

05:06

## **Условия достижения сверхтвердого состояния при критической наноразмерной толщине слоев в многопериодных вакуумно-дуговых нитридных покрытиях**

© О.В. Соболев, А.А. Мейлехов

Национальный технический университет „ХПИ“, Харьков, Украина  
E-mail: sool@kpi.kharkov.ua*Поступило в Редакцию 28 августа 2017 г.*

Впервые на основе комплексного использования методов структурного анализа, компьютерного моделирования и измерения механических характеристик установлены возможные механизмы межфазного взаимодействия на границах многопериодных (бислойных) композиций в области критической толщины слоев сопрягающихся фаз (менее 10 nm). Для достижения сверхвысокой твердости (более 40 GPa) предложено использовать покрытия со слоями разной толщины в бислойном периоде  $\Lambda$ . Полученные таким образом покрытия для системы TiN/ZrN (с соотношением толщин слоев 1.5/1) при  $\Lambda \approx 10$  nm имеют твердость более 44 GPa.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.02.45465.17015

В настоящее время среди нитридных покрытий, получаемых вакуумно-дуговым методом, можно выделить пять типов бинарных систем с наиболее высокими механическими свойствами: TiN, CrN, AlN, ZrN и MoN [1]. Было показано, что многопериодные (из двух или нескольких слоев в периоде) покрытия обладают более высокой твердостью и вязкостью по сравнению с монослоями (см., например, [2]). Однако вопросы, связанные с процессами и механизмами достижения высоких физико-механических характеристик в такого типа покрытиях и возможностью управлять этими характеристиками, еще требуют детального анализа и объяснений. Особенно это важно в случае сильно неравновесных условий получения, когда могут формироваться различного рода пересыщенные твердые растворы [3], образовываться

метастабильные фазы [4], протекать радиационно-стимулированные и самоорганизующиеся процессы и др.

При вакуумно-дуговой технологии процесс получения материалов осуществляется в условиях, далеких от равновесных, что определяется высокой степенью ионизации плазмы и относительно большими энергиями (от десятков до сотен электрон-вольт) осаждаемых частиц [1]. Наибольшее влияние при таком воздействии оказывается на поверхностные слои нанометровой толщины. При сопоставимой толщине слоев в многослойных покрытиях был отмечен эффект падения твердости и других механических характеристик (см., например, [5,6]). В настоящее время однозначное понимание механизмов этого эффекта отсутствует.

В работе исследовалось влияние толщины слоев (в нанометровом диапазоне) вакуумно-дуговых покрытий, перспективных для широкого использования систем CrN/MoN и TiN/ZrN, на их фазово-структурное состояние и физико-механические свойства. При формировании многопериодных систем в первом случае (CrN/MoN) можно ожидать сочетание присущей CrN высокой устойчивости к окислению, износу и коррозии [7] с присущими MoN низким коэффициентом трения в широком температурном диапазоне ( $\sim 0.18$  из-за самосмазывания) и низкой скоростью изнашивания [8]. Для системы ZrN/TiN можно ожидать сочетание высокой твердости, коррозионной стойкости, высоких трибологических характеристик [9]. Кроме того, эти системы интересны в сравнении из-за того, что система CrN/MoN характеризуется малой разницей в периодах кристаллических решеток составляющих (менее 0.5%), а система TiN/ZrN — относительно большой соответствующей разницей (более 7.5%).

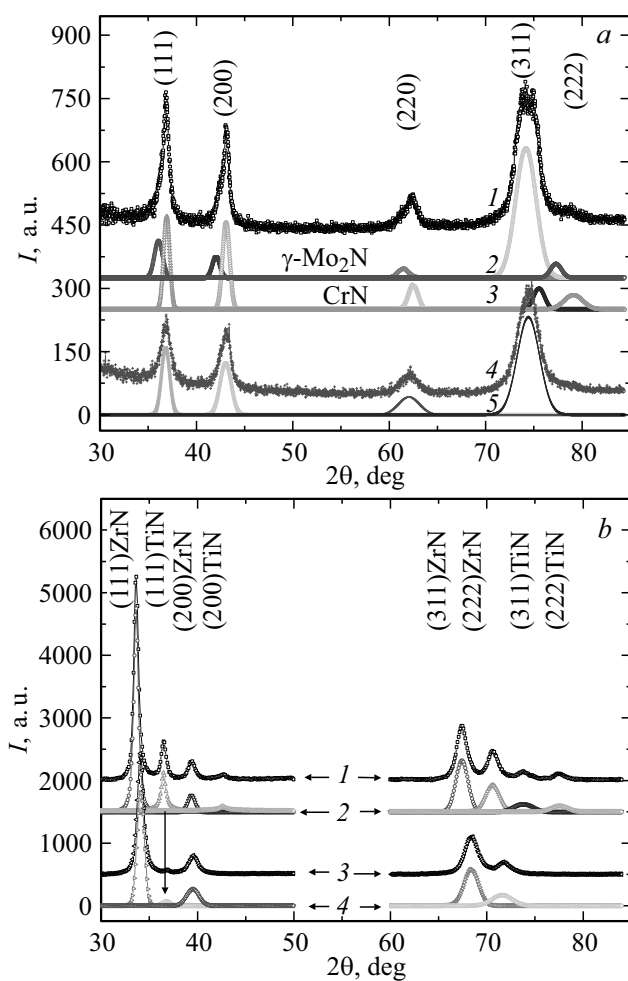
Многопериодные нанослойные покрытия осаждались в модернизированной вакуумно-дуговой установке „Булат-6“ с использованием поворотного устройства с двумя испарителями [1]. Покрытия наносились на поверхность образцов ( $20 \times 20 \times 2$  mm) из стали 12X18H10T путем вращения подложкодержателя с поочередным нанесением из двух испарителей. Осаждение покрытий осуществлялось при стандартных [1] потенциалах смещения  $U_b = -20$  V (CrN/MoN) и  $-110$  V (TiN/ZrN) и рабочем давлении азотной атмосферы  $P_N = 3$  Torr. Бислойный период ( $\Lambda$ ) составлял 300, 150, 80, 40, 20, 10 nm. В случае системы CrN/MoN слои были эквитолщинные, а для системы TiN/ZrN соотношение слоев было 1.5/1. Общая толщина покрытий составляла около  $10 \mu\text{m}$ .

Фазовый состав, структура и субструктурные характеристики изучались методом рентгеновской дифрактометрии (XRD) на дифрактометре ДРОН-4 с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Определение структурных и субструктурных параметров, а также напряженно-деформированного состояния осуществлялось по стандартным методикам для пленочных образцов [10]. Для расшифровки дифрактограмм использовались таблицы международного центра дифракционных данных Powder Diffraction File.

Микроиндентирование проводилось на установке „Микрон-гамма“ при нагрузке до  $F = 0.5 \text{ N}$  алмазной пирамидой Берковича с углом заточки  $65^\circ$  с автоматически выполняемыми нагружением и разгрузением на протяжении 30 с.

Чтобы понять пространственное распределение радиационно-стимулированных изменений в приграничных (межслоевых) областях в процессе осаждения высокоэнергетических частиц, использовалось компьютерное моделирование. Для этого в работе применялась программа, базирующаяся на приближенном методе двойных столкновений, SRIM [11].

Анализ результатов рентгенодифракционных исследований многопериодных композиций CrN/MoN показал, что в случае величины  $\Lambda \geq 20 \text{ nm}$  в слоях происходит формирование фаз с изоструктурной кристаллической решеткой CrN (JCPDS 77-0047) и  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  (JCPDS 25-1366) (структурный тип NaCl). На рис. 1,а приведен наиболее типичный для этой серии покрытий спектр (при  $\Lambda \approx 300 \text{ nm}$ ), а также его разделение на составляющие, которое показывает наличие двух фаз: CrN и  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ , соответствующих слоям на основе хрома и молибдена. В слое нитрида молибдена наблюдается формирование текстуры кристаллитов фазы  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  с осью [311], а в слое нитрида хрома существенной текстуры кристаллитов CrN не наблюдается. Величина периода решетки в слоях  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  составила  $0.424 \text{ nm}$ , а в CrN —  $0.417 \text{ nm}$ . Такое увеличение периода в толстых слоях (где влияние межслоевого перемешивания сказывается незначительно) может определяться действием напряжений сжатия [12]. Расчеты, проведенные на основе величины смещения дифракционных пиков для разных углов, показывают, что в слоях  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  развиваются более высокие напряжения сжатия величиной  $-4.77 \text{ GPa}$ , а в слоях CrN напряжения менее значительны и составляют  $-1.68 \text{ GPa}$ . Сжимающее



**Рис. 1.** *a* — участки дифракционных спектров покрытий системы CrN/MoN с  $\Lambda \approx 300$  (1) и 10 nm (4), а также составляющие спектры при разделении сложных профилей:  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N (2), CrN (3) для  $\Lambda \approx 300$  nm и с измененными периодами (5) для  $\Lambda \approx 10$  nm; *b* — участки дифракционных спектров системы TiN/ZrN с  $\Lambda \approx 300$  (1), 10 nm (3) и спектров после разделения сложных профилей (2 и 4 соответственно).

напряжение в покрытии определяется ионной имплантацией в процессе осаждения [12].

На субструктурном уровне также наблюдаются существенные различия в слоях:

— в слоях  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N средний размер кристаллитов составляет 180 nm, а микродеформация  $\langle \varepsilon \rangle$  достигает 1.52%;

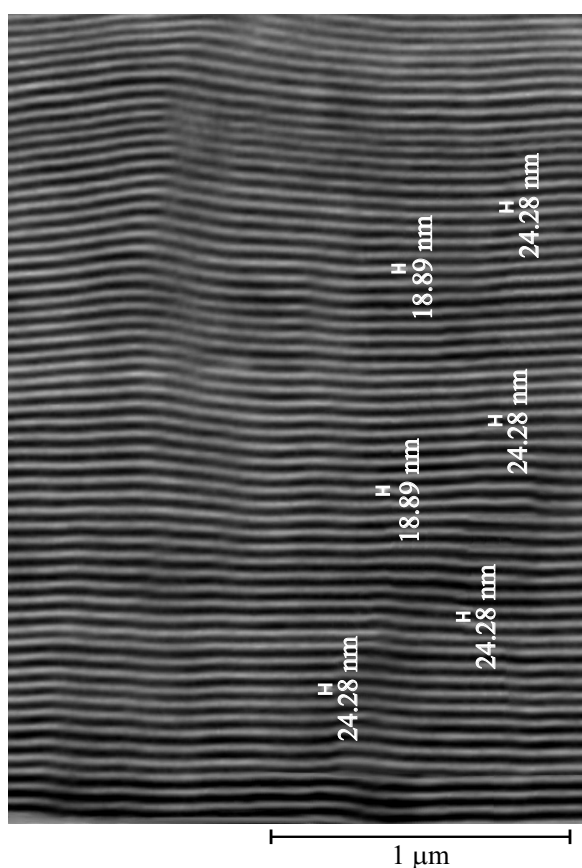
— в слоях CrN средний размер кристаллитов значительно меньше (около 27 nm), и существенно меньше  $\langle \varepsilon \rangle = 0.47\%$ .

В последнем случае малые значения  $\langle \varepsilon \rangle$ , по-видимому, определяются частичной релаксацией деформации путем проскальзывания на границах наноразмерных зерен.

Увеличенный период, характерный для  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N с более чем на 80% заполненными октаэдрическими междуузлиями, наблюдался в вакуумно-дуговых покрытиях ранее в случае формирования системы Mo–N при  $P_N > 2$  mTorr и низком потенциале смещения [13,14]. Система была детально проанализирована (как неравновесная фаза MoN с решеткой типа NaCl) в работе [15].

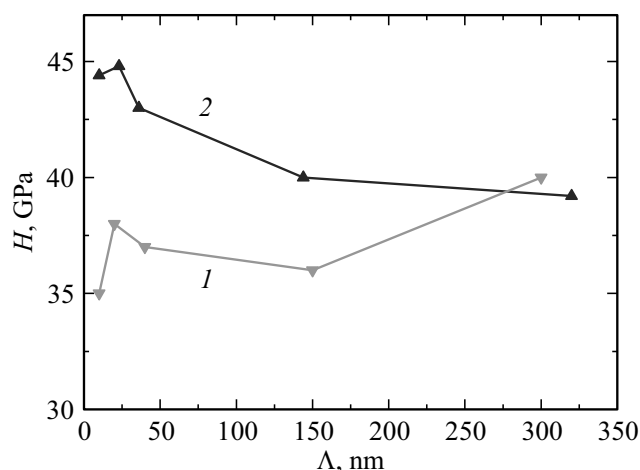
В отличие от большой толщины слоев, когда на формируемый фазовый состав и напряженное состояние межслоевая граница оказывает малое влияние, при малой толщине слоев ( $\Lambda \approx 10$  nm) двухфазность не выявляется (рис. 1, спектры 4 и 5). Пики расположены между табличными положениями для фаз  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N и CrN со средним значением периода 0.422 nm. Так как расчетная глубина имплантации при  $U_b = -20$  V не превышает 0.9 nm [11], она не может определяющим образом влиять на перемешивание в слоях с образованием твердого раствора. Поэтому только одну систему пиков, выявляемую при XRD-исследованиях, можно трактовать как результат эпитаксии нанотолщинных слоев нитрида хрома и нитрида молибдена (образование эпитаксиально связанных кристаллических решеток) при малой разнице периодов (разница в табличных значениях периодов  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N и CrN менее 0.5%). В этом случае при значении периода 0.422 nm расчетная величина макродеформации сжатия составляет -1.4%, что соответствует действию напряжений сжатия -3.4 GPa (использовался модуль упругости 316 GPa и коэффициент Пуассона 0.29).

На субструктурном уровне для данного типа покрытий средний размер кристаллитов составляет 15.4 nm, а микродеформация  $\langle \varepsilon \rangle$  достигает 1.04%, что несколько меньше, чем в толстых слоях  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N слоях, где ее величина 1.52%.



**Рис. 2.** Электронно-микроскопический снимок поперечного сечения многопериодного покрытия TiN/ZrN с разной толщиной слоев в периоде ( $\Lambda \approx 40$  nm).

Для системы TiN/ZrN подача низких потенциалов  $U_b$  при осаждении приводит к низкой адгезии и отшелушиванию покрытий, а наилучшие свойства достигаются при  $U_b = -110$  V [1]. В этом случае значительным фактором является радиационно-стимулированное перемешивание на межслоевой границе.



**Рис. 3.** Зависимость твердости  $H$  от величины периода  $\Lambda$  в многослойных покрытиях CrN/MoN (1) и TiN/ZrN (2).

Поскольку в [2] было отмечено, что при  $\Lambda < 15$  nm и эквитолщинности слоев происходит большое падение твердости ( $\sim 25\%$ ), в работе предложено использовать покрытия с асимметричной толщиной слоев в периоде ( $h_{\text{TiN/ZrN}} \approx 1.5/1$ ). Электронно-микроскопический снимок поперечного сечения для  $\Lambda \approx 40$  nm приведен на рис. 2. Из рентгенодифракционных спектров таких покрытий (рис. 1, *b*) видно, что при большом периоде ( $\Lambda \approx 300$  nm) наблюдается формирование ожидаемого стандартного двухфазного состояния из фаз TiN (JCPDS 87-0629) и ZrN (JCPDS 35-0753). При меньшем  $\Lambda \approx 10$  nm происходит смещение пиков в сторону больших углов для фазы ZrN и уменьшение интенсивности дифракционных пиков от кристаллитов фазы TiN. Так как в соответствии с расчетами глубина проникновения ионов при бомбардировке осаждаемого покрытия достигает 1.9 nm (а с учетом двустороннего воздействия около 4 nm, что соответствует толщине слоя ZrN), смещение пиков можно в этом случае связать с образованием твердого раствора (Zr,Ti)N. При этом в формируемой фазе развиваются напряжения сжатия величиной  $-5.9$  GPa, а на субструктурном уровне это приводит к высокой микродеформации ( $\epsilon$ )  $\approx 1.86\%$ .

Результаты определения твердости приведены на рис. 3. Видно, что для критической области  $\Lambda < 20$  nm системы CrN/MoN падение твердости достигает 10.4%, а в системе TiN/ZrN такое падение не превышает 1%.

Таким образом, для достижения высокой твердости при малых  $\Lambda$  в многопериодных системах должна быть большая разница в периодах решеток (и/или их типов) контактирующих слоев, что затрудняет скольжение дислокаций через межфазную границу, а в случае высоких энергий пленкообразующих частиц, что сопровождается радиационно-стимулированным перемешиванием, дополнительно необходимо использовать разнотолщинные составляющие.

Авторы выражают благодарность В.Ф. Горбаню за проведение механических испытаний.

## Список литературы

- [1] Аксенов И.И., Аксенов Д.С., Андреев А.А., Белоус В.А., Соболев О.В. Вакуумно-дуговые покрытия. Технология, материалы, структура, свойства. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2015. 379 с.
- [2] Ziebert C., Ulrich S. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2006. V. 24. N 3. P. 554–583.
- [3] Barmin A.E., Sobol' O.V., Zubkov A.I., Mal'tseva L.A. // Phys. Met. Metallography. 2015. V. 116. N 7. P. 706–710.
- [4] Соболев О.В. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 17. С. 57–63.
- [5] Lin S., Zhou K., Dai M., Lan E., Shi Q., Hu F., Kuang T., Zhuang C. // Vacuum. 2015. V. 122. Pt A. P. 179–186.
- [6] Helmersson U., Todorova S., Barnett S.A., Sundgren J.-E., Markert L.C., Greene J.E. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. N 2. P. 481–484.
- [7] Shan L., Wang Y.X., Li J.L., Jiang X., Chen J.M. // Tribol. Int. 2015. V. 82. P. 78–88.
- [8] Seibert F., Dobeli M., Fopp-Spori D.M., Glaentz K., Rudigier H., Schwarzer N., Widrig B., Ramm J. // Wear. 2013. V. 298–299. P. 14–22.
- [9] Arias D., Devia A., Velez J. // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 204. P. 2999–3003.
- [10] Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок М.: Наука, 1972. 320 с.
- [11] Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2010. V. 268. P. 1818–1823.
- [12] Соболев О.В. // ФТТ. 2011. V. 53. В. 7. С. 1389–1398.



- [13] *Соболев О.В., Андреев А.А., Столбовой В.А., Фильчиков В.Е.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 4. С. 26–33.
- [14] *Klimashin F.F., Koutn N., Euchner H., Holec D., Mayrhofer P.H.* // J. Appl. Phys. 2016. V. 120. N 18. P. 185301.
- [15] *Sobol' O.V., Andreev A.A., Stolbovoy V.A., Fil'chikov V.E., Grigoriev S.N., Volosova M.V.* // Proc. of the Int. Conf. „Nanomaterials: applications and properties“. 2013. V. 2. N 2. P. 02FNC19(1–3).