

## НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЧ НАПРЯЖЕНИЯ

П.В. Турбин, В.М. Береснев, О.М. Швець\*

Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины (Харьков)

Украина

\*Национальный научный центр "ХФТИ" НАН Украины (Харьков)

Украина

Поступила в редакцию 12.09.2006

Показана возможность формирования нанокристаллических покрытий вакуумно-дуговым методом с использованием ВЧ напряжения. Изучены свойства покрытий ZrN, (TiAl)N, а также NbN + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Полученные нанокристаллические покрытия (TiAl)N с содержанием Al 16 ат.% представляют собой однофазный раствор и имеют твердость 35 ГПа. Твердость покрытий ZrN, (TiAl)N не изменилась в течение 2-х месяцев.

### ВВЕДЕНИЕ

Способы получения конденсированных наноструктурных материалов достаточно разнообразны, однако все они основаны на механизме интенсивной диссипации энергии, с помощью которой формируются наноструктуры. Оказалось, что в отличие от линейных систем, где результатом совместного действия различных факторов является простая суперпозиция результатов каждого из них по отдельности, в нелинейных системах даже относительно небольшое внешнее воздействие может приводить к весьма значительным эффектам. Использование таких воздействий при сильно неравновесном процессе конденсации из высокоэнергетических ионно-плазменных потоков позволяет создавать материалы с уникальным структурным состоянием и свойствами [1 – 3].

Результаты, приведенные в ряде работ [4 – 8], свидетельствуют, что такие свойства нанокристаллических покрытий, как размер и ориентация зерен, структура сильно зависят от технологических параметров осаждения – ионной бомбардировки, потенциала смещения, температуры подложки, плотности потока и энергии осаждаемых ионов.

Целью данной работы является получение нанокристаллических покрытий методом вакуумно-дугового осаждения с использованием ВЧ напряжения, изучение влияния технологических параметров на структуру, физико-механические свойства и эксплуа-

тационные характеристики получаемых покрытий.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИССЛЕДОВАНИЙ

Для получения покрытий ZrN, (TiAl)N, и покрытия NbN + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> использовалась многофункциональная установка [9], оснащенная вакуумно-дуговым источником плазмы, источниками магнетронного распыления, а также специально разработанным ВЧ генератором [10]. Блок-схема ВЧ генератора приведена на рис. 1.

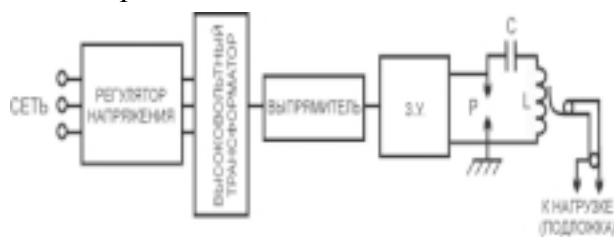


Рис. 1. Блок-схема ВЧ генератора: З.У. – зарядное устройство; Р – разрядник; С – емкость; L – колебательный контур.

В качестве испаряемого материала использовались: цирконий (Zr) вакуумного переplava, а также сплав – 80% Ti и 20% Al. В качестве реакционного газа применялся газообразный азот. Для получения многослойного покрытия NbN + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> использовались два метода: вакуумно-дуговое осаждение Nb вакуумного переplava и магнетронное распыление Al марки А9999. Для получения покрытия NbN использовался газообразный

азот, а для  $Al_2O_3$  – смесь газов аргон + кислород. Подложкой служили, образцы нержавеющей стали 12X18Н10Т, размером ( $\varnothing 20$  мм,  $\delta = 4$  мм). Рентгеноструктурные исследования проводились с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 в фильтрованном  $Cu-K_{\alpha}$  излучении. Методом рентгеновского микроанализа исследовалось относительное содержание элементов по глубине покрытия. Морфология поверхности и характер распределения частиц капельной фазы исследовалась на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-840. Наноиндентирование проводилось с помощью наноиндентора NANO INDENTER 11 (MTS Systems Inc., USA). Технологические параметры осаждения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Технологические параметры осаждения

Испаряемый материал	Покрытие	$I_p, A$	$P_N, Па$	$U_{вч}, В$	$L, мм$	$U, В$	Примечание
		$I_m, A$					
Zr	ZrN	110	0,3	200	250	–	ВЧ осаждение
Zr	ZrN	110	0,3	–	250	200	Стандартная технология
80%Ti и 20%Al	(TiAl)N	90	0,3	200	250	–	ВЧ осаждение
Nb, Al	Двухслойное NbN + $Al_2O_3$	Nb	0,3	150	100	–	Al – магнетронное распыление Nb – вакуумно-дуговое осаждение
		120					
		Al	Ar+O <sub>2</sub>				
		0,5-3,0		0,5			

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты изучения структурного состояния и механических свойств покрытий (TiAl)N, ZrN, NbN +  $Al_2O_3$  приведены в табл. 2.

**Покрытия ZrN.** С помощью диаграммы автоматического индентирования были определены величины и, уровень сопротивления пластической деформации полученных покрытий ZrN.

Обычные покрытия ZrN ( $\delta = 4$  мкм), полученные при потенциале подложки 200 В и температуре подложки около 450° С, показали нанотвердость 27 – 28 ГПа при модуле

упругости  $E = 394$  ГПа. Величина отношения  $H/E^*$  составила 0,07.

Таблица 2

Физические, механические свойства нанокристаллических покрытий

Покрытие	ОКР, нм	$a, нм$	$\epsilon, \%$	$\sigma, ГПа$	$H, ГПа$	$E, ГПа$	$H/E$
ZrN – стандартная технология	60	0,459	0,73	4,0	28	394	0,071
ZrN – ВЧ осаждение	20	0,458	0,35	3,0	33	403	0,081
Ti-Al-N – ВЧ осаждение	15	0,473	–	1,6	36	363,6	0,097

Покрытия ZrN ( $\delta = 4$  мкм), полученные с использованием ВЧ напряжения, показали твердость 32 – 34 ГПа, при модуле упругости  $E = 403$  ГПа. Величина отношения  $H/E^*$  составила 0,081. Из сопоставления результатов следует, что увеличение роста твердости связано с улучшением гомогенности объемной структуры покрытий ZrN по фазовому составу с одной стороны, а с другой – рост твердости может быть связан с измельчением зеренной структуры (правило Холла-Петча) ионной бомбардировкой при приложении высоковольтных ВЧ импульсов к подложке в процессе осаждения.

**Покрытия NbN+ $Al_2O_3$ .** Покрытия осадились из двух плазменных источников: вакуумно-дугового и магнетронного, которые располагались на боковой поверхности камеры. На рис. 2 приведена дифрактограмма и морфология поверхности внешнего слоя  $Al_2O_3$  (рис. 2б) покрытия NbN +  $Al_2O_3$ , толщина покрытия NbN ( $\delta = 3$  мкм), а  $Al_2O_3$  ( $\delta = 2$  мкм). ОКР покрытия ~ 15 нм.

Максимальное значение твердости, измеренное на образцах 12X18Н10Т с покрытием NbN +  $Al_2O_3$ , толщиной 4,5 мкм составляет  $H = 19$  ГПа.

**Покрытия (TiAl)N.** Рентгеноструктурные исследования фазового состава покрытий (TiAl)N, полученных как при подаче импульсов, так и без них показали наличие только одной фазы нитрида титана с ГЦК решеткой (рис. 3). Установлено, что в процессе осаждения потоков плазмы в вакууме при давлении азота  $P_N = 0,3$  Па с использованием в ка-

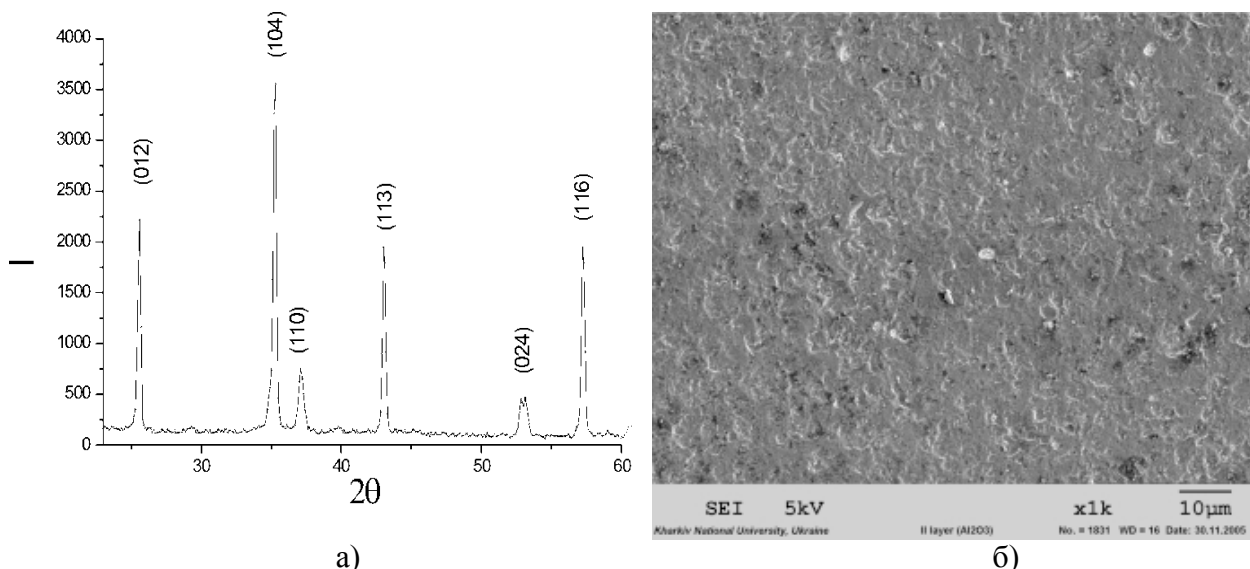


Рис. 2. Двухслойное покрытие NbN+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: а) – дифрактограмма внешнего слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; б) – морфология поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

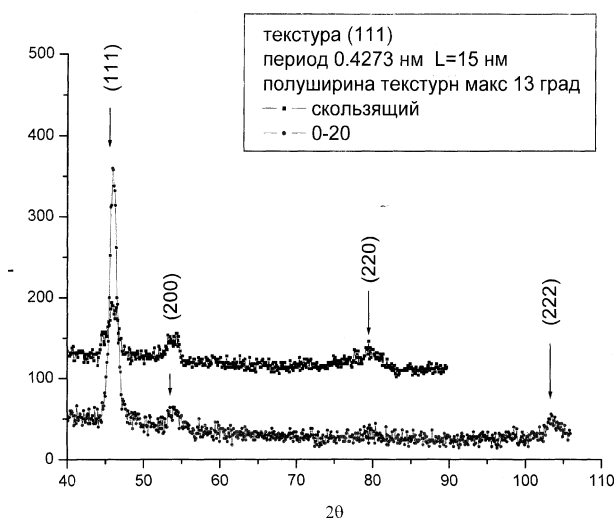


Рис. 3. Дифрактограмма покрытий (TiAl)N, толщина покрытия ( $\tau = 5$  мкм).

честве распыляемого катода сплава титана с алюминием образуется соединения Ti-Al-N, содержащее Al 16 ат.%, текстурой {111}. В соответствии с механизмом роста покрытий [11], кристаллографическая ориентация роста зерен определяется минимумом общей энергии, состоящей из поверхностной энергии и энергии деформации. Рост покрытий происходит в направлении {200} с низкой энергией, при этом определяющим фактором является поверхностная энергия.

В рассматриваемом случае, образование текстуры {111} связано с тем, что в процессе роста доминирует деформация. Это справедливо в условиях высокой подвижности атомов на поверхности растущего покрытия. Так

как при пониженных температурах осаждения подвижность атомов на поверхности недостаточна для обеспечения роста зерен в одной кристаллографической ориентации, то в данных условиях текстура не образуется. Из анализа дифрактограмм следует, что структура покрытий Ti(Al)N является однофазной. Если и возможно присутствие других фаз в покрытии, то они должны находиться в виде нанокристаллических выделений по границам зерен с размерами менее 0,2 нм, что не позволяет идентифицировать их в виде собственных дифракционных максимумов. Вклад таких фаз в общий химический состав покрытия незначителен.

На рис. 4 приведены данные РМА, свидетельствующие о процессах атомного перемещения при использовании ВЧ напряжения (рис. 4а) и как следствие, приводящие к появлению ряда особенностей структуры – образованию переходного слоя на границе покрытие-подложка, обеспечивающего высокую адгезию покрытия и формирование нанокристаллической структуры.

Изучение механических свойств покрытий осуществлялось методом наноиндентирования при нагрузке 15 мН с глубиной информативного слоя ~ 140 нм, что с одной стороны превышает поверхностный обогащенный атомами примесей слой, а с другой стороны – составляет величину меньшую, чем 0,1 от толщины пленки, при условиях, когда влияние подложки можно не учитывать.

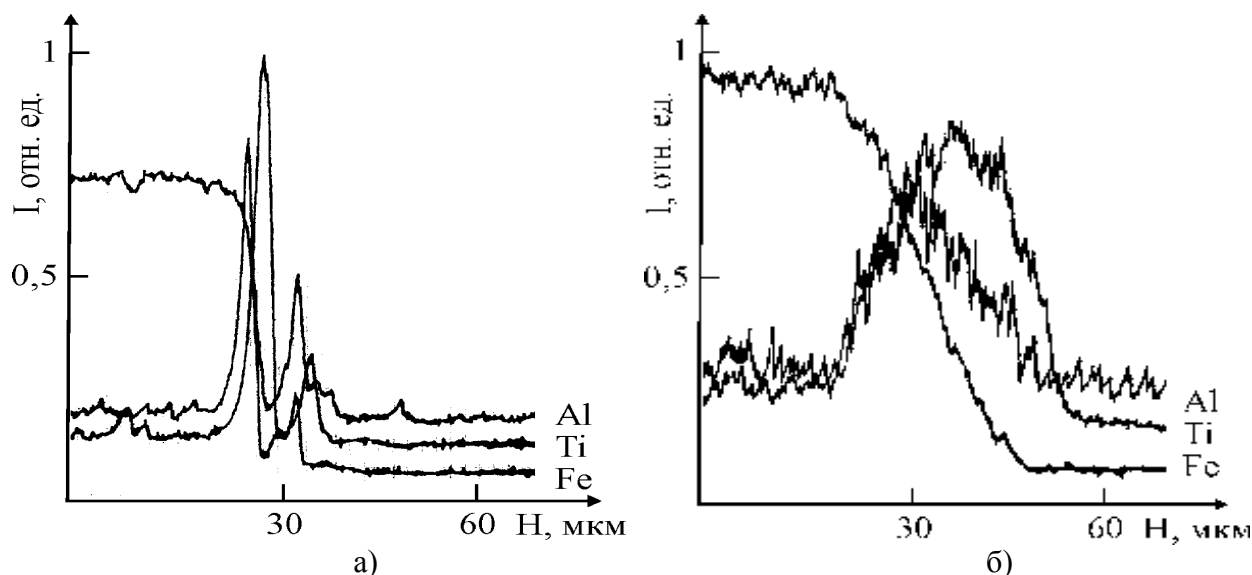


Рис. 4. Распределение элементов по глубине покрытия (TiAl)N одного и того же участка поверхности: а) – стандартная технология  $U_{cm} = 100$  В; б) – с подачей импульсного ВЧ напряжения.

Согласно литературным данным критерий ( $H/E$ ) для всех типов исследуемых в массивном состоянии материалов не самым, к максимально возможному значению 0,14 – для аморфного состояния материала [12]. Однако в отличие от аморфных материалов, это соотношение достигается при относительно невысокой твердости ( $\sim 20$  ГПа), что касается системы (TiAl)N с содержанием Al 16 ат.%, то высокое соотношение  $H/E$  получено при твердости близкой к 35 ГПа, что соответствует порогу твердости для нанокристаллического состояния этой системы. Хранение покрытий ZrN, (TiAl)N, полученных в условиях ВЧ осаждения при комнатной температуре в течение 2-х месяцев не приводит к снижению твердость покрытий.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что использование ВЧ напряжения в методе вакуумно-дугового осаждения, обеспечивает энергетическую стимуляцию процесса конденсации, открывая, тем самым, возможности для регулирования структуры и свойств покрытий.
2. Установлено, что увеличение твердости покрытий ZrN при приложении высоковольтных ВЧ импульсов к подложке в процессе осаждения связано с изменением размеров структурных элементов

$$ZrN_{ст.}^{OKP} = 60 \text{ нм}; ZrN_{ВЧ}^{OKP} = 20 \text{ нм}.$$

3. Показаны возможности применения многофункциональной установки для получения наноструктурных многослойных покрытий NbN + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, путем спользования вакуумно-дугового и магнетронного источников плазмы, а также высоковольтных ВЧ им-пульсов подаваемых на подложку в процессе осаждения.
4. Получены твердые нанокompозитные покрытия системы (TiAl)N с содержанием Al 16 ат.%, структура которых является однофазной, при этом их твердость составила 35 ГПа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – 2005. – М.: Физмалит. – 416 с.
2. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – 2005. – М.: Академия. – 192 с.
3. Veprek S., Argon A.S. Towards the understanding of mechanical properties of super- and ultrahard nanocomposites//J. Vac. Sci. Technol. – 2002. – Vol. B20(2). – P. 650-664.
4. Petrov I., Hultman L., Sundgrenn J.-E., Grenn J.E. Polycrystalline TiN films deposited by reactive bias magnetron sputtering. Effects of ion bombardment on resputtering rates, film composition and microstructure//J. Vac. Sci. Technol. – 1992. – Vol. A.10(2). – P. 458-463.
5. Musil J. Hruby H. Superhard nanocomposite Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N films prepared by magnetron

- sputtering//Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 365. – P. 104-109.
6. Musil J., Hard J. Hard and superhard nanocomposite coatings//Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 125. – P. 322-330.
  7. Mayrhofer P.H., Mitterer C., Musil J. Structure-property relationships in single- and dual-phase nanocrystalline hard coatings//Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 174–175. – P. 725-731.
  8. Veprek S., Veprek-Heijman M.G.J., Karvankova P., Prochazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites//Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 476. – P. 1-29.
  9. Турбин П.В., Фареник В.И., Целуйко А.Ф. и др. Ионно-плазменное осаждение покрытий //Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2003. – № 4. – С. 37-43.
  10. Береснев В.М. Использование импульсного ВЧ напряжения в методе вакуумно-дугового осаждения//Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2006. – № 1. – С. 109–111.
  11. Pelleg J., Zevin L.Z., Lungo S., Croitaru N. Reactive – sputter-deposition TiN films of glass substrates//Thin Solid Films. – 1991. – Vol. 197.– P. 117-128.
  12. Горбань В.Ф., Мамека Н.А., Печковский Э.П., Фирстов С.А. Идентификация структурного состояния материалов методом автоматического индентирования//Сб. докл. Харьковской нанотехнологической ассамблеи. – 2006. – Харьков ННЦ “ХФТИ”. – Т. 1. – С. 52-55.

**НАНОКРИСТАЛІЧНІ ПОКРИТТЯ,  
ОТРИМАНІ ВАКУУМНО-ДУГОВИМ  
МЕТОДОМ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ  
ВЧ НАПРУГИ**

**П.В. Турбін, В.М. Береснев, О.М. Швець**

Показана можливість формування нанокристалічних покриттів вакуумно-дуговим методом із застосуванням ВЧ напруги. Вивчено властивості покриттів ZrN, (TiAl)N, а також NbN + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Отримані нанокристалічні покриття (TiAl)N з вмістом Al 16 % ат. є однофазним розчином і має твердість 35 ГПа. Твердість покриттів ZrN, (TiAl)N не змінюється на протязі 2-х місяців.

**NANOCRYSTALLINE COATINGS BY  
VACUUM-ARC METHOD WITH USAGE  
OF HIGH FREQUENCY VOLTAGE  
P.V. Turbin, V.M. Beresnyev, O.M. Shvets**

The opportunity of formation nanocrystalline coatings by vacuum-arc method with usage of high frequency voltage was shown. Properties of ZrN, (TiAl)N, and also NbN + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings were investigated. Received nanocrystalline (TiAl)N coatings with contents Al of 16% at. had single-phase solution and hardness 35 GPa. Hardness of ZrN, (TiAl)N coatings has not changed during 2 months.