

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ОБРАЗОВАНИЯ УКРАИНЫ

Научное направление:

«Высокие технологии в радиоэлектронных аппаратах»

НАУЧНО – ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАБОТА

«Влияние параметров ВЧ – разряда на сверхтвердость, стехиометрию  
наноструктурных покрытий Zr-Ti-Si-N»

под шифром: «ВЧ100»

Сумы 2012

## ПЛАН

Введение.....	3
1. Оборудование для нанесения покрытий и материалы, использованные в работе.....	6
1.1. Материалы, использованные в работе.....	6
1.2. Оборудование для нанесения покрытий.....	8
1.3. Исследование механических характеристик покрытий.....	14
2. Влияние параметров ВЧ-разряда на элементный и фазовый состав нанокompозитных покрытий.....	15
2.1 Элементный состав и морфология поверхности нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N.....	16
2.2 Фазовый состав нанокompозитных покрытий на основе ZrN; Zr, Si и N; Zr, Ti, Si и N.....	26
Выводы.....	30
Список использованных источников.....	31

## Ведение

**Актуальность проблемы.** 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.

Сравнительно недавно наиболее универсальным по условиям получения материала с высокими механическими характеристиками считался нитрид титана. Прогресс в повышении эксплуатационных характеристик данного типа материалов в основном касался разработки новых, более эффективных методов нанесения TiN покрытий, обеспечивающих высокую твердость и работоспособность изделий. С появлением работ по аномально высокой твердости нитридных покрытий при добавлении в распыляемую мишень кремниевой составляющей значительно возрос интерес к материаловедческим основам получения нового типа покрытий. Изначально введение в качестве примесных атомов в нитрид титана кремния предполагало повышение его жаростойкости, что и было установлено в работе [1] для покрытий состава (Ti<sub>0.7</sub>, Si<sub>0.3</sub>)N. При этом добавление кремниевых атомов в количестве 4 ÷ 15 ат. % привело к значительному росту твердости, достигающей, при магнетронном методе получения, 39 ÷ 45 ГПа [2, 3], а в условиях более высокой степени ионизации и применении при осаждении высокоэнергетичной ионной бомбардировки – 70 ÷ 80 ГПа [4]. Такое увеличение твердости объясняется действием двух факторов при скоростной закалке, характерной для получения материалов из ионно-плазменных потоков: это нанометровый диапазон размеров формируемых кристаллитов и образование в результате расслоения твердого

раствора демпфирующих (с аморфноподобной структурой) прослоек нитрида, толщиной  $1 \div 1,5$  нм, полностью окружающих твердые кристаллиты нитрида титана.

Также более высокой, по сравнению с исходными составляющими, оказалась твердость покрытий тройной системы Zr-Ti-N. Кроме того, исследования [5, 6] показали, что добавление атомов циркония к нитриду титана приводит к повышению износостойкости по сравнению с TiN, а также используемых для повышения износостойкости TiC и (Ti, Al)N покрытий. Причиной этого считается как стабилизационный эффект от присутствия циркониевых атомов для кристаллической решетки нитрида титана, так и образование очень тонкого слоя оксида циркония на поверхности покрытия [5 – 7]. Вследствие последнего уменьшается диффузионный износ – один из главных факторов износа при резании.

Последними тенденциями в разработке новых сверхтвердых защитных покрытий являются попытки объединения наилучших свойств трехэлементных покрытий при создании на их основе четырехэлементных [8, 9]. В данной работе исследуются структурное состояние и свойства покрытий четырехэлементной системы Zr-Ti-Si-N, созданной на базе показавших высокую твердость и эксплуатационные механические характеристики покрытий Ti-Si-N и Zr-Ti-N систем.

**Цель работы и задачи исследования.** Цель научной работы состоит в определении структуры и свойств нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, полученных методом вакуумно-дугового осаждения с применением импульсного ВЧ потенциала смещения.

#### **Научная новизна полученных результатов.**

1. Установлено, что повышение импульсного ВЧ потенциала смещения от -100 В до -200 В приводит к формированию текстуры (111) в плоскости осаждения покрытий.

2. Впервые показано, что наиболее высокая текстурированность покрытия наблюдается на пучках без сепарации при  $U_{CM}^{ВЧ} = -200$  В и давлении азота  $P = 0,3$  Па.

**Практическое значение полученных результатов.** Состоит в разработке физических основ управляемого изменения напряженного состояния материала покрытия в процессе его формирования. Изменяя параметры ВЧ-разряда, мы можем получать сверхтвердые материалы с новой структурой и свойствами. Практическая ценность научной 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.

### **3. Оборудование для нанесения покрытий и материалы, использованные в работе**

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.

#### **1.1. 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 дисками 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. 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.

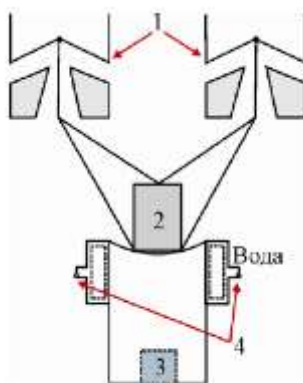


Рис.1. Схема вакуумной дуговой печи с кристаллизатором:

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

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.

## **1.2. Оборудование для нанесения покрытий**

Эксперименты осуществлялись на установке «Булат-3Т» [6], 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 [7]. 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.



Экспериментальный технологический комплекс [3, 5] 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 материала, необходимого для синтеза покрытия. Напуск рабочего газа через газотранспортную линию осуществлялся посредством натекательной системы.

Для расширения гибкости технологической системы был создан простейший генератор. За основу генератора выбрана схема генератора с ударным контуром [7]. Принципиальная схема генератора приведена на рис. 2. 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 5 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.

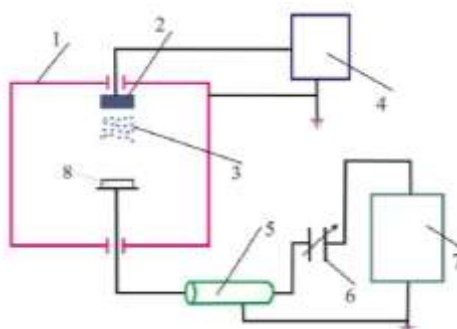


Рис. 2. Схема установки нанесения покрытий:

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

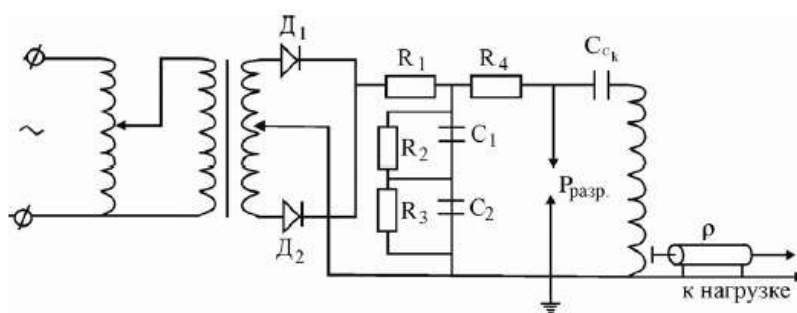


Рис. 3. Схема ВЧ генератора с ударным контуром

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:

$$\delta \approx \frac{c}{2\pi \cdot 10^4 \sqrt{n_e}} \approx 5 \text{ см.}$$

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. 4) [7, 8].

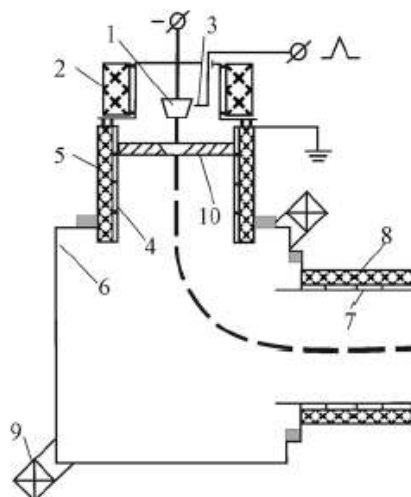


Рис. 4. Схема экспериментального вакуумно-дугового источника с криволинейным L-фильтром:

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

В основу принципа очистки плазмы от макрочастиц с помощью магнитного фильтра положено следующее: между катодом и подложкой размещается некоторая преграда, исключающая прямую видимость между этой подложкой и активной поверхностью катода, являющейся источником эрозионной плазмы с МЧ. Такой преградой может служить экран или стенки изогнутой трубы – плазмоведа.

Макрочастицы, которые двигаются прямолинейно, наталкиваются на эту преграду и не попадают на подложку, в то время как ионная компонента плазменного потока с помощью магнитного поля направляется на подложку в обход преграды.

Так как не все МЧ полностью теряют кинетическую энергию, даже при нескольких последовательных столкновениях со стенками плазмоведающего канала

заметная их часть проходит до выхода из плазмоведа, попадая при этом на подложку. Эффективность очистки плазмы в таком случае тем выше, чем длиннее плазмовод, и чем больше угол его суммарного изгиба, но при этом непременно возрастают потери (ионной) компоненты транспортируемого потока, производительность системы существенно снижается. Коэффициент пропускания этой системы не превышает 2-4%.

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 приходятся 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).

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  $[H \times R]$ , или в направлении  $R$  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

плазмоводе. В исследуемом варианте системы ее максимальная пропускная способность отмечалась при смещении  $\sim 25 - 30$  В. В режиме «частично отрицательного» плазмовода 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.

### 1.3. 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 [3, 4].

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. 5.

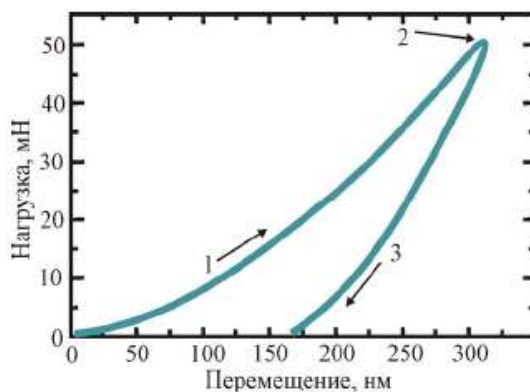


Рис. 5. Диаграмма нагружения индентора Берковича:

1 – участок роста нагрузки на индентор;

- 2 – участок выдержки индентора под максимальной нагрузкой;
- 3 – участок разгрузки индентора

Испытания обычно проводятся по следующей схеме:

- 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.

## **2. Влияние параметров ВЧ-разряда на элементный и фазовый состав нанокompозитных 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 [1 – 3].

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.

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 удается 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 [10].

## **2.1. 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 [14 – 16].

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. 6).

Таким образом, по сравнению с распыляемой мишенью наибольшее относительное обеднение по пленкообразующим атомам распыляемой мишени присуще атомам кремния. На рис. 7 а,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 микрометров. 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 ÷ 2,3 ат. % кремния, 4,4 ÷ 4,7 ат. % титана, 56 ÷ 59 ат. % циркониевых атомов. Содержание атомов азота при импульсном потенциале смещения  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В несколько повышается, достигая 6,4 ÷ 7,8 мас. % (рис. 8), что соответствует 35 ÷ 41 ат. %.

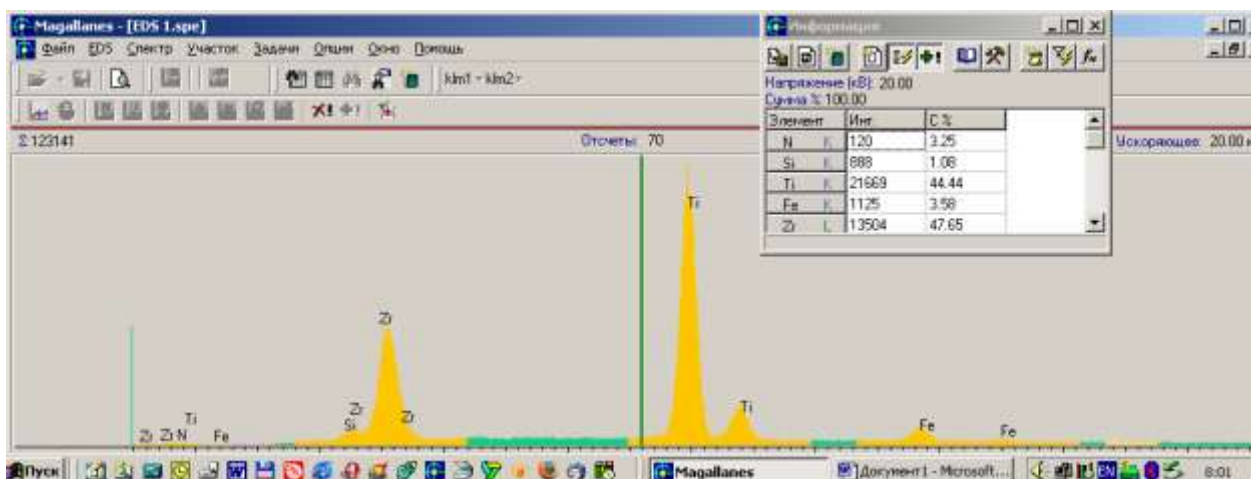


Рис. 6. Энергодисперсионный анализ покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, полученных при  $U_{CM}^{BC} = -100$  В,  $P = 0,3$  Па

Увеличение парциального давления азота приводит к уменьшению кремниевой составляющей в покрытии, см. рис. 8. Более обобщенные данные по площади покрытия дают результаты энергодисперсионного микроанализа.

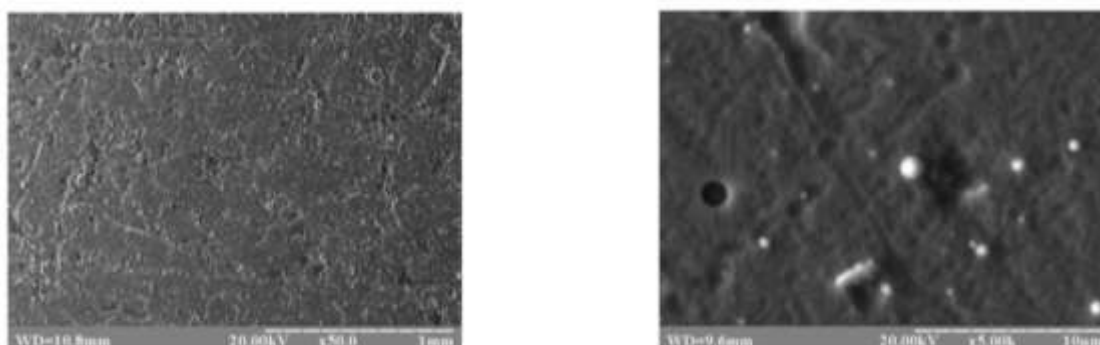


Рис. 7. Общий вид морфологии поверхности конденсата:

а – при 50-ти кратном увеличении;

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

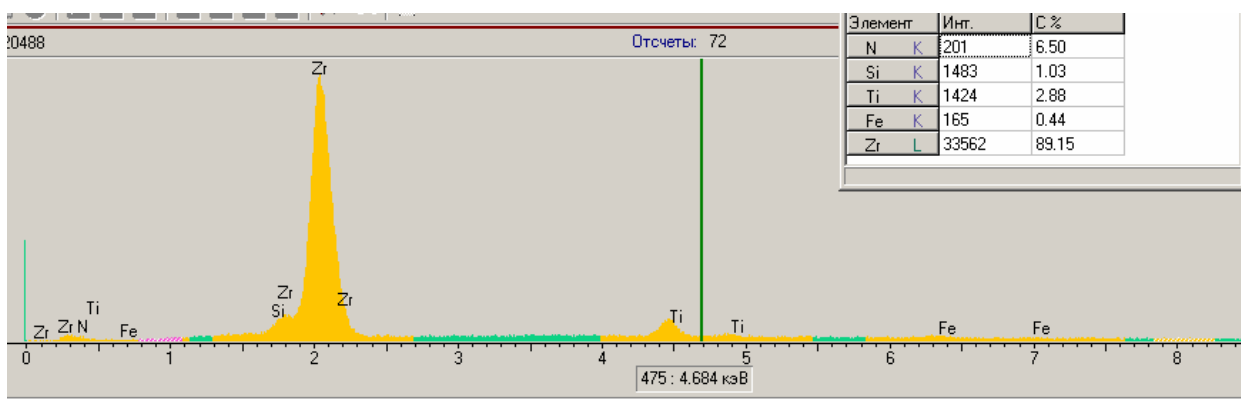


Рис. 8. Элементный состав покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, полученный с помощью микроанализа поверхности первой серии образцов, синтезированных при  $P = 0,3$  Па,  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В

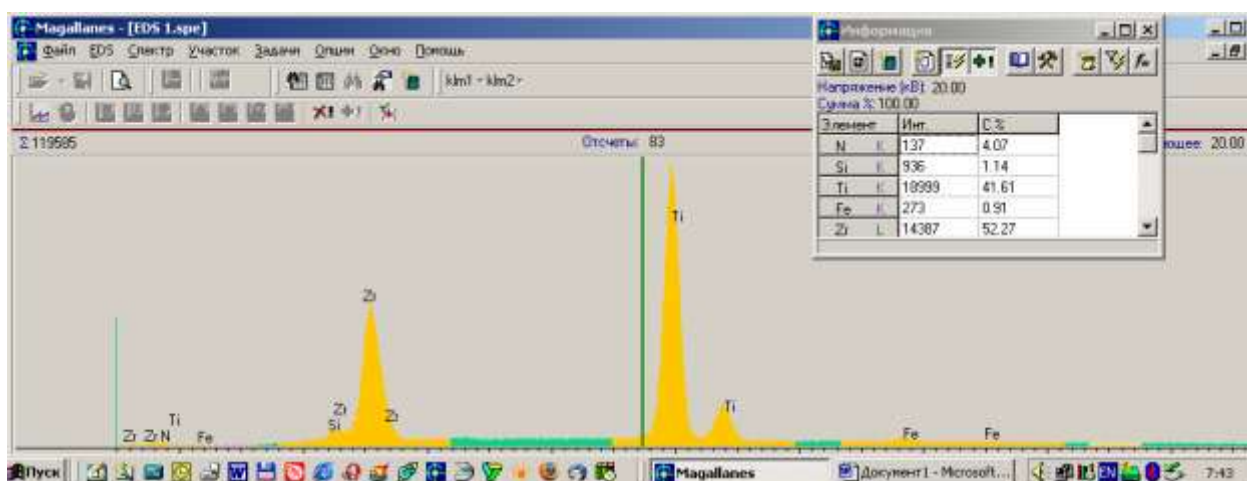


Рис. 9. Энергодисперсионный анализ покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, полученных при  $P = 0,7$  Па,  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В

Данные энергодисперсионного анализа, приведенные в таблице 1, и результирующие средние значения элементного микроанализа покрытия показывают хорошее соответствие состава материала покрытия составу распыленного катода по тяжелым элементам (без учета составляющей атомов азота):  $2,1 \div 2,7$  ат. % кремния,  $3,5 \div 5,2$  ат. % титана и  $93,5 \div 95$  ат. % циркония. Особенностью второй серии образцов является повышение содержания сильного нитридообразующего элемента – титана (табл. 2). 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. 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 1

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  $P = 0,3 \text{ Па}$  и  $U_{CM}^{BЧ} = -100 \text{ В}$  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  $-200 \text{ В}$  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  $-100 \text{ В}$  до  $-200 \text{ В}$  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 2.

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. 10 – 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. 10).

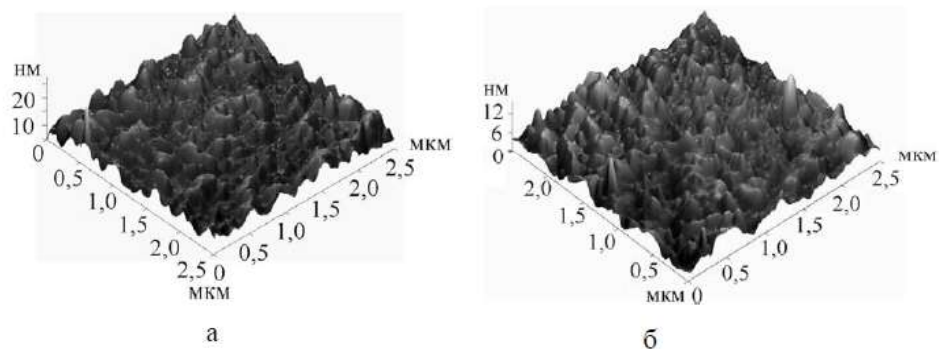
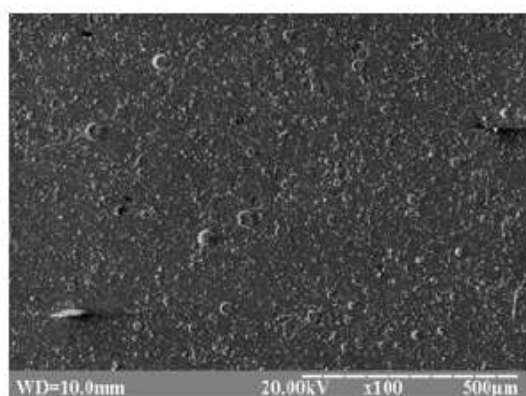
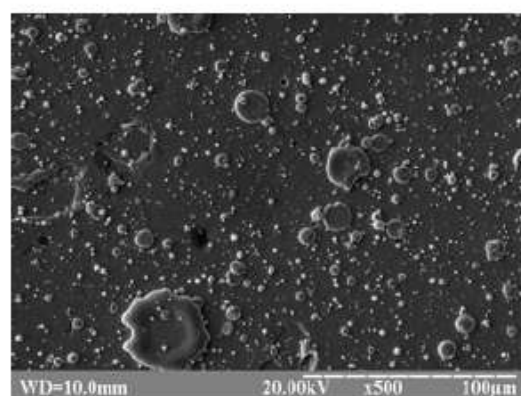


Рис. 10. Топография поверхности покрытий, полученных при  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В.  
Давление, Па: 0,3 (а); 0,7 (б)

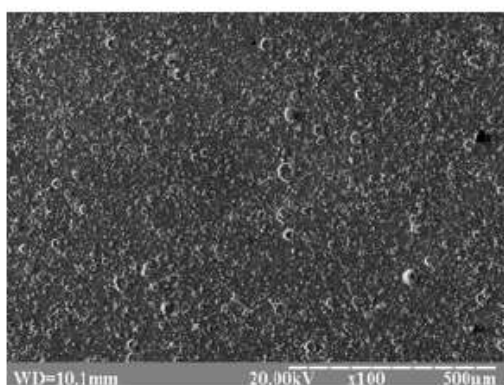


а

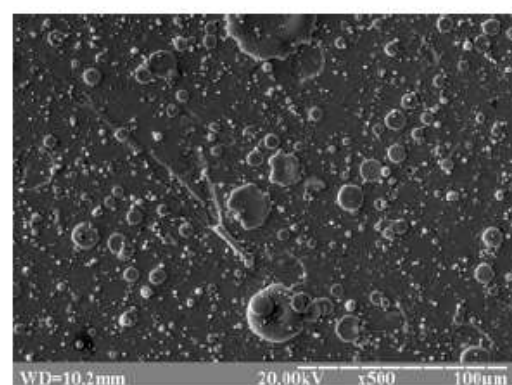


б

Рис. 11. Морфология поверхности образца, полученного при  $U_{CM}^{BЧ} = -200$  В,  $P = 0,3$  Па: а – общий вид; б – увеличенный вид



а



б

Рис. 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 ( $\lambda_{400}(\text{Ti}) = 20 \text{ Вт}/(\text{м}\times\text{К})$ ,  $\lambda_{400}(\text{Zr}) = 22 \text{ Вт}/(\text{м}\times\text{К})$ ) [17] 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). Такая процедура является важной при вакуумно-дуговом методе получения покрытий из элементов, обладающих слабой теплопроводностью.

Таблица 3

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) отличительной особенностью этой серии образцов является значительное уменьшение относительного содержания в покрытиях легких элементов и в особенности кремниевой составляющей.

На рис. 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).

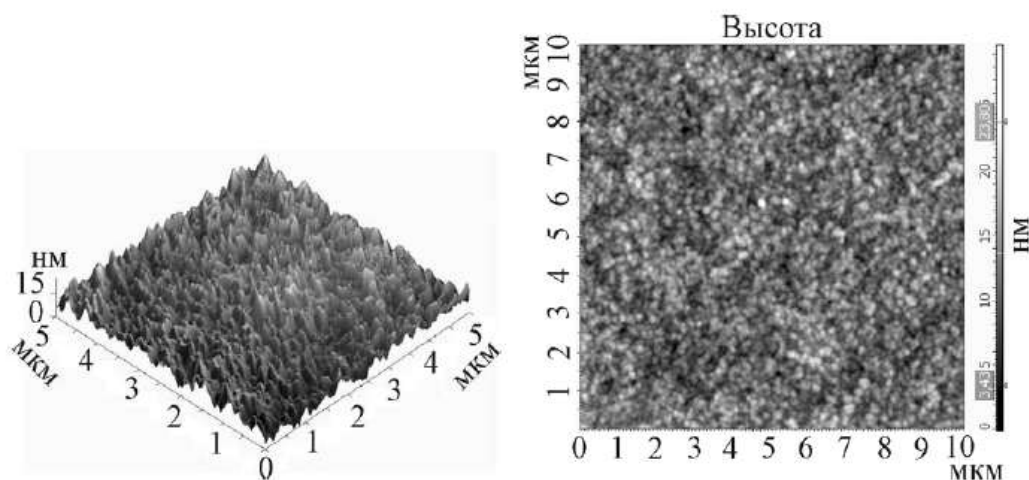


Рис. 13. АСМ снимки морфологии поверхности образца, полученного при  $P = 0,8$  Па,  $U_{CM}^{BЧ} = -150$  В с сепарацией ионно-плазменного потока

Как видно из снимка поверхности покрытия (рис. 13) использование сепарации приводит к, практически, полной очистке плазменного потока от макрочастиц придавая ему высокие и стабильные функциональные свойства. В табл. 4 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 4, 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 4

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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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.

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

На рис. 14 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, JC PDS 35-0753). Изменение соотношения интенсивностей рефлексов по сравнению с табличными значениями выражается в увеличении относительной интенсивности кратных отражений от плоскости {111}.

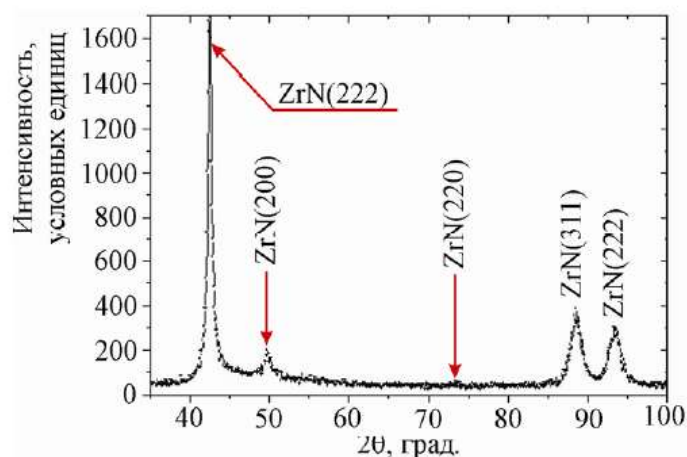


Рис. 14. Участок дифракционного спектра конденсата нитрида циркония, осажденного вакуумно-дуговым методом (излучение Fe-K $\alpha$ )

На рис. 15 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 рефлексy, 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. 16) 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. 16 приведены рентгенодифракционные спектры пленок первой серии.

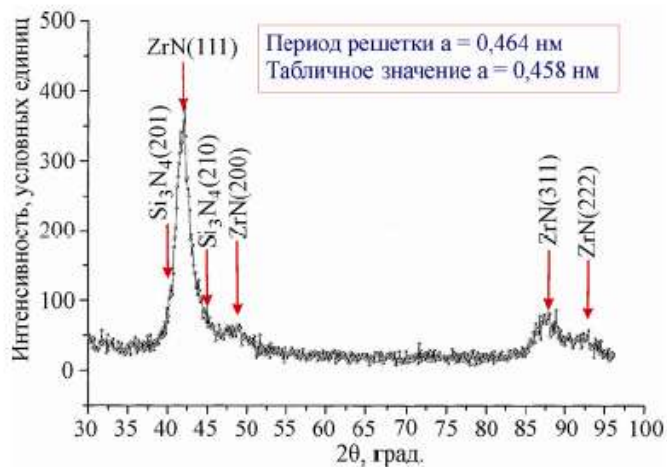


Рис. 15. Участок рентгенограммы покрытия на основе Zr, Si и N

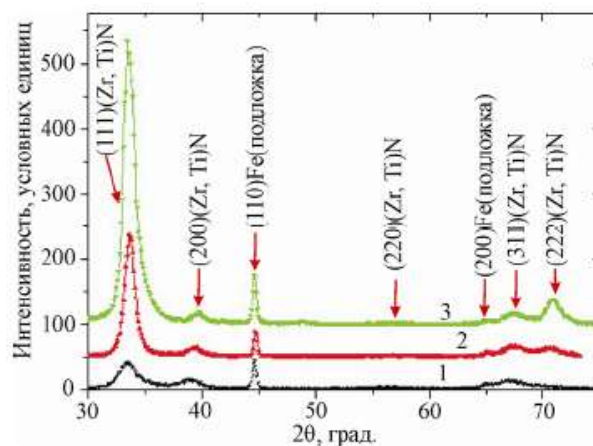


Рис. 16. Участки рентгенограмм покрытий первой серии (незначительное количество титана):

- 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

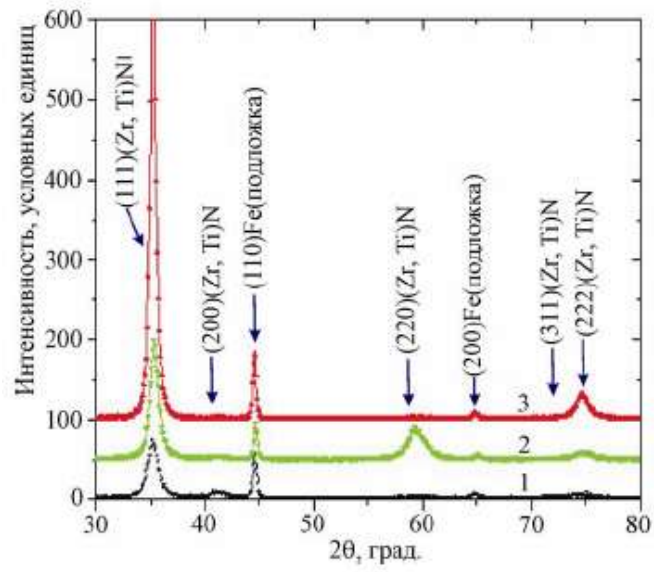


Рис. 17. Участки рентгенограмм покрытий второй серии:

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

## Выводы

Исследовано влияние параметров ВЧ-разряда на структуру и свойства четырехэлементных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N. 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 ( $U_{\text{СМ}}^{\text{ВЧ}} = -100\text{В} \div -200\text{В}$ ), 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  $25 \div 60\text{ нм}$ .

Установлено, что 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  $U_{\text{СМ}}^{\text{ВЧ}} = -200\text{В}$  и давлении азота  $P = 0,3\text{ Па}$ .

Полученное наноструктурное покрытие Zr-Ti-Si-N может использоваться не только в машиностроении, но и в радиотехнике, например, в датчиках и сенсорах. Благодаря высокой твердости, износостойкости и термической стабильности можно эффективно защитить самые важные детали устройств от внешних воздействий (температуры, влажности и т.п.), тем самым продлевая срок их эксплуатации. Малые размеры наноструктурных покрытий Zr-Ti-Si-N позволяют создавать и разрабатывать приборы более компактных размеров, по сравнению с существующими, что повышает мобильность устройств.

В дальнейшем планируется более детальное исследование электрофизических свойств полученного материала, таких как проводимость. В результате чего будет рассмотрена возможность использования наноструктурных покрытий Zr-Ti-Si-N для различных приборов и устройств.

## Список использованных источников

1. А.Д. Погребняк, А.П. Шпак, Н.А. Азаренков, В.М. Береснев. УФН, 179, 1, 35 (2009).
2. O. Knotek, T. Leyendeker, F. Jungblut. Thin Solid Films, 153, 83, (1987).
3. F. Kauffmann, G. Dehm, V. Schier, A. Schattke, T. Beck, S. Lang, E. Arzt. Thin Solid Films, 473, 114, (2005).
4. H. Soderberg, M. Oden, J.M. Molina-Aldareguia, L. Hultman. J. Appl. Phys, 97, 114327, (2005).
5. S. Veprek. J. Vac. Sci. Technol., A17(5), 2401, (1999).
6. I. Grimberg, V.N. Zhitomirky, R.L. Boxman, S. Goldsmith. Surf. Coat. Tech. 108-109, 154, (1998).
7. O. Knotek, W.D. Munz, T. Leyendeker. J. Vac. Sci. Technol., A5(4) 2173, (1987).
8. D.Y. Wang, C.L. Cang, C.H. Hsu, H.N. Lin. Surf. Coat. Tech., 130, 64, (2000).
9. А.П. Шпак, О.І. Наконечна, Ю.А. Куницький, О.В. Соболев. Механічні властивості покриттів на основі титану, ІМФ НАНУ, К. (2005), 84 с.
10. S. Veprek, M.G.J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka. Thin Solid Films, 476, 1, (2005).
11. Nanostructured Coating, eds. by A. Gavaleiro, J.T. de Hosson. Springer-Verlag, Berlin (2006).
12. V.V. Uglov, V.M. Anishchik, S.V. Zlotski, G. Abadias, S.N. Dub. Surf. Coat. Tech., 202, 2394 (2008).
13. В.А. Барвинок Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий, Машиностроение, М. (1990), 384 с.
14. Р.А. Андриевский, А.Г. Ланин, Г.А. Рымашевский. Прочность тугоплавких соединений, Металлургия, М. (1974), 232 с.
15. О.В. Соболев. Физика металлов и металловедение, 91, 1, 63 (2001).
16. Ю.И. Головин. Введение в нанотехнику, Машиностроение, (2007), 496 с.

17. Я.Д. Вишняков. Современные методы исследования структуры деформированных кристаллов, Металлургия, М. (1975), 480 с.