерные топометрические измерения формы отпечатков индентора Бер-

ковича на наноуровне проводились сканирующим зондовым микроскопом NanoScope IIIa серии Dimension 3000<sup>TM</sup>. Перед началом измерений с помощью компьютерной программы задавались параметры испытаний: нагрузка, скорость нагружения, время выдержки под нагрузкой и скорость разгрузки. Скорость роста нагрузки обычно подбирается таким образом, чтобы время нагружения было равно 10 секундам. Остановка на 30 секунд во время разгрузки производится для измерения скорости теплового расширения стержня индентора. Вызвано это тем, что температура индентора и образца никогда не бывает абсолютно одинаковой. Поэтому после контакта индентора с образцом начинается расширение или сокращение стержня индентора, которое прибор воспринимает как изменение глубины контакта. Высокая чувствительность прибора приводит к тому, что различие в температуре образца и индентора даже на несколько десятых долей градуса может существенно исказить результаты испытаний. Чтобы уменьшить различие в температуре образца и индентора, образец помещается в прибор за 12 часов до начала испытаний. Температура в помещении поддерживается постоянная с точностью  $\pm 0,5$  градуса. Испытания не начинаются, если скорость теплового расширения стержня индентора выше 0,05 нм/секунду. Во время разгрузки для каждого испытания скорость теплового расширения индентора измеряется еще раз и в результаты вносится соответствующая поправка.

В исследованиях по индентированию происходит запись кинетической диаграммы, и одновременно определяется твердость и модуль Юнга, а их соотношение позволяет сравнивать относительную твердость разных материалов, в том числе в различном структурном состоянии.

Так как при обычном методе измерения твердости материала сложность связана, в основном, с измерением размера отпечатка, полученного при малой нагрузке, то при измерении твердости в методе наноиндентирования по глубине отпечатка основной проблемой является обработка полученной диаграммы внедрения наноиндентора.

При внедрении индентора вблизи области контакта создается сложное напряженное состояние, близкое к всестороннему сжатию, а деформация, распространяющаяся вглубь материала, имеет как упругую (обратимую), так и пластическую (необратимую) составляющую. Анализ кривых индентирования дает возможность определять не только твердость, но и модуль упругости, соотношение полной работы индентирования и ее упругой и неупругой (пластической) составляющих [95].

В процессе исследований данные индентирования обрабатывались по методике Оливера-Фара [96], состоящей в подборе параметров степенной функции, описывающей экспериментальную зависимость глубины нагружения от приложенной нагрузки, и расчете твердости и модуля Юнга по этим данным.

Значение твердости рассчитывалось как отношение максимальной нагрузки к площади проекции не восстановленного отпечатка, а модуль упругости исходя из площади проекции отпечатка и контактной жесткости, определяемой как наклон верхней трети кривой нагружения и задаваемого коэффициента Пуассона.

## **2.6. Изучение теплофизических характеристик нанокompозитных покрытий**

Влияние высокотемпературного отжига на термическую стабильность фазового состава и структуры покрытий на основе Zr, Ti, Si и N осуществлялось в воздушной среде и в вакууме. Для изучения термической стабильности покрытий в воздушной среде использовалась электрическая муфельная лабораторная печь СНОЛ 3/11 с полезным объемом 3 литра. Рабочая камера электропечи образована керамическими муфелями с вмонтированными в них спиральными железо-хром-алюминиевыми проволочными нагревателями. Нагрев в модификациях производится с трех сторон – боковые стенки и свод. Электропечь оборудована нагревателями, полностью запрессованными в ке-

рамику и рассчитанными на температуру до 1320 К. Температурное регулирование электрических печей производится цифровыми регуляторами температуры, позволяющими осуществлять режим термообработки с высокой точностью по заданной программе. Изучение влияния высокотемпературного отжига в вакууме проводилось в печи СНВЭ-1.3.1/16ИЗ. Электрод печь является вакуумной камерной с вольфрамовым нагревателем и экранной теплоизоляцией из молибдена. В состав вакуумной печи входят: камера нагревательная, вакуумный пост, система охлаждения, печной трансформатор, пульт управления. Технические характеристики печи приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Технические параметры вакуумной печи СНВЭ-1.3.1/16ИЗ

Наименование	Технические параметры
Мощность	20 кВт
Номинальная температура в рабочем объеме	1870 К
Стабильность поддержания температуры при управлении нагревом системой автоматического регулирования	± 5 градусов
Размеры рабочего пространства, мм:	
ширина	100
длина	300
высота	100
Масса садки, кг	15
Предельное остаточное давление в холодном состоянии, Па	$6,65 \times 10^{-3}$
Расход воды, м <sup>3</sup> /час	0,8
Номинальное напряжение, В	380/220

Отжиг синтезированных покрытий проводился в воздушной среде при температурах 570 К, 670 К и 770 К, время отжига составляло 30 минут, а также в вакууме  $5 \cdot 10^{-3}$  Па при следующих температурах: 570 К; 770 К; 1070 К; 1450 К, в течение 30 минут.

## **Выводы к разделу 2**

1. На основе анализа литературных источников определены методы исследования нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, полученных методом вакуумно-дугового осаждения.

2. Определены физические параметры в методе вакуумно-дугового осаждения, применяемого для синтеза нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N.

3. Выбрана совокупность методов исследований, позволяющая оценить влияние состава испаряемого материала на изменение морфологии, элементного состава и структурно-фазовые превращения в нанокompозитных покрытиях (микрорентгеноспектральный анализ, растровая электронная микроскопия, метод обратного резерфордовского рассеяния, рентгеноструктурный анализ).

4. Для определения влияния температуры на фазовый состав, структуру и механические характеристики (нанотвердость) полученных нанокompозитных покрытий осуществлялся высокотемпературный отжиг в воздушной среде и в вакууме.

5. С учетом особенностей физико-механических свойств нанокристаллических покрытий, полученных методом вакуумно-дугового осаждения, разработана методика измерения нанотвердости покрытий.



### РАЗДЕЛ 3

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОСАЖДЕНИЯ НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Многокомпонентные нанокристаллические покрытия на основе нитридов двух и более металлов отличаются от однокомпонентных более высокими физико-механическими характеристиками, повышенной термостойкостью и находят широкое применение в качестве износостойких антифрикционных поверхностных слоев в машиностроении и в микроскопических электромеханических системах, а также как барьерные слои в микроэлектронике. Наиболее широкие перспективы для получения наноструктурных покрытий на конструкционных материалах открываются с применением вакуумных ионно-плазменных технологий: магнетронного распыления, ионного и вакуумно-дугового осаждения. Это связано с тем, что кроме термического появляются дополнительные факторы (высокая степень ионизации, плотность потока и энергия частиц), оказывающие существенное влияние на кинетику образования покрытий и позволяющие получать высококачественные покрытия из различных соединений при существенно более низких температурах. Введение в разрядную плазму реакционно-способных газов (главным образом азота, кислорода или углеводородов) давно используется для получения пленок тугоплавких соединений, которые практически невозможно получить другими методами [97 – 99].

Исследования различных пленок, полученных ионно-плазменными методами, показывают, что, как правило, они имеют более мелкодисперсную структуру, чем аналогичные термовакуумные конденсаты. Увеличение энергии осаждаемых частиц способствует формированию плотных слоев с гладкой поверхностью. Резкой границы между покрытием и подложкой не наблюдается. Для многих пленок, осаждаемых ионно-плазменными методами при невысоких температурах подложки, размер кристаллитов составляет ме-

нее  $10 \div 20$  нм, а морфология структурных особенностей чаще всего характеризуется столбчатой структурой.

Таким образом, размер кристаллитов в ионно-плазменных конденсатах можно регулировать не только изменением скорости конденсации и температуры подложки, но и изменяя энергию частиц, участвующих в формировании пленок. При ионном и вакуумно-дуговом осаждении изменять условия конденсации в процессе напыления удастся за счет изменения величины ускоряющего потенциала, подаваемого на подложку, и позволяющего в широких пределах регулировать энергию осаждающихся ионов. Отличительной особенностью технологических вакуумных дуговых источников является возможность достаточно гибкой регулировки плотности плазменного потока в процессе формирования покрытия [100].

Такие покрытия могут быть сформированы из многокомпонентного материала определенного состава, или смешиванием плазменных потоков от нескольких источников. В обоих случаях наиболее неопределенным является вопрос процентного состава компонентов испаряемого материала в покрытии. В данном разделе изучались особенности переноса составляющих испаряемого материала в покрытия, формируемые методом вакуумно-дугового осаждения.

### **3.1. Элементный состав и морфология поверхности нанокompозитных покрытий на основе TiN; ZrN; Zr, Si и N; Ti, Si и N, полученных методом вакуумно-дугового осаждения**

Методом вакуумно-дугового осаждения с использованием, подававшихся на подложку, постоянного высокочастотного напряжения, а также импульсного ВЧ напряжения получены покрытия на основе: ZrN ( $\delta = 4$  мкм), TiN ( $\delta = 4$  мкм) и Ti, Si и N. Потенциал смещения подавался на подложку от ВЧ генератора, который генерировал импульсы затухающих колебаний с частотой  $< 1$  МГц, длительность каждого импульса  $\sim 60$  миллисекунд, с час-

тотой повторений  $\sim 10$  КГц. Величина отрицательного автосмещения потенциала на подложке, благодаря ВЧ диодному эффекту, составляла 2 кВ в начале импульса (после срабатывания разрядника) и снижалась до 200 В на конечном участке импульса (перед срабатыванием разрядника) [101]. Физические параметры осаждения приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Физические параметры осаждения покрытий на основе TiN и Ti, Si и N

Испаряемый материал	Покрyтия	$I_a$ , А	$P_N$ , Па	$U_{CM}^{BЧ}$ , В	ВЧ, В	Примечания
Zr	ZrN	110	0,3	–	200	Стандартный способ
Zr	ZrN	110	0,3	200	–	Импульсная ВЧ стимуляция
Ti	TiN	100	0,3	–	200	Стандартный способ
Ti	TiN	100	0,3	200	–	Импульсная ВЧ стимуляция
Ti + Si	(Ti-Si)N	110	0,3	200	–	Импульсная ВЧ стимуляция
Zr + Si	(Zr-Si)N	110	0,3	200	–	Импульсная ВЧ стимуляция

Оценка размеров кристаллитов по ширине рентгеновских линий дает средние значения  $15 \div 30$  нм для нитрида титана, а для нитрида циркония  $25 \div 40$  нм. Морфология поверхности покрытий ZrN и TiN как осажденных при постоянном смещении 200 В (обычный режим осаждения), так и осажденных при воздействии высоковольтных импульсов (ВЧ технология), с тем же постоянным потенциалом, одинакова.

Литературные данные свидетельствуют что, для обеспечения высоких физико-механических характеристик нанокристаллических композитов, необходимо создание такой композиции, в которой поверхности твердых зерен нитрида переходного металла покрываются аморфноподобной демпфирующей прослойкой. Объемное содержание указанной прослойки для разных систем определяется межатомной силой связи и составляет  $3 \div 18$  ат. %.

Для серии образцов с покрытием на основе Ti, Si и N [102, 103] использовался порошковый материал, изготовленный в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН (Россия). Материал представлял собой смесь порошков титана ( $< 160$  мкм) и кремния ( $< 50$  мкм) с содержанием кремния 6 ат. %, спеченную в вакууме при температуре 1470 К. На рис. 3.1 приведена морфология поверхности покрытия на основе Ti, Si и N.

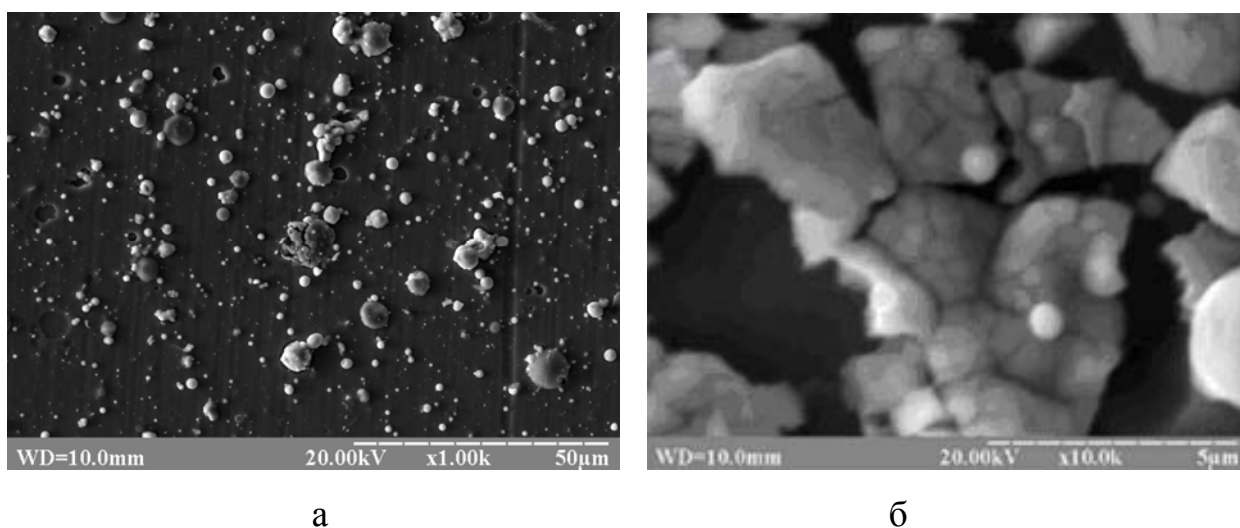


Рис. 3.1. Топография поверхности покрытия на основе Ti, Si и N, полученная методом вакуумно-дугового осаждения  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В,  $P = 3 \times 10^{-1}$  Па

а – общий вид;

б – увеличенный вид

Из рисунка 3.1 следует, что на поверхности присутствуют в большом количестве капли микронных размеров. Но в общем случае наблюдается дос-

таточно ровная поверхность, морфология участков которой исследована с помощью сканирующего туннельного микроскопа (рис. 3.2). Элементный состав покрытий, полученных методом вакуумно-дугового осаждения, анализировался энергодисперсионным методом и методом Резерфордского обратного рассеивания ионов  $4\text{He}^+$ . Указанные методы в некотором смысле дополняют друг друга. Результаты исследования элементного состава покрытий на основе Ti, Si и N приведены на рис. 3.3.

Как видно из микроанализа, проведенного на поверхности покрытия концентрация титана составляет около 74 ат. %, концентрация азота  $\approx 21$  ат. % при концентрации Si около 2,5 ат. % (рис. 3.3). С другой стороны анализ, проведенный с помощью Резерфордского обратного рассеивания ионов  $4\text{He}^+$  (рис. 3.4) показывает, что состав покрытия несколько отличается от состава полученного предыдущим микроанализом. Например, концентрация азота в покрытии на всю глубину анализа (около 3 мкм) составляет 30 ат. %, концентрация кремния около 5 ат. %, а титана – 65 ат. %.

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа на дифрактограмме покрытия выявлены достаточно сильные линии нитрида титана (TiN) имеющего кубическую решетку типа NaCl с периодом  $a = 0,427$  нм. Кроме того, на дифрактограмме имеется явно выраженное гало, что свидетельствует о возможном образовании в покрытии аморфной (нанокристаллической) фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . По-видимому, в покрытии произошел распад твердого раствора кремния в нитриде титана на нанокристаллическую фазу TiN и аморфную кремний содержащую фазу  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Анализ процессов, происходящих в покрытии при использовании импульсного ВЧ напряжения, подаваемого на подложку в процессе его осаждения, указывает на возможность получения сверхтвердых нанокристаллических покрытий при температурах подложки около 370 К. Для серии образцов с покрытием на основе Zr, Si и N была выбрана композиция катода, содержащая Si  $\sim 12$  ат. %. Из результатов микроанализа, проведенного по глубине покрытия, толщиной 2,0 мкм (рис. 3.5) концентрация Zr составила 60 ат. %, Si – 6 ат. % и 28 ат. % N.

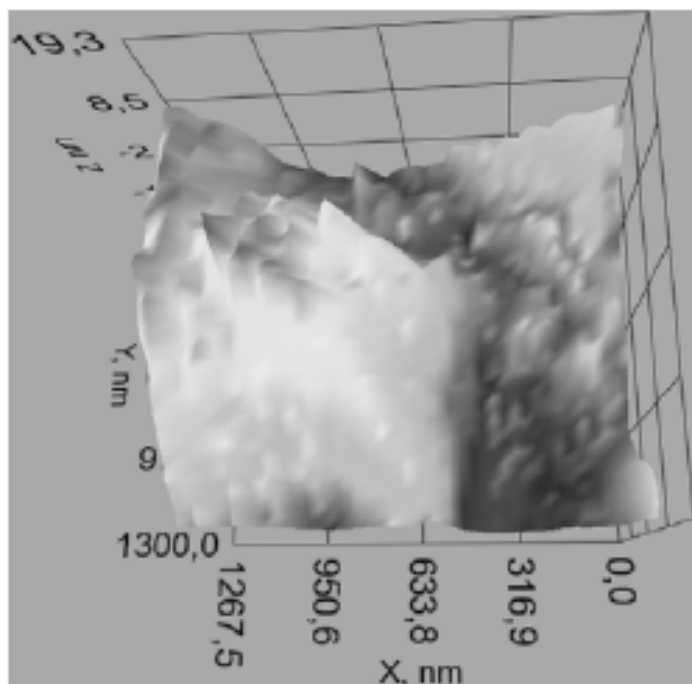


Рис. 3.2. Изображение участка поверхности покрытия на основе Ti, Si и N, полученного с помощью СТМ

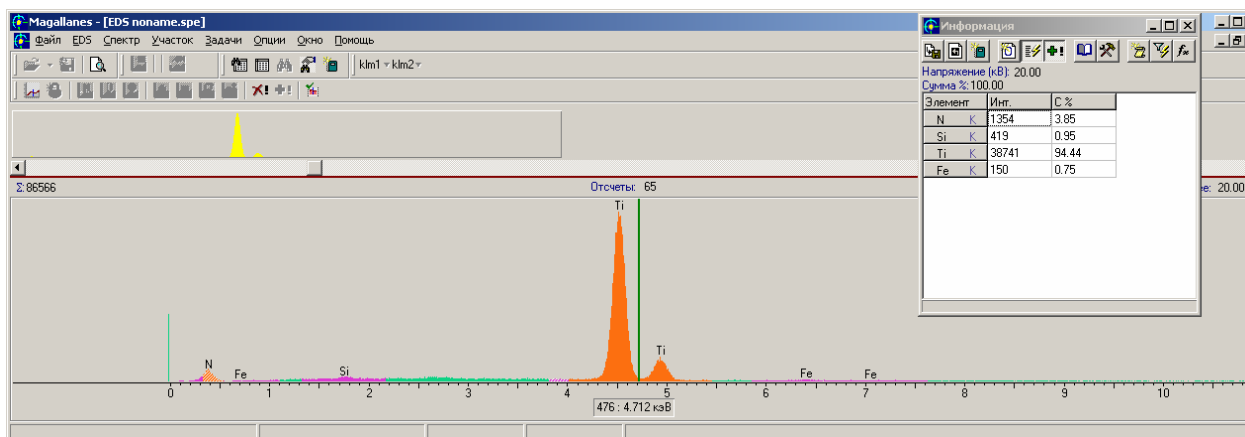


Рис. 3.3. Энергодисперсионный спектр покрытий на основе Ti, Si и N, полученной методом вакуумно-дугового осаждения:  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В,  $P = 0,3$  Па

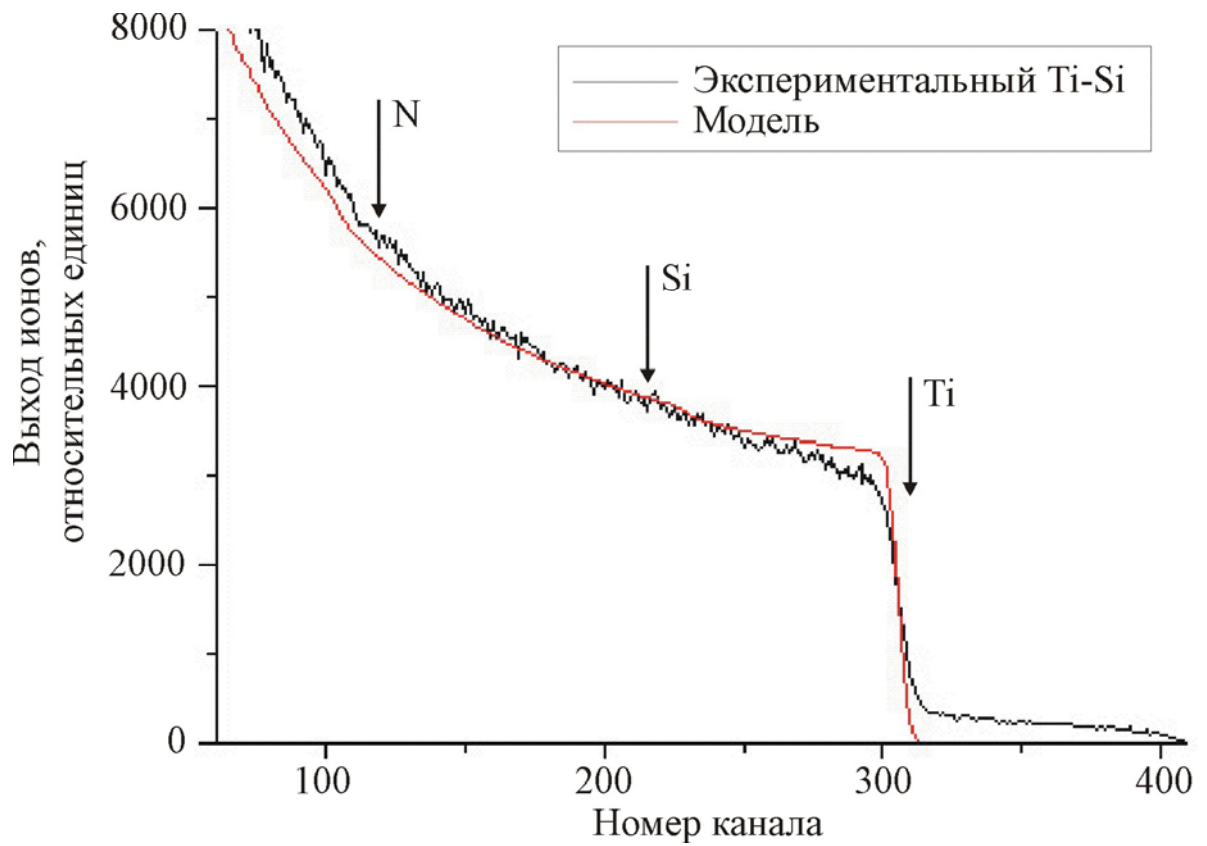


Рис. 3.4. Энергетические спектры обратного Резерфордского рассеивания ионов  $4\text{He}^+$ , полученные с поверхности образцов с твердым покрытием на основе Ti, Si и N

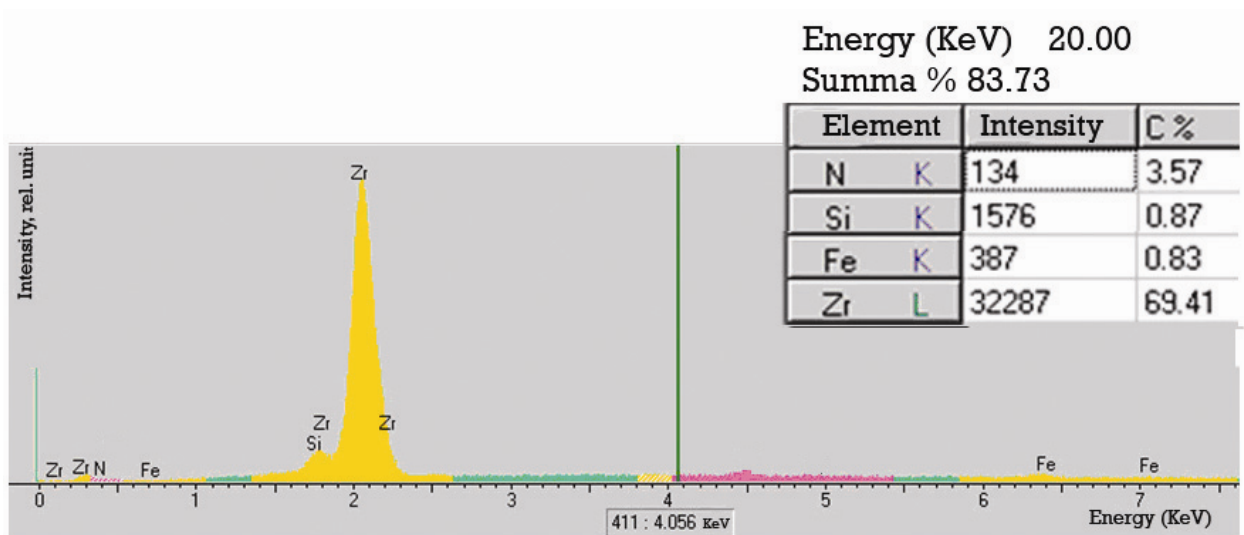


Рис. 3.5. Энергодисперсионный спектр покрытий на основе Zr, Si и N, полученной методом вакуумно-дугового осаждения:  $U_{CM}^{BЧ} = -200 \text{ В}$ ,  $P = 0,3 \text{ Па}$

Таким образом, анализ нанокompозитных покрытий на основе нитрида циркония, нитрида титана, и квазибинарных покрытий на основе Zr, Si и N; Ti, Si и N, содержащих кремний в качестве легирующего элемента полученных методом вакуумно-дугового осаждения с применением импульсной ВЧ стимуляции указывает на соответствие их по составу распыляемым катодам. При этом наблюдается существенное обеднение покрытий по кремнию.

### **3.2. Элементный состав и морфология поверхности нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N**

Для изучения особенностей формирования структурно-фазового состояния многокомпонентных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N были приготовлены два испаряемых впоследствии катода (мишени). Первый катод содержащий формирующие покрытие элементы в следующем составе: Zr – 78 ат. %; Ti – 10 ат. %; Si – 12 ат. % и второй катод в составе – Zr – 65 ат. %; Ti – 25 ат. %; Si – 10 ат. %. Для изучения особенностей формирования структурно-фазового состояния покрытий формировались три серии образцов покрытий и исследовались не меньше пяти образцов из каждой серии. Изучалось влияние основных физико-технологических параметров на процесс формирования покрытий, а именно потенциала смещения подаваемого на подложку и парциального давления реакционного газа – азота [104 – 106].

Первая серия была получена испарением катода с определяющим содержанием циркониевых атомов при следующих параметрах осаждения  $U_{CM}^{BЧ} = -100$  В,  $P = 0,3$  Па. По данным элементного микроанализа покрытия первой серии в среднем содержат 32 ÷ 35 ат. % азота, 2,5 ÷ 2,7 ат. % кремния, 4,5 ÷ 4,8 ат. % титана и 55 ÷ 58 ат. % циркония (рис. 3.6).

Таким образом, по сравнению с распыляемой мишенью наибольшее относительное обеднение по пленкообразующим атомам распыляемой мишени присуще атомам кремния.

На рис. 3.7а,б представлено изображение поверхности покрытия



( $P = 0,3$  Па,  $U_{CM}^{BЧ} = -100$  В) из которого видно, что в процессе осаждения в покрытии имеются участки с капельной фракцией размером до нескольких микрон. Однако никаких трещин не обнаружено, что свидетельствует о хорошем качестве покрытия, полученного при использовании импульсной ВЧ стимуляции осаждения покрытий.

Для образцов первой серии при более высоком отрицательном потенциале смещения  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В относительное обеднение кремниевыми атомами происходит еще более значительно, приводя к среднему составу  $2,1 \div 2,3$  ат. % кремния,  $4,4 \div 4,7$  ат. % титана,  $56 \div 59$  ат. % циркониевых атомов. Содержание атомов азота при импульсном потенциале смещения  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В несколько повышается, достигая  $6,4 \div 7,8$  мас. % (рис. 3.8), что соответствует  $35 \div 41$  ат. %.

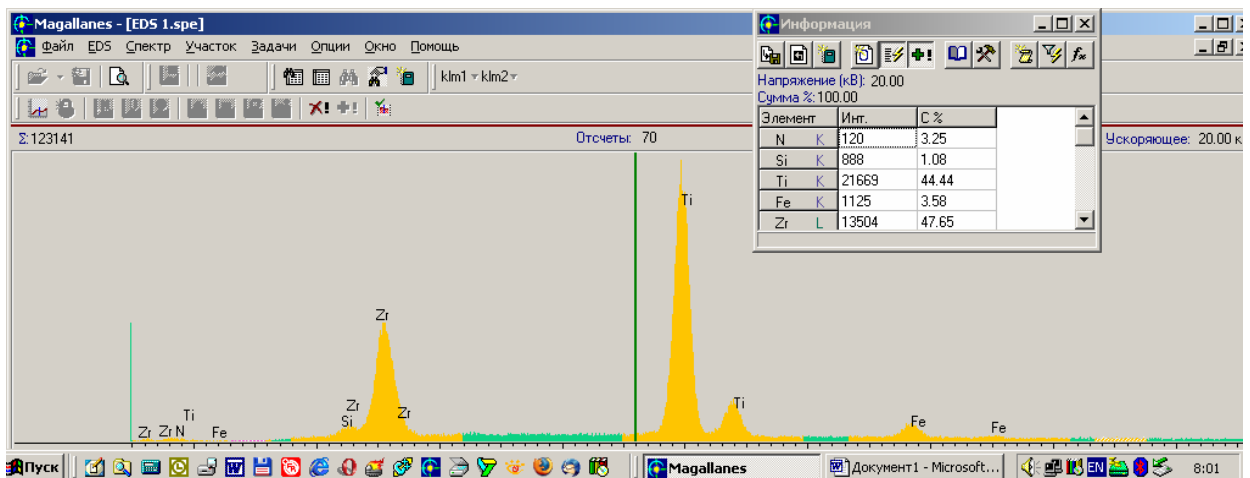


Рис. 3.6. Энергодисперсионный анализ покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, полученных при  $U_{CM}^{BЧ} = -100$  В,  $P = 0,3$  Па

Увеличение парциального давления азота приводит к уменьшению кремниевой составляющей в покрытии, см. рис. 3.9. Более обобщенные данные по площади покрытия дают результаты энергодисперсионного микроанализа.

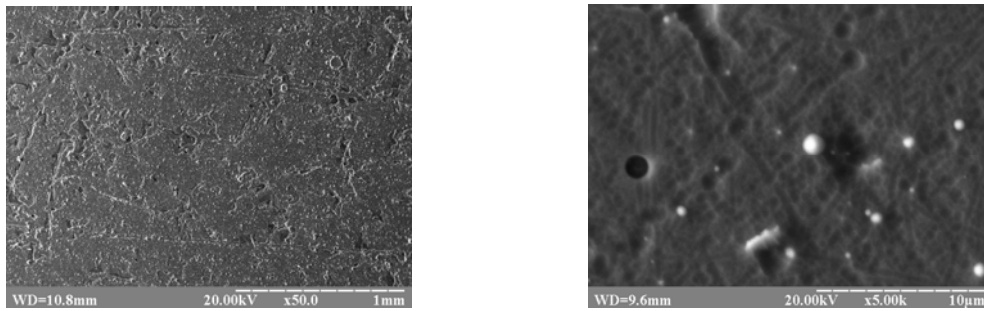


Рис. 3.7. Общий вид морфологии поверхности конденсата:

а – при 50-ти кратном увеличении;

б – увеличенный вид образующейся на поверхности капельной фазы ( $\times 500$ )

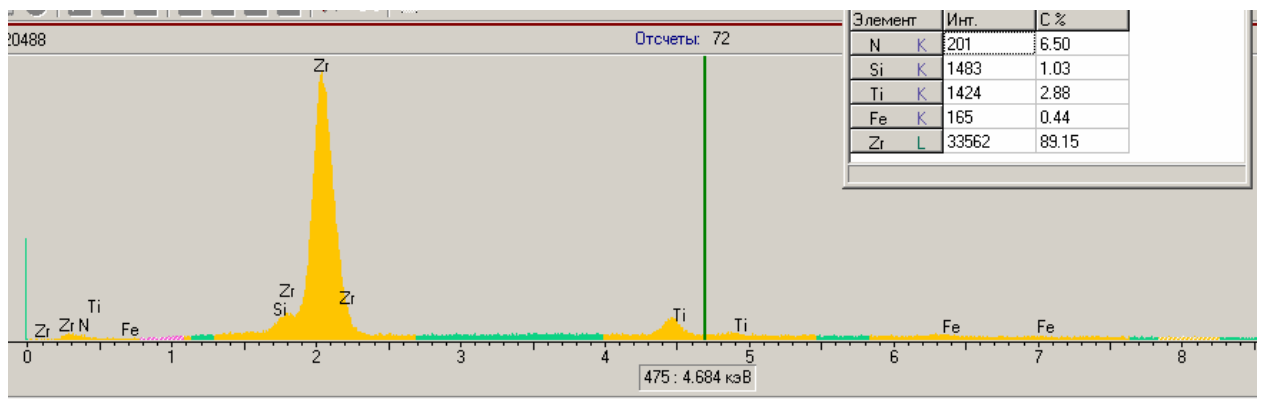


Рис. 3.8. Элементный состав покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, полученный с помощью микроанализа поверхности первой серии образцов, синтезированных при  $P = 0,3$  Па,  $U_{CM}^{BC} = -200$  В

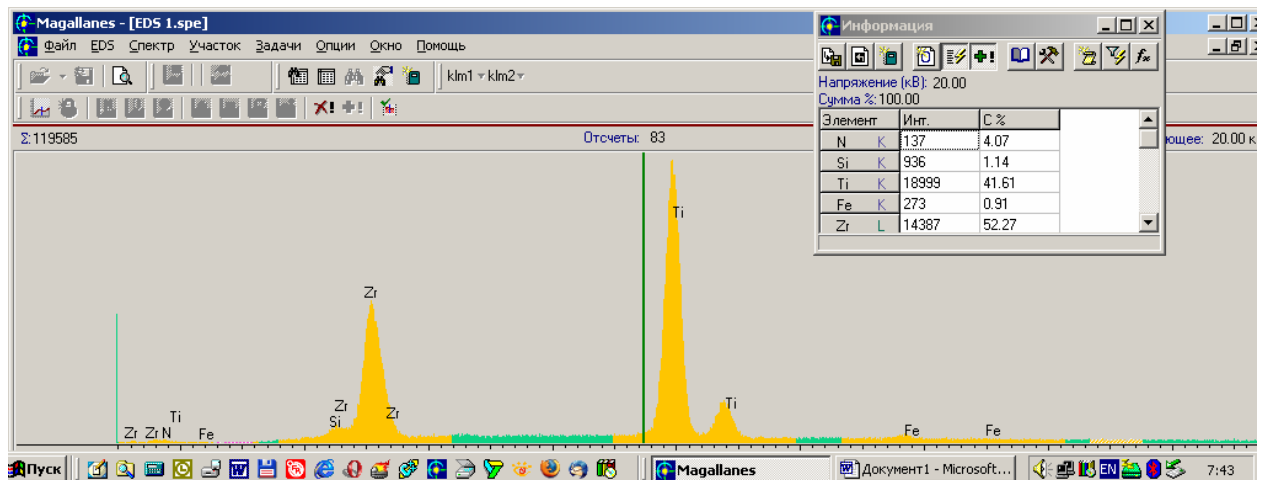


Рис. 3.9. Энергодисперсионный анализ покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, полученных при  $P = 0,7$  Па,  $U_{CM}^{BC} = -200$  В

Данные энергодисперсионного анализа, приведенные в таблице 3.2, и результирующие средние значения элементного микроанализа покрытия показывают хорошее соответствие состава материала покрытия составу распыленного катода по тяжелым элементам (без учета составляющей атомов азота): 2,1 ÷ 2,7 ат. % кремния, 3,5 ÷ 5,2 ат. % титана и 93,5 ÷ 95 ат. % циркония.

Особенностью второй серии образцов является повышение содержания сильного нитридообразующего элемента – титана (табл. 3.3). По данным энергодисперсионного анализа его содержание в осажденных покрытиях также достаточно велико, а влияние потенциала смещения на селективное распыление титановых атомов проявляется в меньшей степени по сравнению с покрытиями, полученными в первой серии (табл. 3.2).

При этом если из полученных массовых процентов оценить концентрацию атомов титана в покрытии, то по сравнению с первой серией содержание в покрытии титановых атомов изменилось от ~ 5 ат. % до ~ 50 ат. % (при условии, что учитываются только металлические атомы в покрытии).

Таблица 3.2

Результаты энергодисперсионного анализа  
покрытия на основе Zr, Ti, Si и N (первая серия)

Условия формирования покрытий	Состав катода и покрытия, ат. %				
	Zr	Ti	Si	N	Fe
Катод	78,0	12,0	10,0	-	-
$P = 0,3 \text{ Па}, U_{CM}^{BЧ} = -200 \text{ В}$	60,5	5,4	4,6	24,8	3,8
$P = 0,3 \text{ Па}, U_{CM}^{BЧ} = -100 \text{ В}$	61,9	5,3	4,2	24,8	3,8
$P = 0,7 \text{ Па}, U_{CM}^{BЧ} = -200 \text{ В}$	62,2	5,1	3,8	25,1	3,8

Данные результатов элементного микроанализа покрытия также показывают относительное снижение содержания кремниевых атомов в покрытии при большем  $U_{CM}^{BЧ} = -200 \text{ В}$  по сравнению с  $U_{CM}^{BЧ} = -100 \text{ В}$  и увеличение при

этом доли атомов азота в покрытии. В среднем для  $P = 0,3$  Па и  $U_{CM}^{BЧ} = -100$  В в покрытии содержится  $35 \div 39$  ат. % азота,  $2,2 \div 2,4$  ат. % кремния  $29 \div 31$  ат. % титана и  $32 \div 34$  ат. % циркония. При увеличении  $U_{CM}^{BЧ}$  до  $-200$  В среднее содержание элементов в покрытии меняется следующим образом:  $37 \div 41$  ат. % N,  $1,9 \div 2,2$  ат. % Si,  $27 \div 30$  ат. % Ti,  $34 \div 37$  ат. % Zr.

Таким образом, увеличение по модулю  $U_{CM}^{BЧ}$  от  $-100$  В до  $-200$  В приводит к более эффективному захвату атомов азота в приповерхностной области формируемого покрытия и более интенсивной их ионизации, что стимулирует, при этом, интенсивное протекание химической реакции образования нитрида. При этом в результате баллистического распыления легких атомов кремния и, в значительно меньшей степени – титана, происходит обеднение данными элементами растущего покрытия при увеличении по модулю  $U_{CM}^{BЧ}$ .

Таблица 3.3.

Результаты энергодисперсионного анализа  
покрытия на основе Zr, Ti, Si и N (вторая серия)

Условия формирования покрытий	Состав катода и покрытия, ат. %				
	Zr	Ti	Si	N	Fe
Катод	65,0	25,0	10,0	-	-
$P = 0,3$ Па, $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В	42,7	22,1	2,6	29,0	3,6
$P = 0,3$ Па, $U_{CM}^{BЧ} = -100$ В	40,0	23,3	2,1	31,0	3,6
$P = 0,7$ Па, $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В	41,0	21,6	1,9	32,0	3,5

Исследование морфологии поверхности (рис. 3.10 – 3.12) показало, что увеличение потенциала смещения приводит к укрупнению капельных образований в покрытии, а увеличение давления реакционной азотной среды приводит к увеличению плотности капельной фракции и снижению шероховатости покрытия (рис. 3.10).

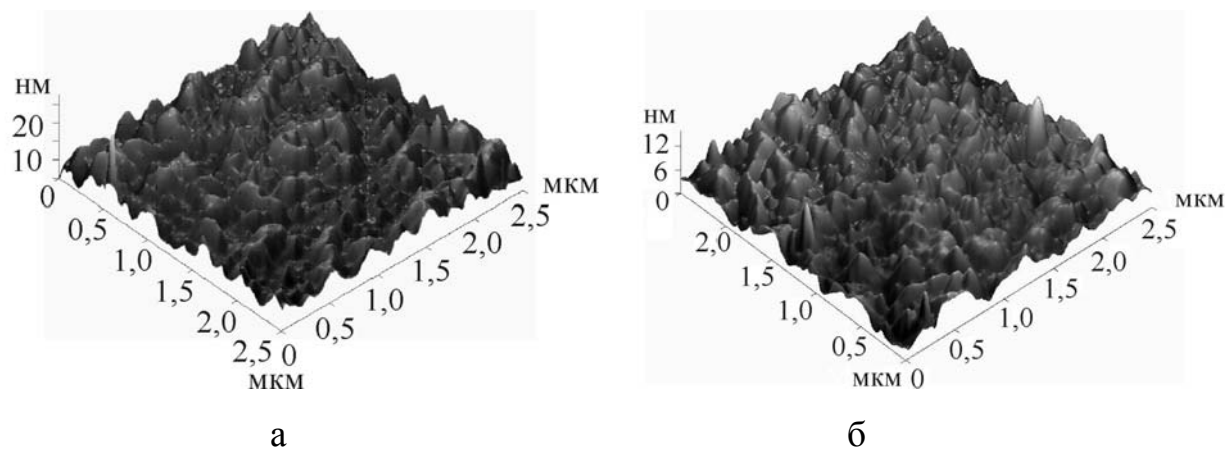


Рис. 3.10. Топография поверхности покрытий, полученных при  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В.  
Давление, Па: 0,3 (а); 0,7 (б)

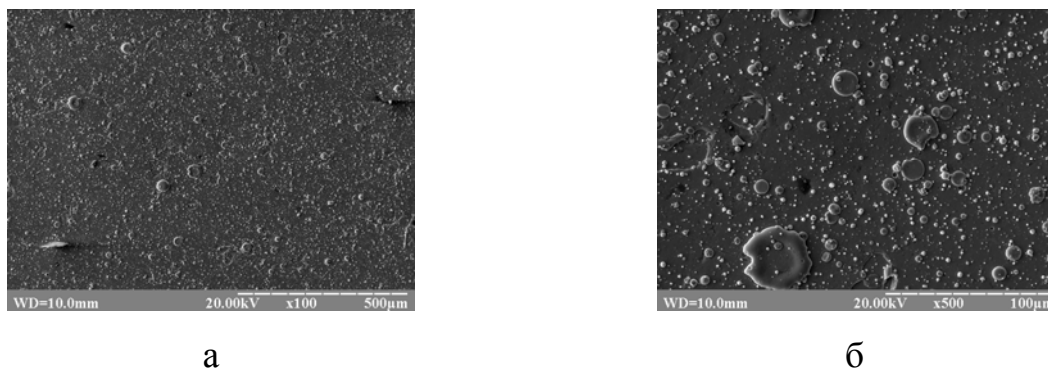


Рис. 3.11. Морфология поверхности образца, полученного при  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В,  
 $P = 0,3$  Па:

а – общий вид;  
б – увеличенный вид

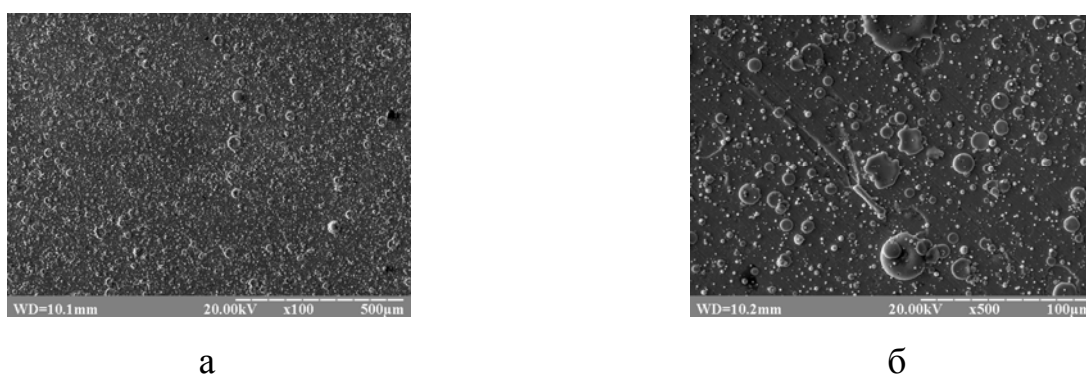


Рис. 3.12. Морфология поверхности образца, полученного при  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В,  
 $P = 0,7$  Па:

а – общий вид;  
б – увеличенный вид

Если провести сравнение морфологии поверхности для первой и второй серий образцов, то видно, что по сравнению с первой серией количество капельной составляющей во второй серии увеличивается. Таким образом, увеличение удельной концентрации титановой составляющей приводит к повышению плотности капельной фазы в покрытии.

Приведенные выше результаты свидетельствуют, что в случае невысокой теплопроводности распыляемых материалов, свойственной как титану, так и цирконию ( $\lambda_{400}(\text{Ti}) = 20 \text{ Вт}/(\text{м}\times\text{К})$ ,  $\lambda_{400}(\text{Zr}) = 22 \text{ Вт}/(\text{м}\times\text{К})$ ) [107] усиливается генерация макрочастиц, что приводит к высокой плотности в покрытиях капельной фракции.

Увеличение давления газа приводит к тому, что количество и размер макрочастиц уменьшается, особенно существенно при наличии в вакуумной камере активных газов, образующих с испаряемым материалом тугоплавкие соединения.

Отличительной особенностью третьей серии покрытий от идентичной по составу испаряемого катода второй серии, является применение сепарированного ионно-плазменного потока с целью минимизации капельной составляющей в покрытии (табл. 3.4). Такая процедура является важной при вакуумно-дуговом методе получения покрытий из элементов, обладающих слабой теплопроводностью.

Таблица 3.4

Результаты энергодисперсионного анализа покрытия на основе Zr, Ti, Si и N (третья серия с применением сепарации ионно-плазменного потока)

Условия синтеза покрытий	Состав катода и покрытия, ат. %				
	Zr	Ti	Si	N	Fe
Катод	65,0	25,0	10,0	-	-
$P = 0,8 \text{ Па}$ , $U_{CM}^{BЧ} = -150 \text{ В}$	59,9	17,8	1,3	17,5	3,5
$P = 0,1 \text{ Па}$ , $U_{CM}^{BЧ} = -150 \text{ В}$	57,8	19,7	1,2	17,9	3,4

Таким образом, в отличие от материалов, получаемых низкоионизирующим магнетронным распылением, для синтеза покрытий на основе титана и циркония, в случае вакуумно-дугового распыления, требуется, с целью совершенствования физико-механических свойств, применение сепарированных ионно-плазменных потоков. Особенности формирования покрытий в таких условиях исследуются на образцах третьей серии.

Как свидетельствуют данные энергодисперсионного анализа (табл. 3.4) отличительной особенностью этой серии образцов является значительное уменьшение относительного содержания в покрытиях легких элементов и в особенности кремниевой составляющей.

На рис. 3.13 приведены снимки, полученные атомно-силовым микроскопом, поверхности покрытия на основе Zr, Ti, Si и N, синтезированного с использованием плазменного источника с L-фильтром для подавления капельной фракции (время осаждения 45 мин, толщина 0,9 мкм).

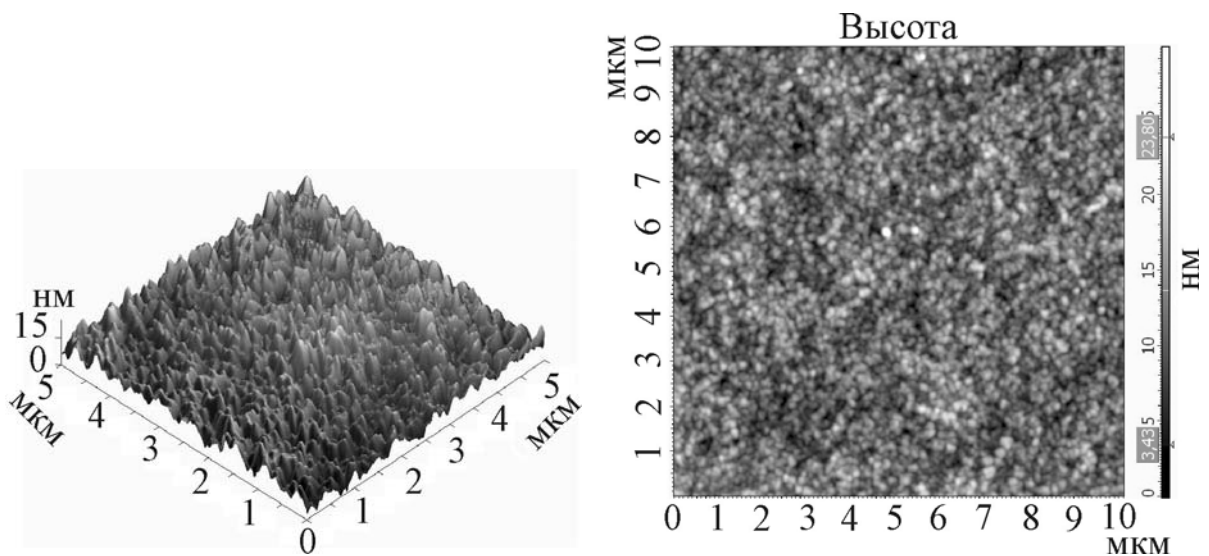


Рис. 3.13. АСМ снимки морфологии поверхности образца, полученного при  $P = 0,8$  Па,  $U_{CM}^{BЧ} = -150$  В с сепарацией ионно-плазменного потока

Как видно из снимка поверхности покрытия (рис. 3.13) использование сепарации приводит к, практически, полной очистке плазменного потока от

макрочастиц придавая ему высокие и стабильные функциональные свойства.

В табл. 3.5 приведен (в пересчете для тяжелых атомов, составляющих конденсат) элементный состав рассматриваемого покрытия, полученный с использованием методов энергодисперсионной спектроскопии и рентгенофлуоресцентного элементного анализа. Как видно из таблицы 3.5, данные об элементном составе, полученные с помощью энергодисперсионной спектроскопии достаточно хорошо согласуются с результатами рентгенофлуоресцентного элементного анализа покрытий, и демонстрируют очень близкие значения состава материала второй серии образцов. По сравнению с распыляемой мишенью наибольшее относительное обеднение в пересчете по тяжелым атомам присуще атомам кремния и титана.

Таблица 3.5

Элементный состав исследуемого конденсата

Метод исследования	Si, ат. %	Ti, ат. %	Zr, ат. %
Энергодисперсионная спектроскопия	3,5	6,5	90
Рентгенофлуоресцентный элементный анализ	2,5	3,0	94,5

Таким образом, используемые режимы получения покрытий приводят к существенному обеднению конденсата относительно легкими элементами катода: кремнием и титаном. Причем, преимущественно обедняется конденсат наиболее легкими атомами кремния.

Для образцов второй серии относительное обеднение кремниевыми атомами происходит еще более значительно, приводя к среднему составу  $1,5 \div 1,7$  ат. % кремния,  $7,5 \div 8,8$  ат. % титана,  $89,5 \div 91$  ат. % циркониевых атомов. Также повышается и среднее значение попадающих из распыляющей атмосферы атомов азота, содержание которых в конденсате становится близким к стехиометрическому  $XN$  (где  $X - Zr+Si+Ti$ ) составу. По-видимому, с



более эффективным взаимодействием титановых атомов с азотными атомами, в приповерхностной области, можно связать увеличение содержания титановых атомов по сравнению с кремниевыми в конденсатах второй серии, осаждаемых при более высоком давлении  $N_2$  атмосферы.

Сравнивая элементный состав конденсатов покрытий второй и третьей серий можно увидеть, что у образцов второй серии количество атомов кремния и титана практически совпадают. Для образцов третьей серии, полученных при более высоком давлении  $N_2$  атмосферы, характерно существенное увеличение доли атомов титана и некоторое уменьшение доли атомов кремния. При этом содержание атомов циркония для образцов обеих серий осталось практически неизменным.

Увеличение содержания атомов титана в конденсатах третьей серии объясняется, по-видимому, повышением эффективности взаимодействия атомов титана с азотом в приповерхностной области.

### 3.3. Измерение толщины покрытий на основе Zr, Ti, Si и N по интенсивности $K_\alpha$ спектральной линии Fe

Поглощение интенсивности флуоресценции при рентгенофлуоресцентном анализе от элемента подложки и основного металлического элемента конденсата может служить в качестве метода определения толщины пленки. Для информативных сигналов содержащих цирконий конденсатов на стальной подложке можно использовать аналитические линии Fe- $K_\alpha$  и Zr- $K_\alpha$  [108].

Изменение интенсивности спектральной линии подложки можно выразить формулой

$$\frac{I}{I_0} = \int_{\lambda_0}^{\lambda_k} \left( \frac{\mu_\lambda^{ndl}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_i^{ndl}}{\sin \psi} \right) \cdot \exp \left( - \left\{ \frac{\mu_\lambda^{nln}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_i^{nln}}{\sin \psi} \right\} \cdot \rho \cdot d \right) d\lambda, \quad (3.1)$$

где  $\mu_{\lambda}^{nd\lambda}$ ,  $\mu_{\lambda}^{nl\lambda}$  – массовый коэффициент ослабления тормозного излучения рентгеновской трубки длиной волны  $\lambda$  в подложке и пленке соответственно;  
 $\mu_i^{nd\lambda}$ ,  $\mu_i^{nl\lambda}$  – массовый коэффициент ослабления излучения спектральной линии в подложке и пленке соответственно;  
 $\sin \varphi$  – угол падения излучения на образец;  
 $\sin \psi$  – угол выхода излучения спектральной линии;  
 $\rho$ ,  $d$  – плотность и толщина пленки.

Массовый коэффициент ослабления пленки – сумма массовых коэффициентов ослабления химических элементов, входящих в состав пленки, пропорционально их концентрации.

Концентрация элементов определялась методом фундаментальных параметров по спектру, измеренному на кристалл-дифракционном рентгенофлуоресцентном спектрометре.

Зависимость интенсивности флуоресценции от толщины образца представляется в следующем виде [109]:

$$I_{2i} = I_0 \left( 1 - e^{-\gamma d} \right), \quad (3.2)$$

где  $I_{2i}$  – интенсивность флуоресценции от образца;  
 $\gamma$  – приведенная относительная плотность;  
 $d$  – толщина образца;  
 $I_0$  – интенсивность насыщения.

Если использовать интенсивность насыщения как градуировку можно вычислить толщину образца:

$$d = -\frac{1}{\gamma} \ln \left( 1 - \frac{I_{2i}}{I_0} \right). \quad (3.3)$$

При малой толщине образца:  $e^{-x} \approx 1 - x$ , то есть  $e^{-\gamma d} = 1 - \gamma d$  при  $\gamma d \ll 1$ . Таким образом:  $I_{2i} = I_0 \cdot \gamma \cdot d$ . Значение толщины, полученное, по ослаблению Fe- $K_\alpha$  и Zr- $K_\alpha$  для исследуемых пленок с точностью до 0,2 мкм совпадало между собой и для первой серии образцов, полученных при более низком давлении, распыляющего газа составляло  $2,9 \div 3,2$  мкм.

Для второй серии толщина конденсатов была немного ниже и составляла  $2,6 \div 2,9$  мкм. Визуализирующие РЭМ снимки показывают толщину конденсата  $3,2 \div 3,9$  нм (рис. 3.14а, б). Полученное расхождение можно объяснить неоднородностью толщины конденсата, приводящей к формированию микроучастков с «выбоинами» и капельной фракцией.

На рис. 3.14в, г представлено изображение поверхности покрытия из которого видно, что в процессе осаждения в покрытии имеются участки с капельной фракцией размером до нескольких микрометров. Однако никаких трещин не обнаружено, что свидетельствует о достаточно высоком качестве покрытия, полученного при использовании импульсной ВЧ методики.

Элементный анализ капельной фракции (рис. 3.15а, б), проведенный для покрытия, полученного при  $P = 0,3$  Па и  $U_{CM}^{BЧ} = -100$  В показал, что идет небольшое обеднение капли азотом. В случае  $P = 0,6$  Па и  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В наблюдается даже обогащение по сравнению с массивом покрытия.

Более полная информация распределения элементов в капле получена с помощью резерфордовского обратного рассеяния (см. рис 3.16). Анализ проведенный с помощью Резерфордовского обратного рассеивания ионов  $He^+$  показывает, что состав (содержимое) капли несколько отличается от состава полученного посредством микроанализа. Например, концентрация N в капле на всю глубину анализа составляет 17,42 ат. %, а концентрация Si всего около 1,13 ат. % при  $P = 0,6$  Па и  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В, а при  $P = 0,3$  Па и  $U_{CM}^{BЧ} = -100$  В, концентрация N составляет 13,37 ат. %, а концентрация Si – 1,07 ат. %.

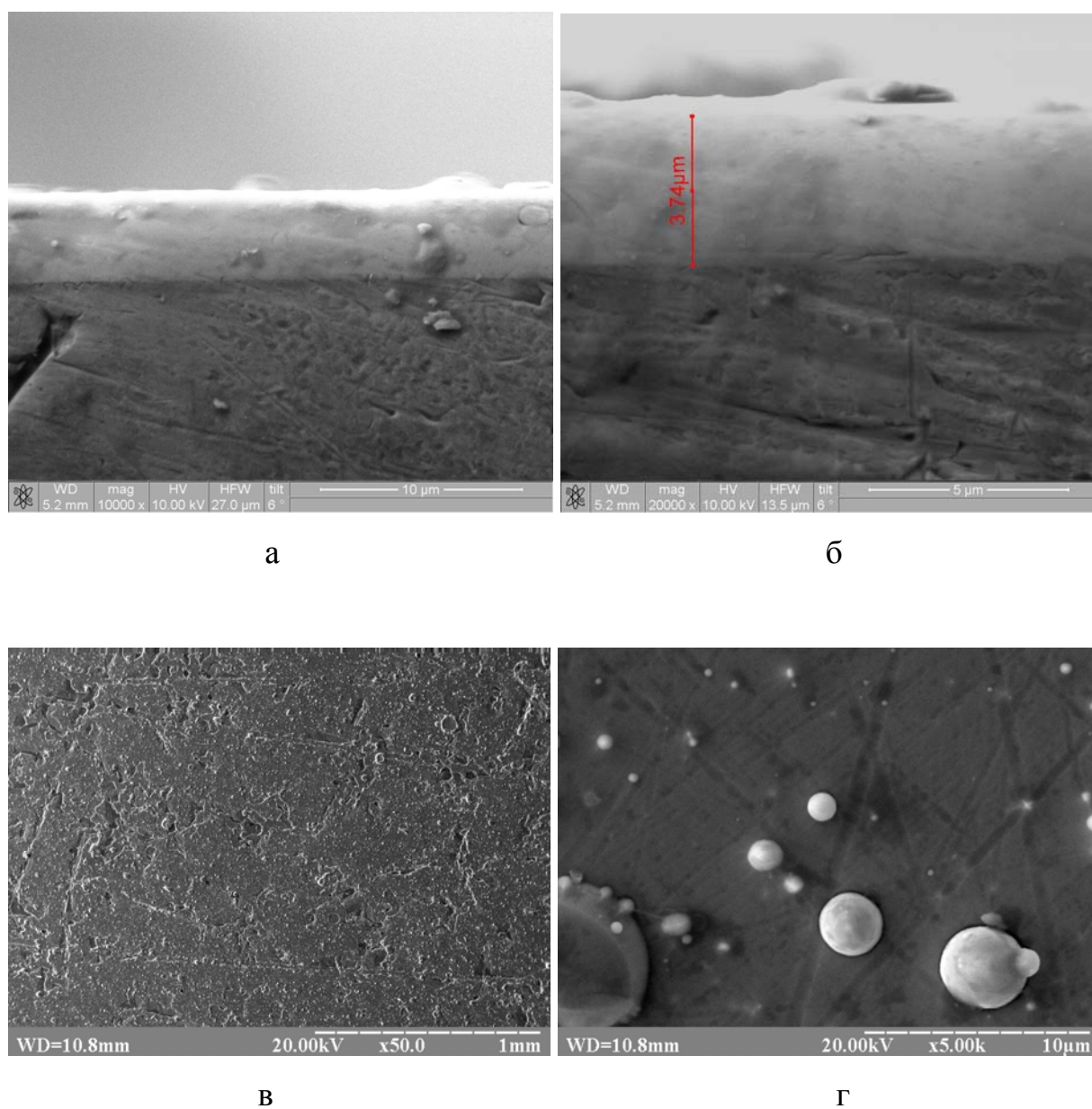


Рис. 3.14. РЭМ снимки сечения пленок первой серии на стальной подложке:

- а) общий вид сечения покрытия;
- б) увеличенный вид сечения покрытия с указанной средней толщиной;
- в) общий вид морфологии поверхности конденсата;
- г) вид образующейся на поверхности капельной фракции

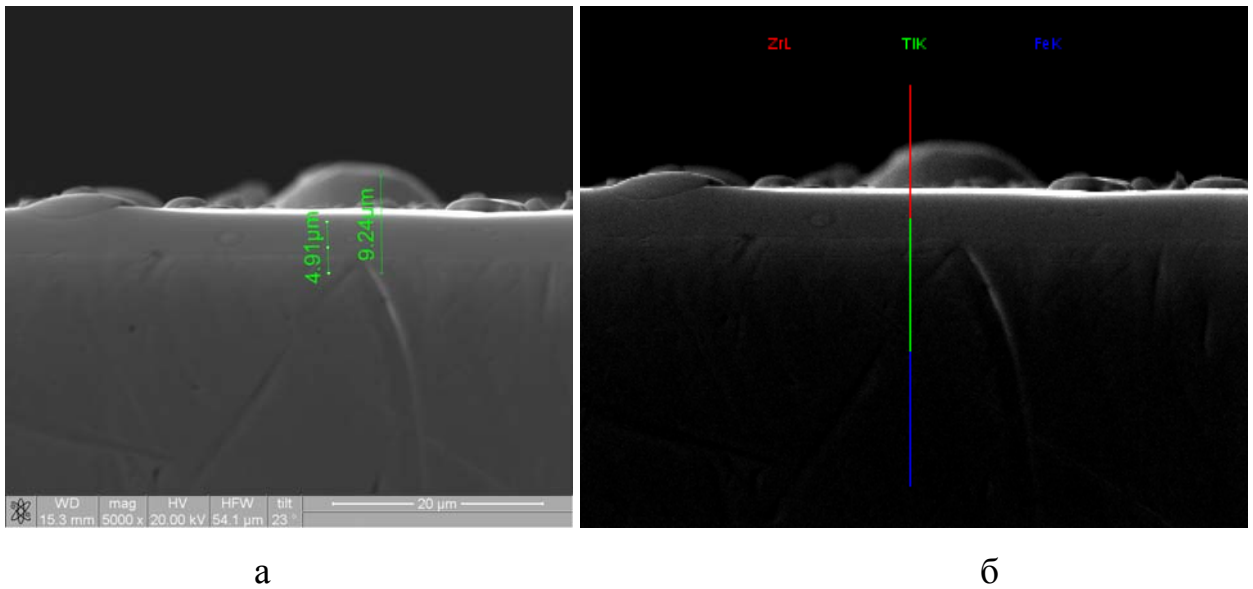


Рис. 3.15. Cross-section капельной фазы на поверхности покрытия на основе Zr, Ti, Si и N

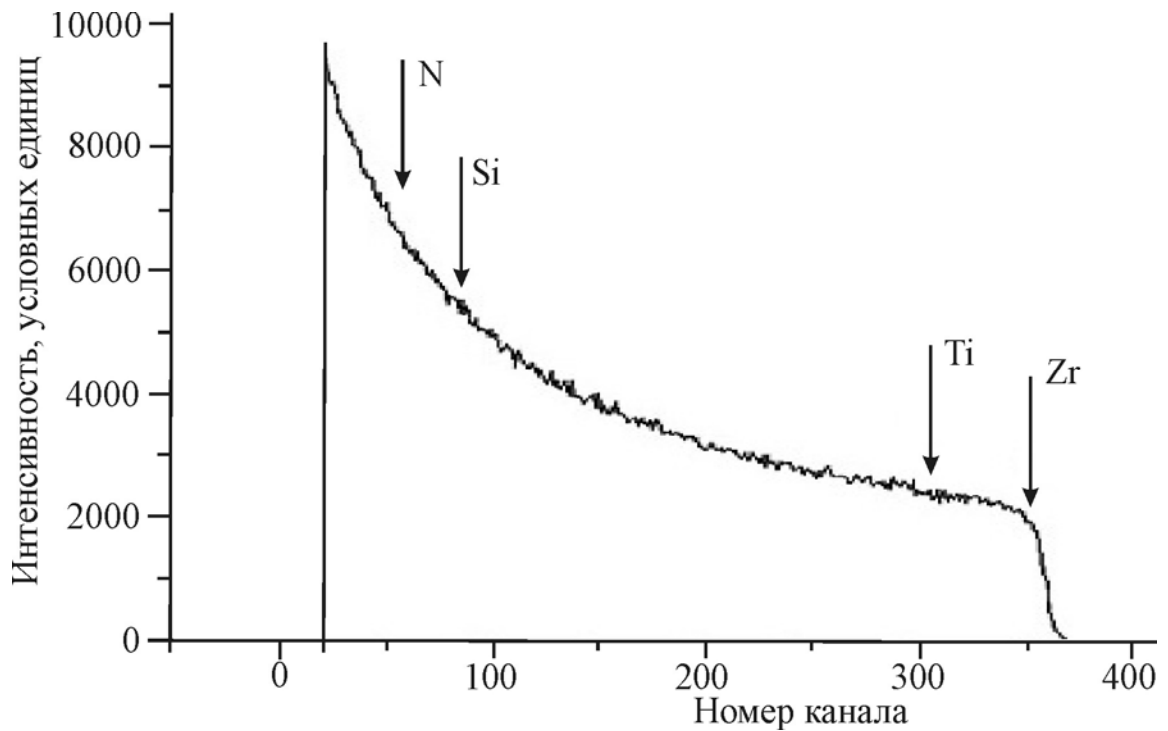


Рис. 3.16. Энергетический спектр РОР ионов гелия  $\text{He}^+$ , 1,35 МэВ, полученный от капли в покрытии на основе Zr, Ti, Si и N

### 3.4. Фазовый состав нанокompозитных покрытий на основе ZrN; Zr, Si и N; Zr, Ti, Si и N

На рис. 3.17 приведена типичная дифракционная кривая конденсата нитрида циркония (ZrN), полученного с применением импульсной ВЧ стимуляции. Видно, что единственной кристаллической фазой выявляемой в этом случае является нитрид циркония с кубической решеткой типа NaCl (ZrN, JС PDS 35-0753). Изменение соотношения интенсивностей рефлексов по сравнению с табличными значениями выражается в увеличении относительной интенсивности кратных отражений от плоскости  $\{111\}$ .

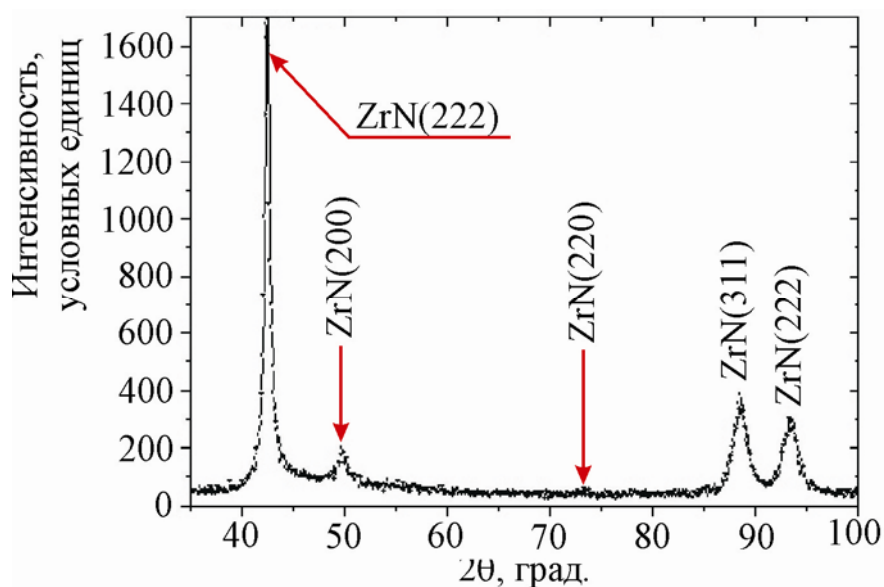


Рис. 3.17. Участок дифракционного спектра конденсата нитрида циркония, осажденного вакуумно-дуговым методом (излучение Fe- $K_{\alpha}$ )

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 покрытия. Подобный дифракционный спектр дает покрытие, осажденное по стандартной технологии. Фазовый состав покрытий в обоих случаях подобен. Отличие этих покрытий, проявлялось при изучении структурного состояния кристаллитов нитрида циркония (см. табл. 3.8). Из таблицы 3.8 следует, что текстура (преимущественная ориентация) кристаллитов с осью  $\{111\}$  перпендикулярной поверхности роста имеет достаточно низкое совершенство, что выражается в высокой угловой разориентированности (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.

Таблица 3.8

## Физико-механические характеристики покрытия ZrN

Покрyтия	$\Delta\psi$ , радиан.	L, нм	$\langle\varepsilon\rangle$ , %	$\varepsilon$ , %	$\sigma$ , ГПа	$a_0$ , нм	Примечание
ZrN	0,61	25	0,35	-1,0	-3,25	0,4599	Импульсная ВЧ техноло- гия
ZrN	0,47	60	0,75	-1,2	-3,8	0,4582	Стандартная технология

В случае применения импульсной ВЧ стимуляции меньшей оказывается микродеформация кристаллитов, уравниваемая в теле зерна. При этом макродеформация сжатия, определенная, по данным рентгеновской тензометрии, из « $a\text{-sin}^2\psi$ »-графиков и связываемая в такого рода конденсатах с проявлением «reening» эффекта [110, 111], 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.

На рис. 3.18 приведена дифрактограмма покрытия на основе Zr, Si и N, полученного при давлении азота  $P = 0,3$  Па. Сравнение монофазных покрытий ZrN, полученных вакуумно-дуговым методом с нанокристаллическими покрытиями свидетельствует, что покрытия на основе Zr, Si и N, имеют ОКР  $\sim 12$  нм, период решетки  $a = 0,464$  нм, напряжения сжатия  $\sigma = 1,4$  ГПа. При этом покрытия ZrN, полученные посредством применения стандартной технологии имеют ОКР  $\sim 60$  нм, период решетки  $a = 0,4582$  нм, величина напряжения сжатия  $\sigma = 4$  ГПа.

Во всем исследованном интервале давлений и потенциалов смещения ( $U_{CM}^{BЧ} = -100$  В и  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В), нанесенных на стальную подложку, по рентгенограммам явно определяются дифракционные рефлексы, относящиеся к твердому раствору (Zr, Ti)N на основе ZrN с кубической решеткой типа NaCl. Повышение модуля потенциала смещения от 100 В до 200 В приводит к появлению и усилению текстуры роста с плоскостью  $\{111\}$  параллельной поверхности. Наиболее сильная текстура наблюдается при  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В и давлении азота  $P = 0,3$  Па. Исследование смещения (разнонаправленного) дифракционных линий свидетельствует о наличии дефектов упаковки в текстурированных кристаллитах, по-видимому, деформационного типа. Наибольшая концентрация  $\approx 3,7$  % отвечала образцам, которые были получены при наибольшем по модулю потенциале смещения  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В и при наименьшем давлении азота. Как для первой серии образцов, так и для второй серии (см. рис. 3.20) во всем исследованном интервале давлений и потенциалов смещения ( $U_{CM}^{BЧ} = -100$  В и  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В), в нанесенных на стальную подложку покрытиях, по рентгенограммам явно определяются дифракционные рефлексы, относящиеся к твердому раствору (Zr, Ti)N на основе ZrN с кубической решеткой типа NaCl. На рис. 3.19 приведены рентгенодифракционные спектры пленок первой серии.



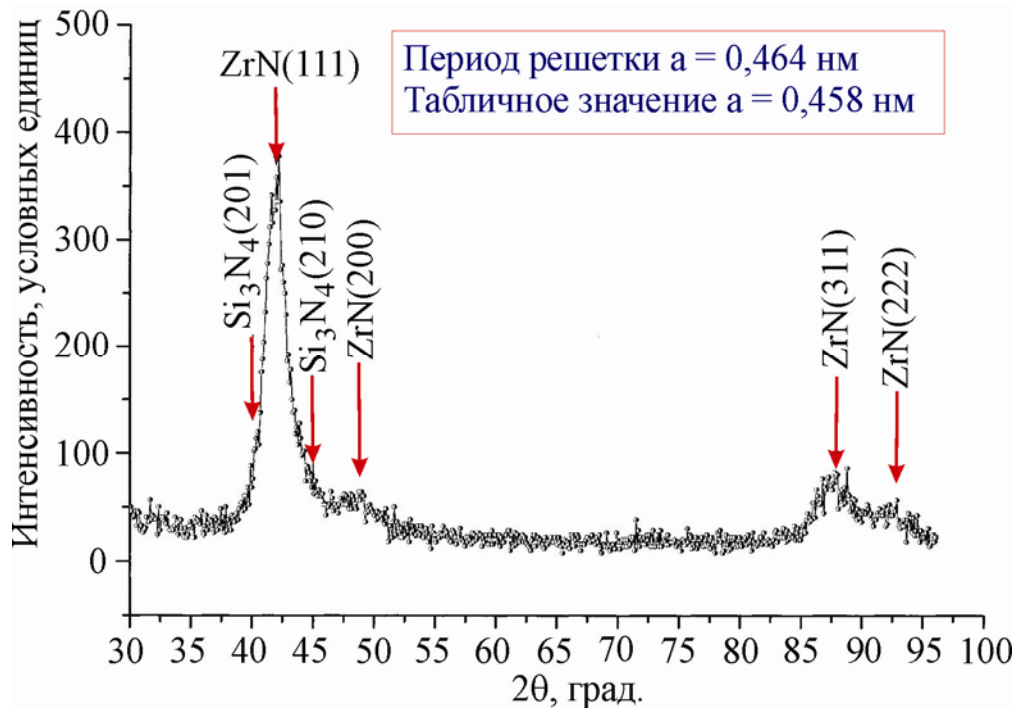


Рис. 3.18. Участок рентгенограммы покрытия на основе Zr, Si и N

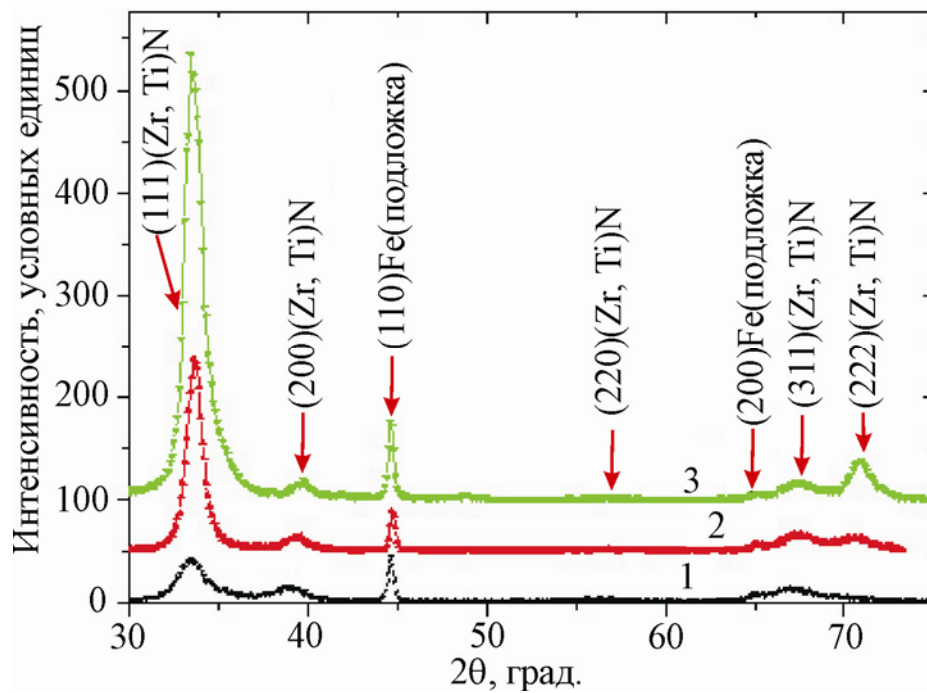


Рис. 3.19. Участки рентгенограмм покрытий первой серии (незначительное количество титана):

- 1)  $U_{CM}^{BЧ} = -100$  В,  $P = 0,3$  Па;
- 2)  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В,  $P = 0,7$  Па;
- 3)  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В,  $P = 0,3$  Па

Повышение модуля потенциала смещения от 100 до 200 В приводит к появлению и усилению текстуры роста с плоскостью  $\{111\}$  параллельной поверхности. Наиболее сильная текстура наблюдается при  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В и давлении 0,3 Па. В случае более высокого давления 0,6 Па при потенциале смещения  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В происходит формирование второй оси текстуры  $\{220\}$ .

Определенные методом аппроксимации средние размеры кристаллитов твердого раствора (Ti, Zr)N в этой серии образцов изменялись от 38 нм для  $U_{CM}^{BЧ} = -100$  В,  $P = 0,3$  Па и 55 нм для  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В,  $P = 0,7$  Па до 75 нм для  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В,  $P = 0,3$  Па. Таким образом, понижение давления реакционного газа при постоянном потенциале смещения существенно стимулирует увеличение характерных размеров кристаллитов в твердом растворе.

Фазовый состав для 3 серии образцов аналогичен рассмотренным ранее, см. рис. 3.21. Размер кристаллитов изменяется в исследуемом интервале рабочих давлений не значительно 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  $-8,0 \div -7,0$  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 наличием сдвига в сторону больших углов дифракционных линий (дифракционные кривые 1 и 2 на рис. 3.21). 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 [113] характеризовать как уменьшение содержания азота в пленке в зависимости от стехиометрического при большом давлении 0,8 Па до соотношения, описываемого формулой  $(Zr, Ti)N_{0.65}$ . Можно считать уже характерным появление в процессе формирования покрытия при самом низком давлении азотной рабочей атмосферы в 0,1 Па, дефектов упаковки с вероятностью содержания 4,7 %.

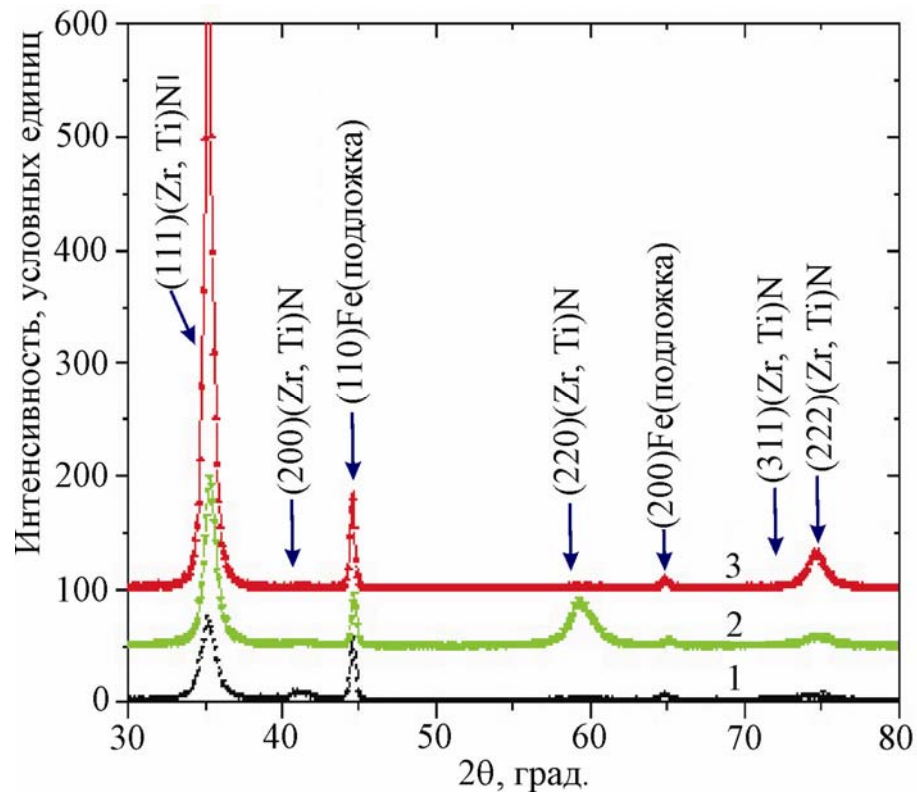


Рис. 3.20. Участки рентгенограмм покрытий второй серии:

- 1)  $U_{CM}^{BЧ} = -100$  В,  $P = 0,3$  Па,
- 2)  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В,  $P = 0,3$  Па,
- 3)  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В,  $P = 0,7$  Па

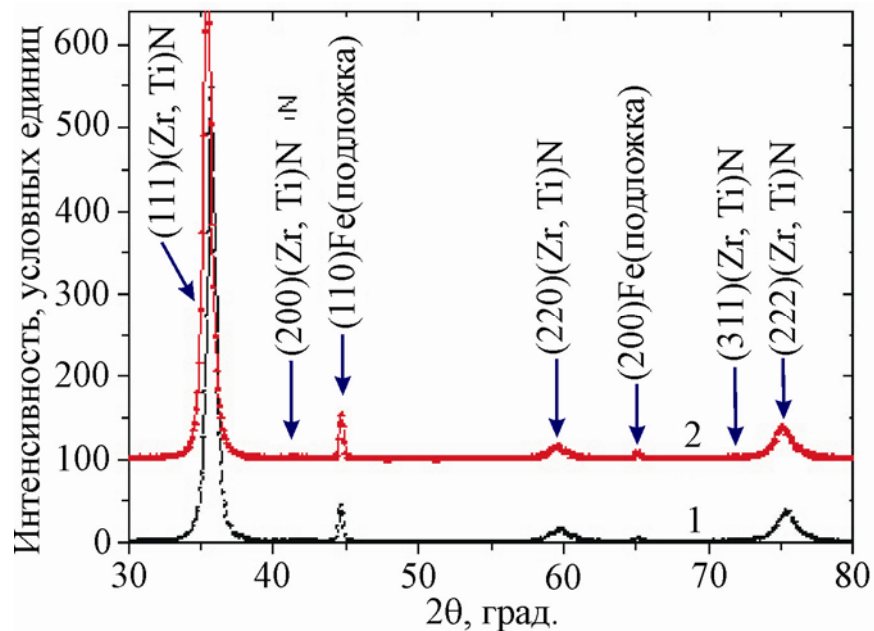


Рис. 3.21. Участки рентгенограмм покрытий третьей серии:

- 1)  $U_{CM}^{BЧ} = -150$  В,  $P = 0,1$  Па;
- 2)  $U_{CM}^{BЧ} = -150$  В,  $P = 0,8$  Па

Появление дефектов при наиболее низких давлениях в процессе формирования покрытий связано, по-видимому, с уменьшением энергии активации процесса их образования при наличии вакансий в неметаллической подрешетке кристаллитов.

В качестве обобщения по наблюдаемому преимущественному росту кристаллитов в конденсате можно отметить, что причина формирования текстуры  $\{111\}$  находит следующее объяснение: образование текстуры  $\{111\}$  в решетке типа NaCl (металлическая ГЦК решетка и неметаллические атомы в октаэдрических междоузлиях) определяется с одной стороны тем, что такие плоскости в этом типе решетки являются наиболее плотноупакованными (с наибольшей ретикулярной плотностью) монотипными по элементному составу, то есть, состоят только из атомов металла и/или неметалла путем их чередования. Поэтому при достаточно высокой подвижности атомов этого достаточно, чтобы в процессе конденсации происходило расслоение и образование плотноупакованных  $\{111\}$  плоскостей на поверхности роста. Такой процесс усиливается с увеличением энергетического фактора при повышении потенциала смещения и невысоком давлении рабочей атмосферы, что позволяет уменьшить потери энергии в межэлектродном промежутке на столкновения. Анализируя полученные в процессе исследования и имеющиеся в литературе экспериментальные результаты можно сказать, что преимущественный рост по изложенному выше механизму характерен для фаз внедрения на основе *d*-переходных металлов с решеткой типа NaCl в случае сильной ковалентной связи. Это свойственно, например нитридам и карбидам металлов IV группы (Ti, Zr, Hf). Для этих соединений согласно конфигурационной модели вещества СВСК (статистическая вероятность стабильных *d*-конфигураций) достаточно низкая и составляет  $0,4 \div 0,7$ . Следует отметить, что в металлах с высокой СВСК  $0,8 \div 0,95$  таких, как переходные металлы VI группы (W, Mo), значительное ослабление связи металл-неметалл приводит к склонности таких покрытий к нестехиометрии и появлению при этом преимущественного роста с плоскостью (100) параллельной поверхности [114].

### **3.5. Закономерности развития макронапряженного состояния в зависимости от режимов осаждения металлических ионно-плазменных конденсатов**

Почти для всех металлов и сплавов, нанесенных ионно-плазменными методами, при температурах подложки ниже температур плавления, характерно наличие области давлений рабочего газа, (например, магнетронное распыление в среде аргона) при котором по мере увеличения давления, возникающие в пленках напряжения меняются от сжимающих до растягивающих.

Таким образом, наблюдаемые изменения напряженного состояния при изменении давления рабочей атмосферы, а в особенности качественный переход от макродеформации сжатия к растяжению, может быть объяснен ведущей ролью в формировании напряженно-деформированного состояния высокоэнергетических отраженных атомов рабочей атмосферы. В этом случае понятным становится тот факт, почему при меньшей плотности потока пленкообразующих частиц, когда эффективность взаимодействия с отраженными атомами понижена, а хемосорбция примесных атомов из вакуумной атмосферы повышена, в конденсатах происходит формирование растягивающих напряжений. Причиной этого может быть недостаточность энергии для имплантации и возможность образования при этом малоподвижных вакансионных дефектов.

#### **3.5.1. Влияние потенциала смещения на напряженное состояние и свойства покрытий на основе Zr, Ti, Si и N**

Для определения уровня остаточных напряжений в пленках нитридов был использован метод рентгеновской тензометрии. Исследование напряженного состояния объектов с достаточно совершенной текстурой  $\sin^2\psi$ -способом зачастую становится невозможным ввиду того, что с изменением угла наклона образца  $\psi$  наблюдается резкое уменьшение интенсивности ди-

фракционного максимума.

Один из путей решения проблемы является использование методических приемов, применяемых для определения напряжений в монокристаллических объектах.

Измерение межплоскостных расстояний различных плоскостей  $\{hkl\}$  производится при определенных, кристаллографически заданных углах наклона образца  $\psi$ , когда наблюдаются текстурные максимумы. При съемке текстурированных образцов кубической сингонии задачу определения напряжений можно решить псевдо- $\sin^2\psi$ -способом путем построения  $a\text{-}\sin^2\psi$ -графиков по различным  $(hkl)$ . Как правило, набор отражений в прецизионной области невелик и определяется текстурой образца. По результатам наклонных съемок покрытий на основе TiN и Zr, Ti, Si и N образцов были построены  $a\text{-}\sin^2\psi$ -графики, экспериментальные точки на которых хорошо описываются линейной зависимостью.

Кристаллиты (Zr, Ti)N твердого раствора покрытия на основе Zr, Ti, Si и N находятся под действием сжимающих упругих макронапряжений системы «конденсат-подложка» [115, 116]. Сжимающие напряжения в плоскости роста конденсата определяют развитие деформации сжатия кристаллической решетки, достигающей величины -2,9 % (покрытие, полученное с параметрами  $P = 0,3$  Па,  $U_{CM}^{BC} = -200$  В). Для расчета макронапряжений, действующих в пленке из данных по деформации необходимо знание двух упругих характеристик материала: модуля упругости и коэффициента Пуассона. Характерное значение модуля упругости конденсатов, определенное из кривых «нагрузка (разгрузка) – перемещение» при наноиндентировании составляет примерно 400 ГПа. Значение коэффициента Пуассона  $\nu = 0,28$ , для твердого раствора (Zr, Ti)N с примерно равным содержанием атомов Zr и Ti, можно считать установленным и постоянным при увеличении температуры, по крайней мере, от комнатной до 1090 К. Последнее видно из работы [117] где полученное по точке пересечения « $a\text{-}\sin^2\psi$ » графиков до и после отжига значение  $\sin^2\psi = 0,43 = 2\nu/(1+\nu)$  (рис. 3.22). Отсюда  $\nu = 0,28$ . При этом как свидетельствуют

результаты [118] аналогичное значение  $\nu = 0,28$  характерно, как для конденсата чистого TiN, так и ZrN. Поэтому такое значение можно считать применимым для всего концентрационного интервала (Zr, Ti)N твердого раствора.

Следует отметить, что значение коэффициента Пуассона в конденсатах, т. е. коэффициент деформации в направлении перпендикулярном плоскости действия напряжений, в ионно-плазменных конденсатах несколько превышает соответствующее значение в массивном состоянии, которое как для TiN, так и ZrN составляет  $\nu = 0,25$  [119]. Это свидетельствует о большей податливости материала ионно-плазменного конденсата в направлении перпендикулярном плоскости роста, причиной чего, по-видимому, является преимущественно волокнистая или столбчатая морфология роста кристаллитов конденсатов, полученных в условиях интенсивного ионного облучения.

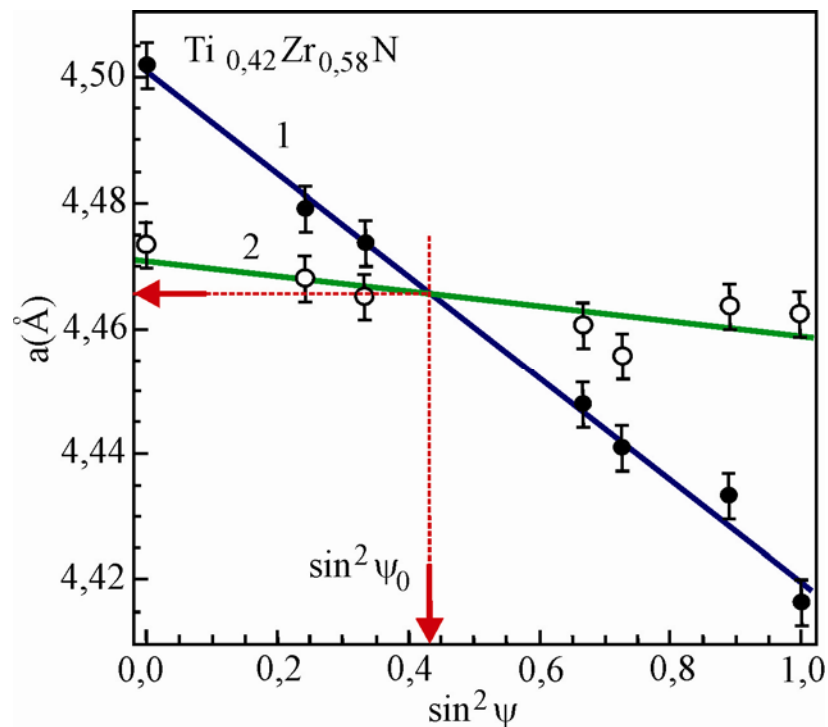


Рис. 3.22. График « $a$ - $\sin^2\psi$ » для конденсата  $Zr_{0,58}Ti_{0,42}N$

- 1) после осаждения;
- 2) после 3-х часового отжига при температуре в 1090 К [118]

Вертикальная и горизонтальная пунктирные линии соответствуют величинам  $\sin^2\psi$  и  $a_0$  в ненапряженном сечении [118]. При использовании для

расчета значений  $E = 400$  ГПа и  $\nu = 0,28$ , измеренная деформация соответствует действию напряжений сжатия величиной  $\sigma_{сж} \approx -8,5$  ГПа. Отметим, что такие достаточно высокие значения напряжений свойственны конденсатам нитридов, полученных в условиях действия высокого радиационного фактора [120]. Полученное значение периода решетки в ненапряженном сечении, определенное в сечении  $\sin^2\psi = 0,43 = 2\nu/(1+\nu)$  «a-sin<sup>2</sup>ψ» графиков составило 0,4552 нм, что в соответствии с правилом Вегарда хорошо согласуется с составом, полученным из данных рентгенофлуоресцентного анализа.

Характерным для второй серии образцов (как впрочем, и для первой и третьей) можно отметить высокий уровень сжимающей макродеформации кристаллитов, наблюдаемый и для данного состава. Величина деформации не сильно зависела от используемых режимов и в интервале рабочих давлений 0,3 ÷ 0,7 Па изменялась в пределах -3,0 ÷ -2,7 %. В соответствии с определенным для этой серии из данных по наноиндентированию образцов средним значением модуля упругости  $\approx 400$  ГПа (для пленок, полученных при  $U_{CM}^{BЧ} = -100$  В,  $P = 0,3$  Па и  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В,  $P = 0,7$  Па) это соответствует действию напряжений сжатия -9,3 ÷ -8,4 ГПа. Период решетки в ненапряженном сечении для этой серии образцов находится в интервале 0,4350 ÷ 0,4351 нм. Если исходить из правила Вегарда по изменению периода в твердом растворе (Zr, Ti)N, то исходя из значений для ZrN (JC PDS 35-0753)  $a = 0,4577$  нм и для TiN  $a = 0,4241$  нм (JC PDS 38-1420), полученные значения соответствуют составу 40 мол. % ZrN и 60 мол./% TiN, что близко в пересчете на весовые проценты к данным, определенным методом спектрального рентгенофлуоресцентного анализа.

### Выводы к разделу 3

1. Использование импульсной ВЧ стимуляции в методе вакуумно-дугового осаждения при синтезе покрытий приводят к изменению на субструктурном уровне формируемых кристаллитов. Покрытия на основе Zr, Si и N и Ti, Si и N содержат кристаллиты двух фаз ZrN и TiN. Размер кристаллитов TiN составляет 25 нм, а кристаллитов ZrN – не превышает 10 нм.
2. Исследованы особенности структурно-фазового состояния много-



элементных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, полученных методом вакуумно-дугового осаждения. Увеличение модуля  $U_{CM}^{BЧ}$  от 100 В до 200 В приводит к более эффективному захвату атомов азота в приповерхностной области формируемого покрытия, что стимулирует интенсивное протекание химической реакции образования нитрида. При этом в результате баллистического распыления легких атомов происходит существенное обеднение ими синтезированного покрытия.

3. Во всем исследованном интервале давлений и потенциалов смещения ( $U_{CM}^{BЧ} = -100$  и  $U_{CM}^{BЧ} -200$  В), по рентгенограммам в покрытиях микронной толщины выявляются кристаллиты (Zr, Ti)N твердого раствора на основе ZrN с кубической решеткой типа NaCl.

4. Установлено, что изменением элементного состава исходного распыляемого катода и условий осаждения можно успешно регулировать состав рассматриваемых покрытий, размеры кристаллитов ZrN и TiN и толщину получаемых покрытий.

5. Показано, что повышению размеров кристаллитов в направлении падения пленкообразующих частиц (перпендикулярно плоскости роста) способствует повышение модуля потенциала смещения  $U_{CM}^{BЧ}$  от 100 В до 200 В. Такое увеличение размеров коррелирует с появлением текстуры роста кристаллитов [111].

6. При низком давлении распыления  $0,1 \div 0,3$  Па и относительно большом по модулю потенциале смещения  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В, вследствие недостатка по азоту при нанесении покрытия формируются деформационные дефекты упаковки на уровне  $4 \div 5$  %.

7. Конденсация при потенциалах смещения  $U_{CM}^{BЧ} = -100 \div -200$  В приводит к значительной деформации решетки кристаллитов достигающей 3 %, что в случае системы «подложка – жестко связанное покрытие» определяет развитие в пленке напряжений сжатия, величиной до 9 ГПа.

8. Конденсационные сжимающие напряжения в пленках твердого раствора (Zr, Ti)N приводят к формированию текстуры (111). Степень текстурированности повышается при увеличении модуля потенциала смещения от  $U_{CM}^{BЧ} = -100$  В до  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В. Наивысшее совершенство текстуры на пучках без сепарации получено при невысоком давлении в 0,3 Па.

## РАЗДЕЛ 4

### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Zr, Ti, Si И N В СРЕДЕ ВОЗДУХА И В ВАКУУМЕ

#### 4.1. Термическая стойкость фазового состава, структуры и напряженного состояния нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N

Сравнительно недавно наиболее универсальным по условиям получения материала с высокой твердостью и механическими характеристиками считался нитрид титана. Дальнейший прогресс в направлении повышения физико-механических и эксплуатационных характеристик этого типа покрытий в основном состоял в разработке эффективных методов его нанесения. Однако с появлением работ, в которых изучались вопросы получения нитридных покрытий с высокой твердостью за счет добавления алюминиевой, кремниевой составляющих в материал покрытия привело к повышенному интересу к изучению физических основ получения таких покрытий.

Покрытия, полученные в сильнонеравновесных условиях осаждения, из ионно-плазменных потоков различных материалов позволили в последние годы создать новый класс высокотвердых и сверхтвердых материалов [6, 14, 67, 99, 121, 122]. Однако недостатком таких материалов является относительно невысокая термическая стабильность их фазового состава, структуры и напряженного состояния, что определяющим образом сказывается на их физико-механических свойствах. Указанные покрытия составлены из зерен, окруженных границами, непосредственно соединяющими поверхность покрытия, подтвержденного атмосферному окислению, с подложкой. Данный факт и ответственен за относительно низкое (меньше 1270 К) сопротивление окислению твердых защитных покрытий. В частности, для однофазных наноструктурных ионно-плазменных покрытий на основе карбидов и нитридов переходных металлов, имеющих высокие значения механических характери-

стик, и в первую очередь твердость, стабильность данных покрытий уменьшается уже при достижении рабочих температур  $\sim 670 \div 770$  К. Более высокую термическую стойкость структуры и свойств наноструктурных покрытий можно достичь при использовании тройных систем, таких как Ta-Si-N, Ti-Si-N, Ti-Al-N и др. [123 – 125]. В этом случае для достижения высокой термической стабильности свойств материалов необходимо добиться высокой стойкости металло-нитрида относительно разложения ( $MeN \rightarrow Me + N_g$ , где  $N_g$  – газообразный азот) и взаимодействия высвободившегося переходного металла с активными примесными атомами газовой рабочей атмосферы и, прежде всего, кислородом. В принципе, известен только один путь повышения сопротивляемости окислению твердых покрытий. Он основан на подавлении кристаллизации покрытия, т. е. устранении связи зерен покрытия со средой вдоль зерен через границы, окружающие их. В связи с выше изложенным, изучение термической стабильности новых твердых покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, полученных ионно-плазменным методом с применением импульсной ВЧ стимуляции, ранее не изучавшихся, представляет научный и практический интерес.

#### **4.1.1. Термическая стабильность покрытий на основе Zr, Ti, Si и N в воздушной среде**

Образцы покрытий были получены распылением цельнолитого катода (Zr+Ti+Si). В процессе осаждения импульсный потенциал смещения подавался на подложку от ВЧ генератора, который генерировал импульсы затухающих колебаний с частотой  $< 1$  МГц, длительностью каждого импульса  $\sim 60$  мкс, с частотой повторений  $\sim 10$  КГц. Величина отрицательного автосмещения потенциала на подложке, благодаря ВЧ диодному эффекту, составляла  $-200$  В. Покрытия, толщиной  $3,9$  мкм наносились на подложки из легированной стали без дополнительного подогрева. В качестве реакционного газа использовался молекулярный азот ( $P = 0,7$  Па). Относительное содержание

атомов элементов по данным рентгенофлуоресцентного анализа составляло  $55 \div 60$  ат. % Zr;  $30 \div 35$  ат. % Ti;  $N \approx 5$  ат. %, и около 10 ат. % Si.

Отжиг образцов осуществлялся в воздушной среде и в вакуумной печи при температурах  $T = 570$  К; 670 К; 770 К [126 – 127]. Анализ, проведенный с помощью EDS, показывает, что концентрация Si меняется, от точки к точке, в пределах от 5,5 до 6 ат. %. Результаты исследований приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Изменение параметров структуры и субструктуры ионно-плазменных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N при высокотемпературном отжиге в воздушной среде

Образец				
Параметр структуры	Без отжига	$T_{отж.} = 570$ К	$T_{отж.} = 670$ К	$T_{отж.} = 770$ К
$a_0$ , нм	0,4552	0,4531	0,4525	0,4519
$\varepsilon$ , %	-2,93	-2,15	- 1,78	-1,55
$\langle \varepsilon \rangle$ , %	1,4	0,95	0,90	0,88
$A_{деф. упак.}$	0,057	0,090	0,114	0,128

Для процессов происходящих в конденсате при температуре отжига ниже 870 К характерным является уменьшение периода решетки, величины микро- и макродеформаций, сопровождающееся ростом вероятности деформационных дефектов упаковки в металлической подрешетке твердого раствора (см. табл. 4.1).

При отжиге в воздушной атмосфере при  $T_{отж.} = 1070$  К наблюдается сильное окисление, как материала покрытия, так и материала основы в местах разрушения покрытия (см. рис. 4.2). При этом происходит полный распад твердых растворов (Zr, Ti)N и (Ti, Zr)N и образование в покрытиях диоксидов  $ZrO_2$  (JCPDS 42-1164) и  $TiO_2$  (JCPDS 46-1238).

Анализ фазового состава покрытий на основе Zr, Ti, Si и 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 величины -2,9 % (см. табл. 4.1). При характерном модуле упругости конденсата  $E \approx 400$  ГПа и коэффициенте Пуассона  $\nu = 0,28$ , полученная деформация соответствует действию напряжений сжатия величиной  $\sigma_{ic} \approx -8,5$  ГПа. Отметим, также, что достаточно высокие значения напряжений свойственны конденсатам нитридов, полученных в условиях действия высокого радиационного фактора при осаждении. Они способствуют высокой адгезии к материалу основы и развитию в жестко-связанном с материалом основы конденсате сжимающих напряжений вследствие «atomic peening»-эффекта [110, 111].

Размер кристаллитов в направлении роста, определенный по уширению линий методом аппроксимации [112] составлял в среднем 25 нм для TiN, тогда как размер кристаллитов ZrN наблюдался гораздо меньшим и не превышал 10 нм. Следует отметить, что образование TiN и ZrN кристаллических фаз при осаждении обусловлено высокими значениями в выигрыше свободной энергии, которые составляют 87 ккал/моль для ZrN и 80 ккал/моль для TiN [128].

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  $2\theta^\circ$  (0,35 радиан), что свидетельствует об образовании преимущественной ориентации кристаллитов при формировании в растущей пленке с относительно

хорошей степени совершенства.

На субструктурном уровне, уравниваемая микродеформация решетки в объеме кристаллита достаточно велика, и составляет 1,4 %. В связи с чем, при сравнительно малом среднем размере кристаллитов ( $L \approx 15$  нм), развитие подобной высокой микродеформации свидетельствует о значительном вкладе в этот эффект сил изображения [129].

#### 4.1.2. Термическая стабильность покрытий на основе Zr, Ti, Si и N в вакуумной среде

Полученные ионно-плазменные покрытия на основе Zr, Ti, Si и N отжигались в вакуумной печи при давлении  $5 \times 10^{-3}$  Па и при температурах отжига  $T_{отж.} = 570$  К; 770 К; 1070 К; 1450 К [130, 131]. Результаты исследования физико-механических характеристик покрытий приведены в таблице 4.2. Фазовый состав материала ионно-плазменного конденсата при температуре вакуумного отжига ниже 1450 К остается практически неизменным и соответствующим исходному постконденсационному состоянию. При этом практически неизменным остается средний размер кристаллитов твердого раствора (Zr, Ti)N.

Таблица 4.2

Параметры структуры и субструктуры ионно-плазменных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N при высокотемпературном отжиге в вакууме

Образец	Без отжига	$T_{отж.} = 570$ К	$T_{отж.} = 770$ К	$T_{отж.} = 1070$ К	$T_{отж.} = 1450$ К
Параметр структуры					
$a_0$ , нм	0,4552	0,4522	0,4514	0,4512	0,4506
$\varepsilon$ , %	-2,93	-2,40	-1,82	-1,01	-1,09
$\langle \varepsilon \rangle$ , %	1,4	1,0	0,85	0,5	0,8
$A_{деф. упак.}$	0,057	0,085	0,107	0,155	0,150

Характерным изменением в этом температурном интервале на субструктурном уровне является понижение микродеформации (табл. 4.2), что свидетельствует об уменьшении дефектности решетки в области действия, соответствующей размеру кристаллита.

Макродеформация сжатия кристаллической решетки с увеличением температуры отжига в интервале  $270 \div 1270$  К частично релаксирует, уменьшаясь практически в три раза и достигая при  $T_{отж.} = 1270$  К величины  $\varepsilon \approx -1,1$  %. Следует отметить, что близкое к полученному при отжиге значение  $\varepsilon \approx -1,0$  % 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. табл. 4.2). Если такое уменьшение периода связать с упорядочением в металлической подрешетке из атомов Zr титановых атомов, имеющих меньший атомный радиус, то уменьшение периода решетки  $a_0$  от 0,4552 нм до 0,4512 нм эквивалентно изменению упорядоченного расположения от 8,5 до 19,5 титановых атомов в подрешетке Zr, согласно правила Вегарда [132].

Разнонаправленное смещение дифракционных линий от плоскостей при  $\theta$ - $2\theta$  съемке (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} [133]. Определенная средняя концентрация дефектов упаковки в решетке твердого раствора (Zr, Ti)N после конденсации составляет 5,7 %. При отжиге концентрация дефектов упаковки увеличивается, достигая 15,5 % при  $T_{отж.} = 1070$  К.

Качественное изменение фазового состава наблюдается в конденсатах при вакуумном отжиге с  $T_{отж.} > 1270$  К. На рис. 4.1 приведен дифракционный спектр покрытия на основе Zr, Ti, Si и N.

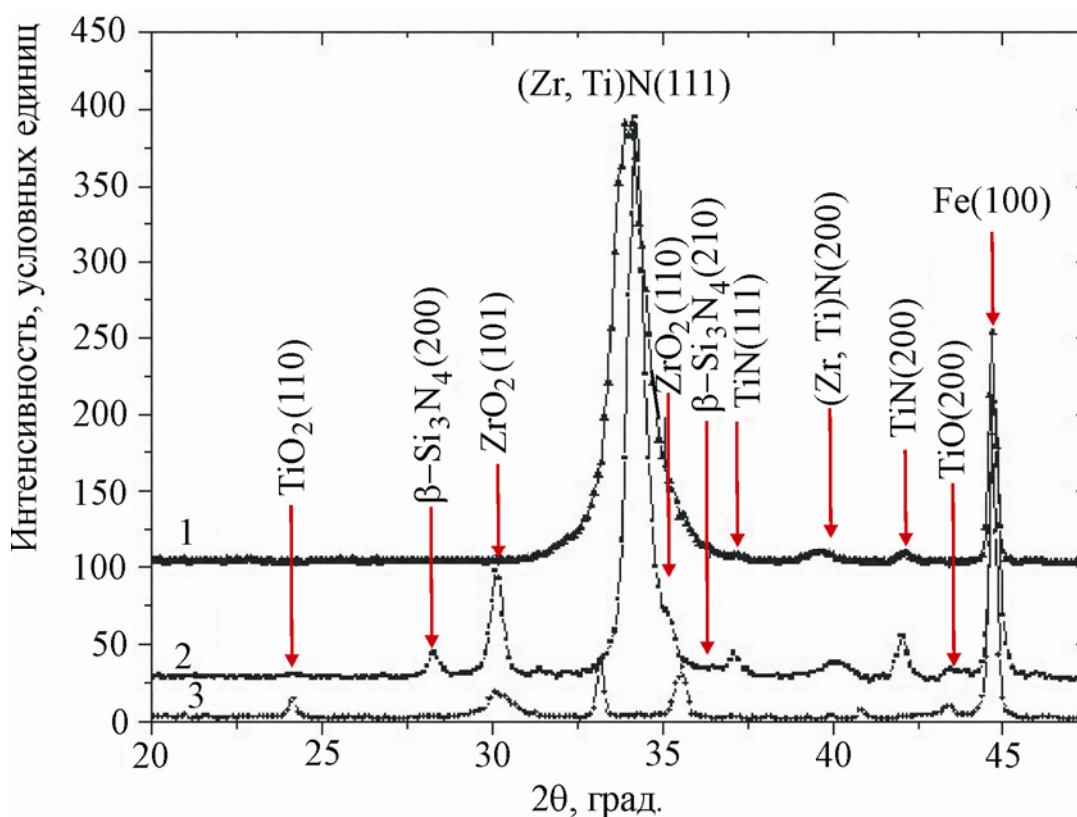


Рис. 4.1. Участки рентгенограмм покрытий на основе Zr, Ti, Si и N:

- 1) – исходное состояние;
- 2) – после отжига в вакууме при  $T_{отж.} = 1450$  К, в течение 30 минут;
- 3) – после отжига на воздухе при  $T_{отж.} = 1070$  К, в течение 30 минут

Кроме нитридов (Zr, Ti)N и (Ti, Zr)N, присутствующих и в исходном состоянии при высокотемпературном отжиге появляются дифракционные пики от плоскостей кристаллитов окислов циркония ( $ZrO_2$ , JCPDS Powder Diffraction Cards. International Center for Diffraction Data 42-1164, гексагональная решетка) и титана (TiO, JCPDS 43-1296, кубическая решетка), а также кристаллизовавшейся из, по-видимому, исходного аморфного состояния, кристаллитов  $\beta$ - $Si_3N_4$  фазы (JCPDS 33-1160, гексагональная решетка). Не обозначенные на кривой 3 пики относятся к окислу подложки  $Fe_2O_3$  (JCPDS 33-0664).

На рис. 4.2 и 4.3, а также в табл. 4.3 и 4.4 приведены рентгеновские спектры, снятые с покрытий на основе Zr, Ti, Si и N при отжиге в воздушной атмосфере и вакуумной среде.



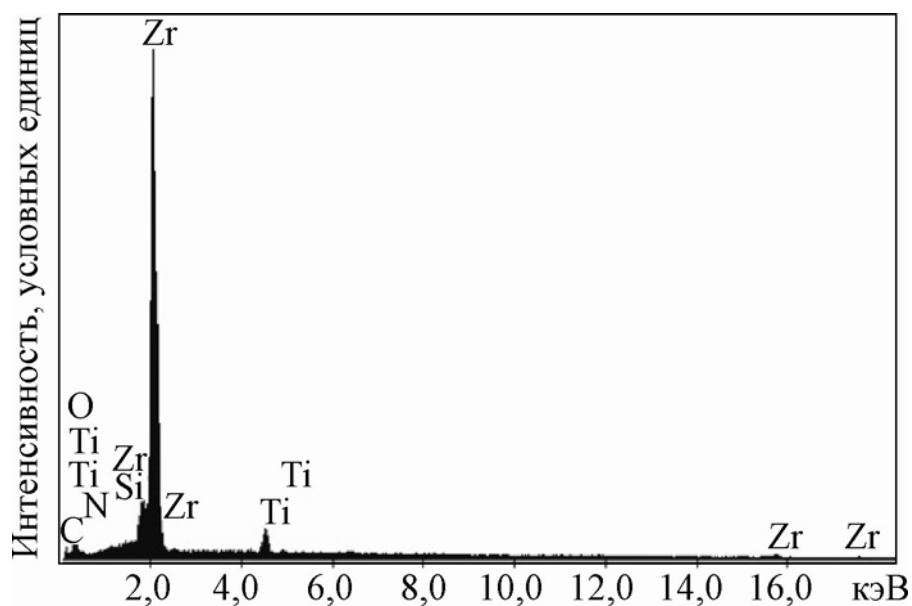


Рис. 4.2. Рентгенограмма, полученная из покрытия на основе Zr, Ti, Si и N при температуре отжига 1070 К в воздушной атмосфере

Таблица 4.3

Элементный состав покрытия на основе Zr, Ti, Si и N, полученный при температуре отжига 1070 К в воздушной атмосфере

Элемент	Процентное содержание вес. %	Процентное содержание ат. %
углерод	4,45	21,08
азот	4,40	17,88
кислород	0,72	2,57
кремний	1,08	2,19
титан	0,98	1,17
цирконий	88,36	55,11

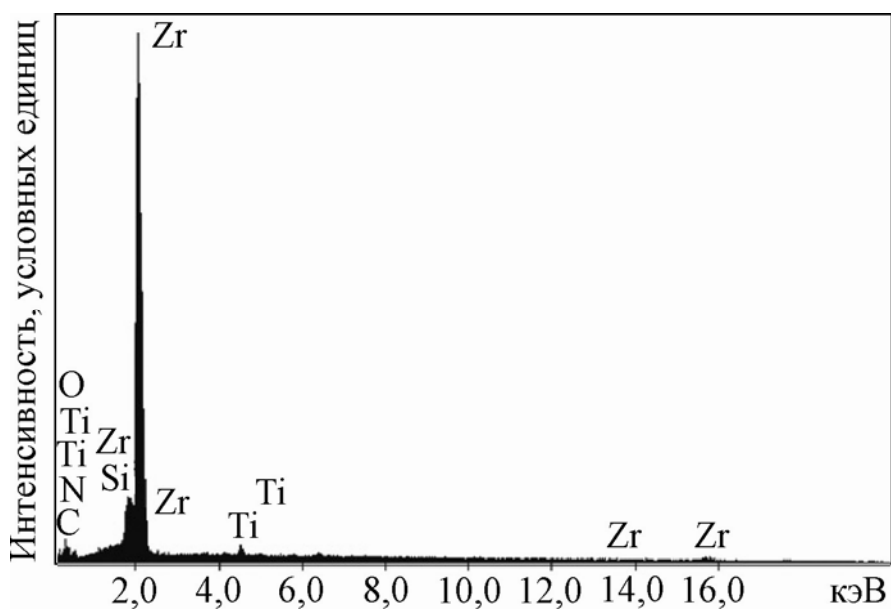


Рис. 4.3. Рентгеновский спектр, полученный с покрытия на основе Zr, Ti, Si и N при температуре отжига 1450 К

Таблица 4.4

Элементный состав покрытия на основе Zr, Ti, Si и N, полученной при температуре отжига 1450 К в вакуумной среде

Элемент	Процентное содержание, вес. %	Процентное содержание, ат. %
углерод	8,16	34,96
азот	2,47	9,08
кислород	1,54	4,94
кремний	0,80	1,46
титан	0,93	1,00
цирконий	86,09	48,55

Как видно из таблиц 4.3 и 4.4 наличие кислорода, поступившего из воздушной атмосферы при температуре 1070 К способствует формированию окислов нитрида циркония и нитрида титана в покрытии на основе Zr, Ti, Si и N, например, рентгенодифракционный спектр на рис. 4.1, кривая 2. Переход от воздушной атмосферы в вакуумную среду с увеличением температуры отжига  $> 1270$  К приводит к качественному изменению фазового состава покрытия, кривая 3 на рис. 4.1.

На рис. 4.4 представлена гистограмма соотношения фаз, из которой следует что на фазы ZrN и (Zr, Si)N приходится более половины вещества – до 57 объем. %, а на  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> приходится около 17 объем. % покрытия.

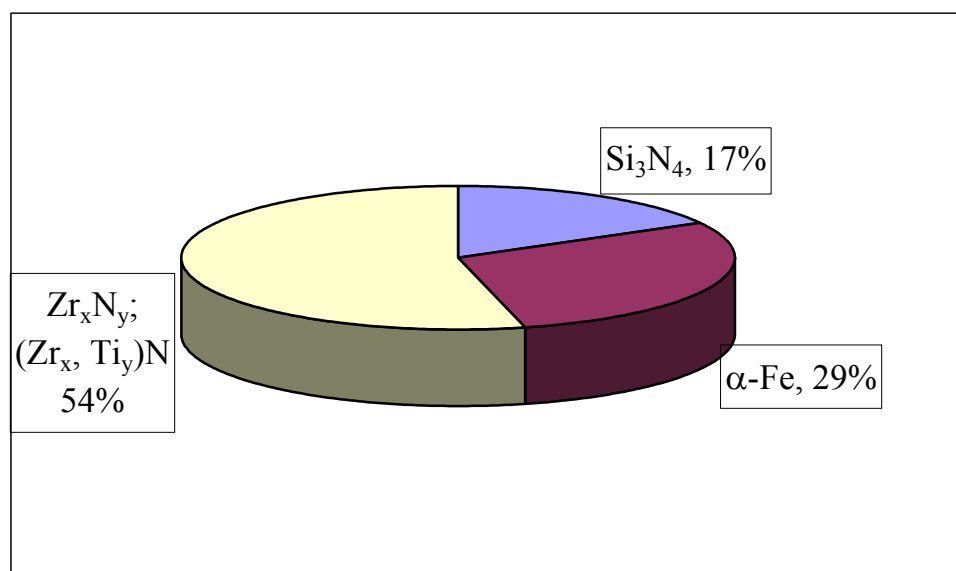


Рис. 4.4. Гистограмма соотношения фаз, для нанокompозитного покрытия на основе Zr, Ti, Si и N при Ti  $\geq 12$  вес. %

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 дополнительных кристаллических составляющих в материале конденсата: окислов и силиконитрида. При этом в самой решетке происходит уменьшение периода, что по сравнению с исходным состоянием соответствует увели-

чению концентрации упорядоченных атомов Ti в металлической (Zr/Ti) подрешетке твердого раствора от 8,5 до 21 ат. %.

Определяющим субструктурные характеристики кристаллитов твердого раствора (Zr, Ti)N в данном температурном интервале является процесс увеличения их размера до среднего значения 25 нм при небольшом повышении микродеформации решетки кристаллитов (табл. 4.2).

Таким образом, уменьшение поступления активных кислородных атомов из атмосферы отжига при переходе от отжига на воздухе к отжигу в вакуумной атмосфере позволяет повысить стабильность фазового состава конденсата от температурной области  $770 \div 870$  К до более высокой: 1270 К. Причем, в последнем случае, изменение кристаллического фазового состава, в первую очередь, определяется кристаллизацией силиконитрида и образованием кристаллитов  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с гексагональной решеткой, а также относительно слабо выраженным процессом образования окисла ZrO<sub>2</sub>, не приводящим к развалу твердого раствора (Zr, Ti)N, а лишь увеличивающего 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 твердого раствора (Zr, Ti)N 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, выявляется при вакуумном отжиге с  $T_{отж.} = 1070$  К  $\div$  1370 К и достигает величины 15,5 %.

В работе [14] с помощью ТЕМ анализа показано, что при термическом отжиге сверхтвердых покрытий интенсивность роста структурно-фазовых превращений для различных участков покрытий значительно отличается. Там, где имеется большое количество выделившихся вторых фаз, обнаруже-

ны наибольшие параметры решетки и размеры зерен. В нашем случае, по-видимому, разброс значительной твердости (для первой серии) связан с этими факторами, то есть когда определяется средний размер зерна около 25 нм (по уширению пиков), то реально, если следовать результатам ТЕМ анализа это может быть от 20 до 35 нм. Для второй серии образцов, где средний размер зерен в осажденной сверхтвердой пленке значительно меньше, около (10 ÷ 12) нм, и разброс размеров зерен различных фаз незначителен, но при этом объемная концентрация Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> такова, что позволяет окружать нанозерна двух фаз ZrN и (Zr, Ti)N одним-двумя монослоями. Тогда, в этом случае (второй серии покрытий), как показано в теоретических работах [14, 134] и экспериментами, проведенными HRTEM, значительную роль играет межфазное несоответствие в системе ГЦК-ZrN/ГЦК-SiN<sub>x</sub>/ГЦК-ZrN и механизм структурных превращений (переход) из метастабильного состояния Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в стабильное.

Результаты исследований твердости ионно-плазменных покрытий после отжига приведены в таблицах 4.5 и 4.6. В качестве покрытий выбраны системы с различным структурно-фазовым составом, отличающиеся низкой твердостью ( $H = 32,4$  ГПа) и высокой твердостью ( $H = 40,8$  ГПа).

Таблица 4.5

Изменение твердости и модуля упругости в нанокompозитном покрытии на основе Zr, Ti, Si и N до и после отжига на воздухе (первая серия)

Параметры	До отжига	$T_{отж} = 570$ К	$T_{отж} = 770$ К
$H$ , ГПа	32,4	38,7	$40,8 \pm 7,5$ (36 ÷ 55)
$E$ , ГПа	333	373	$400 \pm 83$

Таблица 4.6

Изменение твердости и модуля упругости в нанокompозитном покрытии на основе Zr, Ti, Si и N до и после отжига (вторая серия)

Параметры	До отжига	$T_{отж} = 570 \text{ К}$	$T_{отж} = 770 \text{ К}$
$H$ , ГПа	$40,8 \pm 2$	$43,7 \pm 4$	$46,6 \pm 6$
$E$ , ГПа	$562 \pm 26$	$454 \pm 56$	$426 \pm 78$

Известно, что высокое сопротивление окислению показывают пленки, которые не содержат свободного металла Ti и Zr и имеют достаточное содержание аморфного  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Результаты измерения твердости и модуля упругости свидетельствуют о росте твердости и модуля упругости, что связано, по-видимому, с формированием однородной структуры во время спиной-дального распада и кристаллизацией аморфного нитрида  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , так как энергия перехода от кристаллического к аморфному состоянию  $G_{\text{TiN}} = 33,47 \text{ кДж/моль атомов}$  и  $G_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 9,86 \text{ кДж/моль}$  (рис. 4.1).

#### Выводы к разделу 4

1. При температуре отжига ниже 870 К в среде воздуха характерным является уменьшение периода решетки, величины микро- и макродеформаций, сопровождающееся ростом вероятности деформационных дефектов упаковки в металлической подрешетке твердого раствора.

2. При отжиге в атмосфере воздуха до  $T_{отж} = 1070 \text{ К}$  наблюдается сильное окисление, как материала покрытия, так и материала основы в местах разрушения покрытия. При этом происходит полный распад твердых растворов (Zr, Ti)N и (Ti, Zr)N и образование в покрытиях диоксидов  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ .

3. При переходе от отжига на воздухе к отжигу в вакуумной среде повышается стабильность фазового состава конденсата от температурной области  $770 \div 870$  К до более высокой в  $1270$  К за счет уменьшения количества кислородных атомов в среде отжига.

4. Изменение фазового состава кристаллитов, в первую очередь, определяется кристаллизацией силиконитридов ( $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) с гексагональной решеткой, увеличением содержания Ti в твердом растворе (Zr, Ti)N, а также образованием небольшого количества (на поверхности)  $\text{ZrO}_2$ , не приводящего к развалу твердого раствора (Zr, Ti)N, а лишь увеличивающего удельный вклад в нем титановой составляющей.

5. Высокая макро- и микродеформация в покрытии при отжиге релаксирует. Отжиг в вакууме приводит к увеличению размера нанокристаллитов твердого раствора от  $(12 \div 15)$  нм до  $25$  нм, уменьшается микродеформация, релаксация которых сопровождается образованием деформационных дефектов упаковки, достигающих величины  $15,5$  %.

## РАЗДЕЛ 5

### МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Zr, Ti, Si И N

#### 5.1. Физические факторы, влияющие на механические характеристики нанокompозитных покрытий

Приведенные в разделах 3 и 4 результаты исследований элементного и фазового состава многокомпонентных наноструктурированных покрытий свидетельствуют, что при осаждении многоэлементных плазменных потоков происходят сложные физико-химические процессы, участвующие в формировании покрытий.

При этом формируются фазы внедрения на основе испаряемых металлов, что приводит к трансформации электронной структуры соединения [134]. Фазы внедрения на основе титана и циркония как материалов с сильной ковалентной составляющей связи, обладают наименее металлизированной связью, обеспечивая тем самым высокую твердость покрытия.

Особенности свойств нитридов переходных металлов IV группы объясняются способностью атома азота принимать электроны металла с достройкой до стабильной  $s^2p^6$ -конфигурации, или отдавать электрон с образованием стабильной конфигурации  $sp^3$ . При этом образуются соединения соответственно либо с четко выраженной ионной связью, либо с металлической связью, причем в обоих случаях имеет место определенная доля ковалентной связи. Химические и физические свойства нитридов и определяются гетеродинамичностью такой химической связи [135].

Согласно конфигурационной модели вещества (КМВ) для множества соединений физико-механические свойства конденсированных систем определяют локализованные электроны, энергия которых сильно зависит от заполнения ими оболочек, благодаря чему они играют существенную роль в структурообразовании и формировании свойства материалов.



В сплавах переходных металлов IV группы периодической системы элементов основными стабильными конфигурациями являются *d*-конфигурации. Проведенный в работе [136] анализ показал, что наибольший эффект в свойства сплавов вносят легирующие элементы, атомы которых в наибольшей степени отличаются от атомов основы по характеристикам внешнего строения. Изменяя количество легирующего элемента в покрытии, можно управлять механическими свойствами покрытий.

В связи, с чем одной из задач работы было детальное рассмотрение иерархии структурного состояния ионно-плазменных нанокристаллических покрытий по мере перехода от простых соединений нитрида циркония и нитрида титана к многокомпонентным нанокристаллическим системам и на их основе. При этом прослеживалась эволюция механических характеристик синтезированных покрытий.

В качестве основных факторов, необходимых для структурно обоснованного формирования материала покрытия с высокой и сверхвысокой твердостью можно выделить условия, необходимые для формирования ионно-плазменного многокомпонентного конденсата на основе тугоплавких соединений.

К таким условиям относится размер зерен кристаллитов, который должен составлять  $10 \div 20$  нм. Эта величина базируется на данных, полученных в работах [137, 138], а также на результатах экспериментов, изложенных в подразделе 3.1. Приведенный интервал значений твердости коррелирует со значениями, опубликованными в работе [139] при оценке критического размера зерен для работы дислокационного источника, обеспечивающего пластический сброс деформации.

Вторым условием, как показали исследования фаз внедрения многокомпонентных систем (раздел 3), а также согласно литературным данным [10, 140], является наличие, наряду с твердыми зернами, демпфирующей пластичной прослойки. При этом зерна фазы с наиболее сильной ковалентной связью для предотвращения хрупкого контакта между собой должны быть

окружены более мягкой фазой (нк-MeN/мягкая фаза) или твердой наноморфной фазой (на-MeN/твердая фаза).

Согласно литературным данным [8] проведенные оценки показывают, что для обеспечения ширины межфазной границы в  $1 \div 1,5$  нм при размере зерна  $10 \div 20$  нм в составе границы необходимо присутствие не менее 15  $\div$  20 % атомов от общего числа атомов в конденсате. В связи с этим перспективными для достижения такого состояния являются системы фаз внедрения на основе переходных металлов с сильно различающимися свойствами.

Также для перехода в сверхтвердое состояние в условиях более простой кристаллической решетки, по сравнению с массивным состоянием, необходимо использовать в качестве структурных элементов высокотвердого покрытия фазы внедрения с соответствующими минимальной поверхностной энергии плотноупакованными металлическими ГЦК или ГПУ кристаллическими подрешетками.

Дополнительными факторами при получении покрытий с высокими механическими характеристиками является ограничение кислородных атомов в покрытии до 3,0 ат. %, а также наличие макронапряжений. В процессе формирования ионно-плазменных покрытий возникают напряжения сжатия  $\varepsilon$ , которые оказывают влияние на механические характеристики осажденного материала. В частности, высокая деформация решетки в результате действия напряжения сжатия переводит материал покрытия в сильнонеравновесное состояние с высокими значениями энергии деформации.

Развитие высоких сжимающих напряжений зачастую может привести к отрыву либо самого покрытия от подложки либо стимулировать его частичное разрушение. Поэтому, в работе помимо исследования механических характеристик, таких как твердость и модуль упругости Юнга, проводились исследования адгезионной прочности покрытий, полученных в напряженном состоянии, что представляет научный и практический интерес.

## 5.2. Адгезионная прочность нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N

Для определения адгезионной прочности покрытий использовался метод склерометрического анализа (царапания) [34]. В процессе испытания, царапина образуется не только за счет разрушения материала, но и в результате пластической деформации. Процесс деформирования материала алмазным индентором состоит из следующих основных стадий. Предварительный наклеп при вертикальном внедрении индентора на заданную глубину. Внедрение жесткого индентора в твердое тело приводит к появлению характерной «короны» у основания отпечатка. В начальный момент формирования царапины протекает последующая деформация наклепанного материала, вызванная движением боковой поверхности пирамиды. Срез «короны» основного отпечатка трансформируется в наплыв. При дальнейшем движении впереди индентора наплыв нарастает и достигает предельной высоты при максимальном усилии царапания  $F_T$ . В этот момент происходит локальное разрушение материала в вершине наплыва, в результате чего снижается усилие царапания. Испытания проводились скретч-тестером REVETEST (CSM Instruments). Для определения адгезионной прочности покрытий на поверхность алмазным сферическим индентором типа «Роквелл С» с радиусом закругления 200 мкм наносились царапины при непрерывно нарастающей нагрузке и осуществлялась регистрация физических параметров: акустической эмиссии, коэффициента трения и глубины проникновения индентора.

Испытания проводились при следующих условиях: нагрузка на индентор нарастала от 0,9 до 70 Н, скорость – 1 мм/мин, длина царапины составила 10 мм, скорость нагружения – 6,91 Н/мин, частота дискретизации сигнала – 60, акустическая эмиссия – 9.

Для получения достоверных результатов, проведено нанесение двух царапин на каждый образец. Фиксировались следующие основные критические нагрузки по изменению кривых зависимости коэффициента трения и

акустической эмиссии от нагрузки скрайбирования:  $L_{C1}$  – обозначает момент появления когезионного разрушения покрытия;  $L_{C2}$  – характеризует пластичное истирание покрытия (адгезионное разрушение);  $L_{C3}$  – характеризует пластическое вдавливание индентора в подложку с отслаиванием покрытия.

Для определения адгезионного разрушения покрытий на основе Zr, Ti, Si и N применялись цилиндрические образцы из стали X18H10T диаметром 30 мм, высотой 5 мм. Толщина покрытий составила 3,2 мкм. Исследовались покрытия первой (при  $P = 0,7$  Па,  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В) и третьей серий (при  $P = 0,8$  Па,  $U_{CM}^{BЧ} = -150$  В).

В таблице 5.1. приведены результаты адгезионных испытаний образцов покрытия на основе Zr, Ti, Si и N первой и третьей серий для сравнения с покрытиями синтезированными на основе TiN.

Таблица 5.1

Сравнительные результаты адгезионных испытаний покрытий, нанесенных на подложки из разных материалов

Нагрузка, средняя по двум измерениям, Н	1 серия	3 серия	TiN
$L_{C1}$ – след от индентора	14,7	21,31	15,85
$L_{C2}$ – начало появление трещин	21,08	44,51	22,9
$L_{C3}$ – пластическое вдавливание индентора в подложку с отслаиванием покрытия	45,3	65,2	41,5

Регистрация различных параметров в процессе тестирования позволила зафиксировать этапы разрушения покрытия на основе Zr, Ti, Si и N. На рис. 5.1 приведены фотографии царапин покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, синтезированного при  $P = 0,7$  Па и  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В.

Анализ царапин покрытий на основе Zr, Ti, Si и N свидетельствует, что при нагрузке  $P = 21,08$  Н (рис.5,1б) происходит появление трещин и сколов, что подтверждается ростом амплитуды акустической эмиссии и коэффициента трения (рис. 5.2).

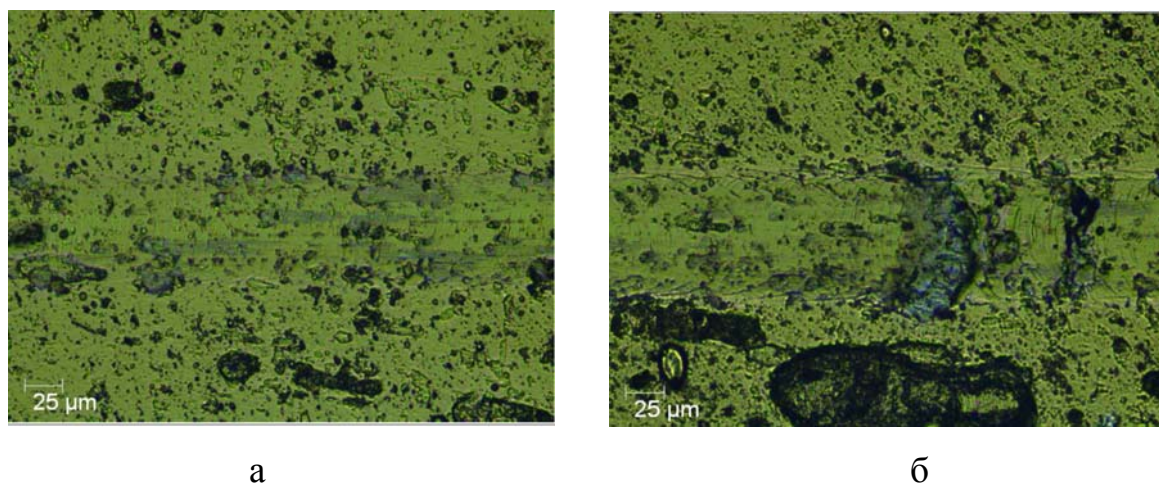


Рис. 5.1. Фотография царапин, полученных с помощью оптического микроскопа, встроенного в прибор скретч-тестер REVETEST (CSM Instruments)

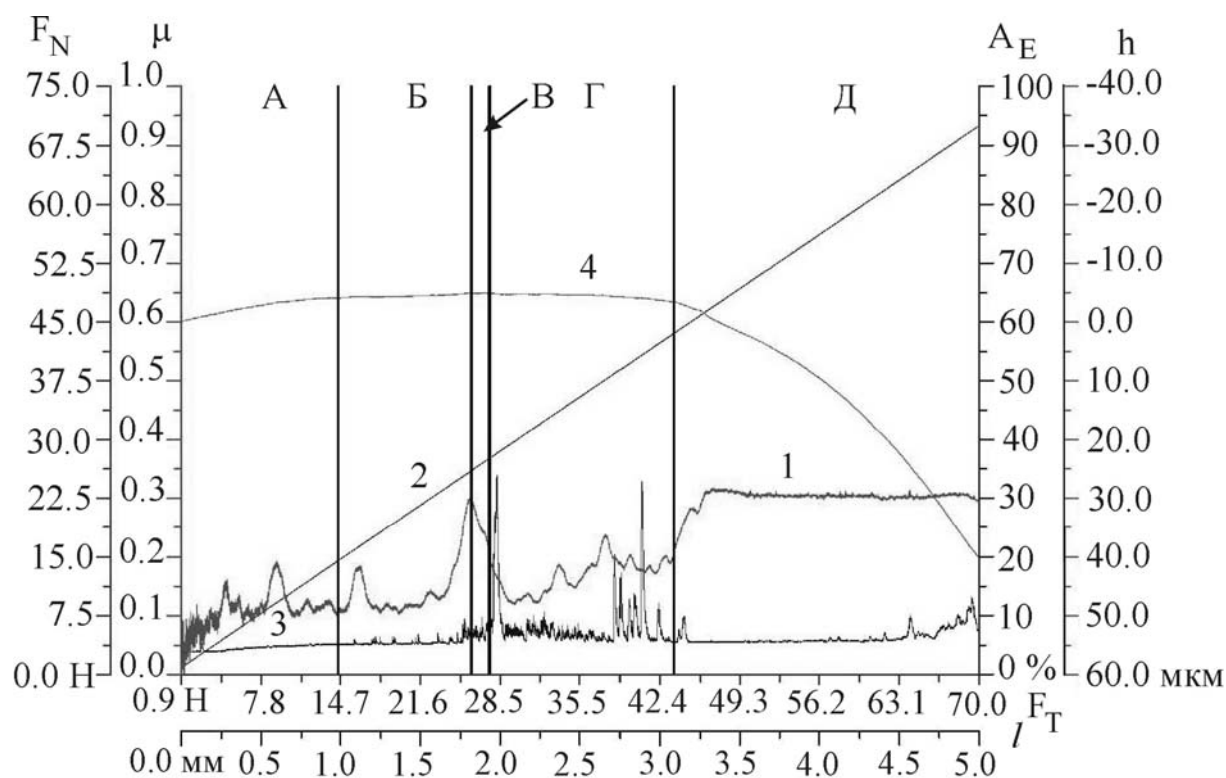


Рис. 5.2. Результаты измерения механических характеристик образца покрытия на основе Zr, Ti, Si и N, синтезированного при  $P = 0,7$  Па и  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В:

- 1 – коэффициент трения ( $\mu$ );
- 2 – нормальная нагрузка ( $F_N$ );
- 3 – акустическая эмиссия ( $A_E$ );
- 4 – глубина проникновения ( $h$ )

Процесс разрушения покрытий при царапании алмазным индентором можно разделить на несколько стадий (см. рис. 5.2). В начале процесса (область А) происходит монотонное проникновение индентора в покрытие при этом покрытие оказывает существенное сопротивление проникновению индентора, коэффициент трения ( $\mu$ ) немонотонно увеличивается (за счет шероховатости покрытия), сигнал акустической эмиссии (АЭ) сохраняется практически неизменным. Затем, при увеличении нагрузки (область Б), уровень амплитуды АЭ начинает изменяться, незначительно изменяется значение коэффициента трения, в тоже время глубина проникновения индентора практически остается неизменной. С увеличением нагрузки (области В, Г) происходит незначительное увеличение коэффициента трения, глубина проникновения практически остается без изменений. В дальнейшем с увеличением нагрузки, наблюдается появление отдельных сколов покрытий, увеличивается коэффициент трения, при этом также увеличивается глубина проникновения индентора (область Д).

Для сравнительного анализа в работе приведены фотоснимки результатов испытаний адгезионной прочности покрытий на основе Zr, Ti, Si N, полученных при  $P = 0,8$  Па и  $U_{CM}^{BC} = -150$  В с применением сепарации (рис. 5.3).

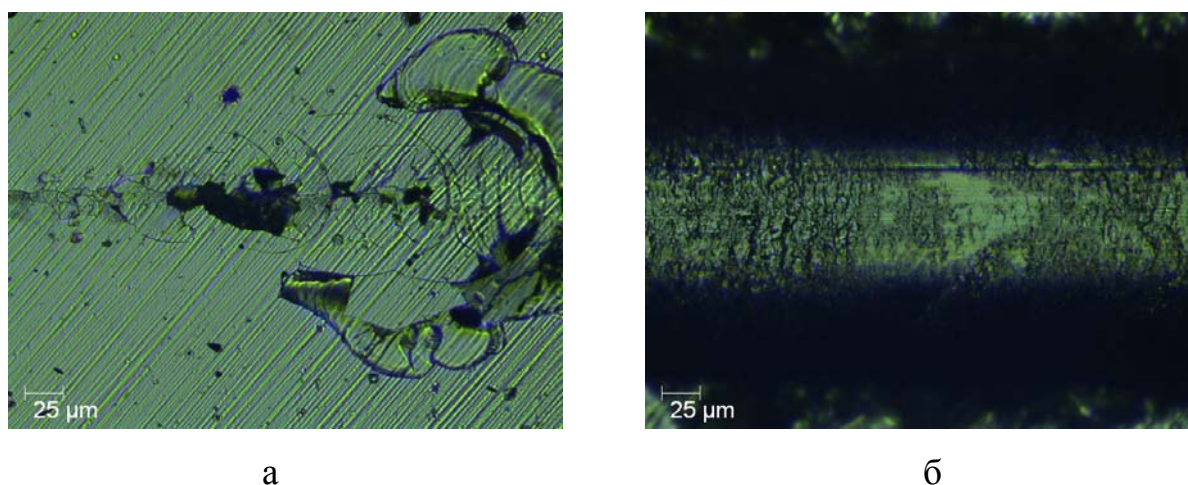


Рис. 5.3. Фотографии царапин покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, полученных в условиях осаждения  $P = 0,8$  Па и  $U_{CM}^{BC} = -150$  В при следующих нагрузках на индентор: а – 44,51 Н; б – 65,2 Н

В случае покрытий третьей серии происходит появление первых трещин при более высокой нагрузке  $F = 44,51$  Н (рис. 5.3а). Это связано, по-видимому, с уменьшением капельной составляющей, а также со снижением радиационных воздействия ускоренной компоненты в случае импульсного воздействия ионов на поверхность роста покрытия. Увеличение нагрузки приводит к изменению уровня амплитуды акустической эмиссии, образованию сколов покрытия (рис. 5.3б) и к последующему разрушению покрытия.

Сравнительный анализ полученных конденсатов свидетельствует, что покрытия при царапании истираются, но не отслаиваются, то есть разрушаются по когезионному механизму, связанному с пластической деформацией и образованием усталостных трещин в материале покрытия.

На рисунке 5.4 приведены результаты элементного микроанализа исходного покрытия на основе Zr, Ti, Si и N, синтезированного при  $P = 0,7$  Па и  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В и этого же покрытия после адгезионных испытаний.

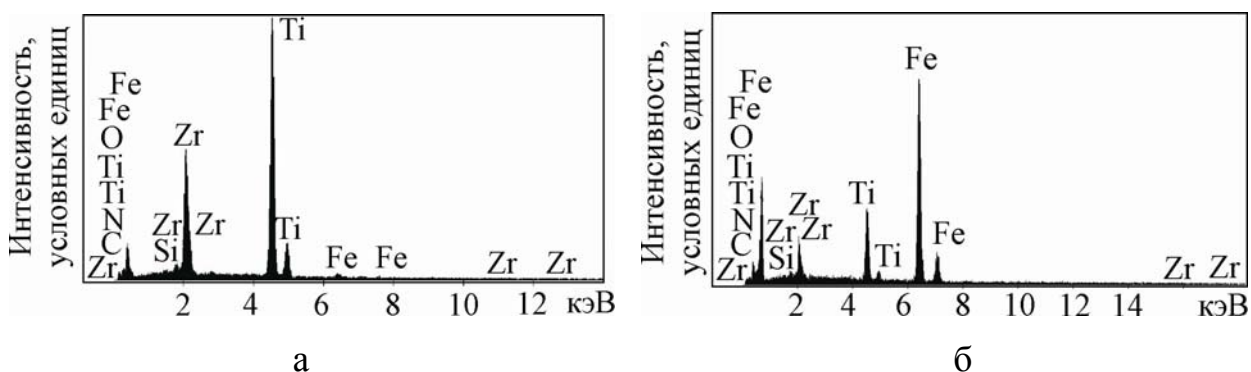


Рис. 5.4. Энергодисперсионные спектры, полученные с покрытия на основе Zr, Ti, Si и N:

а – исходное покрытие;

б – после испытаний

Анализ рисунка 5.4 свидетельствует, что в покрытии на основе Zr, Ti, Si и N до тестовых испытаний (рис. 5.4а) присутствуют следующие элементы: С – 18,24 ат. %; N – 33,91 ат. %; O – 6,59 ат. %; Si – 0,39 ат. %; Ti – 26,30 ат. %; Zr – 13,77 ат. %, а также железо Fe – 0,79 ат. %.

После склерометрических испытаний исследовался элементный состав царапины (см. рис. 5.4б). Наблюдается перераспределение элементов в покрытии – количество железа увеличивается до 3,23 ат. %, т. е. происходит истирание покрытия и достижение индентором материала полочки. Содержание титана несколько уменьшилось и составило 24,25 ат. %; присутствие циркония увеличилось до 14,3 ат. %, а кремния – до 0,74 ат. %, кислород составлял 7,30 ат. %, азот – 28,17 ат. %, а углерод – 22,01 ат. %, что, по видимому, связано с физическими процессами, протекающими в контактной зоне индентор – покрытие.

Согласно работе [141] при тестировании на адгезионную прочность в зависимости от различных значений критических нагрузок происходит одновременно несколько физико-химических процессов при истирании, однако только  $L_{C3}$  непосредственно связано с адгезионным разрушением.

### **5.3. Механические характеристики нанокompозитных покрытий на основе ZrN; Zr, Si и N; Ti, Si и N**

Исследование твердости покрытий ZrN; Zr, Si и N; Ti, Si и N проводилось прибором Nano Indenter II (MTS Systems, USA). В таблицах 5.2. и 5.3. приведены результаты измерений значений модуля упругости и твердости покрытий на основе ZrN в соответствии с методикой, описанной в подразделе 2.5. Изучение механических свойств методом наноиндентирования проводилось при нагрузке 10 мН с глубиной информативного слоя  $110 \div 130$  нм, что с одной стороны более чем на порядок превышает поверхностный, обогащенный примесными атомами слой, а с другой – составляет величину, меньшую, чем 0,1 от толщины покрытия, когда влияние подложки можно не учитывать.

Разброс данных при измерении, как твердости, так и модуля упругости, не превышал стандартной для однородного покрытия величины в 5%.



Таблица 5.2

Результаты наноиндентирования покрытий ZrN ( $P = 0,3$  Па;  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В)

№	Покрyтия	$E$ , ГПа	$H$ , ГПа	Примечание
1	ZrN	389	28,6	стандартный способ
2	ZrN	390	29,0	стандартный способ
3	ZrN	400	29,5	стандартный способ
4	ZrN	378	27,3	стандартный способ
5	ZrN	413	28,9	среднее значение

Исследование состава покрытий показало, что они имеют одинаковый фазовый состав как при условиях стандартного способа осаждения, как и с применением импульсной ВЧ стимуляции. Однако покрытия, осажденные с помощью импульсной ВЧ стимуляции, имеют несколько более высокую твердость  $\sim 32$  ГПа (табл. 5.3).

Таблица 5.3

Результаты наноиндентирования покрытий ZrN ( $P = 0,3$  Па;  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В)

№	Покрyтия	$E$ , ГПа	$H$ , ГПа	Примечание
1	ZrN	435	34,4	импульсная стимуляция
2	ZrN	371	29,9	импульсная стимуляция
3	ZrN	401	31,8	импульсная стимуляция
4	ZrN	389	32,3	импульсная стимуляция
5	ZrN	402	32,1	среднее значение

Отличие этих покрытий проявляется при изучении структурного состояния кристаллитов нитрида циркония. Для кристаллитов ZrN, полученных с применением импульсной ВЧ стимуляции, размер кристаллитов составляет 25 нм, а для кристаллитов ZrN, полученных с применением стандартного

способа осаждения – 70 нм. На модуль упругости в наноструктурном диапазоне определяющее влияние оказывает размер кристаллитов (см. табл. 3.8).

Из приведенных в таблицах данных следует, что применение импульсной ВЧ стимуляции приводит к повышению твердости на  $\approx 3,1$  ГПа. Это связано с тем, что при бомбардировке осаждающегося покрытия высокоэнергетичными ионами область, подверженная воздействию налетающего иона, определяется его энергией. То есть, воздействию тепловых пиков. Столкновения ионов с поверхностью материала аналитически исследованы в работе [142] в предположении анизотропной среды. Было обнаружено, что время необходимое для диссипации энергии по всей пленке, или время жизни пика, пропорционально квадрату его радиуса. По мере того, как растет энергия столкновений, а вместе с ней радиус температурного пика, увеличивается время, необходимое для охлаждения области столкновения до исходной температуры. Если температурный пик держится достаточно долго или различные пики перекрываются, то появляется время, необходимое для существенных атомных перемещений и релаксаций, соответствующих локальному отжигу. Таким образом, высокоэнергетичные столкновения, порождающие температурные пики со временем жизни, большим времени релаксации напряжений обрабатываемого материала, являются весьма эффективным способом снять внутренние напряжения во время процесса осаждения [143]. При этом осаждаются плотные мелкозернистые покрытия с минимальными внутренними напряжениями. В промежутках между импульсами покрытие подвергается бомбардировке ионами с энергиями, определяемыми, в основном, потенциалом смещения, поскольку начальная энергия ионов при давлениях азота 0,6 Па составляет около  $10 \div 15$  В и все они практически однозарядные [21]. При энергиях бомбардирующих ионов до  $20 \div 30$  В, в покрытии создаются относительно небольшие внутренние напряжения (до 2 ГПа), однако при смещении 40 В они достигают 5 ГПа, остаются на этом уровне при потенциалах до 100 В, а затем при дальнейшем увеличении потенциала посте-

пенно снижаются [144]. При малых потенциалах смещения наблюдается ориентировка кристаллитов  $\{200\}$ , а при больших потенциалах  $\{111\}$ .

Результаты экспериментов свидетельствуют, что имеют место два фактора, приводящих к увеличению роста твердости. Во-первых, существенно улучшается гомогенность объемной структуры ZrN покрытий по фазовому составу. Во-вторых, рост твердости может быть связан с измельчением зеренной структуры (правило Холла-Петча) дополнительной ионной бомбардировкой при приложении высоковольтных импульсов к подложке (импульсная ВЧ стимуляция) в процессе осаждения.

Для сравнения исследовались механические характеристики покрытий на основе Zr, Si, и N (количество Zr составляло 60 ат. %, Si – 8 ат. % и N – 32 ат. %), толщиной 3,2 мкм, осажденные с помощью ВЧ технологии, при следующих технологических параметрах:  $P = 0,3$  Па и  $U_{CM}^{ВЧ} = -200$  В.

На рис. 5.5 приведены полученные методом наноиндентирования кривые «нагрузка (разгрузка) – перемещение индентора» для покрытий ZrN и покрытий на основе Zr, Si и N.

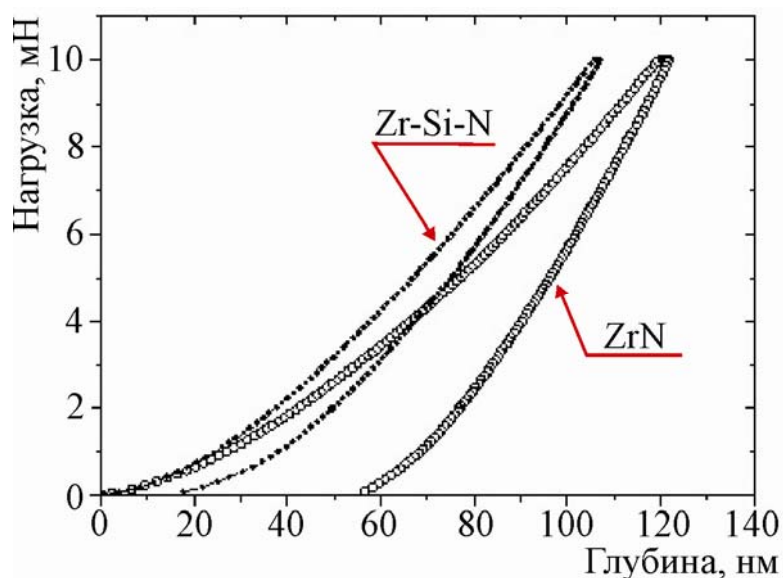


Рис. 5.5. Сравнительные кривые нагрузки (разгрузки) – перемещения индентора при наноиндентировании покрытий ZrN и покрытий на основе Zr, Si и N

Видно, что покрытия на основе Zr, Si и N по сравнению с ZrN имеют значительно более высокую твердость и упругое восстановление, что следует из относительного уменьшения глубины индентирования при максимальной нагрузке и более узкой области под кривой «нагрузка (разгрузка) – перемещение индентора». Твердость покрытия на основе Zr, Si и N, содержащим Si 8 ат. % составила  $H = 43$  ГПа,  $E = 474$  ГПа, а для покрытия ZrN, соответственно  $H = 32,1$  ГПа,  $E = 402$  ГПа.

Полученные результаты свидетельствуют, что добавка легирующего элемента кремния приводит к увеличению твердости покрытия на основе нитрида циркония. Данный эксперимент показывает, что в покрытиях на основе Zr, Si и N, полученных с низким содержанием кремния ( $\leq 10$  ат. %), согласно работе [145], преобладает фаза ZrN над фазой  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ZrN {200} зерна покрыты только фазой  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Результаты исследования твердости поверхностного слоя покрытия, полученного при распылении цельнометаллической мишени Ti содержащей 6 ат. % Si приведены на рис. 5.6.

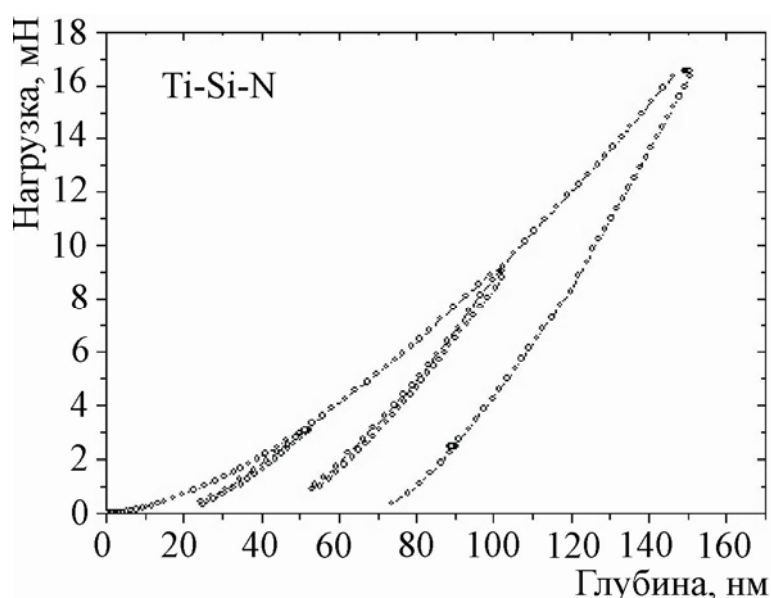


Рис. 5.6. Кривые нагрузки (разгрузки) – перемещения индентора при наноиндентировании покрытий на основе Ti, Si и N, полученных при  $P = 0,3$  Па и  $U_{CM}^{BC} = -200$  В

Твердость тонкого покрытия толщиной 3,2 мкм, нанесенного на полированную поверхность образцов стали X18H10T, имеет максимальное значение твердости 38 ГПа, а среднее значение твердости составляет  $H_{cp} = 35$  ГПа, модуль упругости  $E = 286 \pm 18$  ГПа.

Следует отметить повышение индекса вязкопластичности  $H/E$  от 0,07 для ZrN до 0,09 для нанокompозитной квазибинарной системы (Zr-Si)N с содержанием Si – 8 ат. % и до 0,12 для системы (Ti-Si)N. Видно, что добавка в Zr, Ti кремния ведет к повышению твердости за счет уменьшения размеров кристаллов.

Поликристаллы с малым размером кристаллов и большим удельным вкладом границ приводят к низким значениям модуля упругости  $E$ , а увеличение размеров кристаллитов и уменьшение при этом относительного количества атомов в границах кристаллитов сопровождается повышением  $E$ .

Известно, что межзеренная прослойка отличается не только по структуре, но и по элементному составу от материала кристаллита, так как они являются стоком для примесных газовых атомов. Также при нанометровом размере кристаллитов тройные стыки зерен представляют нанопоры.

Поэтому при наличии нанокристаллического структурного состояния, межкристаллитная прослойка представляет собой не только биструктурное, но и бифазное состояние в связи с чем, уменьшение модуля упругости  $E$  определяется свойствами второй (межзеренной) составляющей.

Одним из параметров, характеризующих структурное состояние материалов, является критерий вязкопластичности. Согласно литературным данным, критерий вязкопластичности для всех типов, исследуемых в массивном состоянии материалов, не превышает значения 0,04.

Результаты исследований синтезированных покрытий свидетельствуют, что индекс вязкопластичности  $H/E$  изменяется от 0,07 для ZrN до 0,09 для нанокompозитной квазибинарной системы (Zr-Si)N с содержанием Si – 8 ат. % и до 0,12 для системы (Ti-Si)N.

Полученное нами значение индекса вязкопластичности для системы (Zr-Si)N составило 0,12, приближаясь тем самым к максимально возможному значению 0,14 – для аморфного состояния материала. Однако в отличие от аморфных материалов, это соотношение достигается при относительно невысокой твердости ( $< 20$  ГПа), что касается системы (Zr-Si)N с содержанием Si – 8 ат. %, высокое соотношение  $H/E$  получено при твердости близкой до 43 ГПа, что соответствует порогу сверхтвердости для нанокристаллического состояния этой системы.

Таким образом, используя в качестве легирующего элемента кремний для покрытий на основе нитрида циркония и нитрида титана, отличающимся электронным состоянием можно повысить твердость. При этом переход на нанокристаллический уровень, свойственный ионно-плазменным покрытиям, переводит систему в гетероструктурное и гетерофазное состояние и позволяет в значительной мере управлять модулем упругости покрытия.

При этом изложенное выше предоставляет возможность, задавая состав и структурное состояние покрытия, в очень широких пределах варьировать такой важный параметр для материалов, как индекс вязкопластичности от характерного для массивного состояния значения 0,04 (для чистых металлических покрытий) до величины, близкой к 0,1 для покрытий на основе Zr, Ti, Si и N.

#### **5.4. Механические характеристики покрытий на основе Zr, Ti, Si и N**

Изучение влияния структурного строения ионно-плазменных покрытий при переходе от простых нитридов, к более сложным многокомпонентным системам на эволюцию при этом механических характеристик покрытий представляет большой интерес. Для этого измерение механических свойств полученных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N проводились на усовершенствованном приборе Nano Indenter G200, производства MTS Systems USA с использованием алмазной трехгранной пирамидки Берковича с радиусом затупления при вершине около 20 нм [146, 147]. Точность измерения глубины

отпечатка составляла  $\pm 0,04$  нм. Измерения образцов проводились до глубины в 100 нм для исключения вклада подложки в измеряемую твердость композиции пленка-подложка, что не превышает  $1/10$  толщины пленки, с использованием модуля непрерывного контроля жесткости CSM (continuous stiffness measurement). Отпечатки наносились на расстоянии 15 мкм друг от друга, на каждом образце проводилось по 4 измерения. Образцы крепились на специальном держателе и помещались в наноиндентор за 6 часов до начала испытаний, чтобы стабилизировать температуру образца и индентора, так как в силу высокой чувствительности прибора отличие в температуре даже на половину градуса может привести к значительным погрешностям в полученных результатах. Место нанесения отпечатка выбиралось с помощью встроенного оптического микроскопа. Перемещение образцов под микроскоп и в дальнейшем под индентор происходит с помощью моторизованного столика, который управляется компьютером. При этом для понимания общих закономерностей влияния элементарно-структурного состояния материала покрытия на механические характеристики, измерения проводились для каждой серии образцов. Результаты наноиндентирования первой серии образцов с покрытием синтезированным распылением катода (Zr – 78 ат. %, Ti – 10 ат. %, Si – 12 ат. %) привели к средней величине значений твердости 32,4 ГПа (рис. 5.7) при среднем модуле упругости 333 ГПа ( $U_{CM}^{BC} = -100$  В,  $P = 0,3$  Па).

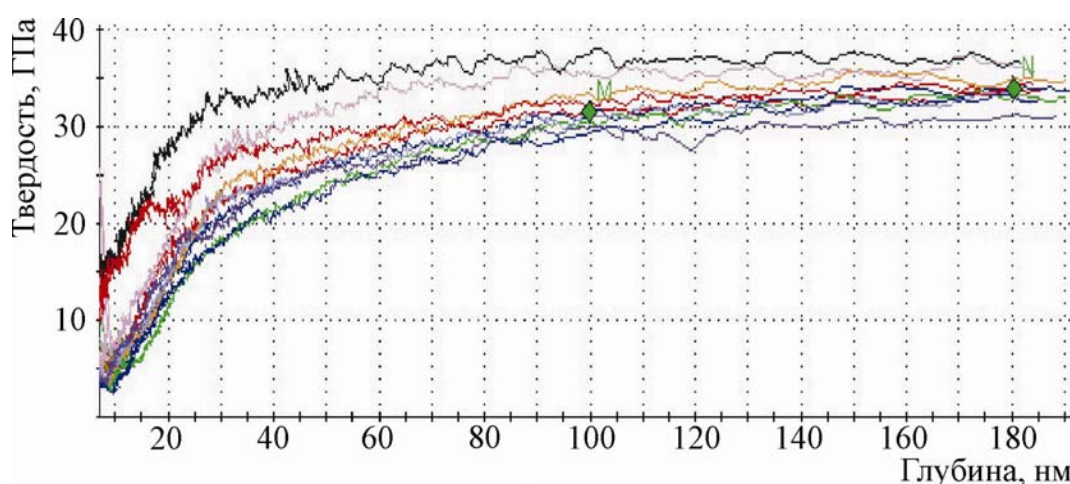


Рис. 5.7. Кривые изменения твердости при наноиндентировании образца первой серии полученного при  $U_{CM}^{BC} = -100$  В,  $P = 0,3$  Па

Вторая серия образцов с покрытием на основе Zr, Ti, Si и N, отличалась от первой серии элементным составом распыляемого катода (Zr – 65 ат. %; Ti – 25 ат. %; Si – 10 ат. %). При режимах осаждения  $U_{CM}^{BЧ} = -100$  В,  $P = 0,3$  Па значение твердости составило  $H = 33,5$  ГПа (табл. 5.4) и увеличивалось по сравнению с первой серий. При этом также, возрастало значение модуля упругости до 396 ГПа.

Таблица 5.4

Результаты наноиндентирования образцов второй серии,  
полученного при  $U_{CM}^{BЧ} = -100$  В,  $P = 0,3$  Па

№ измерения	$E$ , ГПа	$H$ , ГПа
1	471,947	42,154
2	326,102	24,860
3	387,179	33,596
Среднее значение	396,076	33,470

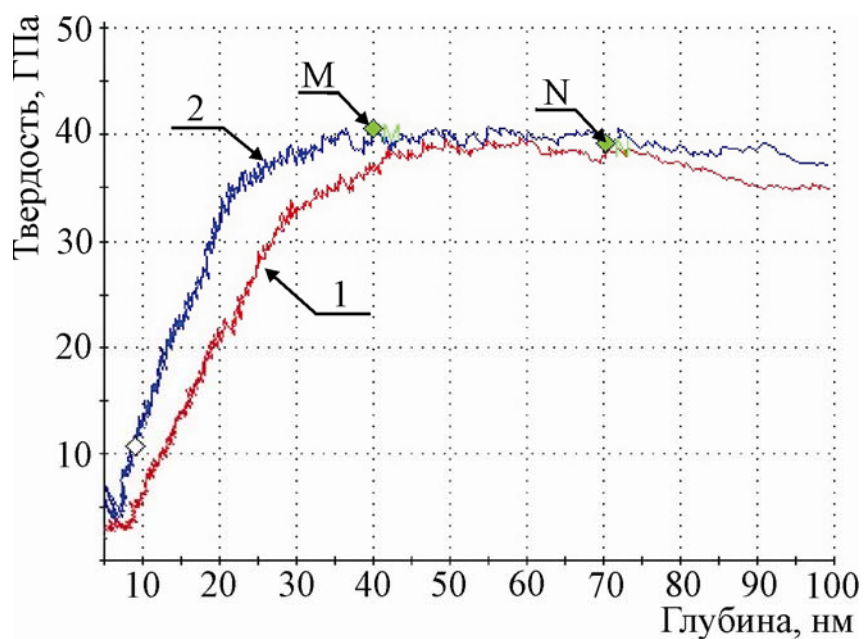
При увеличении модуля потенциала смещения до 200 В, изменяется средняя энергия бомбардирующих растущее покрытие частиц. Результаты измерений твердости и модуля упругости приведены в табл. 5.5 и на рис. 5.8а, б, где цифрами 1, 2 на рисунке обозначены измерения, а ромб показывает среднее значение измерений.

Таблица 5.5

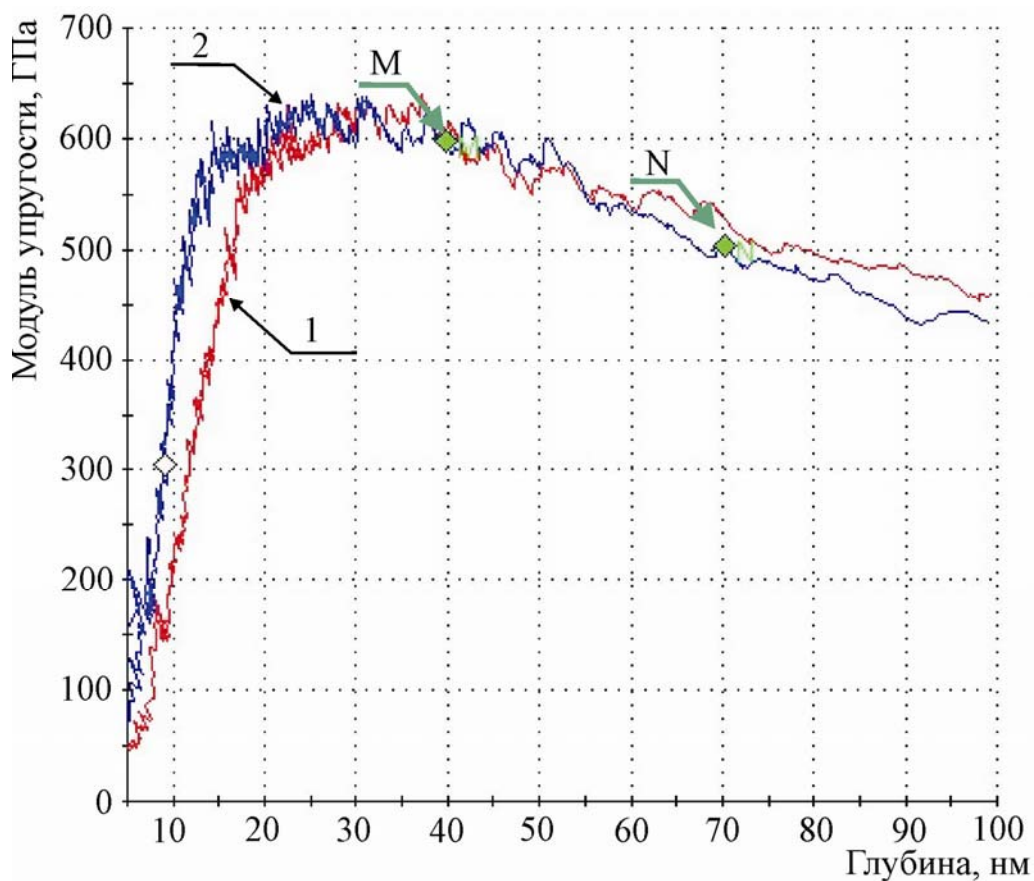
Результаты наноиндентирования образцов второй серии,  
полученного при  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В,  $P = 0,3$  Па

№ измерения	$E$ , ГПа	$H$ , ГПа
1	563,396	38,437
2	560,733	39,837
Среднее значение	562,064	39,137





а



б

Рис. 5.8. Кривые «нагрузка – перемещение» при наноиндентировании образца второй серии, полученного при  $U_{CM}^{BC} = -200$  В,  $P = 0,3$  Па

а – твердость;

б – модуль упругости

Полученные результаты свидетельствуют о росте твердости до 40,8 ГПа и, в особенности, в увеличении модуля упругости до 562 ГПа. Следует также отметить, что для этой серии образцов характерна наиболее сильная текстура роста (111). При этом по сравнению с меньшим потенциалом смещения наблюдается уменьшение разброса по данным наноиндентирования, что свидетельствует о большей однородности по механическим свойствам покрытия.

Увеличение давления реактивной (азотной) атмосферы сопровождается уменьшением степени текстурированности покрытия, что сказывается на твердости в виде понижения среднего значения до 36 ГПа (рис. 5.9а) и, в особенности, проявляется в уменьшении модуля упругости до 433 ГПа (табл. 5.6, рис. 5.9б).

Таблица 5.6

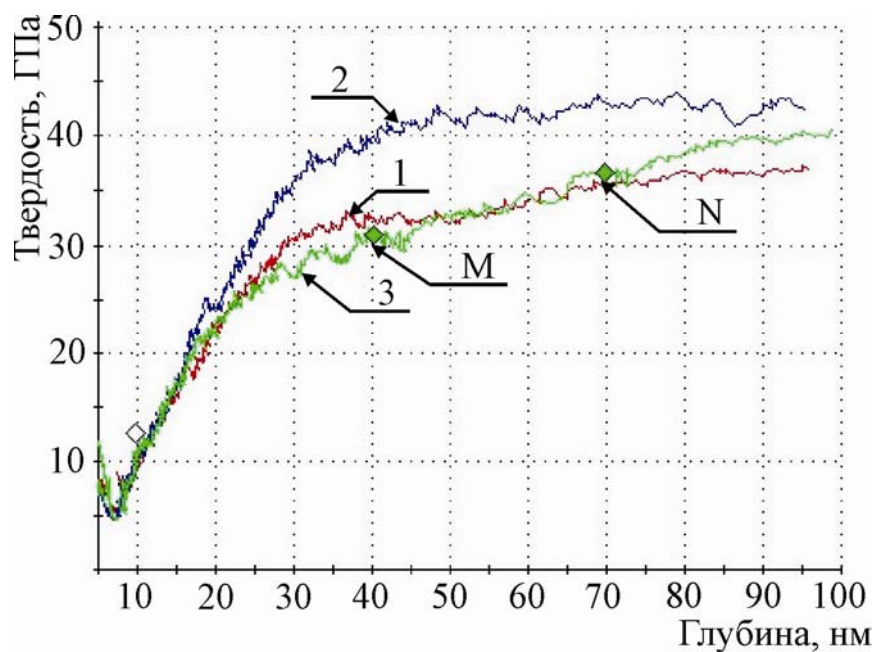
Результаты наноиндентирования образцов второй серии,

полученных при  $U_{CM}^{BC} = -200$  В,  $P = 0,7$  Па

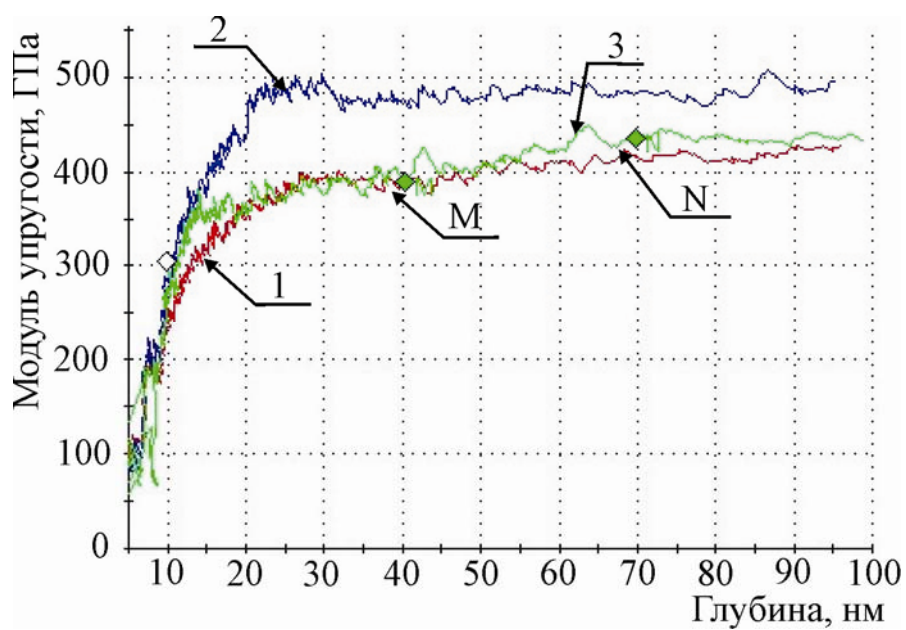
№ измерения	$E$ , ГПа	$H$ , ГПа
1	401,526	33,432
2	482,398	41,654
3	416,929	33,069
Среднее значение	433,617	35,022

Анализируя результаты наноиндентирования для образцов третьей серии, полученной распылением катода, идентичного второй серии (Zr – 65 ат. %; Ti – 25 ат. %; Si – 10 ат. %) с применением сепарирования ионно-плазменного пучка, можно отметить, что в этом случае однородность результатов измерения проявляется на большой выборке из 10 измерений.

При этом по абсолютным значениям твердости и модуля упругости отличие от предыдущей серии не велико (сравним табл. 5.4, 5.5; рис. 5.8, 5.9 с результатами табл. 5.7, 5.8 и рис. 5.10, 5.11).



а



б

Рис. 5.9. Кривые «нагрузка - перемещение» при наноиндентировании образца второй серии, полученного при  $U_{CM}^{BC} = -100$  В,  $P = 0,3$  Па

а) изменение твердости по глубине;

б) изменение модуля упругости по глубине

Таблица 5.7

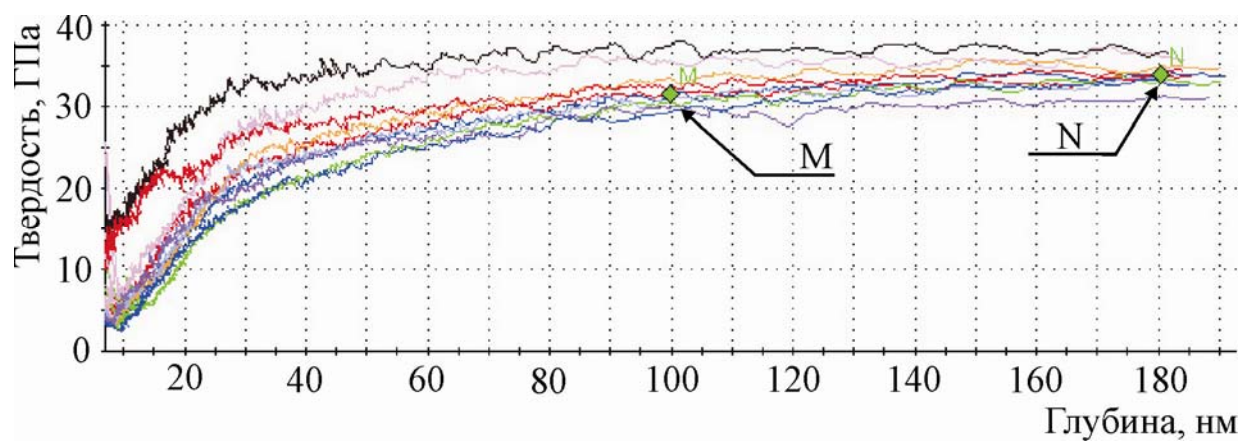
Результаты наноиндентирования образца третьей серии,  
полученного при  $U_{CM}^{BЧ} = -150$  В,  $P = 0,8$  Па

№ измерения	$E$ , ГПа	$H$ , ГПа
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	36,962
7	384,554	32,009
8	363,063	29,859
9	395,526	33,305
10	379,434	31,058
Среднее значение	392,551	33,058

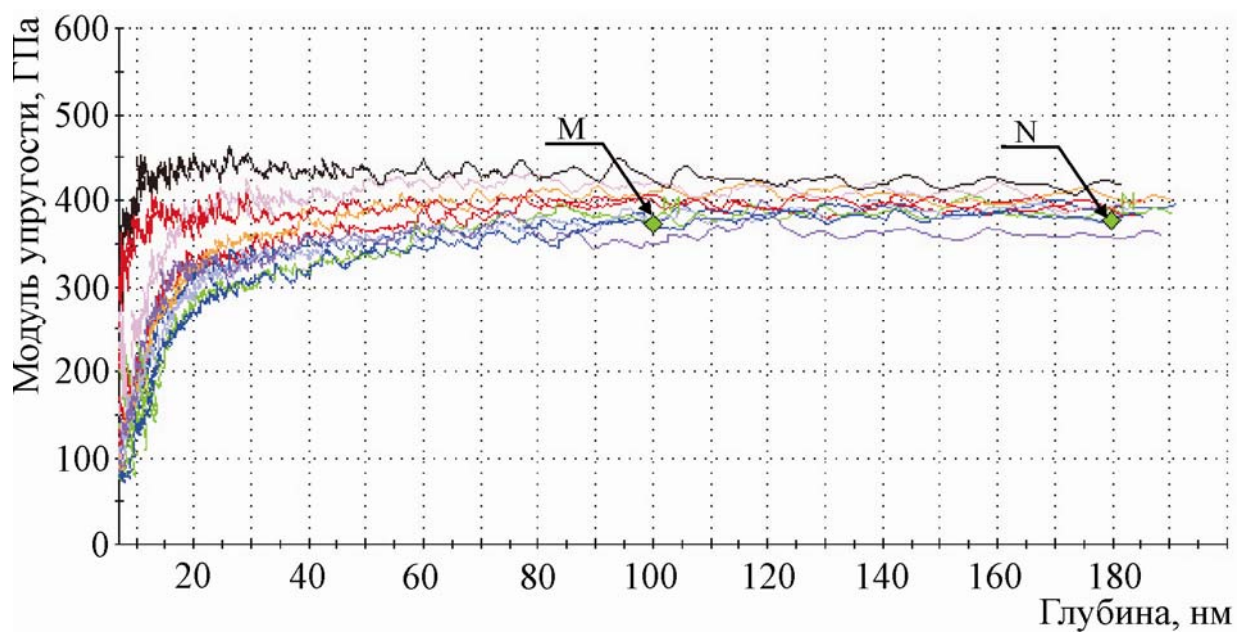
Таблица 5.8

Результаты наноиндентирования образца третьей серии,  
полученного при  $U_{CM}^{BЧ} = -150$  В,  $P = 0,1$  Па

№ измерения	$E$ , ГПа	$H$ , ГПа
1	426,269	36,886
2	429,236	36,275
3	435,090	37,527
4	496,303	44,927
5	391,211	33,303
6	441,905	38,048
7	398,027	33,689
8	395,481	33,211
9	436,405	38,186
10	449,132	38,414
Среднее значение	429,806	37,047



а

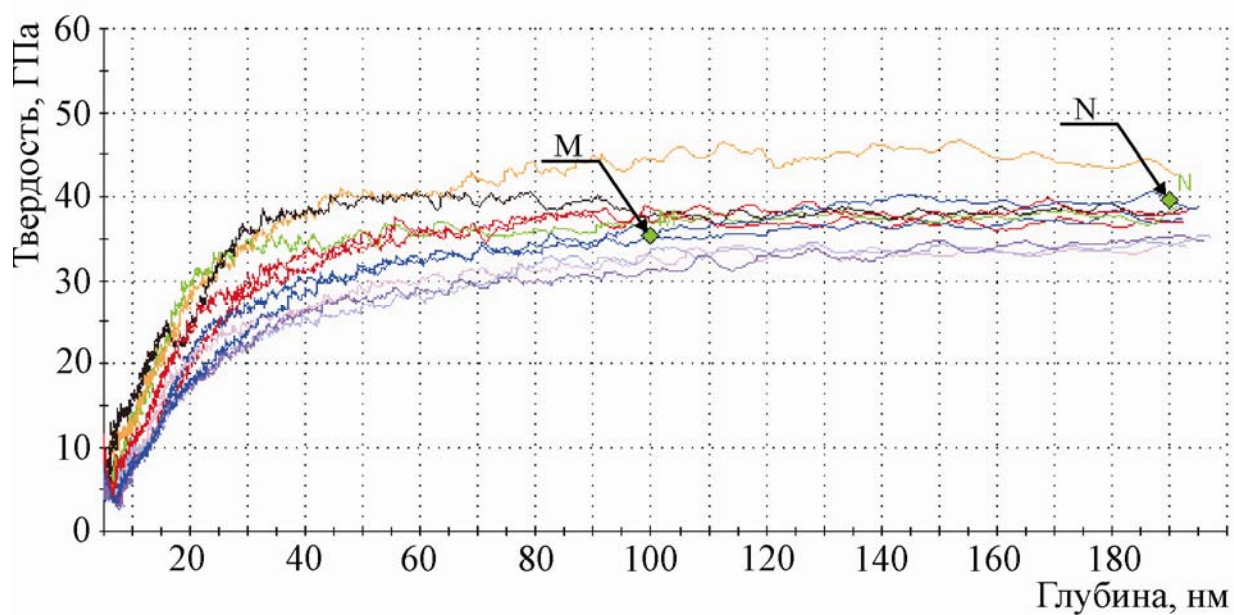


б

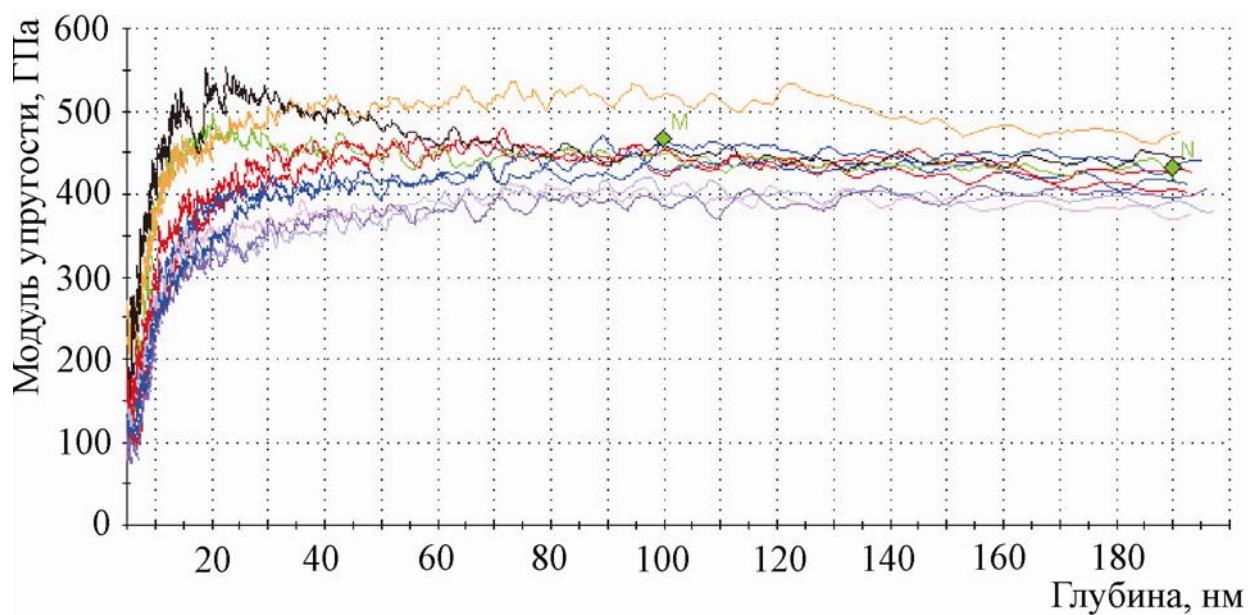
Рис. 5.10. Кривые «нагрузка - перемещение» по глубине при наноиндентировании образца 3-й серии, полученного при  $U_{CM}^{BЧ} = -150$  В,  $P = 0,8$  Па

а) изменение твердости;

б) модуля упругости



а



б

Рис. 5.11. Кривые «нагрузка - перемещение» по глубине при наноиндентировании образца 3-й серии, полученного при  $U_{CM}^{BЧ} = -150$  В,  $P = 0,1$  Па

- а) изменение твердости;
- б) изменение модуля упругости

Также как и в предыдущей серии, наивысшая твердость и модуль упругости достигается при низком давлении 0,1 Па, при котором в покрытии развиваются наибольшие структурные напряжения сжатия. В этом случае увеличение значений сжимающих напряжений обусловлено меньшими потерями энергии при столкновении с атомами и ионами рабочей атмосферы при перемещении пленкообразующих частиц от катода к подложке.

Последний факт свидетельствует о меньшем влиянии в этом случае на механические характеристики недостатка по азотным атомам и образования нестехиометрического нитрида твердого раствора. Кроме того в последнем случае как следует из работ [148 – 150] возможно образование нитрида кремния не наиболее устойчивой формы  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , а менее устойчивой  $\text{SiN}$ .

В табл. 5.9. приведены результаты механических характеристик покрытий на основе Zr, Ti, Si и N для исследованных серий образцов.

Таблица 5.9

## Механических характеристик покрытий на основе Zr, Ti, Si и N

Механические характеристики	Первая серия		Вторая серия		Третья серия, $U_{CM}^{BЧ} = -150 \text{ В}$	
	$U_{CM}^{BЧ} = 100 \text{ В},$ $P = 0,3$ Па	$U_{CM}^{BЧ} = 200 \text{ В},$ $P = 0,3$ Па	$U_{CM}^{BЧ} = 100 \text{ В},$ $P = 0,3$ Па	$U_{CM}^{BЧ} = 200 \text{ В},$ $P = 0,3$ Па	$P = 0,1$ Па	$P = 0,8$ Па
$H, \text{ ГПа}$	32,4	33,4	39,1	40,8	37,1	33,1
$E, \text{ ГПа}$	333	396	482	562	429	392

Важное преимущество многокомпонентных нанокompозитных систем заключается в том, что предоставляется возможность получения сверхтвердых материалов с одинаковой твердостью, но с различными значениями модуля упругости Юнга, см. табл. 5.9. Это свидетельствует о том, что покрытия с одинаковой твердостью отличаются упругой деформацией разрушения

( $E/H$ ) и сопротивлением пластической деформации ( $E^3/H^2$ ). Их упругие характеристики также могут отличаться. Сочетания высокой твердости и упругого восстановления свидетельствует об уникальности нанокompозитных покрытий как новых твердых и в тоже время эластичных.

Одним из бесспорных преимуществ покрытий с низким модулем упругости является их лучшее соответствие стальным подложкам ( $E = 205$  ГПа), что приводит к минимизации напряжения на границе раздела «покрытие-подложка» и внутренних остаточных напряжений в системе. Это в свою очередь может приводить к уменьшению износа изделий с указанными покрытиями [151].

После отжига в вакууме возникает частичный распад твердого раствора, формирование аморфной фазы силиконитридов, что обуславливает образование нового структурно-фазового состояния вследствие чего наблюдается повышение значений твердости до 48,6 ГПа (рис. 5.12) и модуля упругости до 456 ГПа.

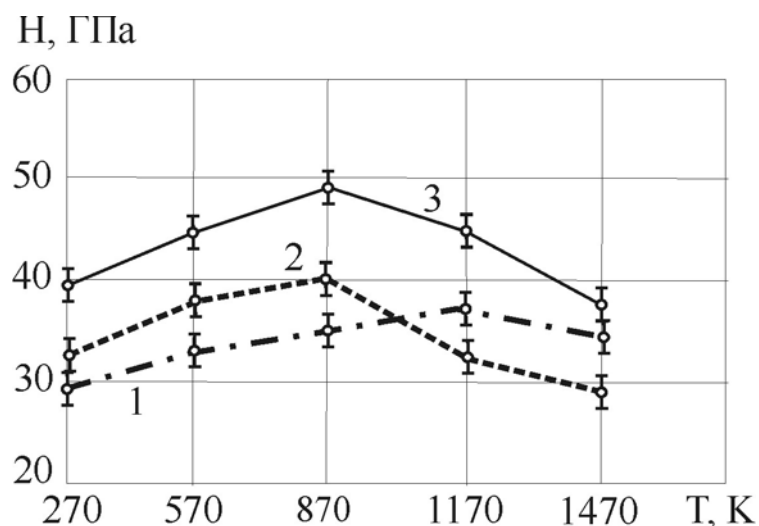


Рис. 5.12 Зависимость твердости  $H$  нанокompозитных покрытий от температуры отжига:

- 1) покрытия на основе Zr, Si и N;
- 2) покрытия на основе Zr, Ti и N;
- 3) покрытия на основе Zr, Ti, Si и N



Таким образом, получение сверхтвердых покрытий при сочетании различных пластических, упругих и термических характеристик, позволяет применять покрытия для конкретных целей и задач.

### **Выводы к разделу 5**

1. Исследовано адгезионную прочность нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N с различным элементным составом первой и третьей серий в сравнении с покрытиями на основе нитрида титана.

2. Установлено, что для первой серии покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, нанесенных на подложки из стали X18H10T, момент появления трещин  $L_{C2}$  наступает при  $H = 21,08$  ГПа, адгезионное разрушение наблюдается при нагрузке  $H = 44,51$  ГПа. В случае третьей серии покрытий появление трещин наблюдается при  $H = 22,9$  ГПа, а разрушение покрытия происходит при нагрузке  $H = 65,2$  ГПа, что в 1,4 раза превышает показания по первой серии.

3. Исследовано влияние физических параметров осаждения на твердость и модуль упругости синтезированных покрытий. Твердость покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, в зависимости от формируемого фазового состава, изменяется в пределах  $32,4 \div 40,8$  ГПа.

4. Показано, что после отжига покрытий на основе Zr, Ti, Si и N при температурах 570 К и 770 К за счет образования аморфной фазы нитрида кремния и формирования нового структурно-фазового состояния значительно увеличивается твердость покрытия.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

Основные результаты диссертационной работы сформулированы в виде общих выводов.

1. Впервые проанализировано влияние состава катода, импульсного потенциала ВЧ смещения и парциального давления азота на элементный и фазовый состав синтезированных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N. В исследованном интервале давлений и потенциалов смещения ( $U_{CM}^{BЧ} = -100 \text{ В} \div -200 \text{ В}$ ), по рентгенограммам в пленках микронной толщины выявлены кристаллиты твердого раствора (Zr, Ti)N на основе ZrN с кубической решеткой типа NaCl. Нанометровый размер кристаллитов составляет  $25 \div 60 \text{ нм}$ .

2. Повышение модуля импульсного ВЧ потенциала смещения от 100 В до 200 В приводит к формированию текстуры (111) в плоскости осаждения покрытий. Наиболее высокая текстурированность покрытия наблюдается на пучках без сепарации при  $U_{CM}^{BЧ} = -200 \text{ В}$  и давлении азота  $P = 0,3 \text{ Па}$ .

3. Условия формирования нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N приводит к значительной деформации решетки кристаллитов, определяющей развитие в пленке сжимающих напряжений, величиной до 9 ГПа.

4. Отжиг покрытий в вакууме приводит к снижению деформации решетки кристаллитов, а также к повышению твердости за счет частичного распада твердого раствора (Zr, Ti)N, формирования аморфной фазы нитрида кремния  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , при этом твердость и модуль упругости соответственно составляют  $H = 48,6 \text{ ГПа}$  и  $E = 456 \text{ ГПа}$ .

5. Исследование процесса разрушения покрытий, свидетельствует, что в зависимости от элементного состава покрытий адгезионная прочность изменяются. В случае третьей серии при  $P = 0,8 \text{ Па}$ ,  $U_{CM}^{BЧ} = -150 \text{ В}$  первые трещины возникают при нагрузке 45 Н, а в случае первой серии при  $P = 0,7 \text{ Па}$ ,  $U_{CM}^{BЧ} = -200 \text{ В}$  при нагрузке 21 Н.

6. В зависимости от структурно-фазового состава покрытия изменяется твердость  $H$  и модуль упругости  $E$ . Твердость нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N в случае формирования в покрытии твердого раствора (Zr, Ti)N составляет  $H = 40,8$  ГПа (модуль упругости  $E = 392$  ГПа), а после отжига в вакууме до температуры 870 К твердость составляет  $H = 48,6$  ГПа (модуль упругости  $E = 456$  ГПа).

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Gleiter H. Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure / H. Gleiter // Acta Materialia. – 2000. – Vol. 48, No. 1. – P. 1-29.
2. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию / Ю.И. Головин. – М.: Изд-во «Машиностроение». – 2003. – 112 с.
3. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы. Учебное пособие / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Издательский центр «Академия». – 2005. – 117 с.
4. Андриевский Р.А. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства / Р.А. Андриевский, А.М. Глезер // Физика металлов и металловедение. – 1999. – Т. 88, № 1. – С. 50-73.
5. Palumbo G. Triple line disclination effect on the mechanical behavior of materials / G. Palumbo, U. Erb, K. Aust // Scripta Metallurgica et Materialia. – 1990. – Vol. 24. – P. 1347-1350.
5. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физмалит. – 2005. – 416 с.
6. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites / [Veprek S., Veprek-Heijman M., Karvankova P., Prochazka J.] // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 476. – P. 1-29.
7. Штанский Д.В. Многокомпонентные наноструктурные тонкие пленки: проблемы и решения / Д.В. Штанский, Е.А. Левашов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2001. – № 3. – С. 52-57.
8. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings / J. Musil // Surf. Coat. Technol. – 2000. – Vol. 125. – P. 322-330.
9. Properties of superhard *nc*-TiN/ $\alpha$ -BN and *nc*-TiN/ $\alpha$ -BN/ $\alpha$ -TiB<sub>2</sub> nanocomposite coatings prepared by plasma induced chemical vapor deposition / [Karvankova P., Veprek-Heijman M.G.J., Azinovic D., Veprek S.] // Surface and Coating Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 2978-2989.
10. Veprek S. Superhard nanocrystalline W<sub>2</sub>N/amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite materi-

- als / S. Veprek, M. Haussmann, S. Reiprich // J. Vac. Sci. Technol. – 1996. – A14(1). – P. 46-51.
11. Zhang R.F. Crystalline-to-amorphous transition in  $Ti_{1-x}Si_xN$  solid solution and the stability of fcc SiN studied by combined ab initio density functional theory and thermodynamic calculations / R.F. Zhang, S. Veprek // Physical review. – 2007. – Vol. 76. – P. 174-185.
12. Veprek S. Origin of the hardness enhancement in superhard *nc*-TiN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and ultrahard *nc*-TiN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiSi<sub>2</sub> nanocomposites / S. Veprek, A.S. Argon, R.F. Zhang // Philosophical Magazine Letters. – 2007. – Vol. 87, No. 12. – P. 955-966.
13. Thermally activated relaxation processes in superhard *nc*-TiN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and *nc*-(Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)N/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites studied by means of internal friction measurements / [Li S.Z., Fang Q.F., Liu Q. et al.] // Composites Science and Technology. – 2005. – Vol. 65. – P. 735-740.
14. Наноструктурные и нанокompозитные сверхтвердые покрытия / [Коротков А.Д., Мошков В.Ю., Овчинников С.В. и др.] // Физическая мезомеханика. – 2005. – Т. 8, № 5. – С. 103-116.
15. Levchuk D. Plasma assisted techniques for deposition of superhard nanocomposite coatings / D. Levchuk // Surf. and Coat. Technol. – 2007. – Vol. 201. – P. 6071-6077.
16. Munz W.D. A new method for hard coatings: ABSTM (arc bond sputtering) / W.D. Munz, D. Schulze, F.J. Hauzer // Surf. and Coat. Technol. – 1992. – Vol. 50. – P. 169-178.
17. Технология тонких пленок / [Под ред. Л. Майссела и Р. Глэнга]. – М.: Сов. Радио, 1970. – Т. 1. – 664 с., Т. 2. – 768 с.
18. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок / Ю.Ф. Комник. – 1979. – М.: Атомиздат. – 374 с.
19. Данилин Б.С. Магнетронные распыленные системы / Б.С. Данилин, В.К. Сырчин. – 1982. – М.: Радио и связь. – 287 с.
20. Свадковский И.В. Ионно-плазменные методы формирования тонкопленочных покрытий / И.В. Свадковский [под ред. А.П. Достанко]. – Минск,

2002. – 213 с.

21. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия / [Андреев А.А., Саблев В.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н.]. – 2005. – Харьков: ННЦ «ХФТИ». – 278 с.

22. Буров И.В. Современное состояние и перспективы развития технологии вакуумного дугового нанесения износостойких покрытий / И.В. Буров, А.А. Лисенков // Вакуумная техника и технология. – 2002. – Т. 12, № 1. – С. 55-60.

23. Veprek S. The search for novel, superhard materials / S. Veprek. – J. Vac. Sci. Technol. – 1999. – A17(5). – P. 2401-2420.

24. Микро-нанослойные покрытия, сформированные методом вакуумно-дугового осаждения с использованием ВЧ – разряда / [Береснев В.М., Толоч В.Т., Швец О.М. и др.] // ФИП. – 2006. – Т. 4, № 1-2. – С. 93-97.

25. Toughening of hard nanostructural thin films: a critical review / [Zhang S., Sun D., Fu Y., Du H.] // Surf. and Coat. Technol. – 2005. – Vol. 198. – P. 2-8.

26. Yang Q. Microstructure, mechanical and tribological properties of novel multi-component nanolayered nitride coatings / Q. Yang, L.R. Zhao // Surf. and Coat. Technol. – 2005. – Vol. 200. – P. 1709-1713.

27. Chang Y. Structural and mechanical properties of nanolayered TiAlN/CrN coating synthesised by a cathodic arc deposition process / Y. Chang, D. Wang, C. Hung // Surf. and Coat. Technol. – 2005. – Vol. 200. – P. 1702-1718.

28. Нанесение вакуумно-дуговых покрытий на подложки из чугуна и стали с последующей термообработкой / [Андреев А.А., Кунченко В.В., Шулаев В.М., Китаевский К.М.] // Сб. докл. III Международной конференции ОТ-ТОМ-3. – Харьков: ННЦ «ХФТИ». – 2002. – Ч. 2. – С. 86-88.

29. X-ray diffraction analysis of the residual stress state in PVD TiN/CrN multi-layer coatings deposited on tool steel / [Mendibide C., Steyer P., Esnouf C. et al.] // Surf. and Coat. Technol. – 2005. – Vol. 200. – P. 165-169.

30. Слоистые Ti-Cr-N покрытия, получаемые методом вакуумно-дугового осаждения / [Кунченко Ю.В., Кунченко В.В., Неклюдов И.М. и др.] // ВАНТ, серия Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение

ние. – 2007, № 2(90). – С. 203-214.

31. Conditions required for achieving superhardness of  $\geq 45$  GPa in nc-TiN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites / [Prochazka J., Karvankova P., Maritza G. et al.] // Materials Science and Engineering. – 2004. – Vol. A 384. – P. 102-116.

32. Nanocomposite Ti-Si-N, Zr-Si-N, Ti-Al-Si-N, Ti-Al-V-Si-N thin film coatings deposited by vacuum arc deposition / [Martin P.J., Bendavid A., Cairney J.M., Hoffman M.] // Surf. and Coat. Technol. – 2005. – Vol. 200. – P. 2228-2235.

33. Спеченные порошковые катоды для вакуумно-дугового и магнетронного синтеза наноструктурных покрытий / [Прибытков Г.А., Коржова В.В., Гурских А.В., Андреева И.А.] // Сб. докладов VII Международной конференции «Вакуумные нанотехнологии и оборудование». – Харьков: НИЦ «ХФТИ», ИПП «Контраст». – 2006. – С. 239-242.

34. Development of novel coating technology by vacuum arc with rotating cathodes for industrial production of nc-(Al<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)N/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> superhard nanocomposite coatings for dry, hardmachining / [Jilek M., Cselle T., Holubar P. et al.] // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2004. – Vol. 24, No. 4. – P. 493-510.

35. Musil J. Nanocomposite Hard  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ MeN<sub>x</sub> Coatings with High Thermal Stability and High Oxidation Resistance / J. Musil, P. Zeman // Solid State Phenomen. – 2007. – V. 127. – P. 31-36.

36. Peculiarities of Structure State and Mechanical Characteristics in Ion-Plasma Condensates of Quasibinary System Borides W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>-TiB<sub>2</sub> / [Sobol O.V., Grigorjev O.N., Kunitsky Yu.A. et al.] // Science of Sintering. – 2006. – Vol. 38. – P. 63-72.

37. Соболев О.В. Концентрационно-структурное упорядочение в нанокристаллических ионно-плазменных конденсатах (W, Ti)C твердого раствора / О.В. Соболев // Физическая инженерия поверхности. – 2007. – Т. 5, № 1-2. – С. 69-74.

38. Соболев О.В. Процесс наноструктурного упорядочения в конденсатах системы W-Ti-B / О.В. Соболев // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49, вып. 6. – С. 1104-1110.

39. Sobol O.V. Study of concentration and structural ordering in nano-crystalline

- ion-plasma condensates of (W, Ti)C solid solution / O.V. Sobol // Functional Materials. – 2007. – Vol. 14, No. 3. – P. 392-397,
40. Structure and properties of magnetron sputtered Zr-Si-N films with a high ( $\geq 25$  at.%) Si content / [Musil J., Daniel P., Zeman P., Takai O.] // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 478. – P. 238-247
41. Microstructure of novel superhard nanocrystalline-amorphous composites as analyzed by high resolution transmission electronmicroscopes / [Christiansen S., Albrecht M., Strunk H.P., Veprék S.] // J. Vac. Sci. Technol. – 1998. – Vol. B16(1). – P. 19-22.
42. Veprék S. A concept for the design of novel superhard coatings / S. Veprék, S. Reiprich // Thin Solid Films. – 1995. – Vol. 268. – P. 64-71.
43. Recent progress in the superhard nanocrystalline composites: towards their industrialization and under standing of the origin of the superhardness / [Veprék S., Nesladek P., Niederhofer A. et al.] // Surf. and Coat. Technol. – 1998. – Vol. 108-109. – P. 138-147.
44. Argon lineits to the strength of super- and ultrahard nanocomposite coatings / [Veprék S., Mukharjee S., Karvankova P. et al.] // J. Vac. Sci. Technol. – 2003. – Vol. A21(3). – P. 532-544.
45. Structure and properties of hard and superhard Zr–Cu–N nanocomposite coatings / [Zeman P., Cerstvy R., Mayrhofer P.H. et al.] // Mater. Sci eng., A Struct. Matr.: Prop. Microstruct. Process. – 2000. – Vol. 289. – P. 189-197.
46. Musil J. Superhard nanocomposite  $Ti_{1-x}Al_xN$  films prepared by magnetron sputtering / J. Musil, H. Hruby // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 365. – P. 104-109.
47. Musil J. Hard nanocomposite Zr-Y-N coatings, correlation between hardness and structure / J. Musil, H. Polakova // Surf. Coat. Technol. – 2000. – Vol. 127. – P. 99-106.
48. ZrN/Cu nanocomposite film a novel superhard material / [Musil J., Zeman P., Hruby H., Mayrhofer P.H.] // Surf. Coat. Technol. – 1999. – Vol. 120-121. – P. 179-183.



49. Musil J. Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by magnetron sputtering / J. Musil, J. Vlcek // Proc. of 1st Intern. congress and radiation physics, high current electronics and modification of materials. – Tomsk. – 2000. – Vol. 3. – P. 393-398.
50. Азаренков Н.А. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии: учебн. пособие / [Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, Л.В. Маликов, П.В. Турбин]. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2009. – 209 с. – ISBN 978-966-623-592-6.
51. Morris D.G. Mechanical behaviour of nanocrystalline materials / D.G. Morris. – Material science foundation. – Vol. 2, Trans. tech. publication LVD Switzerland, Germany, UK, USA, 1998. – P. 1-84.
52. Валиев Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
53. Patschaider J. Nanocomposite Hard Coatings for Wear Protections / J. Patschaider // MRS Bull. – 2003. – Vol. 28(3). – P. 180-183.
54. Левашов Е.А. Многофункциональные наноструктурированные пленки / Е.А. Левашов, Д.В. Штанский // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 5. – С. 502-509.
55. Наноструктурные сверхтвердые покрытия *nc-TiN/α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*, полученные методом вакуумно-дугового осаждения / [Кунченко В.В., Кунченко Ю.В., Картмазов Г.Н. и др.] // Вопросы атомной науки и техники. – 2006, № 4. – С. 185-190.
56. Nanocomposite Ti-Si-N, Zr-Si-N, Ti-Al-Si-N, Ti-Al-V-Si-N thin film coatings deposited by vacuum arc deposition / [Martin P.J., Bendavid A., Cairney J.M., Hoffman M.] // Surface & Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 2228-2235.
57. Structure, properties, internal stress and thermal stability of *nc-TiN/α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>* and *nc-(Ti, Al, Si)N* superhard nanocomposite coating reaching the hardness of diamond / [Niederhofer F., Nesladek P., Menninling H.D. et al.] // Surf. and Coat.

Technol. – 1999. – Vol. 120-121. – P. 173-178.

58. Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in nc-TiN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ $\alpha$ - and nc-TiSi<sub>2</sub> nanocomposites with  $H_v = 80$  to 105 GPa / [Veprek S., Niederhofer A., Moto K. et al.] // Surf. and Coat. Technol. – 2000. – Vol. 133-134. – P. 152-154.

59. Superhard nc-TiN/ $\alpha$ -BN and nc-TiN/ $\alpha$ -TiB<sub>x</sub>/ $\alpha$ -BN a comparative study of their properties / [Karvankova P., Veprek-Heijman M.G.J., Zindulka O., Veprek S.] // Surf. and Coat. Technol. – 2005. – Vol. 163-164. – P. 149-154.

60. Осаждение наноструктурных покрытий из двухкомпонентных потоков фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы / [Аксенов И.И., Заднепровский Ю.А., Куприн А.И. и др.] // Сб. докладов VII Международной конференции «Вакуумные нанотехнологии и оборудование». – Харьков: НИЦ ХФТИ, ИПП «Контраст», 2006. – С. 173-177.

61. Structural and properties of magnetron sputtered Zr-Si-N / [Musil J., Daniel R., Zeman P., Takai O.] // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 478. – P. 238-247.

62. Zeman H., Musil J., Zeman P. Physical and mechanical properties of sputtered Ti-Si-N films with a high (> 40 ат. %) content of Si / H. Zeman, J. Musil, P. Zeman // J. Vac. Sci. Technol. – 2004. – Vol. A22(3). – P. 646-664.

63. Properties of reactively sputtered W-Si-N films / [Musil J., Daniel R., Soldan J., Zeman P.] // Surf. and Coat. Technol. – 2006. – Vol. 200. – P. 3386-3825.

64. Zeman P. High-temperature oxidation resistance of Ta-Si-N films with a high silicon content / P. Zeman, J. Musil, R. Daniel // Surf. and Coat. Technol. – 2006. – Vol. 200. – P. 4091-4096.

65. Musil J. Nanocomposite coatings with Enhanced Hardness / J. Musil // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). – 2005. – Vol. 18, No. 3. – P. 433-442.

66. Соболев О.В. Факторы, обуславливающие формирование аморфноподобного и нанокристаллического структурного состояния в ионно-плазменных конденсатах / О.В. Соболев // ФИП – 2008. – Т. 6, № 3-4. – С. 134-141.

67. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покры-

- тий / [Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М.] // УФН. – 2009. – Т. 179, № 1. – С. 35-64
68. Effect of composition on thermal stability and electrical resistivity of Ta-Si-N films / [Olowolafe J.O., Rau I., Unruh K.M. et al.] // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 365. – P. 19-21.
69. Musil J. «Properties of hard nanocomposite thin films», in Nanocomposite Thin Films and Coatings: Processing, Properties and Performance, Ch. 5, [Eds. S. Zhang, A. Nasar] / J. Musil. – London: Imperial College Press, 2007. – P. 281-328.
70. Опыт эксплуатации и повышение эффективности использования установок «Булат». Обзор / [Падалка В.Г., Гутник Г.Н., Аксенов И.И. и др.]. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1986. – 56 с.
71. Андреев А.А. Вакуумно-дуговые покрытия / А.А. Андреев, Л.П. Саблев, С.Н. Григорьев. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. – 317 с.
72. Береснев В.М. Экологически безопасные вакуумно-плазменное оборудование и технологии нанесения покрытий / В.М. Береснев, Д.Л. Перлов, А.И. Федоренко. – Харьков: ХИСПИ, 2003. – 292 с.
73. High-frequency charged gas plasma activation of material surface in process of coating / [Beresnev V.M., Gritsenko V.I., Tolok V.T., Shvets O.M.] // Intern. Confer. Modification of Properties of Surface Layers MPSL-93. – 1993. – Sumy (Ukraine). – P. 44-45.
74. Пат. 2363 Украина, МКИ С23 С14/00/. Устройство для нанесения покрытий в вакууме / В.Т. Толок, О.М. Швец, В.Ф. Лымарь, В.М. Береснев, В.И. Гриценко, М.Г. Кривонос. – № 4824783/21. Заявлено 11.05.90; Опубл. 15.07.94. Бюл. № 13. – 10 с.
75. Гриценко В.И. Использование ВЧ разряда в методе вакуумно-дугового осаждения покрытий / В.И. Гриценко, В.М. Береснев, О.М. Швец // Физическая инженерия поверхности. – 2003. – Т. 1, № 1. – С. 37-44.
76. Береснев В.М. Особенности ввода высокочастотной энергии в потоке плазмы / В.М. Береснев, О.М. Швец, Т.Н. Беляева // Физическая инженерия поверхности. – 2005. – Т. 3, № 1-2. – С. 71-73.

77. Anders A. Cathodic Arcs / A. Anders. – New York; Springer Science + Business Media, 2008. – 540 p.
78. Стрельницкий В.Е. Пленки алмазоподобного углерода / В.Е. Стрельницкий, И.И. Аксенов. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2006. – 337с.
79. Valli J. A review of adhesion test methods for thin hard coatings / J. Valli // J. Vac. Sci. Technol. – 1986. – Vol. 4, No. 6. – P. 3007-3014.
80. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий / А.Д. Зимон. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
81. Мацевитый В.М. Способ контроля качества адгезии износостойких покрытий / В.М. Мацевитый, Л.М. Романова, В.М. Береснев // Тез. докл. научно-техн. конф. «Применение прогрессивных инструментальных материалов и методов повышения стойкости режущих инструментов». – Краснодар (Россия). – 1983. – С. 92-93.
82. Мацевитый В.М. Покрытия для режущих инструментов / В.М. Мацевитый. – Харьков: Выща школа, 1987. – 127 с.
83. Тушинский Л.И. Исследование структуры и физико-механических свойств покрытий / Л.И. Тушинский, А.В. Плохов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 237 с.
84. Современные методы оценки механических и трибологических свойств функциональных поверхностей: труды Международной научно-технической конференции [«Высокие технологии в промышленности России»], (Москва, 9-11 сентября 2004) / М.: ОАО ЦНИТИ «Техномаш», 2004. – С. 311-318.
85. Фельдман Л. Основы анализа поверхности и тонких пленок / Л. Фельдман, Д. Майер, [пер. с англ. А.В. Аркадьева, Л.И. Огнева]. – М.: Мир, 1989. – 344 с. – ISBN 5-03-001017-3 (рус.); ISBN 0-444-00989-2 (анг.).
86. Проценко І.Ю. Прилади та методи дослідження плівкових матеріалів: навч. посібник / І.Ю. Проценко, А.М. Черноус, С.І. Проценко. – Суми: Сумський Державний Університет, 2007.–263 с.–ISBN 978-966-657-157-4.
87. Энгель Л. Растровая электронная микроскопия / Энгель Л. – М.: Металлургия. – 1986. – 232 с.

88. Углов В.В. Методы анализа элементного состава поверхностных слоев: учебное пособие / В.В. Углов, Н.Н. Череда, В.М. Анищик. – Минск: Белорусский госуниверситет, 2007. – 164 с. – ISBN – 978-985-485-813-5.
89. Пинес Б.Я. Лекции по структурному анализу / Пинес Б.Я. – Харьков: Харьковский госуниверситет, 1967. – 476 с.
90. Горелик С.С. Рентгенографический и электронографический анализ / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков – М.: Metallurgia, 1970. – 107 с.
91. Анищик В.М. Дифракционный анализ / В.М. Анищик, В.В. Поднарядов, В.В. Углов. – Минск: Белорусский госуниверситет, 2002. – 169 с. – ISBN 985-445-720-6
92. Гладких Л.И. Дифракционные методы анализа внутренних напряжений. Теория и эксперимент. Учебное пособие / Л.И. Гладких, С.В. Малыхин, А.Т. Пугачев. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2006. – 304 с.
93. Дуб С.Н. Испытания твердых тел на нанотвердость / С.Н. Дуб, Н.В. Новиков // Сверхтвердые материалы. – 2004. – № 6. – С. 16-33.
94. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроразмерах, тонких приповерхностных слоях и пленках / Ю.И. Головин // ФТТ. – 2008. – Т. 50, № 12. – С. 2113-2140.
95. Фирсов С.А. Теоретическая (предельная) твердость / С.А. Фирсов, Т.Г. Рогуль // Доп. НАН України. – 2007. – № 4. – С.110-114.
96. Oliver W.C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.C. Oliver, G.M. Pharr // J. Mater. Res. – 1992. – No. 7. – P. 1564-1583.
97. Нанокристаллические и нанокompозитные покрытия: структура и свойства / [Береснев В.М., Погребняк А.Д., Азаренков Н.А. и др.] // ФИП. – 2007. – Т. 5, № 1-2. – С. 4-27.
98. Структура, свойства и получение твердых нанокристаллических покрытий, осаждаемых несколькими методами / [Береснев В.М., Погребняк А.Д., Азаренков Н.А. и др.] // УФМ. – 2007. – Т. 8, № 3. – С. 171-246.
99. Решетняк Е.Н. Синтез упрочняющих наноструктурных покрытий /

- Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий // ВАНТ, Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2008, № 2 (92) . – С. 119-130.
100. Нанокompозитные покрытия на основе нитридов переходных металлов / [Дробышевская А.А., Сердюк Г.А., Фурсова Е.В., Береснев В.М.] // ФИП. – 2008. – Т. 6, № 1-2. – С. 81-88.
101. Турбин П.В. Нанокристаллические покрытия, полученные вакуумно-дуговым методом с использованием ВЧ напряжения / П.В. Турбин, В.М. Береснев, О.М. Швец // ФИП. – 2006. – Т. 4, № 3-4. – С. 198-202.
102. Особенности структуры и свойства твердых Ti-Al-N и сверхтвердых Ti-Si-N нанокompозитных покрытий осажденных PVD в ВЧ разряде / [Погребняк А.Д., Береснев В.М., Ильяшенко М.В. и др.] // ФИП. – 2008. – Т 6, № 3-4. – С.221-227.
103. Многокомпонентные, нанокompозитные покрытия на основе Ti-Si-N, их структура и свойства / [Погребняк А.Д., Береснев В.М., Комаров Ф.Ф. и др.] // ФИП. – 2009. – Т. 7, № 1-2. – С. 14-22.
104. Нанокompозитные покрытия nc-Zr/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – получение, свойства / [Дробышевская А.А., Береснев В.М., Турбин П.В. и др.] // Труды 3-й Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2009», (Екатеринбург, Россия 20-24 апреля, 2009). – С. 836-837.
105. Особенности структурного состояния и механические свойства покрытия ZrN Zr(Ti)-Si-N, полученных ионно-плазменным методом / [Погребняк А.Д., Соболев А.Д., Береснев В.М. и др.] // ПЖТФ. – 2009. – Т. 35. – Выпуск 19.– С. 103-110.
106. Structures and properties of nanocomposite Zr-N-Si and Zr-N-Si-Ti coating of high hardness / [Pogrebnjak A.D., Drobyshevskaya A.A., Beresnev V.M. et al.] // Conference [«E-MRS 2009 European Materials Research Society»], (Strasbourg, France 8-12 June, 2009). – P. O25-O31.
107. Ho C.Y. Thermal Conductivity of the Elements / C.Y. Ho, R.W. Powel, P.E. Liley // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1972. – Vol. 1, No. 2. – P. 279-421.

108. Особенности структурно-фазового состояния многокомпонентных покрытий на основе Zr-Ti-Si-N, полученных методом вакуумно-дугового осаждения / [Береснев В.М., Соболев О.В., Погребняк А.Д. и др.] // ВАНТ. – Серия Вакуум, чистые материалы и сверхпроводники. – 2009. – № 6. – С. 158-161.
109. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований / М.А. Блохин. – М. ГИФМЛ, 1959. – 386 с.
110. Kelly P.J. Magnetron sputtering a review of recent developments and applications / P.J. Kelly, R.D. Arnell // J. Vacuum. – 2000. – Vol. 56. – P. 159-172.
111. Matsue T. Residual stress in TiN film deposited by ion plating / T. Matsue, T. Hanabusa, Y. Miki // Thin Solid Films. – 1999. – Vol. 343-344. – P. 257-260.
112. Палатник Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Л.С. Палатник, М.Я. Фукус, В.М. Косевич. – М.: Наука, 1972. – 320 с.
113. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов. Справочник / Л.И. Миркин. – М.: Машиностроение, 1979. – 134 с.
114. Sobol O.V., Sobol E.A., Podtelezchnikov A.A. Peculiarities of texture formation in coatings obtained from ion-plasma beams / O.V. Sobol, E.A. Sobol, A.A. Podtelezchnikov // Functional materials. – 1999. – Vol. 6, No. 5. – P. 868-876.
115. Особенности формирования и свойства нанокристаллических ионно-плазменных конденсатов системы Zr-Ti-Si-N / [Турбин П.В., Береснев В.М., Соболев О.В. и др.] // Збірник наукових праць 3-ї міжнародної наукової конференції [«Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро-та наноструктур»], (Харків, Україна, 21-23 жовтня, 2009). – С. 568-571.
116. Термическая стабильность, фазовый состав, напряженное состояние в сверхтвердых покрытиях Zr-Si-N Zr-Si-N-Ti, осажденных ВАД-методом с ВЧ-разрядом / [Погребняк А.Д., Береснев В.М., Соболев О.В. и др.] // Труды 9-й Международной конференции [«Пленки и покрытия - 2009»], (г. Санкт-Петербург, Россия 26-29 мая, 2009). – С. 226-229.
117. Structural and mechanical stability upon annealing of arc-deposited Ti-Zr-N coatings / [Uglov V.V., Anishchik V.M., Zlotski S.V. et al.] // Surf. Coat. Tech. –

2008. – Vol. 202, No. 11. – P. 2394-2398.

118. Барвинок В.А. Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий / В.А. Барвинок. – М.: Машиностроение, 1990. – 384 с.

119. Андриевский Р.А. Прочность тугоплавких соединений / Р.А. Андриевский, А.Г. Ланин, Г.А. Рымашевский. – М.: Металлургия, 1974. – 232 с.

120. Соболев О.В. Фазовый состав, структура и напряженное состояние вольфрамовых слоев, формируемых из ионно-плазменных потоков / О.В. Соболев // Физика металлов и металловедение. – 2001. – Т. 91, № 1. – С. 63-71.

121. Азаренков Н.А. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев материалов / Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк. – 2007. – Харьков: Харьковский национальный университет. – 565 с.

122. Nanostructured Coating // [Eds. A. Gavaleiro, J.T. De Hosson]. – Berlin: Springer-Verlag, 2006. – 340 p.

123. Amorphous Ta-Si-N diffusion barrier on GaAs / [Kuchuk F.E. Kaminska A., Piotrowska K. et al.] // Thin Solid Films. – 2004. – Vol. 459, No. 1. – P. 292-296.

124. The mechanical properties and microstructure of Ti-Si-N nanocomposite films by ion plating / [Watanabe H., Sato Y., Nie C. et al.] // Surf. and Coat. Technol. – 2003. – Vol. 169-170. – P. 452-455.

125. Influence of substrate bias voltage on deposition behavior and microindentation hardness of Ti-Si-N coatings by a hybrid coating system of arc ion plating and sputtering techniques / [Choi S.R., Park I.W., Park J.H., Kim K.H.] // Surf. and Coat. Technol. – 2004. – Vol. 179. – P. 89-94.

126. Термостабильность твердых Ti-Zr-Si-N нанокompозитных покрытий / В.М. Береснев, П.В. Турбин, С.В. Литовченко // Материалы 9-й Международной научно-технической конференции [«Инженерия поверхности и реновация изделий»], (Ялта, Крым 25-29 мая, 2009). – С. 30-32.

127. Phase composition, thermal stability, physical and mechanical properties of superhard nanocomposite coatings Zr-Ti-Si-N base / [Pogrebnyak A.D.,



Sobol O.V., Beresnev V.M. et al.] // Book of abstracts 7<sup>th</sup> International Conference [«Modern problems of nuclear physics MPNP 09»], (Tashkent, Uzbekistan, 22-25 September, 2009). – P. 17.

128. Болгар А.С. Термодинамические свойства нитридов / А.С. Болгар, В.Ф. Литвиненко. – Киев: Наукова думка, 1980. – 284 с.

129. Properties of TiN films deposited at low temperature in a new plasma based deposition system / [Hoang N.Y., McKenzie D.R., McFall W.D., Yin Y.] // J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. 80, No. 11. – P. 6279-6285.

130. Термическая стойкость фазового состава, структуры и напряженного состояния ионно-плазменных конденсатов системы Zr-Ti-Si-N / [Береснев В.М., Соболев О.В., Погребняк А.Д. и др.] // ЖТФ. – 2010. – Т. 80, № 6. – С. 116-121.

131. Влияние спиноидальной фазовой сегрегации на термическую стабильность, модуль упругости и твердость на границах зерен сверхтвердого нанокомпозитного покрытия Zr-Si-N-Ti / [Погребняк А.Д., Соболев О.В., Береснев В.М. и др.] // Материалы 8-й Международной конференции [«Взаимодействие излучений с твердым телом»], (Минск, Беларусь, 23-25 сентября, 2009). – С. 192-195.

132. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Б.Ф. Ормонт. – М.: Высшая школа, 1982. – 528 с.

133. Вишняков Я.Д. Современные методы исследования структуры деформированных кристаллов / Я.Д. Вишняков. – М.: Металлургия, 1975. – 480 с.

134. Самсонов Г.В. Конфигурационная модель вещества / Г.В. Самсонов, И.Ф. Прядко, Л.Ф. Прядко. – К.: Наукова думка, 1971. – 230 с.

135. Приходько Э.В. Металлохимия комплексного легирования / Э.В. Приходько. – М.: Металлургия, 1983. – 184 с.

136. Береснев В.М. Факторы, влияющие на формирование многокомпонентных покрытий на основе TiN / В.М. Береснев // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2005. – № 4/2 (16). – С. 76-78.

137. Соболев О.В. Процессы наноструктурного упорядочения в конденсатах системы W-Ti-B / О.В. Соболев // Физика твердого тела. – 2007. – Т.49, № 6.

– С. 1104-1110.

138. Localized deformation of multicomponent thin films / [Shtansky D.V., Kulinich S.A., Levashov E.A. et al.] // *Thin Solid Films*. – 2004. – Vol. 429-421. – P. 339-334.

139. Mayrhofer P.H. Self-Organized Nanostructures in Hard Ceramic Coatings / [P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, H. Clemens] // *Advanced Engineering Materials*. – 2005. – Vol. 7, No. 12. – P. 1071-1082.

140. Plasma Surfaces Engineering and its Practical Applications / [Edit by R. Wei] Chapter 1. Hardnanocomposite coatings. Present status and trends, 2007 J. Musil, P. Barozh, P. Zeman. – P. 1-35.

141. Адгезионные, фрикционные и деформационные характеристики покрытий Ti-(Ca,Zr)-(C,N,O,P) для ортопедических и зубных имплантантов / [Штанский Д.В., Петрижик М.И., Башкова И.А. и др.] // *ФТТ*. – 2006. – Т. 46, вып. 7. – С. 1231-1238.

142. Marks N.A. Evidence for sub-picosecond thermal spikes in the formation of tetrahedral amorphous carbon / N.A. Marks // *Physical Review B*. – 1997. – Vol. 56. – P. 2442-2446.

143. Plasma-based ion implantation utilising a cathodic arc plasma / [Bilek M.M., McKenzie D.R., Tarant R.N. et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – Vol. 156. – P. 136-142.

144. Ljungcrantz H. Ion induced stress generation in arc-evaporated TiN films / H. Ljungcrantz, L. Hultman and J.-E. Sundgren // *Journal of Applied Physics*. – 1995. – Vol. 78 (2). – P. 832-837.

145. Sandu C.S. Control of morphology (ZrN crystallite size and SiN<sub>x</sub> layer thickness) in Zr-Si-N nanocomposite thin films / C.S. Sandu, R. Sanjines, F. Medjani // *Surf. Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 202. – P. 2278-2281.

146. Влияние механизмов сегрегации на смещение границ раздела и стабильность сверхтвердых нанокмполитов Zr-Ti-Si-N / [Погребняк А.Д. Соболев О.В., Береснев В.М. и др.] // *ФИП*. – 2009. – Т. 7, № 4. – С. 374-384.

147. Вплив відпалювання на сегрегаційні процеси у нанокмполитах Zr-Ti-Si-

N / [Береснєв В., Погребняк О., Соболев О., Турбін П.] // Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасних технологій» (Тернопіль, Україна, 19-21 травня 2010) . – С. 41.

148. Nanostructure formation during deposition of TiN/SiN<sub>x</sub> nanomultilayer films by reactive dual magnetron sputtering / [Soderberg H., Oden M., Molina-Aldareguia J.M., Hultman L.] // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 95. – P. 114327-114335.

149. Zhang R.F. Friedel Oscillations are Limiting the Strength of Superhard Nanocomposites and Heterostructures / R.F. Zhang, A.S. Argon, S. Veprek // Phys. Rev. Letters. – 2009. – Vol. 102 (1). – P. 015503 1-4.

150. Zhang R.F. Electronic structure, stability, and mechanism of the decohesion and shear of interfaces in superhard nanocomposites and heterostructures / R.F. Zhang, A.S. Argon, S. Veprek // Phys. Rev. B 79. – 2009. – P. 245426 1-13.

151. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок / [Штанский Д.В., Кулинич С.А., Левашов Е.А., Moore J.J.] // ФТТ. – 2003. – Т 45, вып. 6. – С. 1122-1129.