

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ - И $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$ -ПОКРЫТИЙ

А. Г. Гугля

ИФТТМТ Национального научного центра «Харьковский физико-технический институт» г. Харьков, Украина; E-mail: guglya@kipt.kharkov.ua

Исследованы структура, фазовый состав и электросопротивление нанокристаллических $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ - и $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$ -покрытий, полученных путем одновременного осаждения паров металлов в условиях бомбардировки высокоэнергетичными ионами азота (IBAD method). Показано, что для обоих видов покрытий характерно формирование нанокристаллических ГЦК-структур, которые представляют собой твердые растворы AlN или VN в нитриде хрома. По мере увеличения содержания алюминия в нитриде хрома параметр решетки $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ -композиата уменьшается от 0,416 ($x = 0$) до 0,409 нм ($x = 0,6$). Параметр решетки $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$ -покрытия практически не меняется (~0,416 нм). Температурные коэффициенты сопротивления (ТКС) в обоих видах покрытий с увеличением содержания и алюминия, и ванадия меняют знак с положительного на отрицательный и увеличиваются по абсолютному значению.

ВВЕДЕНИЕ

Нанокристаллические нитридные покрытия на основе хрома находят все большее применение в промышленном производстве. Связано это с удачным сочетанием трибологических, электрофизических и коррозионных свойств [1]. По сравнению с давно используемыми TiN-композитами они обладают более высокой стойкостью к окислению, низким коэффициентом трения и меньшим износом [2]. Дальнейшее улучшение эксплуатационных характеристик CrN-покрытий возможно двумя способами – созданием трехкомпонентных композитов в результате добавления второй металлической составляющей или формированием многослойных Me-MeN-Me...-структур. В данной работе приведены результаты по получению и изучению трехкомпонентных композитов.

Недавно было установлено, что Ti-Al-N и Cr-Al-N являются перспективными композитами для повышения поверхностной прочности и уменьшения износа промышленных изделий [3, 4]. Что касается трехкомпонентных композитов, в состав которых входит хром, то они, кроме всего прочего, демонстрируют превосходную сопротивляемость высокотемпературному окислению: Cr-Al-N [5, 6], Cr-V-N [7], Cr-Al-N-O [8]. Менее исследованным является Cr-V-N-композит, хотя полученные в работе [9] данные также свидетельствуют о его перспективности.

Известно, что нитриды хрома, ванадия и алюминия, полученные с использованием ионно-плазменных и ионно-стимулированных технологий, обладают отличными друг от друга электрофизическими характеристиками [10, 11, 12]. Причем во многом величина электросопротивления и ТКС зависят от способа формирования структуры [10]. В частности, в работе [12] показано, что в зависимости от соотношения между ионной и атомарной составляющими процесса ионно-стимулированного осаждения AlN-покрытий их удельное электросопротивление может отличаться на 5 порядков величины.

Анализ многочисленных результатов изучения электрофизических характеристик покрытия CrN наглядно демонстрирует зависимость данного параметра от способа создания композита (см., например [11, 13, 14]). В цитируемых работах обнаруженное значение сопротивления отличалось более чем на 6 порядков $3 \cdot 10^{-4} \dots 6 \cdot 10^2$ ом·см. ТКС мог принимать как положительное значение, так и отрицательное. То есть в зависимости от условий осаждения может быть получен как металл, так и полупроводник.

Электрофизические характеристики VN покрытия, полученного с применением ионно-стимулированной технологии, исследовались нами ранее [11]. Было показано, что для всех величин соотношения между ионной и атомарной составляющими процесса формируется полупроводник с достаточно высоким по сравнению с порошковым материалом удельным сопротивлением ($3 \dots 7 \cdot 10^{-3}$ ом·см).

Целью настоящего исследования являлось создание и исследование структуры и электросопротивления $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ и $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{N}$ ($x = 0, 10, 40, 60$) покрытий, полученных с использованием технологии ионно-стимулированного осаждения.

МЕТОДИКА ПОСТАНОВКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты проводились на установке ионно-стимулированного осаждения АРГО-1 [15]. Металлы испарялись из электронно-лучевых модулей и осаждались на монокристаллы NaCl. Осаждение пленок осуществлялось в условиях одновременной бомбардировки ионами азота с энергией 30 кэВ, плотностью тока $1 \cdot 10^{14}$ ион/(см²·с). Температура осаждения 200 °С. Скорость испарения металлов контролировалась с помощью кварцевых резонаторов, вынесенных из зоны ионной бомбардировки, и составила 0.1...0.15 нм/с.

Непосредственно на подложке рядом с монокристаллами NaCl размещались датчики для измерения

сопротивления. Контроль сопротивления проводился непрерывно при получении покрытий и их последующем отжиге.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-микроскопическое исследование структуры и фазового состава получаемых покрытий показало, что независимо от содержания V и Al в $Cr_{1-x}Al_x-N$ и $Cr_{1-x}V_x-N$ -композитах происходит формирование нанокристаллических объектов, размер зерна в которых равен 3...10 нм для $Cr_{1-x}Al_x-N$ материала и 5...30 нм для $Cr_{1-x}V_x-N$ (рис. 1, 2).

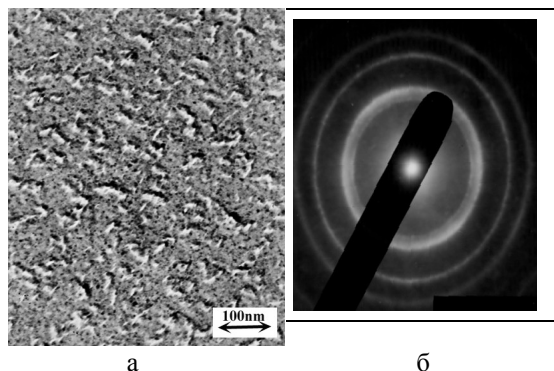


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение (а) и дифракция (б) $Cr_{60}-V_{40}-N$ -композита

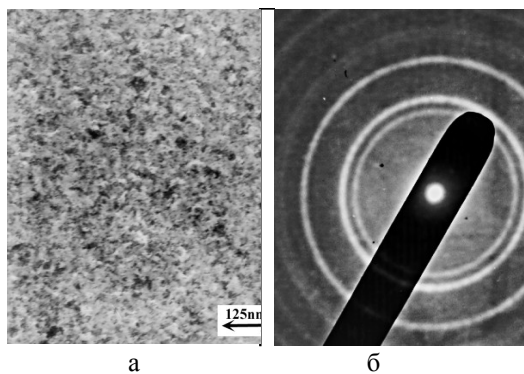


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение (а) и дифракция (б) $Cr_{60}-Al_{40}-N$ -композита

Кристаллографическая структура соответствует ГЦК-решетке. Фаз с отличающимися параметрами решетки в каждом из композитов не обнаружено. Для композитов, содержащих ванадий, постоянная решетки практически не меняется независимо от его количества (~0,416 нм). В $Cr_{1-x}Al_x-N$ -структуре обнаружено последовательное уменьшение параметра решетки с увеличением содержания Al (рис. 3).

Известно [16], что удельное сопротивление порошкового нитрида ванадия существенно превышает удельное сопротивление нитрида хрома. В выполненном нами ранее исследовании [11] было показано, что в условиях высокой неравновесности процесса ионно-стимулированного осаждения наблюдается обратная ситуация – сопротивление VN практически на порядок величины превышает сопротивле-

ние CrN. Связано это с образованием внутренней пористости в нитриде ванадия и изменением по сравнению с CrN механизма проводимости.

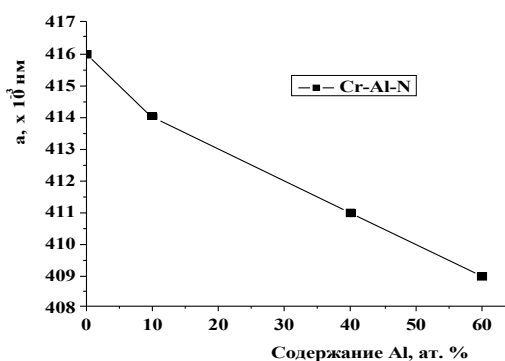


Рис. 3. Зависимость параметра решетки $Cr_{1-x}Al_x-N$ -композита от содержания Al (рефлекс (111))

При осаждении трехкомпонентного $Cr_{1-x}V_x-N$ -композита увеличение содержания нитрида ванадия, обладающего более высоким значением сопротивления, приводит к последовательному повышению сопротивления трехкомпонентного материала (рис. 4).

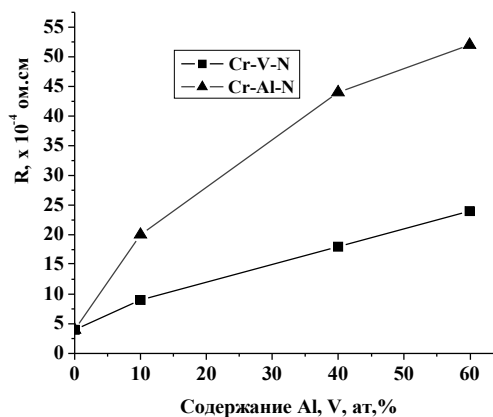


Рис. 4. Зависимости удельного сопротивления $Cr_{1-x}Al_x-N$ и $Cr_{1-x}V_x-N$ -композитов от содержания Al и V

При формировании $Cr_{1-x}Al_x-N$ -структуры также наблюдалось повышение удельного сопротивления с увеличением содержания алюминия. Причем данное повышение было более существенным по сравнению с $Cr_{1-x}V_x-N$ -композитом (см. рис. 4).

Для изучения термической стабильности полученных материалов был выполнен их отжиг непосредственно после осаждения. Нагрев до 500 °C проводился с постоянной скоростью 20 град/мин, после чего осуществлялась выдержка в течение 2 ч. Электронно-микроскопические исследования показали, что при такой обработке не происходит видимых изменений структуры. С ростом темпера-

туры наблюдается уменьшение сопротивления за исключением CrN-композиита. Конечные значения удельного сопротивления практически не отличаются от исходных величин. Характерным для обоих композиитов является изменение наклона кривых отжига – возрастание содержания алюминия или ванадия приводило к увеличению угла наклона.

На основании полученных результатов были вычислены температурные коэффициенты сопротивления (ТКС) (рис. 5).

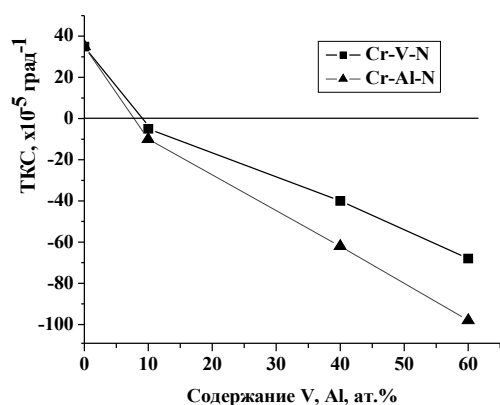


Рис. 5. Зависимости ТКС $Cr_{1-x}Al_x-N$ и $Cr_{1-x}V_x-N$ -композиитов от содержания Al и V

Видно, что, как для $Cr_{1-x}Al_x-N$ -материала, так и для $Cr_{1-x}V_x-N$ добавление даже 10 ат. % Al или V приводит к смене механизмов проводимости и изменению знака ТКС с положительного на отрицательный. Причем более существенное увеличение ТКС $Cr_{1-x}Al_x-N$ -композиита с ростом содержания Al по сравнению с $Cr_{1-x}V_x-N$ коррелирует с аналогичной зависимостью для сопротивления (см. рис. 4).

Сравнение полученных результатов с немногочисленными данными по структуре $Cr_{1-x}Al_x-N$ -композиитов [10, 17, 18, 19] свидетельствует о незначительном влиянии добавок алюминия (в исследованном диапазоне концентраций) на тип кристаллической решетки. В работе [19] было теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что предельное значение нитрида алюминия, которое может быть растворено в нитриде хрома без изменения типа решетки (ГЦК), равно 77,2 ат.%. Результаты работ [10, 17, 18] и данного исследования не противоречат этому выводу.

Анализ данных по удельному сопротивлению $Cr_{1-x}Al_x-N$ -композиита [17] свидетельствует о том, что величина и знак ТКС, так же как и собственно значение сопротивления, существенно зависят от способа получения покрытий. В данной работе ТКС нитрида хрома был отрицательным, а добавление алюминия в интервале 9...50 ат. % приводило к возрастанию сопротивления на 3 порядка величины. В нашем исследовании, несмотря на то, что нитрид хрома имел положительный ТКС, сопротивление увеличивалось всего в 10 раз.

Данные по электрофизическим характеристикам $Cr_{1-x}V_x-N$ -материала в литературе отсутствуют. Наши результаты свидетельствуют о том, что влияние ванадия на сопротивление и ТКС менее заметное, чем Al, хотя в общих чертах их поведение аналогично $Cr_{1-x}Al_x-N$ -композииту.

ВЫВОДЫ

В результате выполненных исследований было показано, что метод ионно-стимулированного осаждения эффективен при получении многокомпонентных нанокристаллических нитридных композиитов. Добавление нитридов ванадия и алюминия в нитрид хрома приводит к образованию твердого раствора в интервале их концентраций 10...60 ат.%. Увеличение содержания AlN и VN ведет к возрастанию удельного сопротивления и смене знака температурного коэффициента сопротивления и трансформированию металлоподобного нитрида хрома в полупроводниковые $Cr_{1-x}Al_x-N$ и $Cr_{1-x}V_x-N$.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Kondo, T. Ogami, K. Sato, Y. Tanaka. Structure and properties of cathodic arc ion plated CrN coatings for cooper machining cutting tools // *Surf. & Coat. Tech.* 2004, v. 177-178, p. 238–244.
2. G. Berg, C. Friedrich, E. Broszeit, C. Berger. Development of chromium nitride coatings substituting titanium nitride // *Surf. & Coat. Tech.* 1996, v. 86-87, p. 184–191.
3. Xing-Zhao Ding, X. Zeng. Structural, mechanical and tribological properties of CrAlN coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering // *Surf. & Coat. Tech.* 2005, v. 200, p. 1372–1376.
4. G. Fox-Rabinovich, B. Beake. Effect of mechanical properties measured at room and elevated temperatures on the wear resistance of cutting tools with TiAlN and AlCrN coatings // *Surf. & Coat. Tech.* 2006, v. 202, p. 378–383.
5. O. Banakh, P. Schmit. High-temperature oxidation resistance of $Cr_{1-x}Al_xN$ thin films deposited by reactive magnetron sputtering // *Surf. & Coat. Tech.* 2003, v. 163-164, p. 57–61.
6. J. Creus, A. Billard, F. Sanchette. Corrosion behaviour of amorphous Al-Cr and Al-Cr-N coatings deposited by dc magnetron sputtering on mild steel substrate // *Thin solid film.* 2004, v. 466, p. 1–9.
7. Y. Sakamoto, M. Nose, T. Mae. Structure and properties of Cr-B, Cr-B-N and multilayer Cr-b/Cr-B-N thin films prepared by r.f.-sputtering // *Surf. & Coat. Tech.* 2003, v. 174-175, p. 444–449.
8. M. Hirai, H. Saito, T. Suzuki. Oxidation behavior of Cr-Al-N-O thin films prepared by pulsed laser deposition // *Thin solid films.* 2002, v. 404, p. 122–125.
9. M. Uchida, N. Nihira, A. Mitsuo. Friction and properties of CrAlN and CrVN films deposited by cathodic arc ion plating method // *Surf. & Coat. Tech.* 2004, v. 177-178, p. 627–630.

10. А.Г. Гугля, И.М. Неклюдов. Покрyтия на базе нитрида хрому. Опыт создания и исследования. Обзор // *Успехи физики металлов*. 2005, т. 6, с. 1001–1055.
11. А.Г. Гугля. Электрофизические и структурно-фазовые характеристики тонкопленочных композиций Cr-N и V-N // *Вісник ХНУ. Серія: Ядра, частинки, поля*. 2005, № 664, №2(27), с. 73–78.
12. K. Ogata, Y. Andoh, E. Kamijo. Properties of aluminum nitride films by an ion beam and vapor deposition method // *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.* 1989, B39, p. 178–181.
13. V. Bendikov, A. Guglya, I. Marchenko, D. Malykhin, I. Neklyudov. Mechanisms of forming the Cr-N composite in the unsteady-state stage of ion beam-assisted deposition process // *Vacuum*. 2003, v.70, p. 331–337.
14. D. Gall, C. Shin, R. Haasch, I. Petrov. Band gap in epitaxial NaCl-structure CrN(001) layers // *J. of Appl. Phys.* 2002, v. 91, N 9, p. 5882–5886.
15. А.Г. Гугля, Ю.А. Марченко, Н.В. Перун. Технология и оборудование высокоэнергетичной ионно-стимулированной обработки материалов // *Металловедение и термическая обработка материалов*. 1996, №3, с. 29–30.
16. С. Кипарисов, Ю. Левинский. *Азотирование тугоплавких металлов*. М.: «Металлургия», 1972, 160 с.
17. R. Sanjines, O. Banakh, C. Rojas. Electronic properties of Cr_{1-x}Al_xN thin films deposited by reactive magnetron sputtering // *Thin solid films*. 2002, v. 420-421, p. 312–317.
18. M. Kawate, A. Kimura, T. Suzuki. Microhardness and lattice parameter of Cr_{1-x}Al_xN films // *J. Vac. Sci. Tech.* 2002, v. A20, N2, p. 569–571.
19. A. Sugishima, H. Kajioka, Y. Makino. Phase transition of pseudobinary Cr-Al-N films deposited by magnetron sputtering method // *Surf. & Coat. Tech.* 1997, v. 97, p. 590–594.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ Cr_{1-x}-Al_x-N ТА Cr_{1-x}-V_x-N-ПОКРИТТІВ

О.Г. Гугля

Досліджені структура, фазовий склад та електроопір нанокристалічних Cr_{1-x}-Al_x-N та Cr_{1-x}-V_x-N-покриттів, здобутих шляхом одночасного осадження парів металів в умовах бомбардування високоенергетичними іонами азоту (IBAD method). Доведено, що для обох видів покриттів характерним є формування нанокристалічних ГЦК структур, які являють собою тверді розчини AlN чи VN у нітриді хрому. При збільшенні вмісту алюмінію у нітриді хрому параметр решітки Cr_{1-x}-Al_x-N композиту зменшується від 0,416 (x = 0) до 0,409 нм (x = 0,6). Параметр решітки Cr_{1-x}-V_x-N покриття практично не змінюється (0,416 нм). Температурні коефіцієнти електроопору (ТКО) в обох видах покриттів зі збільшенням вмісту як алюмінію, так і ванадію змінюють знак з позитивного на негативний та збільшуються за абсолютним значенням.

STRUCTURE, PHASE AND ELECTRONIC CHARACTERISTICS OF Cr_{1-x}-Al_x-N AND Cr_{1-x}-V_x-N COATINGS

A. G. Guglya

The structure, phase state and electrical resistivity nanocrystalline Cr_{1-x}-Al_x-N and Cr_{1-x}-V_x-N coatings were investigated. These coatings were obtained by means simultaneously metal vapor deposition and high energy nitrogen ion bombardment (IBAD method). It was proved that for both type coatings took place the formation of nanocrystalline fcc structures. They are the Cr_{1-x}-Al_x-N and Cr_{1-x}-V_x-N films consists of solid solution between CrN and VN or AlN. When increasing aluminum content in CrN took place the lattice parameters of Cr_{1-x}-Al_x-N were decreased from 0,416 (x = 0) to 0,409 nm (x = 0,6). The lattice parameters Cr_{1-x}-V_x-N films was not changed (~0,416 nm). The temperature coefficients of the resistivity (TCR) change sign from positive to negative for both type of coatings when aluminum or vanadium content were increased.