

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И НАНОКОМПЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, Н.А. Азаренков*, В.И. Фареник, Г.В. Кирик**

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

**Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина*

*** Концерн "Укростеталл" (Сумы)*

Украина

Поступила в редакцию 26.01.2007

В обзоре рассмотрены закономерности формирования строения, структуры нанокристаллических, наноккомпозитных покрытий, полученных ионно-плазменными методами осаждения. Обсуждаются особенности влияния технологических параметров осаждения на микроструктуру, механические и физические свойства нанокристаллических, наноккомпозитных покрытий. Кратко представлены механизмы, объясняющие особенности строения и некоторые свойства нанокристаллических, наноккомпозитных покрытий. Рассмотрены области применения нанокристаллических покрытий.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется методам получения сверхмелкозернистых объемных и дисперсных материалов. Было обнаружено, что уменьшение размера структурных элементов (частиц, кристаллитов, зерен) материалов, ниже некоторой пороговой величины приводит к существенному изменению физико-механических свойств [1 – 6]. Такие свойства появляются, когда средний размер зерен у материалов менее 40 нм, и которые, согласно классификации веществ и материалов, принято называть нанокристаллическими. Анализ результатов показывает, что помимо, размеров зерен важную роль в нанокристаллических материалах играют структура и состояние границ разделов зерен. Это влияние особенно для таких материалов, в которых границы разделов зерен находится в неравновесном состоянии, (интерметаллические соединения), что приводит к самопроизвольной релаксации таких границ даже при комнатной температуре, ростом зерен. Необходимо также отметить, что и сами зерна могут содержать различные дефекты (вакансии, дислокации, комплексы их) количество и распределение которых качественно иное, чем в крупных зернах.

Для формирования таких металлических материалов в основном используются такие методы, как интенсивная пластическая деформация, кристаллизация аморфных спла-

вов, компактирование порошков и т.д. [7 – 12].

Однако, аналогичные по составу, но микроразмерные по структуре, можно получать эти материалы в виде нанокристаллических и наноккомпозитных многокомпонентных и многослойных покрытий на основе боридов, силицидов, нитридов, карбидов и пр. [13 – 18]. При этом может формироваться зеренная структура с различной степенью структурной неравновесности, спектром разорентации, дефектностью и разным химическим составом границ. Установлено, что 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 [19]. Тем не менее, перечисленные структурные модели не в полной мере отражают структурные виды покрытий на основе соединений металл-неметалл.

Поэтому, изучение закономерностей формирования нанокристаллических, наноккомпозитных материалов в виде покрытий, получаемых методами осаждения, представляет научный и практический интерес.

Среди существующих методов осаждения, наибольший интерес представляют методы химического (CVD), физического (PVD) и плазменно-химического (PCVD) осаждения [20 – 28].

Наибольшее распространение в промышленности получили физические способы осаждения: магнетронное распыление и вакуумно-дуговое осаждение. Многокомпонентная плазма вакуумно-дугового разряда, реактивного магнетронного распыления представляет уникальный физический инструмент для структурного преобразования свойств покрытий с целью придания им нанокристаллического состояния.

Получение покрытий с нанокристаллической структурой, высокими физико-механическими свойствами и эксплуатационными характеристиками возможно путем определенного выбора технологических параметров осаждения, углубления понимания мало изученных процессов формирования покрытий в условиях осаждения потоков многокомпонентной металлической плазмы.

Цель данного обзора – представить общую картину получения нанокристаллических, нанокompозитных покрытий различными методами осаждения (CVD, PVD, PCVD), особенности их структуры и физико-механических свойств.

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

Нанокристаллические пленки характеризуются широкими, малоинтенсивными отражениями X-лучей. Такие пленки формируются в так называемых переходных областях, где сильно изменена структура этих пленок. Существуют три группы переходных состояний:

- 1) переход из кристаллической в аморфную фазу;
- 2) переход между двумя фазами различных материалов;
- 3) переход между основными двумя ориентациями зерен одного и того же материала (см. рис. 1).

Для улучшения микроструктуры и физико-механических свойств во время нанесения покрытий применяются бомбардировки растущей поверхности энергетическими ионами. Согласно работам [30, 31], это является следствием комплексного синергического эффекта, включающего уменьшение размеров кристаллитов, уплотнение границ зерен, фор-

мирования радиационных дефектов (пар Френкеля и других точечных дефектов), наличия биаксиальных сжимающих напряжений. В зависимости от размеров кристаллитов в данном покрытии эти эффекты могут препятствовать развитию деятельности дислокаций. Приведенные результаты, в этих работах, свидетельствуют, что уменьшение размеров кристаллитов в металлах ниже некоторой пороговой величины приводит к значительному изменению физико-механических свойств материалов.

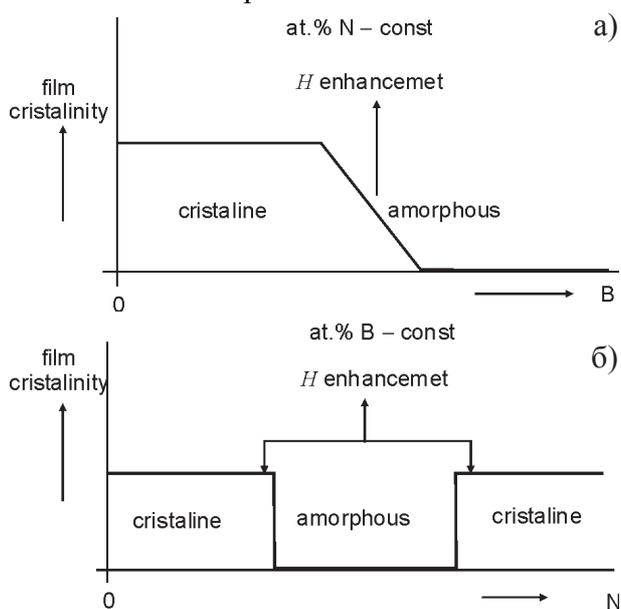


Рис. 1. Схематичное изображение переходных областей соединения $A_{j-x} B_x N_x$. а) – область перехода из кристаллической в аморфную фазу; б) – область перехода между двумя кристаллическими фазами или двумя основными кристаллографическими ориентациями зерен [29].

Так, в работе [32] сообщалось об улучшении отражательной способности за счет уплотнения, которая достигается путем изменения растягивающего биаксиального напряжения порядка +1,2 ГПа до сжимающего порядка -1,5 ГПа в пленках Cr нанесенных, путем испарения при ионной бомбардировке, которая применялась для растущих пленок. Этот эффект позже был использован для улучшения свойств нанесенных тонких пленок в терминах “ионное покрытие” (ion plating) и “активированное реактивное испарение” [33]. Развитие морфологии и микроструктуры нанесенных пленок, которые бомбардировали энергетическими ионами во

время их роста, описано “диаграммой Торнтонна” [34].

В работе [35] обобщены результаты влияния энергетической ионной бомбардировки на микроструктуры и свойства покрытий TiN.

Для получения покрытия TiN с хорошей прочностью сцепления с основой, а также высокой микротвердостью, был разработан специальный технологический процесс осаждения, описанный в работе [36]. В основу которого была положена периодическая дополнительная обработка осаждаемого слоя покрытия TiN (энергия частиц в процессе осаждения $E_i = 528$ эВ) частицами испаряемого материала при $U = -2,2$ кВ в течение 60 мс, каждые 30 сек при давлении $P_N = 5 \cdot 10^{-1}$ Па. Подложка в процессе нанесения охлаждалась. Полученные покрытия на основе TiN (толщиной 5 мкм), показали хорошее качество сцепления с подложкой. Микротвердость покрытия TiN повысилась до $H_m = 38$ ГПа, что по-видимому, связано с превалированием радиационно- и термически активируемыми процессами. Работоспособность режущего инструмента с покрытием TiN, нанесенным по разработанному режиму, оценивали в условиях производства. Испытания показали, что эти пластины обрабатывают в 4,5 раза больше деталей, по сравнению с пластинами ВК6 с покрытием на основе нитрида титана, нанесенным по известной технологии.

В работе [37] показано, что путем регулирования энергии и плотности потока осаждаемых ионов можно влиять на размер кристаллитов при формировании покрытия CrN. Размеры кристаллитов CrN снижаются от 45 нм до $\sim 8 - 9$ нм в зависимости от потенциала подаваемого на подложку.

Изучению влияния импульсного ВЧ напряжения подаваемого на подложку на размер кристаллитов при осаждении покрытия TiN посвящена работа [38]. Показано, что при импульсном осаждении покрытий происходит значительное уменьшение размеров кристаллитов с 60 нм до $10 \div 15$ нм. Характер такого структурного поведения связан с формированием высокодисперсной неравновесной зеренной структурой, с высокой плотностью дислокаций. Изучение микродифракционных

картин, свидетельствует о присутствии большого количества расположенных на окружности рефлексов, что говорит о наличии в покрытии ($U_{см} \sim 200$ В) очень мелких сильно разориентированных зерен. Этому состоянию соответствует высокая микротвердость $H_m = 30$ ГПа. Увеличение микротвердости, по-видимому, обусловлено радиационно-термическими процессами, что приводит к уплотнению покрытия. Результаты исследований приведенные в этой работе, свидетельствуют, что импульсное осаждение покрытий (напряжение меняется от $-2,0$ кВ до 300 В при конденсации) приводит к изменению функции распределения зерен, при этом кратковременность, сильная неравновесность процессов позволяет создавать на поверхности слои с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Изучение взаимосвязи влияния основных параметров осаждения на формирование вакуумно-дуговым методом нано-поликристаллических покрытий γ -Mo₂N на физико-механические свойства (твердость) рассмотрено в работе [39].

Показано, что на формирование покрытия γ -Mo₂N существенное влияние оказывают такие параметры, как парциальное давление азота, температура подложки. Полученные покрытия обладают высокой степенью дисперсности кристаллических зерен, средний размер их в фазе γ -Mo₂N, не превышал 30 нм, что свидетельствует, что при синтезе нитрида молибдена формируется нанокристаллическое покрытие. Увеличения твердости покрытия до 30 – 34 ГПа авторы связывают с формированием в нем наноструктурного состояния, где определяющую роль играют межзеренные границы.

В работе [40] проанализирован процесс получения нанослойных покрытий TiN/CrN, вакуумно-дуговым методом в условиях вращения плоскости конденсации относительно осаждаемых потоков. На основе модели расчета скоростей осаждения (толщины) покрытий определены геометрические параметры, которые позволили формировать слоистые наноструктуры и исследованы их свойства. Параметры осаждения, которые были выбра-

ны, позволили сформировать слоистую структуру с толщиной слоев 20 нм и соотношением толщины слоев на основе TiN и CrN – 2 – 1, что обеспечило максимально высокие физико-механические и эксплуатационные свойства. Установлены закономерности изменений фазово-структурных характеристик получаемых покрытий от давления азота ($P_N = 0,001 \div 1,0$ Па), ускоряющего потенциала, подаваемого на подложку ($U = -100 \div 300$ В) и зависящей от него температуры конденсации ($T_k = 330 \div 50^\circ$ С) при напряженности фокусирующего магнитного поля ($H_\phi = 0; 35; 100$ Э), определяющего плотность ионного тока, (рис. 2).

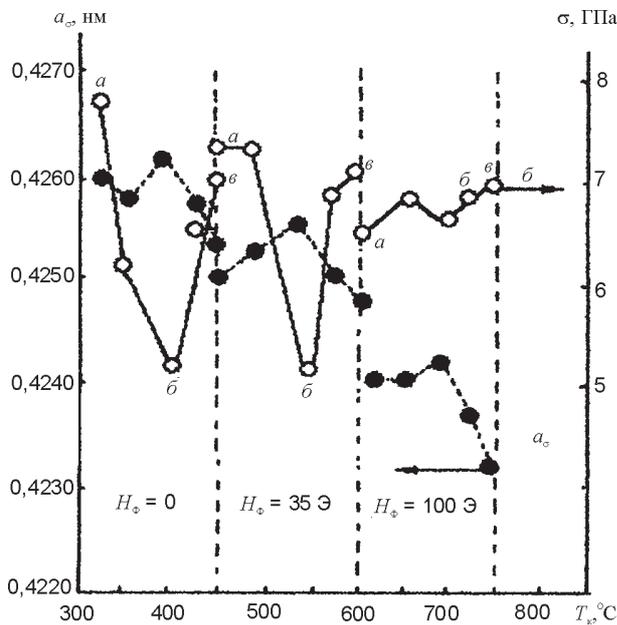


Рис. 2. Зависимость параметров решетки (а) $Ti_xCr_{1-x}N$ и сжимающих макронапряжений (σ) покрытий Ti-Cr-N от температуры конденсации (T_k) определяемой ускоряющим потенциалом $100 \div 300$ В в процессе осаждения при $H_\phi = 0; 35; 100$ Э (точки а, б, в – соответствуют $-100; -200; -300$ В) [40].

Как видно из приведенного рис. 2 существенную роль в изменении структурно-фазовых характеристик играет сочетания значений параметров осаждения H_ϕ и U , обуславливающее радиационно-термическую активацию процессов формирования и особенности структурного состояния слоистых структур. На рис. 3 приведена зависимость микротвердости (H_v) от температуры конденсации (T_k), определяемой ускоряющим потенциалом при осаждении в условиях $P_N = 0,6$ Па, $H_\phi = 0; 35; 100$ Э и от температуры отжига в вакууме покрытий.

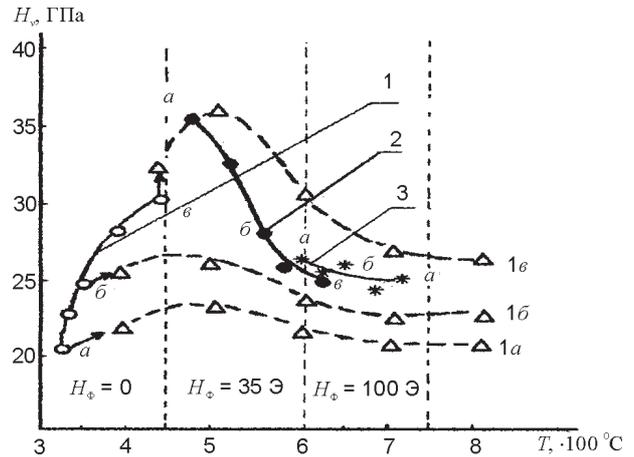


Рис. 3. Зависимость H_v от температуры конденсации, определяемой ускоряющим потенциалом в интервале -100 В до -300 В (точки а, б, в соответствуют $-100; -200; -300$ В) при $H_\phi = 0$ (кр.1), $H_\phi = 35$ Э (кр. 2), $H_\phi = 100$ Э (кр. 3), а также от температуры отжига в вакууме покрытий (кр.1), полученных при $U = -100$ В (кр.1а); -200 В (кр. 1б); -300 В (кр.1в) [40].

Видно, что немонотонный характер зависимости H_v покрытий от температуры отжига в вакууме (T_0) от 400 до 800° С с максимумом значений при $T_0 = 400 \div 500^\circ$ С аналогичен характеру зависимости H_v при осаждении. Это, как свидетельствуют авторы работы, обусловлено распадом неравновесных фаз, пересыщенных твердых растворов, образующихся при осаждении в области $T_k \leq 500^\circ$ С на основе Ti, Cr, V – легирующих элементов в сплаве Cr. Наблюдаемые после отжига при $T_0 = 800^\circ$ С покрытия представляют собой неоднородные твердые растворы $Ti_xCr_{1-x}N$ с текстурой (200) (111). Отличия в значениях H_v таких покрытий обусловлены зависимостью от концентрации Cr, определяемой давлением азота, и ускоряющим потенциалом (энергией ионов) при осаждении.

В работе [41] проанализирован процесс получения микро-нанослойных покрытий, вакуумно-дуговым методом. Так, микро-нанослойный характер структуры формирующегося TiN_x покрытия устанавливался путем наблюдения относительного изменения интенсивности отраженного лазерного излучения от поверхности конденсации в процессе вакуумно-дугового осаждения титана. На рис. 4 приведена схема, соответствующая полному циклу осаждения покрытия.

Из этой схемы следует, что интенсивность отраженного излучения меняется немонотонно. Когда дуговой разряд не включен (ΔI)

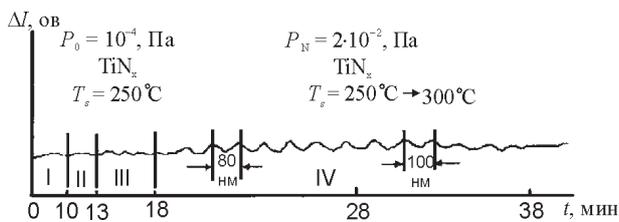


Рис. 4. Схема изменение интенсивности, отраженного от поверхности лазерного светового потока в процессе формирования покрытия [41].

существенных колебаний не наблюдается, затем на втором этапе, при ионной очистке поверхности ионами титана ($E_i = 2,35$ кэВ, $T = 350^\circ$ С) отмечаются малой величины нерегулярные колебания. На третьем этапе, при осаждении подслоя титана ($E_i = 528$ эВ) наблюдаются колебания малой величины. На четвертом этапе, при напуске азота формируются покрытия на основе нитридов титана (Ti_2N , TiN_{x+1}). На схеме изменения интенсивности отраженного от поверхности лазерного луча возникают периодические колебания. Они, как свидетельствуют авторы работы, являются следствием соответствующих изменений коэффициента отражения лазерного излучения поверхностью конденсации. Этот результат свидетельствует об образовании отличающихся свойствами слоев покрытий. Оценка величины ОКР рентгеновских лучей для покрытий, полученных в аналогичных условиях дает величину $L = 30 \div 40$ нм (рис. 5).

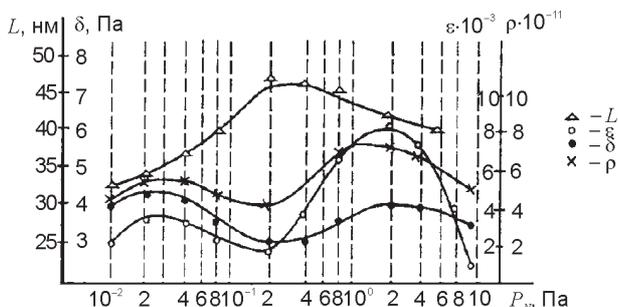


Рис. 5. Изменение величин о.к.р. (L); микроискажений кристаллической решетки TiN (ϵ); плотности дислокаций (ρ); микронапряжений (δ) от давления азота при осаждении [41].

Авторы свидетельствуют в своей работе, что меньшие значения О.К.Р. по сравнению с толщиной слоев (h) связано с их блочной структурой, выявляемой рентгенографическим методом. Повышенный уровень рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами отражения и минимальные значения $\sum I(hrl)$ свидетельствуют о наличии аморфной фазы

в гетерофазных покрытиях. Предложен возможный механизм формирования микро-наноструктурных слоистых конденсатов в условиях непрерывного воздействия бомбардирующих поверхность конденсации ускоренных частиц осаждаемого потока.

В работах [42, 43] с помощью магнетронного распыления мишеней и осаждением металлических паров в среде реакционного газа получены нанокристаллические пленки ZnO , AlN толщиной 10 – 30 нм. Меняя величину и знак потенциала смещения можно варьировать степень кристалличности и строение пленок AlN . Для формирования слоев рентгеноаморфного или кристаллического нитрида алюминия устанавливали соответственно отрицательное (-50 В) или положительное ($+45$ В) электрическое смещение на подложке ($U_{см}$). При этом, путем изменения потенциала смещение, в процессе осаждения можно было получать многослойные нанокристаллические структуры, содержащие слои как аморфного так и кристаллического нитрида алюминия. При некоторых условиях (положительное смещение на подложке) формируются пленки, имеющие мелкозернистое строение с равноосными зернами. Изменение условий осаждения приводит к формированию в объеме пленок составляющей фазы в виде волокон, вплоть до формирования волокнистого строения.

Результаты опубликованных работ, свидетельствуют, что такие свойства нанокристаллических покрытий как размер и ориентация зерен, структура, сильно зависит от технологических параметров осаждения – ионной бомбардировки, потенциала смещения, температуры подложки, плотности потока и энергии осаждаемых ионов, поэтому для достижения желаемых результатов в каждом конкретном случае необходимо стремиться к оптимизации процесса осаждения покрытий.

Другим методом управления размерами и ориентацией зерен, структурой является легирование, добавление одного или несколько элементов в основной материал покрытия, при этом он состоит из основной кристаллической фазы, на границах зерен которой располагается тонкий слой второй нанокристаллической фазы, препятствующий росту зерен основной фазы.

В последнее время было показано, что не только бомбардировка растущей пленки, но и эффект перемешивания, т.е. добавление одного или более элементов к одноэлементному базовому материалу, может привести к модификации микроструктуры, фазового и химического составов нанесенных пленок. Используя ионную бомбардировку и эффект перемешивания, можно контролировать текстуру, размеры зерен и шероховатость поверхности наносимых пленок [44, 45]. Однако, при этом были обнаружены существенные отличия в кристаллической ориентации при увеличении отрицательного смещения U_s у пленок из чистого Ti и пленок на основе соединений Ti [46]. Полученные пленки Ti были поликристаллическими при всех значениях U_s , а пленки на основе соединений Ti, формировались не только как поликристаллы, но и как аморфные, нанокристаллические. Их характеризовала очень широкая полная ширина на полумаксимуме (full width at half maximum – FWHM), вплоть до 10° и очень низкая интенсивность рефлексных линий.

Формирование нанокристаллических пленок сильно зависит от типа и количества допинговых (легирующих) элементов, которые добавляют к Ti. При низком содержании допинговых элементов ($\sim 10\%$ или ниже) для получения пленок с широкими и низкоинтенсивными рефlekсами (что является типичным свойством нанокристаллических пленок) необходима комбинация ионного облучения и эффекта перемешивания, и наоборот, при получении пленок из сплавов с высоким содержанием (выше 10%) допинговых элементов, перемешивание Ti и допинговых элементов является доминирующим процессом, который сам по себе образует многокомпонентные пленки с наноструктурой с очень широкими (FWHM $\sim 10^\circ$) низкоинтенсивными рефlekсами даже при нулевом смещении $U_s = 0$. Особенности свойств нанокристаллических пленок, можно использовать для производства новых материалов. Эффект перемешивания играет ключевую роль не только в производстве нанокристаллических многокомпонентных пленок, но также позволяет формировать низкотемпературные фазы в многокомпонентных пленках, нанесенных

при температуре подложки ниже 100°C , поэтому формирование этих высокотемпературных фаз при относительно низких температурах подложки имеет большое научное и практическое значение.

Результаты получения и изучения свойств микро-нанокристаллических слоистых и многокомпонентных покрытий Ti-Mo-N, Ti-Cu-N, Ti-Al-N, Fe-Ti-C приведены в работах [47 – 50]. За счет правильного подбора легирующих элементов и их количества, были сформированы покрытия с высокой адгезией к подложке и низкой адгезионной активностью к контртелу, стойкостью против окисления при высоких температурах, созданием диффузионного барьера между контактирующими материалами. Известно, что структура простых покрытий обычно описывается на основе модели структурных зон, предсказывающий столбчатый характер покрытия при температуре осаждения $\sim 0,5T_s$ (T_s – температура плавления). Однако введение в материал покрытия легирующих элементов приводит к появлению новых зон с глобулярной мелкодисперсной структурой в области низких температур осаждения покрытия. Ионная бомбардировка в процессе осаждения приводит к сглаживанию остроконечных выступов на поверхности.

На рис. 6 и рис. 7 показано изображение поверхности покрытия Ti-Al-N полученное с помощью растрового микроскопа и атомно-силового микроскопа (АМС) при различных значениях потенциала смещения.

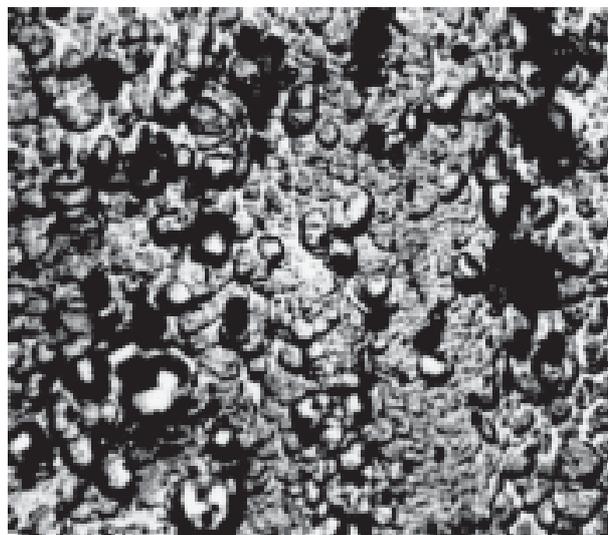


Рис. 6. Микроструктура поверхности покрытия Ti-Al-N (растровая микроскопия), $\times 800$.

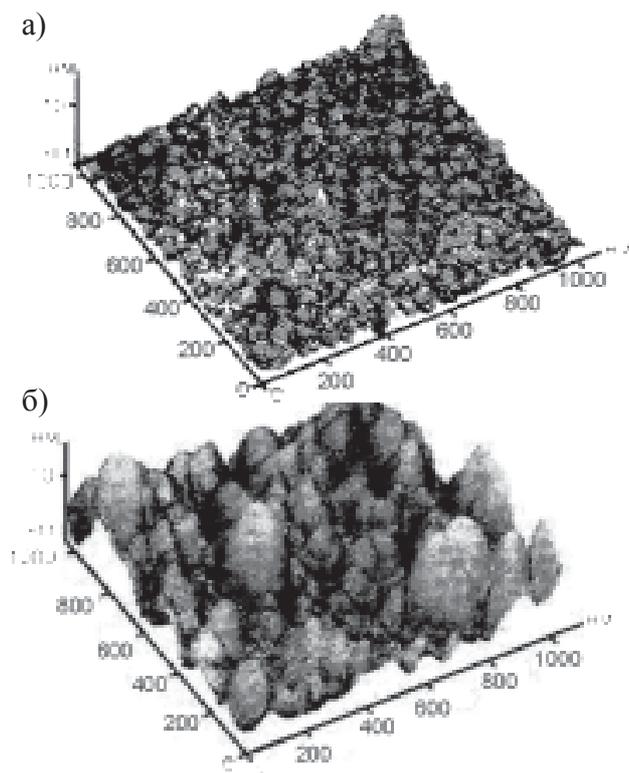


Рис. 7. Морфология поверхности покрытия на основе Ti-Al-N: а) $U_{cm} = 100$ В; б) $U_{cm} = 200$ В.

Как видно из рис. 7, с увеличением потенциала смещения в процессе осаждения происходит формирование двух групп кристаллитов. Одна, наиболее многочисленная, состоит из куполообразных выступов примерно одинаковой высоты, поперечным размером 40 – 100 нм (TiN), другая группа включает выступы с высотой и поперечным размером ~100 нм и выше (AlN).

В работе [51] описана система формирования композиционных наноструктурных покрытий из двухкомпонентных потоков фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы. В качестве испаряемых материалов применялись следующие металлы – титан и алюминий. Покрытия осаждались в среде реакционного газа – азота, смеси азот+аргон. Основными составляющими покрытий, полученных в смеси аргона и азота, являются TiN, AlN и нитридная фаза переменного состава $(Al_x Ti_{1-x})N$ с кубической решеткой на основе TiN (при давлении смеси $7 \cdot 10^{-4}$ Па). При высоких давлениях ($3 \cdot 10^{-3}$, $6 \cdot 10^{-3}$ Па) фаза переменного состава увеличивается. Средний размер формируемых кристаллитов: для TiN – 10 нм, $(Al_x Ti_{1-x})N$ – 5 нм, а для AlN 10 ÷ 100 нм. Воз-

можная 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 $(Al_x Ti_{1-x})N$ со значительными размерами кристаллического упорядочения. Показано, что концентрация составляющих конденсата зависит, как от концентрации металлических компонент плазмы, так от давления состава реакционного газа, присутствующего в зоне осаждения.

Таким образом, регулируя энергию и плотность потока металлических ионов легирующих элементов, можно управлять процессами формирования микроструктуры нанокристаллических покрытий.

НАНОСТРУКТУРА НАНОКОМПОЗИТОВ

Наноконпозитные покрытия представляют новую генерацию материалов. Они состоят, как минимум, из двух фаз с нанокристаллической и аморфной структурой. Наноконпозитные материалы, вследствие малой (≤ 10 нм) размерности зерен, из которых они состоят, и более значимой роли граничных зон, окружающих отдельные зерна, ведут себя по-разному, по сравнению с обычными материалами, размеры зерен которых более 100 нм и демонстрируют совершенно новые свойства. Наноконпозиты могут иметь разные наноструктуры, см рис. 8.

1. Наноконпозиты с колумнарной наноструктурой, состоят из зерен, объединенных в наноконпозитные структуры количества вторичной (второй) фазы (основного материала) недостаточно, чтобы покрыть полностью поверхность всех зерен, рис. 8а.

2. Наноконпозиты с плотной наноглобулярной наноструктурой, состоят из нанозерен, полностью окруженных фазой основного материала, рис. 8б.

3. Наноконпозиты с плотной глобулярной наноструктурой, состоящей из нанозерен различных материалов или нанозерен с различными кристаллографическими ориентациями и/или структурой решетки, состоящей из одного и того же материала, рис. 8в.

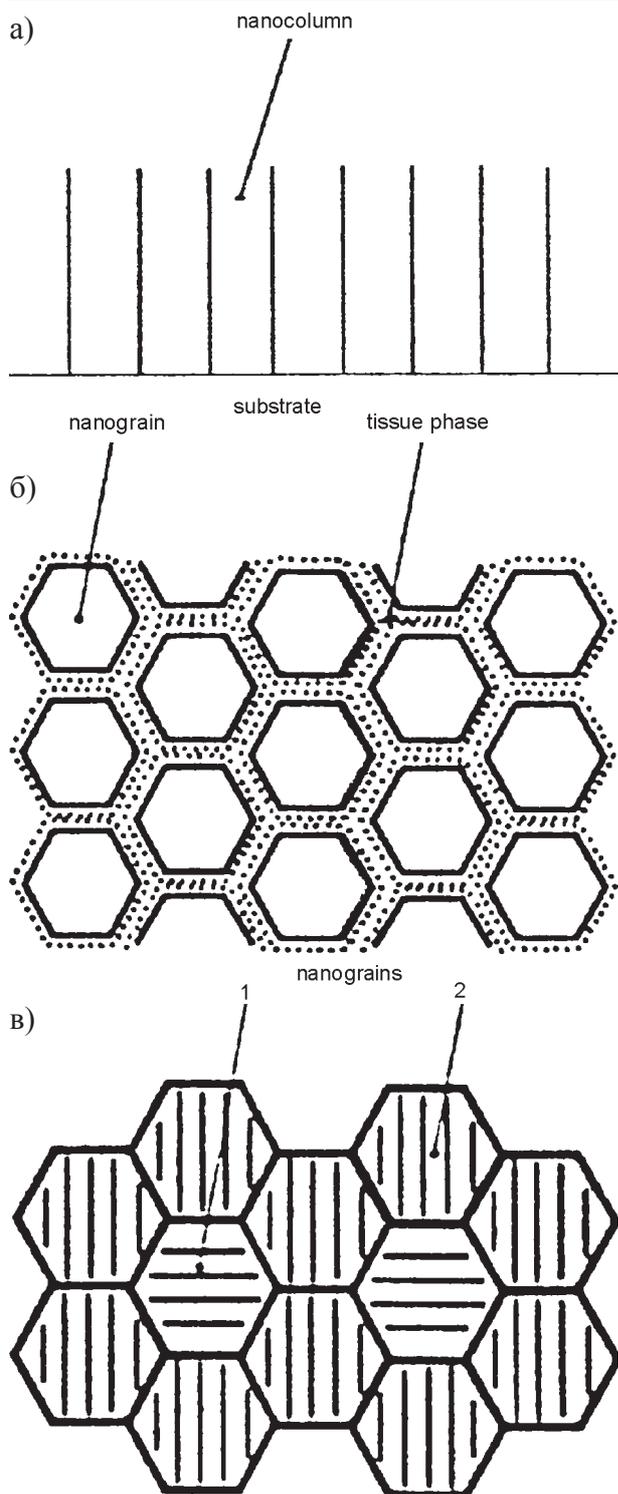


Рис. 8. Схематичная иллюстрация различных структур наноструктур нанокompозитов: а) колоннарные; б) нанозерна, окруженные фазой, эквивалентной основному материалу; в) смесь нанозерен.

Эта классификация, подтвержденная экспериментально, ясно показывает, что физико-механические свойства напрямую связаны с размером и формой строительных блоков, из которых состоят нанокompозиты. Геометрия этих зерен играет решающую роль. Нанокompозиты могут иметь разные нано-

структуры, и, в зависимости от этого, разные физико-механические свойства.

Новые уникальные физические и функциональные свойства нанокompозитов являются движущей силой бурного развития этих материалов [52 – 56].

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ, НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ТВЕРДЫХ ПЛЕНОК, НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Твердость H , эффективный модуль Юнга $E^* = E/(1 - \nu^2)$ и упругое воздействие W_e (E – модуль Юнга, ν – соотношение Пуансона), определяют механические свойства твердых пленок. Данные величины можно рассчитать по кривым нагрузки/разгрузки, которые можно измерять микротвердомером.

Путем измерения величин H и E^* можно рассчитать соотношение H^3/E^{*2} , которые являются пропорциональными сопротивлению материала пластической деформации. Вероятность пластической деформации ограничена в материалах с высокой твердостью и низким модулем E^* . В общем, низкий модуль хорош, т.к. позволяет данной нагрузке распределяться в пределах широкой области.

Согласно работам [56 – 61] зависимости $H_f = f(E_f^*)$, $H_f^3/E_f^{*2} = f(H_f)$ и $W_e = f(H_f)$ характеризуют связь между механическими свойствами тонких пленок (H_f – измеренная твердость). Для выбранных оксидов, карбидов и нитридов эти зависимости отображены на рис. 9 – 11.

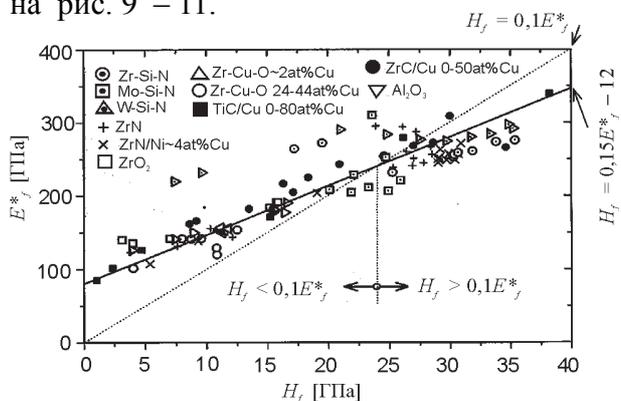


Рис. 9. Соотношение H_f/E_f^* для разных оксидов, карбидов и нитридов, приготовленных методом магнетронного нанесения в различных режимах.

Как видно из рис. 9, зависимость $H_f = f(E_f^*)$ можно аппроксимировать с помощью прямой линии.

$$H_f [\text{ГПа}] = 0,15E_f^* [\text{ГПа}] - 12. \quad (1)$$

Подобным же образом зависимость $H_f^3/E_f^{*2} = f(H_f)$, представленную на рис. 8, можно аппроксимировать с помощью параболы

$$H_f^3/E_f^{*2} = 4,3 \cdot 10^{-4} H_f^2 \quad (2)$$

Экспериментальные точки довольно хорошо распределены вдоль линий, определяемых уравнениями (1) и (2). Возможно, этот факт имеет фундаментальное значение. Во-первых, мы видим, что у всех материалов, представленных на рис. 9 – 11, существует сильная связь между H_f и E_f^* , и что E_f почти линейно увеличивается при увеличении H_f

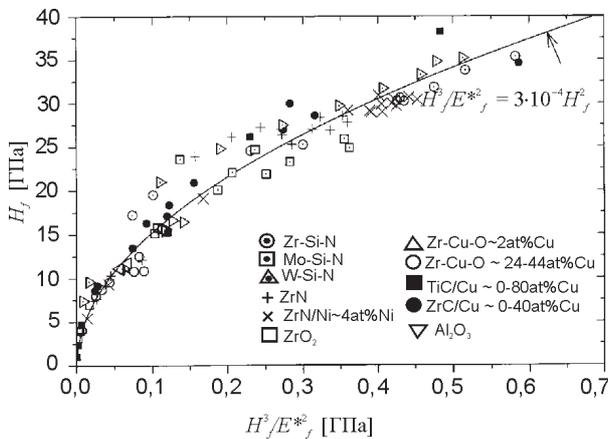


Рис. 10. Взаимосвязь соотношения H_f^3/E_f^{*2} и H_f^* для некоторых оксидов, карбидов и нитридов, приготовленных методом магнетронного нанесения в различных режимах.

Разброс экспериментальных точек вокруг прямой линии на рис. 10 может иметь разное происхождение и нуждается в детальном исследовании. Во-вторых, в связи с тем, что H_f не точно составляет $(1/10)E_p$, а $H_f \approx (1/10)E_f$ для $E_f < 240$ ГПа и $H_f > (1/10)E_f$ для $E_f > 240$ ГПа, мы не можем контролировать механическое поведение такой пленки, например, стойкость ее к пластической деформации. Это говорит о том, что основные связи, которые определены уравнениями (1) и (2) можно использовать для прогнозирования связи между трещинообразованием в пленке и ее вязкостью. Более детально это описано в работе [57].

На рис. 11 приведена пластическая деформация пленок W_p , как функция их твердости

H_f и соотношения H_f^3/E_f^{*2} , т.е. $W_p = f(H_f)$ и $W_p = f(H_f^3/E_f^{*2})$.

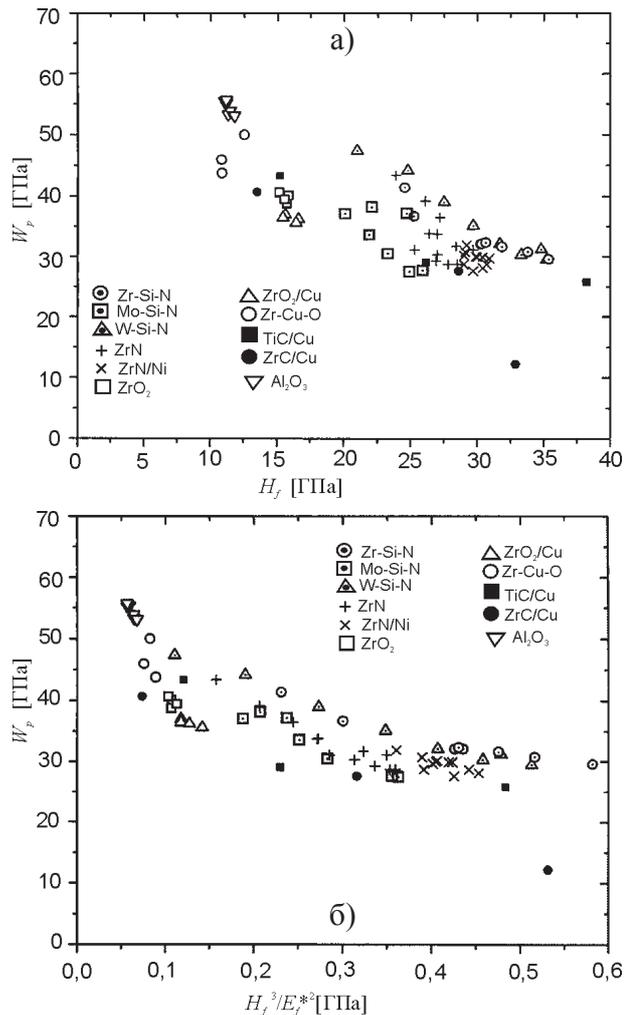


Рис. 11. Зависимости $W_p = f(H_f)$ (а) и $W_p = f(H_f^3/E_f^{*2})$, полученных методом магнетронного нанесения в различных режимах.

Видно, что W_p уменьшается при увеличении как H_f , так и H_f^3/E_f^{*2} . Зависимость W_p от H_f^3/E_f^{*2} показывает небольшой разброс экспериментальных точек. Это является следствием того, что соотношение H_f^3/E_f^{*2} уже выражает комбинированное воздействие H_f и E_f пленки на ее механическое поведение. Твердые пленки с $H_f \geq 25$ ГПа показывают относительно низкую пластическую деформацию – примерно, 30%.

Можно, отметить, что механические свойства нанокompозитных покрытий сильно зависят от (i) элементов, которые формируют отдельные фазы, (ii) относительного содержания фаз, (iii) химического взаимодействия между фазами и (iv) их микроструктурой. Более детально это рассмотрено в работах [56, 57, 61].

МЕХАНИЗМЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ТВЕРДОСТЬ

Основные механизмы, ответственные за повышенную твердость H – это:

- 1) пластическая деформация с доминированием дислокаций;
- 2) силы сцепления между атомами;
- 3) наноструктура;
- 4) сжимающие макронапряжения в пленках в процессе их формирования.

Величина увеличения H зависит от процессов, работающих в данном интервале размерности зерен (см. рис. 12). Существует критическая величина $d_c \sim 10$ нм, при которой может быть достигнута максимальная твердость H_{\max} . Область вблизи H_{\max} соответствует постоянному переходу от активности интергранулярных процессов при $d > d_c$, над которыми доминирует активность дислокаций и которые описал Hall-Petch ($H \sim d^{-1/2}$), до интергранулярных процессов при $d < d_c$, над которыми доминирует слабое скольжение по границам зерен. Макронапряжение нежелательно и может быть исключено путем тщательного контроля параметров нанесения покрытий.

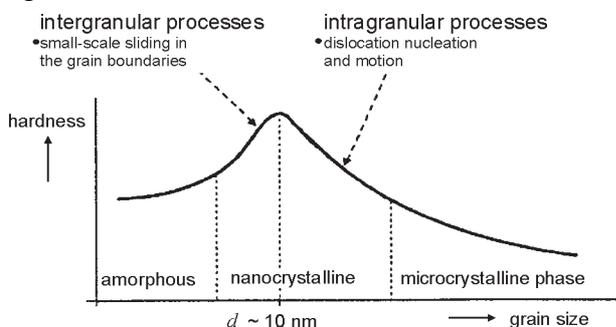


Рис. 12. Схематическая иллюстрация твердости материалов в зависимости от размера зерен d . [61].

Известно, что существуют первые две группы нанотвердых и супертвердых нанокомпозитов: первая группа – (i) пс-MeN/твердая фаза; (ii) пс-MeN/мягкая фаза; вторая группа – нанокристаллические или аморфные фазы: (ii) двух кристаллофазные; (iii) с двумя кристаллографическими ориентациями зерен одного и того же материала и третья огромная разница в микроструктуре одно- и двухфазных пленок. Используя эти знания, была разработана концепция нанокомпозитов с повышенной твердостью. Эта

концепция основана на геометрии наноструктурных особенностей, т.е. размера зерен и форма кристаллитов.

В настоящее время принято считать, что твердыми и супертвердыми пленками считаются пленки с твердостью, превышающей $H \geq 40$ ГПа, соответственно. Так в работе [30], обсуждались различные подходы к получению супертвердых покрытий, такие как материалы с внутренней супертвердостью, покрытия, твердость которых увеличивается при энергетической ионной бомбардировке во время напыления, и наноструктурированные супертвердые материалы. При этом основной упор делается на вопрос о том, как объяснить различия между механизмами увеличения твердости в тонких покрытиях. Сравнивались термическая и долгосрочная стабильность на воздухе, а также свойства покрытий. Архитектура строения прочных твердых веществ, при формировании гетероструктур была предложена Koehler в 1970 в работе [62]. В основу ее положено, что для предотвращения движения дислокаций необходимо формирование резких переходов (границ раздела) между тонкими эпитаксиальными слоями в несколько нанометров в материалах с большой разницей модулей эластичного сдвига. В данной работе автор предположил, что этот механизм упрочнения остается в силе, также и в ситуации, когда один из слоев является аморфным. Позже эта концепция была разработана для поликристаллических гетероструктур. Мы только отметим два важных аспекта: первое, этот механизм применим только к объяснению кристаллической пластичности (т.е. активности дислокаций) и, второе, резкие границы раздела на атомном уровне необходимы для того, чтобы этот механизм работал в случае супертвердых гетероструктурных покрытий с твердостью ≥ 40 ГПа. Существует много супертвердых нанокомпозитов различного химического состава. Наиболее часто изучаемой системой, описанной в литературе, является “Ti-Si-N”.

По термодинамическим и кинетическим причинам, для получения этой системы в виде покрытий методом (CVD), необходимы высокие температуры. Поэтому, ни о каком

увеличении твердости в этих работах не сообщалось. Первыми авторами, которые сообщили о получении супертвердых покрытий “Ti-Si-N” с помощью плазменного CVD (PCVD), используя хлориды, как источник Ti и Si, был Li S.Z., Shi Y и др. [63]. Увеличение твердости Li приписывал осаждению маленьких частиц Si_3N_4 в пределах нанокристаллов TiN. Максимальная твердость 60 – 70 ГПа, о которой сообщалось, вероятно, происходила вследствие тройной природы nc-TiN/ α - Si_3N_4 / α -TiSi₂ этих покрытий, как показали дальнейшие исследования [64 – 66], (здесь nc- и α – означают нанокристаллический и аморфный, соответственно); отметим, что в бинарных системах nc-Me_nN/a- Si_3N_4 максимальная твердость составляла всего 50 – 60 ГПа.

На рис. 13 приведены результаты сравнения термически-стабильных супертвердых нанокомпозитов с обычными покрытиями, твердость которых, может быть объяснена бомбардировкой энергетическими ионами при нанесении.

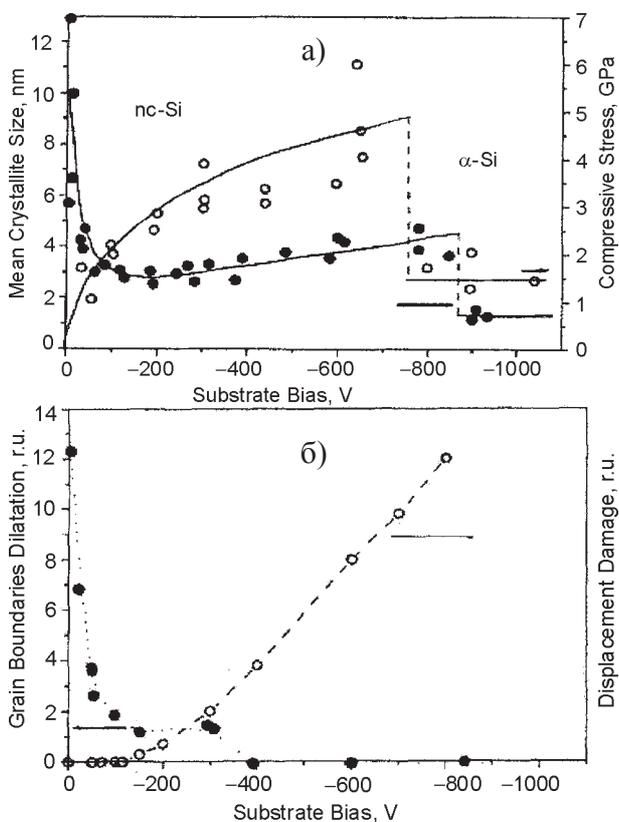


Рис. 13. Влияние бомбардировки энергетическими ионами на уменьшение размера кристаллов, увеличение биаксиального сжимающего напряжения и аморфизацию (а), уплотнение границ зерен, формирование дефекта смещения (б), нанесенного методом PCVD [67, 68].

Как отметил Musil, в своей работе [56], это есть самый легкий путь, получить супертвердые покрытия на основе нитридов, боридов и других обычных твердых систем, включая так – называемые Me(trans)N/Me(2) “наноконпозиты”, состоящие из твердого переходного металлического нитрида Me(Trans)N и мягкого металла Me(2), которые не формируют стабильный нитрид, например, ZrN/Ni, ZrN/Cu, Cr₂N/Ni, и др. Твердость, которая увеличилась при бомбардировке энергетическими ионами, сильно уменьшилась до обычного объемного значения после отжига (400 – 600 °C), тогда как твердость супертвердых покрытий осталась неизменной после отжига при 1100 °C (см. рис. 10).

Это размягчение после отжига супертвердого покрытия, упрочненного путем бомбардировки энергетическими ионами, является основной проблемой, связанной с релаксацией ионно- индуцированных дефектов в пленках, что вызывают увеличение твердости при нанесении покрытий [69]. Твердость покрытий Me(trans)N/Me(2) уменьшается также при увеличении температуры нанесения точно в такой же манере, что и при отжиге см. рис. 14 (крестики на рис. 14 и на рис. 13) [70].

Причина этого – термическая релаксация ионно-индуцированных дефектов в пределах

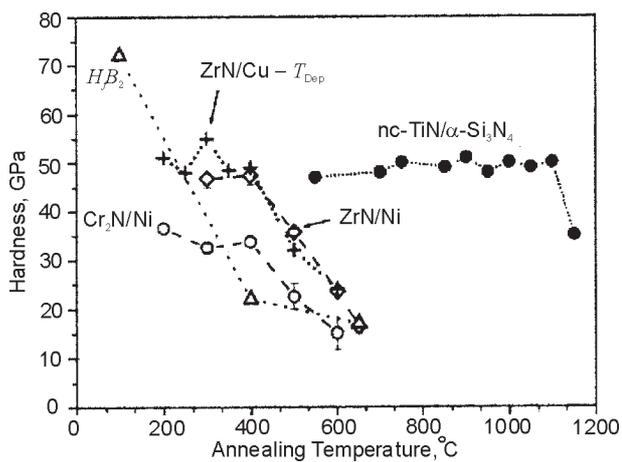


Рис. 14. Зависимость твердости покрытий H_2 [71], Cr₂N/Ni и ZrN/Ni [72] упрочненных бомбардировкой энергетическими ионами, супертвердого наноконпозита nc-TiN/ α - Si_3N_4 от температуры изохронного отжига в чистом азоте [55, 73]. Твердость измерялась при комнатной температуре после каждого шага отжига. Крестики показывают зависимость твердости покрытия ZrN/Cu от температуры нанесения, содержание Cu там все же менялась [70].

растущей пленки на глубинах, превышающих проектированный пробег ионов. Супертвердые наноконкомпозиты, приготовленные в условиях достаточно высокого давления азота и температуры нанесения [74, 75] показывает максимальную твердость тогда, когда состав соответствует порогу проникновения, когда поверхность полярного перехода нитридов титана покрыта хотя бы одним монослоем Si_3N_4 [64] или BN [76].

В 1997 – 1998 г.г. Veprek et al. сообщил о вредной роли примесей, которые в период проникновения в покрытия в процессе осаждения делают невозможным достижение супертвердости или даже какое-нибудь увеличение твердости [77]. В работе [78] это нашло количественное подтверждение. Наиболее драматическая деградация твердости вызывалась кислородом, как показано на рис. 15, где максимально достижимая твердость для оптимального содержания Si_3N_4 показана в виде зависимости от концентрации примесей кислорода. Следует отметить, данные, полученные при использовании PCVD метода и других методов трех разных стран хорошо согласуются – вредная роль кислорода почти не зависит от метода нанесения. Так, если надо получить твердость ≥ 40 ГПа термически стабильных наноконкомпозитов, то необходимо, чтобы содержание примеси кис-

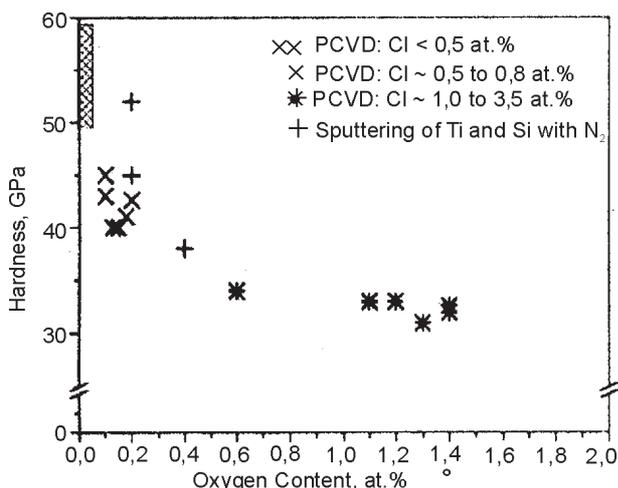


Рис. 15. Зависимость твердости от содержания примесей кислорода для покрытия $\text{TiN}/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, нанесенных методом PCVD с использованием TiCl_4 и SiH_4 , а также реактивного распыления (+) [79]. Твердость ≥ 40 ГПа может быть достигнута, если содержание примесей кислорода $\leq 0,2$ ат.%. При содержании кислорода выше 0,6 ат.%, твердость остается на уровне 35 ГПа.

лорода было менее 0,2 ат.%. Высокая твердость 50 – 60 ГПа достигается в бинарных системах (например, $\text{nc-TiN}/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$) только когда содержание примеси менее 0,1 ат.%, для покрытий, нанесенных PCVD.

Влияние хлора на твердость менее драматично, но концентрации примеси хлора более 0,5 ат.%, могут вызывать деградацию покрытий, когда накапливаются в воздухе в течение долгого периода [78]. Причина такого сильного влияния минимальных примесей кислорода на твердость в настоящее время исследуется.

Создания высокопрочных нанокристаллических материалов, основанные на представлениях, высказанных в работах [80 – 82] о подавлении процессов роста зародышевых трещин, генерации и распространения дислокаций при уменьшении размеров кристаллитов до значений единицы и десятки нанометров, в настоящее время нашли эффективное использование при создании покрытий [55, 56, 76, 77, 83, 84]. В результате, за последние 10 лет были разработаны сверхтвердые ($H_\mu > 40$ ГПа) наноконкомпозитные покрытия типа nMeN/α -фаза (аморфные фазы Si_3N_4 , BN, TiB_2 , Me-Ti, W, Zr, V) [55, 56, 76, 77, 83 – 88] и nMeN -металл (nMeN -нанокристаллические нитриды сплавов Ti, Zr, C, V, W; металл – Cu, Y, Ni) [56, 72, 84 – 89].

Хотя основные принципы подавления роста зерна при получении покрытий, методом плазмохимического синтеза [55, 56, 76, 77, 104, 105] и магнетронного напыления [84 – 89] аналогичны. Однако термодинамически, контролируемая сегрегация по границам зерен, нерастворимых в объеме нанокристаллов компонентов элементного состава покрытий, а также состав зернограничной фазы различен. Согласно результату в работ [55, 56, 76, 77, 83, 84], эта фаза представляет аморфное соединение фазы Si_3N_4 , BN, TiB_2 с высокой твердостью и высоким уровнем межатомной связи (Me-N) с атомами кристаллической фазы. Это, во-первых, подавляет зернограничное проскальзывание; во-вторых, служит эффективным препятствием распространению трещин и дислокаций; в-третьих, делает возможным релаксацию внут-

ренных напряжений по границам нанокристаллитов. Указанные факторы, согласно [55, 77, 78, 83], обуславливают увеличение прочностных свойств с уменьшением размера нанокристаллитов (зерен) до (3 – 5) нм при отсутствии характерной для наноструктурных материалов аномальной зависимости Холла-Пэтча [90, 91]. Максимальные значения твердости (H_m) для покрытий этого типа получены при размерах зерна $d < 10$ нм и содержании аморфной зернограницной фазы об.% [56, 75, 80]. При этом достигается порог перколяции, т.е. образование непрерывной зернограницной прослойки во всем объеме покрытия.

В материалах типа n-MeN/-металл зернограницная прослойка, согласно [56, 70, 87], представляет нерастворимую в нитридах металлическую фазу (Cu, Y, Ni), объемная доля которой менее 7%, а максимальные значения $H_m \sim 50$ ГПа достигаются при размерах зерна (20 – 30) нм.

Тот факт, что при таких же размерах зерна в однофазных покрытиях TiN значения $H_m < 25$ ГПа, а при мягкой зернограницной прослойке может легко реализоваться, при этом зернограницное проскальзывание делает совершенно неясной природу сверхтвердости ($H_m > 40$ ГПа) таких нанокомпозитов. Следует подчеркнуть, что этот вопрос до сих пор остается невыясненным в целом для нанокомпозитов. В частности, для нанокompозитов nMeN/ α -фаза при $d < 6$ нм повышение H_m существенно превышает предсказанное соотношением Хола-Петча. В работах [55, 88, 89] высказана идея, которая пока экспериментально и теоретически не обоснована, о наличии квантовых эффектов увеличения сил межатомной связи в таких нанокompозитах. В нанокompозитах типа “n-TiN-металл” сверхтвердость предполагается связанной с высоким уровнем внутренних дальнедействующих напряжений, с релаксацией которых должно быть связано снижение H_m [55, 75, 78, 84]. Действительно, в таких покрытиях согласно данным, приведенных в работе [89], обнаружены высокие значения внутренних напряжений $\sigma_i = (4 – 5)$ ГПа при размерах зерна $d = 30$ нм, однако они оказы-

ваются незначительными ($\sigma_p = 0,5$ ГПа) при размере зерна $d = 8$ нм. Кроме того, экспериментально до сих пор не доказано наличие снижения σ_i , H_m при неизменном размере зерна. Отметим также, что, как правило, размер зерна и уровень дальнедействующих напряжений в нанокompозитных покрытиях измерялись методом рентгеноструктурного анализа [56, 70, 74, 78, 84, 86]. Следовательно, экспериментально измерены дальнедействующие внутренние напряжения. Практически неизученными оказываются тонкая дефектная структура таких покрытий и уровень локальных внутренних напряжений. Известны лишь работы [83, 87], в которых методом высокоразрешающей электронной микроскопии измерены размер зерна и наличие зернограницных фаз в нанокompозитных покрытиях. Самый легкий способ получить супертвердое покрытие это применить бомбардировку энергетическими ионами для нанесения, как впервые предложил Musil [56, 92, 93]. Однако, эти покрытия, некорректно называемые “нанокompозиты”, страдают от плохой термической стабильности [94]. Основная концепция по созданию супертвердых и термически стабильных нанокompозитов [55] основана на термодинамически обусловленной спинодальной фазовой сегрегации, которая приводит к формированию стабильной наноструктуры путем самоорганизации. Для этого необходимо при нанесении достаточно высокая активность азота (парциальное давление $\geq 1 \cdot 10^{-3}$ мбар) и температура нанесения (500 – 600 °C), поскольку азот должен обеспечивать высокую термодинамическую движущую силу для того, чтобы фазовая сегрегация с контролируемой скоростью диффузии проходила достаточно быстро при нанесении. Максимальная твердость достигается тогда, когда примерно один монослой ковалентного нитрида, как Si_3N_4 или BN, покрывают поверхности полярных, твердых нанокристаллов нитрида переходного металла. Эта концепция была проверена на большом количестве систем различных материалов. Поэтому ожидается, что она также будет работать в любой из систем nc-MeN/ α - Si_3N_4 , nc-MeN/a-BN (AlN и т.д. вместо Si_3N_4 или

BN), nc-MenC/C и многих других системах, которые соответствуют условиям из [74, 75] и последующих статей. Если эти условия не выполняются, то происходит или небольшое увеличение твердости, или вообще никакого. Когда покрытия наносят в условиях близких, но не совсем оптимальных, самоупрочнение происходит после отжига до 600 – 800 °С благодаря завершению фазовой сегрегации [55, 78, 95]. Однако, когда покрытия наносят при достаточно высоком давлении азота и температуре, как подчеркивалось в работе [74], они показывают отличную термическую стабильность после отжига в азоте до 1100 – 1200 °С [78] и высокую стойкость к оксидированию до ≤ 800 °С [74, 95]. Небольшое количество примесей в нанокompозитном покрытии ухудшает его механические свойства. Наиболее значим кислород, т.к., если содержание примеси кислорода в покрытии больше, чем 0,2 – 0,3 ат.%, твердость ≥ 40 ГПа не может быть достигнута. Если нужно получить твердость ≥ 50 ГПа, то нужна более низкая концентрация кислорода. В большинстве работ, описывающих получения нанокompозитных покрытий с помощью PCVD и PVD, о примесях кислорода не упоминается, а там, где есть сведения, она составляет в пределах нескольких ат. %.

Поэтому исследование их тонкой дефектной субструктуры и природы сверхтвердости представляют научный интерес, особенно для композитов типа “n-TiN-металл”.

ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Высокая термическая стабильность свойств и высокая температурная стойкость к оксидированию (T) являются одними из наиболее привлекательных свойств, твердых нанокompозитных покрытий. Эти свойства сильно зависят от фазового состава и термической стабильности отдельных фаз, из которых состоит пленка.

Твердые пленки Ti-Si-N с низким содержанием Si характеризуются колумнарной микроструктурой, см., например, последние работы [96 – 99]. Пустоты вокруг колонн формируют почти прямой контакт между окружающей средой на поверхности пленки и подложки и резко уменьшают стойкость к оксидированию в объеме пленки и снижают ее барьерную способность. Напротив, интергранулярная стекловидная фаза играет основную роль в улучшении стойкости к высокотемпературному оксидированию.

мируют почти прямой контакт между окружающей средой на поверхности пленки и подложки и резко уменьшают стойкость к оксидированию в объеме пленки и снижают ее барьерную способность. Напротив, интергранулярная стекловидная фаза играет основную роль в улучшении стойкости к высокотемпературному оксидированию.

Есть только один эффективный способ увеличения стойкости твердых покрытий к оксидированию, т.е. устранение колумнарной микроструктуры пленки и устранение непрерывности переходов между границами зерен, начиная от поверхности защитного покрытия, через всю его толщину до самой подложки. Этого можно достичь в случае, если твердая пленка будет аморфной. Это требование легко выполнимо, если использовать новое семейство композитов Si_3N_4/MeN_x с высоким содержанием (≤ 50 об. %) фазы $\alpha-Si_3N_4$. [97 – 99]. Такие покрытия аморфны и их твердость достигает от 20 до 40 ГПа.

Как уже было отмечено выше, уникальные свойства нанокompозитных пленок есть следствие их наноструктуры. Их наноструктура, однако, это метастабильная фаза. Это означает, что если та температура, при которой была изготовлена пленка, превышает какое-то пороговое значение T_c , то материал пленки начинает кристаллизоваться. Это приводит к деструкции наноструктуры и формированию новых кристаллических фаз. Это становится причиной, по которой нанокompозитные пленки теряют свои уникальные свойства при $T > T_c$. Проще говоря, температура T_c , при которой наноструктура превращается в кристаллическую фазу, определяет термическую стабильность данного нанокompозита. Однако, во многих случаях приходится применять эти материалы при температуре T_c выше 1000 °С. Поэтому, жизненно необходимо разрабатывать материалы с максимальной термической стабильностью, превышающей 1000 °С. При получении твердых пленок со стойкостью к высокотемпературному оксидированию их фазовый состав варьировали от TiC (~400 °С) через TiN (~650 °С) до (Ti, Al)N (~850 °С) и, наконец, до (Ti, Al, Y)N (~930 °С) [100 – 103]. Также стойкость

нано-композитов типа ncTiN/ α -Si₃N₄ к оксидированию с низким содержанием (≤ 10 ат.%) Si не превышает 1000 °C [104]. Здесь nc и α обозначают нанокристаллические и аморфные фазы, соответственно. Это происходит благодаря тому, что основное внимание при получении твердых нанокомпозитов уделяется, в первую очередь, супертвердым пленкам с максимальной твердостью H_{max} , превышающей 40 ГПа. Эти супертвердые пленки $H \geq 40$ ГПа получают в области перехода от кристаллического материала к аморфному, и H_{max} достигается, когда размер зерен nc-TiN приблизительно равен 10 нм или менее [55, 105]. Размер этих зерен контролируется количеством фазы Si₃N₄ и является причиной, по которой H_{max} достигается при относительно низком содержании в пленке Si – (8–10 ат.%). Стойкость к оксидированию является одним из важных свойств твердых нанокомпозитных покрытий. Она сильно зависит от их элементного состава (см. рис. 16). Здесь показано приращение веса Δm , как функции температуры отжига T . Эта температура, соответствующая резкому увеличению Δm , определяется как максимальная температура T_{max} , при которой удается избежать оксидирования пленки. Стойкость к оксидированию тем выше, чем выше T_{max} .

Все пленки, у которых резко возрастает Δm , представленные на рис. 16, кристаллические или нанокристаллические. Для всех этих пленок стойкость к оксидированию ниже 1000 °C. И это не удивительно, т.к. эти пленки состоят из зерен, всегда имеющих возможность контакта с атмосферой в области по-

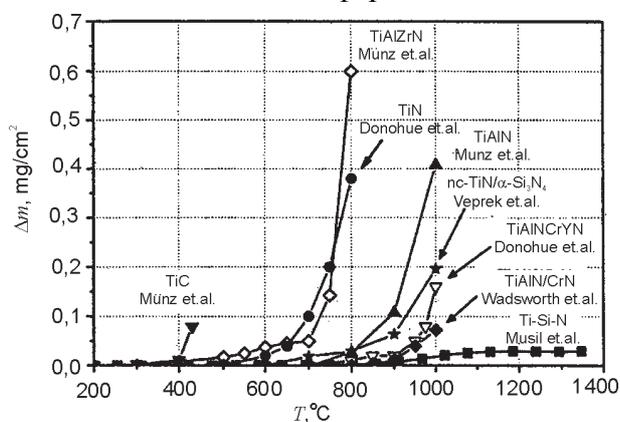


Рис. 16. Стойкость к оксидированию у выбранных твердых покрытий, которая характеризуется зависимостью Δm от температуры отжига [106].

верхности пленки с подложкой через границы зерен. Это явление резко уменьшает стойкость к оксидированию в объеме пленки и, следовательно, ее термоустойчивость. Однако, некоторого улучшения все же можно достичь, если использовать интергранулярную стекловидную фазу.

Это можно осуществить легко, если получить семейство композитов α -Si₃N₄/MeN_x с высоким содержанием α -Si₃N₄ фазы [59, 97–99, 106–108]. Такое утверждение подтверждает, например, фотография шлиф нанокомпозитных пленок Ta-Si-N и Mo-Si-N, приведенный на рис. 17. После отжига этой пленки до 1300 °C в массе Δm у Ta-Si-N почти никакого увеличения не наблюдается (см. рис. 17).

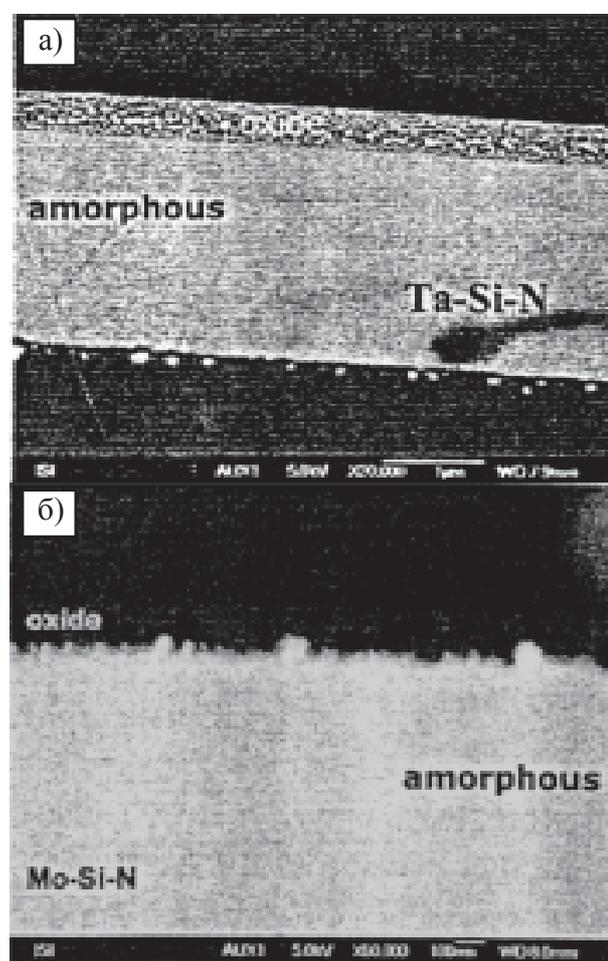


Рис. 17. Шлиф пленки (а) Ta-Si-N [109] и (б) Mo-Si-N [110] на подложке Si (100) после высокотемпературного отжига в потоке воздуха при температуре $T_a = 1300$ °C.

Нанокомпозиты, с содержанием (>50%) силиконо-нитридной фазы являются аморфными (см. рис. 17). Из этого рисунка видно,

что объем пленки Ta-Si-N является аморфным и только поверхность этой пленки оксидирована; сформировалось ~400 нм оксидного поверхностного слоя Ta₂O₅. Эта пленка показывает (i) самую высокую стойкость к оксидированию (рис. 17) и (ii) H варьирует от 20 до 40 ГПа. Это означает, что Ta-Si-N пленка достаточно твердая, чтобы ее можно было применять во многих условиях, например, в виде защитных покрытий для режущего инструмента.

Высокое содержание силиконо-нитридной фазы, однако, не является достаточным условием для достижения стойкости к высокотемпературному оксидированию. Некоторые элементы, такие как Mo, W и т.д. формируют летучие оксиды, которые высвобождаются при оксидировании из нанокompозита. Это приводит не только к образованию пористой поверхности оксидного слоя, (см. рис. 17), но также уменьшению стойкости к оксидированию. Поры возникают вследствие формирования летучих MoO_x оксидов, которые диффундируют во вне из поверхностного слоя при Ta = 800 до 1000 °C. Основной причиной понижения стойкости к оксидированию является, тем не менее, разложение фазы нитрида металла MeN_x в нанокompозите. Поэтому, выбор элементного состава пленки имеет очень большое значение.

Пленки Ta-Si-N используются, как барьеры диффузии между Cu и Si в широко интегрированной технологии, т.к. они аморфны и имеют хорошую термостабильность [111, 112]. Благодаря своим хорошим механическим свойствам и большому сопротивлению оксидированию, пленки Ta-Si-N также используют в качестве защитных покрытий. Si стабилизирует аморфную структуру в пленке, улучшает ее механические свойства, такие как твердость и силу адгезии [113]. В нанесенных пленках Si формирует соединение Si₃N₄ и частично (Ta, Si)N [114]. Пленки Ta-Si-N с низким содержанием (7 ат.%) Si термостабильны до 900 °C, когда начинается кристаллизация. Рекристаллизация приводит к формированию интерметаллических фаз Ta₂N, Ta₅Si и Ta₃Si₃ [115]. В работе описаны исследования механических свойств, т.е.

микротвердости H , модуля Юнга E , упругого воздействия W_e , а также изучения микроструктуры, химического состава, электропроводности пленок Ta-Si-N с высоким содержанием Si (>40 ат.%), нанесенных реактивным способом. Представлены результаты по стойкости к высокотемпературному оксидированию и термостабильности пленок Ta-Si-N.

Чтобы достичь стойкости к оксидированию при наивысших температурах отжига, необходимо обеспечить наилучшую термическую стабильность обеих фаз данного нанокompозита: аморфного нитрида кремния против кристаллизации, а металло-нитрида против разложения (MeN_x → Me + N_g). С этой точки зрения очень перспективным кажутся, к примеру, такие нанокompозиты как W-Si-N [107], Ta-Si-N [108] и Ti-Si-N [116] с высоким содержанием (>50 об.%) фазы нитрида кремния. Также кажутся очень перспективными для применения их при высоких температурах нанокompозиты, основанные на оксидах и оксинитридах.

ВЯЗКОСТЬ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Твердость является одним из наиболее важных механических свойств, однако, не достаточным для выбора того или иного материала для конкретного применения. Твердость может комбинироваться с вязкостью, т.к. вязкость пленки для многих случаев применений является более важным фактором, чем твердость. Поэтому жизненно необходимо совершенствовать формирование твердых пленок в сочетании с вязкостью (см. рис. 18).

По определению, вязкость материала это его способность поглощать энергию во время деформации до полного разрушения. Это означает, что вязкость можно увеличить, если инициирование или распространение трещин можно затормозить или уменьшить. Есть несколько способов достижения этой цели:

- 1) сделать ударную вязкость фаз пластичной, т.е. добавить некоторые пластичные фазы (металлы) в керамические матрицы;
- 2) использовать ударную пластичность нанопаз, основанную на преломлении тре-

щин или разветвлении или скольжении вдоль границ зерен;

3) использовать ударную пластичность многослойных структур, основанную на чередовании многочисленных хрупких и вязких тонких слоев;

4) волокнистая или нанотрубчатая ударная вязкость, основанная на мостиковой связи или расфокусировке трещин;

5) ударная вязкость при фазовой трансформации, основанная на извлечении энергии при разрушении (изломе) и затрачивание ее на фазовые трансформации;

6) ударная вязкость при сжимающих напряжениях, которая препятствует началу образования трещин путем их залечивания.

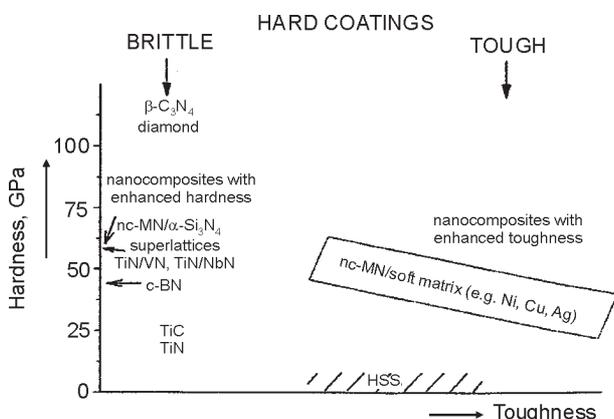


Рис. 18. Классификация нанокомпозитов по твердости и вязкости.

В настоящее время основной проблемой является определение ударной вязкости тонких пленок. В последнее время было показано, что ударную вязкость тонких пленок можно оценить без разрушения, путем использования микро-индентирования. Такие оценки показывают, что соотношение H^3/E^*2 играет важную роль. Более детально это описано в работах [109 – 111].

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ, НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Результаты использования нанокристаллических многослойных покрытий, полученных магнетронным, вакуумно-дуговым методами для повышения работоспособности режущего инструмента приведены в работах [117 – 119]. Стойкостные испытания сверл с

нанокристаллическим покрытием TiN/AlN периодом слоев 3,6 нм, осажденным магнетронным способом [119] свидетельствуют, что стойкость режущего инструмента при сверлении стеклопластика повышается на 25% по сравнению с покрытием TiN.

Покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$, нанесенные на пластины твердого сплава T15K6 повысило работоспособность в 3 – 4 раза при скоростях резания 3 – 4 м/с без использования смазочно-охлаждающей жидкости [120].

В работе [121] было показано, что нанокристаллическое покрытие Ti-Zr-N, нанесенное на пластины твердого сплава T15K6, увеличило работоспособность режущего инструмента на 30% по сравнению с покрытием TiN.

Исследованию физико-механических свойств и триботехнических характеристик микронанослойных покрытий посвящены работы [122, 123]. К примеру, приведенные в работе [123] результаты свидетельствуют, что наноконпозиция Fe-Ti-C по своим эксплуатационным показателям существенно превышает эксплуатационные характеристики покрытия TiN.

Влиянию технологических параметров на стойкость режущего инструмента с нанослойным покрытием Ti-Al-N посвящена работа [124]. Работоспособность режущего инструмента с покрытием Ti-Al-N увеличилась в 3 – 3,5 раза по сравнению с нитридом титана.

Области использования наноструктурированных покрытий в промышленности приведены в работе [125]. Показаны широкие возможности их использования в навигационно-приборных комплексах, широкополосных системах электромагнитной защиты, создание высокотемпературных топливных элементов и пр.

Наноконпозитные покрытия nc-($Al_{1-x}Ti_x$)N/ $\alpha-Si_3N_4$, нанесенные на промышленном оборудовании показали хорошие результаты термической стабильности и стойкости к окислению. Тонкий слой Si_3N_4 стабилизирует обогащенный Al метастабильный твердый раствор ($Al_{1-x}Ti_x$)N от декомпозиции внутри $\beta-TiN$ и $\gamma-AlN$ и сопутствующего размягче-

ния. При жесткой, сухой (или с минимумом смазки) обработке эти покрытия показывают великолепные служебные характеристики при резании, что является первостепенным для состояния дел с покрытиями ($Al_{1-x}Ti_x$)N [126, 127].

В работе [128] приведены результаты исследования свойств наноструктурированных покрытий Ti-Si-C, полученных вакуумно-дуговым методом в условиях дополнительной ионной бомбардировки. Для оценки работоспособности полученных наноструктурных покрытий системы Ti-Si-C были проведены испытания в реальных условиях эксплуатации лопаток компрессора ГТД. Образцы подвергали термоциклированию путем многократного нагрева до 600 °С в печи и выдержки и последующего охлаждения на воздухе в течение 5 мин. Анализ данных экспериментов свидетельствует, что наноструктурированные покрытия обладают более высокой термостойкостью, чем многослойные покрытия.

В работе [129] показаны возможности создания с помощью вакуумно-дугового метода осаждения нанокристаллических покрытий на основе нитридов титана магнетномягких электротехнических материалов.

Результаты применения наноструктурных алмазоподобных покрытий приведены в работах [130, 131]. Полученные α -C:N-покрытия, обладают высокими эксплуатационными характеристиками и могут успешно применяться в качестве износостойких покрытий в машиностроении. Например [131]: α -C:N-покрытие, нанесенное на инструмент показало 4-х кратное увеличение износостойкости фрез при обработке, как сырой, так смолянистой древесины, по сравнению с инструментом, сделанным из быстрорежущих сталей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В дальнейшем, вся деятельность относительно наноструктурированных пленок, нанокompозитных покрытий будет сконцентрирована, в основном, на решении следующих проблем: 1) получении пленок с контролируемым размером зерен в пределах от 1 до 10 нм с це-

лью: а) исследовать, какие явления в наноструктурированных пленках зависят от размера; б) получение новых улучшенных покрытий с уникальными физическими и функциональными свойствами;

- 2) нанокристаллизация из аморфной фазы;
- 3) перенос электронного заряда между нанозернами с различным химическим составом и различной энергией Ферми также с целью получения пленок с новыми функциональными свойствами;
- 4) получение новых нанокompозитных покрытий со стойкостью к оксидированию, превышающей 2000 °С;
- 5) разработка новых систем осаждения для производства наноструктурированных покрытий.

Также можно ожидать, что очень скоро наноструктурированные пленки смогут служить экспериментальными моделями для изобретения наноструктурированных объемных материалов с заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
2. Gleiter H. Nanocrystalline materials//Progress in Materials Science. – 1989. – Vol. 33. – P. 223-314.
3. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure//Acta mater. – 2000. – Vol. 48. – P. 1-29.
4. Mayo M.J. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles//Int. Mater. Rev. – 1996. – Vol. 41, № 1. – P. 85-115.
5. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. Ч. 1//Физика металлов и металловедение. – 2000. – Т. 88, Вып. 1. – С. 50-73.
6. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. Ч. 2//Физика металлов и металловедение. – 2001. – Т. 89. – Вып. 1. – С. 91-112.
7. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
8. Васильев М.А., Прокопенко Г.И., Филатов В.С. Нанокристаллизация металлических поверхностей методами пластической дефор-

- мации//Успехи физики металлов. – 2004. – Т. 5. – С. 345-390.
9. Шевченко С.В., Стеценко Н.Н. Наноструктурные состояния в металлах, сплавах и интерметаллических соединениях: методы получения, структура, свойства//Успехи физики металлов. – 2004. – Т.4. – С. 219-254.
 10. Лариков Л.Н. Нанокристаллические соединения материалов//Металлофизика и новейшие технологии. – 1994. – Т. 17, № 9. – С. 56-68.
 11. Поздняков В.А. Механизмы пластической деформации и аномалии зависимости Холла-Петча металлических нанокристаллических материалов//Физики металлов и металловедение. – 2003. Т. 96, № 1. – С. 114-128.
 12. Лариков Л.Н. Кинетика релаксационных процессов в нанокристаллических соединениях //Металлофизика и новейшие технологии. – 1997. – Т. 19, № 1. – С. 19-31.
 13. Кунченко В.В., Андреев А.А., Кунченко Ю.В., Картмазов Г.Н. CrN_x покрытия получаемые вакуумно-дуговым методом на основе малолегированных сплавов хрома//Вопросы атомной науки и техники, сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2004. – № 3 (85). – С. 87-95.
 14. Varshilia Harish C., Anjana Iain, Rajam K.S. Structure, hardness and thermal stability of nanolayered TiN/CrN multilayer coatings//Vacuum. – 2004. – Vol. 72. – P. 241-248.
 15. Gautier C., Magnet J. Study of the growth mechanisms of chromium nitride films deposited by vacuum ARC evaporation//Thin Solid Films. – 1997. – Vol. 294. – P. 43-52.
 16. Кунченко В.В., Кунченко Ю.В., Картмазов Г.Н., Неклюдов И.М., Мигаль А.А., Романов А.А., Гладких Н.Т., Крышталь А.П. Казарин Ю.Г. Наноструктурные сверхтвердые nc-TiN/α-Si₃N₄ покрытия, полученные методом вакуумно-дугового осаждения//Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2006. – № 4(89). – С. 185-190.
 17. Martin P.J., Bendavid A., Cairney J.M., Hoffman M. Nanocomposite Ti-S-N, Zr-S-N, Ti-Al-Si-N, Ti-Al-V-Si thin film coatings deposited by vacuum arc deposition//Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 131-134.
 18. Ahlgren M., Blomqvist H. Influence of bias variation on residual stress and texture in TiAlN PVD coatings//Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 157-160.
 19. Niederhofer F., Nesladek P., Menninling H.D., Moto R., Veprek S., Jilek M. Structure, Properties, Internal stress and thermal stability of nc-TiN/α-Si₃N₄ and nc-(Ti, Al, Si)N superhard nanocomposite coating reaching the hardness of diamond//Surf. and Coat. Technol. – 1999. – Vol. 120-121. – P. 173-178.
 20. Андриевский Р.А. Синтез и свойства пленок внедрения//Успехи химии.– 1997.–Т. 66, № 1. – С. 57-77.
 21. Андриевский Р.А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // Успехи химии. – 1994. – Т. 63, № 5. – С. 431-448.
 22. Leoni M., Scardi P., Rossi S., Fedrizzi L., Massiani Y. (TiCr)N and Ti/TiN PVD coatings on 304 stainless steel substrates6 Texture and residual stress//Thin Solid Films. – 1999. – Vol. 50. – P. 45-52.
 23. Iehn H.A., Thierqarden F., Ebersbach E., Fabian D. Characterization of PVD (TiCr)N_x hard coatings // Surf. and Coat. Technol. – 1991. – Vol. 50. – P. 45-52.
 24. Jeon Q. Hyun S., Myunq S., Hyuk M. Lee, Leonid R. Saginyan Microstructure and mechanical properties of Ti-Aq-N and Ti-Cr-N superhard nanostructured coatings//Surf. and Coat. Technol. – 1995. – Vol. 174. – P. 738-743.
 25. Knotek O., Lцfter F., Kцdmer G. Multikomponent and multilayer physically vapor deposited coatings for cutting tolls//Surf. and Coat. Technol. – 1992. – Vol. 54-55. – P. 241-248.
 26. Андреев А.А., Саблев В.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. – Харьков: НИЦ ХФТИ, 2005. – 235 с.
 27. Аксенов И.И. Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы. – Харьков.: НИЦ ХФТИ, 2005. – 211 с.
 28. Munz W.D., Schulze D., Hauzer F.J. A new method for hard coatings ABS™ (arc bond sputtering)//Surf. and Coat. Technol. – 1992.–Vol. 50. – P. 169-178.
 29. Musil J.: Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by reactive magnetron sputtering, Invited Chapter 10 in the book “Nanostructured Hard Coatings”, 2005, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 233 Spring Street, New York, NY 10013, U.S.A. (in press).
 30. Riedel R. (Ed.), Hanbook of Ceramic Hard Materials-Wiley-VCH. Weinheim, 2000. – 898 p.
 31. Veprek S., Maritza G.J., Veprek-Heijman, Karvankova P., Prochazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites// Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 476. – P. 1-29.

32. Hoffman D.W., Gaerttner M.R. Modification of evaporated chromium by concurrent ion bombardment // *Jounar. Vac. Sci. Technol.* – 1979. – Vol. 17. – P. 425-429.
33. Bunshan R.F. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Noeys Publications. – Park Ridge, 1994. – 1078 p.
34. Thornton J.A. Impurity effect on structure of metal films // *Ann. Rev. Mater. Sci.* – 1977. – Vol. 7. – P. 239-246.
35. Sumdgren J.-E. Structure and properties of TiN coatings // *Thin Solid Films.* – 1985. – Vol. 128. – P. 1-44.
36. Способ нанесения износостойких покрытий: А.с. 129966. СССР, МКИ C23 C14/32./ В.М. Мацевитый, В.М. Береснев, М.С. Борущко, В.К. Крюков, В.В. Федоренко, Л.М. Романова (СССР). – № 2998441/18-21; Заявл. 08.09.80.
37. Gautier C., Magnet J. Study of the growth mechanisms of chromium nitride films deposited by vacuum ARC evaporation // *Thin Solid Films.* – 1997. – Vol. 295. – P. 43-52.
38. Береснев В.М., Швец О.М., Беляева Т.Н. Особенности ввода высокочастотной энергии в поток металлической плазмы // *Физическая инженерия поверхности.* – 2005. – Т. 3, № 1-2. – С. 37-39.
39. Шулаев В.М., Андреев А.А. Высокотвердые наноструктурные Mo-N покрытия // *Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета.* – 2006. – Вып. 33. – С. 57-59.
40. Кунченко Ю.В., Кунченко В.В., Неклюдов И.М., Кармазов Г.Н. Андреев А.А. Слоистые Ti-Cr-N покрытия, получаемые методом вакуумно-дугового осаждения // *Вопросы атомной науки и техники, серия Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.* – 2007. – № 2 (90). – С. 203-214.
41. Кунченко Ю.В., Кунченко В.В., Кармазов Г.Н., Неклюдов И.М. О формирование микронанослойных покрытий методом вакуумно-дугового осаждения // *Физическая инженерия поверхности.* – 2004. – Т. 2, № 1. – С. 102-108.
42. Белянин А.Ф., Самойлович М.И., Житковский В.Д., Каменева А.Л. Ударостойкие защитные пленочные покрытия на основе AlN в электронной технике // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре.* – 2004. – № 4. – С. 35-41.
43. Белянин А.Ф., Кривченко В.А., Лопаев Д.В., Павлушкин С.Н., Суетин Н.В., Сущенко Н.И. Наноструктурированные пленки ZnO для устройств микроэлектроники и оптики // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре.* – 2006. – № 6. – С. 48-54.
44. Musil J., Vlcek J., Jezek V., Kolega M., Boomsna R. Production of films with controlled texture // *Surf. Coat. Technol.* – 1995. – Vol. 76. – P. 274 -279.
45. Musil, J., Matous J., Valvoda V. Effect of ion bombardment on the surface morphology of Zr-films sputtered in an unbalanced magnetron // *Vacuum.* – 1995. – Vol. 46. – P. 203 -210.
46. Birringer R., Herr U., Gleiter Y. Nanocrystalline materials a first report // *Trans. Japan. Inst. Met. Suppl.* – 1986. – Vol. 27. – P. 43-52.
47. Береснев В.М., Толоч В.Т., Гриценко В.И. Покрытия на основе тугоплавких соединений, осаждаемых из потоков металлической плазмы вакуумной дуги // *Физическая инженерия поверхности.* – 2003. – Т. 1, № 3-4. – С. 237-257.
48. Береснев В.М. Факторы влияющие на формирование многокомпонентных покрытий на основе TiN // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий.* – 2005. – № 4/2 (16). – С. 76-78.
49. Beresnev V.M. Ion-plasma multicomponent films layers // *International conf. MPSL.– Sumy (Ukraine).* – 1993. – P. 43.
50. Береснев В.М., Толоч В.Т., Швец О.М., Фурсова Е.В., Чернишов Н.Н., Маликов Л. В. Микронанослойные покрытия сформированные методом вакуумно-дугового осаждения с использованием ВЧ разряда // *Физическая инженерия поверхности.* – 2006. – Т. 4, № 1-2. – С. 93-97.
51. Аксенов А.А., Заднепровский Ю.А., Куприн Ф.И., Ломино А.И. Овчаренко В.Д., Соболев О.В. Осаждение наноструктурных покрытий из двухкомпонентных потоков фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы // *Харьковская нанотехнологическая ассамблея “Вакуумные нанотехнологии и оборудование”.* – 2006. – Т. 1. – С. 173-178.
52. Gleiter H. Nanocrystalline materials // *Progress in Materials Science.* – 1989. – Vol. 33, № 4. – P. 223-315.
53. Signey Yip. The strongest size // *Nature.* – 1998. – Vol. 391. – P. 532-533.
54. Musil J., Vlcek J. Magnetron sputtering of films with controlled texture and grain size // *Materials*

- Chemistry and Physics. – 1998. – Vol. 54. – P. 116-122.
55. Veprek S. The search for novel, superhard materials//Journal Vac. Sci. and Technol. – 1999. – Vol. A, № 17. – P. 2401-2420.
 56. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings//Sur. and Coat. Technol.– 2000. – Vol. 125. – P. 322-330.
 57. Musil J., Kunc F., Zeman H., Polakova H. Relationships between hardness, Youngs modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings//Sur. and Coat. Technol.– 2002. – Vol. 154. – P. 304-315.
 58. Musil J., Vlcek J., Regent F., Kunc F., Zeman H: Hard nanocomposite coatings prepared by magnetron sputtering//Key Engineering Materials. – 2002. – Vol. 230-232. – P. 613-622.
 59. Musil J., Daniel R., Zeman P., Takai O., Structural and properties of magnetron sputtered Zr-Si-N//Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 478. – P. 238-247.
 60. Musil J., Jirout M. Enhanced toughness in nanostructured ceramic thin films, Invited paper at the 5th Asian-European International Conf. on Plasma Surface Engineering, 2005, Qingdao City, China.
 61. Musil J. Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by reactive magnetron sputtering, Invited Chapter 10 in the book “Nanostructured Hard Coatings”–2005, Kluwer Academic//Plenum Publishers, 233 Spring Street, New York, NY 10013, U.S.A.
 62. Koehler J.S. Attempt to design a strong solid// Phys. Rev. – 1970. – Vol. B2. – P.547-551.
 63. Li S.Z., Shighi H., Yulong Shi., Reng H. Ti-Si-N films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition//Plasma Chem. Process. – 1992. – Vol. 12. – P. 287-297.
 64. Veprek S., Reiprich S., Li S.Z. Superhard nanocrystalline composite materials the TiN/Si₃N₄ system //Appl. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 66. – P. 2640-2642.
 65. Niederhofer A., Bolim T., Nesladek P., Moto K., Eggs Ch., Patil D.S., Veprek S. The role percolation threshold for the control of hardness and thermal stability of super- and ultrahard nanocomposites//Surf. and Coat. Technol. – 2001. – Vol. 146-147. – P. 183-188.
 66. Veprek S., Niederhofer A., Moto K., Bolom T., Мдннлнг H.-D., Nesladek P., Dollinger G., Bermaier A. Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in nc-TiN/a-Si₃N₄/α- and nc-TiSi₂ nanocomposites qitn $H_v = 80$ to 105 GPa // Surf. and Coat. Techn. – 2000. – Vol. 133-134. – P. 152- 154.
 67. Veprek S., Sarot F.-A. Effect of grain boundaries on the Rama spectra, optical absorption, and elastic light scattering in nanometer-sized crystalline silicon// Phys. Rev. – 1987. – Vol. B36. – P. 3344- 3350.
 68. Veprek S., Sarot F.-A, Lambert S., Taglauer E. Surface hydrogen conbent and passination of silicon deposited by plasma induced chemical vapor deposition from silane and the implicali- ons for the reaction mechanism//J. Vac. Sci. Technol. A. Vac. Surf. Films. – 1989.– Vol. 7. – P. 2614-2624.
 69. Hultman L. Thermal stability of nitride thin films//Vacuum. – 2000. – Vol. 57. – P. 1- 30.
 70. Zeman P., Cerstvy R., Maynoaf P.H., Mitterer Ch. Musil J. Structure and properties of hard superhard Zr-Cu-N nanocomposite coating//Mater. Sci eng., A Struct. Matr.: Prop. Microstruct. Process. – 2000. – Vol. 289.– P. 189-197.
 71. Herr W., Broszeit E. The influence of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of sputtered coatings//Surf. anf Coat. Technol. – 1997. – Vol. 97. – P. 335-340.
 72. Karvankova P., Мдннлнг h.-D. Eggs. Ch., Veprek S. Thermal stability of ZrN and CrN-Ni superhard of nanocomposite coatings//Surf. and Coat. Technol. – 2001.– Vol. 146-147. – P. 280-285.
 73. Мдннлнг Y.-D., Patil D.S., Moto K., Jilek M., Veprek S. Thermal stability of superhard of nano- composite coating consisting of immiscible ma- terials//Surf. and Coat. Technol.–2002.–Vol. 146- 147. – P. 263-267.
 74. Veprek S., Reiprich S. A concept for the design of novet superhard coatings//Thin Solid Films.– 1995. – Vol. 268. – P. 64.-71.
 75. Veprek S., Haussmann M., Reiprich S. Super- hard nanocrystalline W₂N/amorphous Si₃N₄ com- posite materials//J. Vac. Sci. Technol.– 1996. – Vol. 14. – P. 46-51.
 76. Karvankova P., Veprek-Heijman M.G.J., Zindul- ka O., Veprek S. Superhard nc-TiN/α-BN and nc-TiN/α-TiB_x/α-BN a comparative study of their properties//Surf. and Coat. Technol. – 2003. – Vol. 163-164. – P. 149-1546.
 77. Veprek S. Nesladek P., Niederhofer A., Glatz F., Jilck M., Sima M. Recent progress in the super- hard nanocrystalline composites: towards their industrialization and under stangling of the ori- gin of the superhardness//Surf. and Coat. Technol. – 1998. – Vol. 108-109. – P. 138.- 140.
 78. Veprek S., Мдннлнг H.-D., Niederhofer A., Ma D., Mukherjee S. Degradation of superhard

- nanocomposites by built-in impurities//*J. Vac. Sci. Technol.* – 2004. – Vol. B22. – P. L5-L9.
79. Prochazka J., Karvankova P., Veprek-Heijman M.G.J., Veprek S. Conditions required for achieving superhardness of ≥ 45 GPa in nc-TiN/ α -Si₃N₄ nanocomposites//*Mater. Sci. Eng.* – 2004. – Vol. 384. – P. 102-106.
 80. Morris D.G. Mechanical behaviour of nanocrystalline materials//*Material science foundation, Trans, tech. publication LVD Switzerland, Germany, UK, USA.* – 1998. – Vol. 2. – P. 1-84.
 81. Валиев Р.З, Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 271 с.
 82. Носкова Н.И., Мулюков А.Р. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. – Екатеринбург.: УрО РАН, 2003. – 278 с.
 83. Christiansen S., Albrecht M., Strunk H.P., Veprek S. Microstructure of novel superhard nanocrystalline-amorphous composites as analyzed by high resolution transmission electronmicroscopes//*J. Vac. Sci. Technol.* – 1998. – Vol. B16 (1). – P. 19-22.
 84. Veprek, S. Mukharjee S., Karvankova P., Manning H.D., He J.L., Moto K., Prochazka J.A.S. Argon Lineits to the strength of super- and ultrahard nanocomposite coatings//*J. Vac. Sci. Technol.* – 2003. – Vol. A21 (3). – P. 532-544.
 85. Musil J. Hruby Superhard nanocomposite Ti_{1-x}Al_xN films prepared by magnetron sputtering//*Thin Solid Films.* – 2000. – Vol. 365. – P. 104-109.
 86. Musil J., Polakova H. Hard nanocomposite Zr-Y-N coatings, correlation between hardness and structure //*Surf. Coat. Technol.* – 2000. – Vol. 127. – P. 99-106.
 87. Musil J., Zeman P., Hruby H., Mayrhofer P.H. ZrN/Cu nanocomposite film – a novel superhard material//*Surf. Coat. Technol.* – 1999. – Vol. 120-121. – P. 179-183.
 88. Musil J., Vlcek J. Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by magnetron sputtering//*Proc. of 1st Intern, congress and radiation physics, high current electronics and modification of materials.* – Tomsk. – 2000. – Vol. 3. – P. 393-398.
 89. Musil J., Kadlec S., Vyskocil J., Valvoda V. New results in d.c. reactive magnetron deposition of TiN_x films//*Thin Solid Films.* – 1988. – Vol. 167. – P. 107-120.
 90. Nah J.W., Hwang S.K., Lee C.M. Development of a complex heat resistant hard coating based on (Ta, Si)N by reactive sputtering//*Mater. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 62. – P. 115-121.
 91. Nah J.W., Choi W.S., Hwang S.K., Lee C.M. Chemical state of (Ta,Si)N reactivity sputtered coating on a high-speed steel substrate//*Surf. Coat. Technol.* – 2000. – Vol. 123. – P. 1-7.
 92. Valvoda R., Kuzel R., Cerny R., Musil J. Structure of TiN coatings deposited of relatively high rates and low temperatures by magnetron sputtering//*Thin Solids Films.* – 1988. – Vol. 156. – P. 53-64.
 93. Karvankova P., Mdnning h.-D. Eggs. Ch., Veprek S. Thermal stability of ZrN and CrN-Ni superhard of nanocomposite coatings//*Surf. and Coat. Technol.* – 2001. – Vol. 146-147. – P. 280-285.
 94. Zhang X.D., Meng W.J., Wang W., Rehn L.E., Baldo P.M., Evans R.D. Temperature dependence of structure and mechanical properties of Ti-Si-N coatings//*Surf. and Coat. Technol.* – 2003. – Vol. 177-178. – P. 325-330.
 95. Karankova P., Veprek-Heijman M.G.J., Zawah M., Veprek S. Thermal stability of nc-TiN/ α -iB₂ nanocomposite coatings deposited by plasma chemical vapor deposition//*Thin Solid Films.* – 2004. – Vol. 467. – P. 133-139.
 96. Flin E., Larsson T., Sjolen J., Karlsson L. Influence of Si on the microstructure of arc evaporated (Ti, Si)N thin films: evidence for cubic solid solutions and their thermal stability//*Surf. and Coat. Technol.* – 2005. – Vol. 200. – P. 1535-1542.
 97. Andrievski R.A. Nanostructured superhard films as typical nanomaterials//*Surf. and Coat. Technol.* – 2007. – Vol. 21. – P. 6112-6116.
 98. Hammer P., Steiner A., Villa R., Baker M., Gibson P.N., Yaupt J. Titanium boron nitride coatings of very high hardness//*Surf. and Technol.* – 1994. – Vol. 68-69. – P. 1994-1998.
 99. Mitterer Ch., Mayrhofer P.H., Beschliesser M., Losbichler P., Warbichler P. Microstructure and properties of nanocomposite Ti-B-N and Ti-B-C coatings//*Surf. and Coat. Technol.* – 1999. – Vol. 120-121. – P. 405-414.
 100. Munz W.-D. Titanium aluminum nitride: A new alternative to TiN coatings//*J. Vac. Sci. Technol.* – 1986. – Vol. A4. – P. 2717-2725.
 101. Donohue L.A., Smith I.J., Munz W.D., Petrov I., Greene J.E. Microstructure and oxidation-resistance of Ti_{1-x-y-z}Al_xCr_yY_zN layers grown by combined steered-arc/unbalanced-magnetron sputter deposition//*Surf. and Coat. Technol.* – 1997. – Vol. 94-95. – P. 226-236.
 102. Wadsworth I., Smith I.J., Donohue L.A., Munz W.-D. Thermal stability and oxidation resistance

- of TiAlN/CrN multilayer coatings//Surf. and Coat. Technol. –1997. – Vol. 94-95.– P. 315-321.
103. Veprek S., Haussmann M., S. Reiprich S., Shig-
hi Li., Dian J//Novel thermodynamically stable and
oxidation resistant superhard coating materials//
Surf. and Coat. Technol. – 1996. – Vol. 86-88. –
P. 394-401.
104. Musil J. Superhard nanocomposites design con-
cept, properties, present and future industrial
applications //J. Appl. Phys. – 2004. – Vol. 28.–
P. 313-317.
105. Musil J. “Physical and mechanical properties
of hard nanocomposite films prepared by reac-
tive magnetron sputtering,” in Nanostructured
Hard Coatings, edited by A. Cavaleiro and J. Th.
M. de Hosson (Kluwer Academic/Plenum Pub-
lishers, New York, 2005), Chap. 10.
106. Zeman H., Musil J., Zeman P. Physical and me-
chanical properties of sputtered Ti-Si-N films
with a high (>40 at.%) content of Si//J. Vac. Sci.
Technol.– 2004. – Vol. A22 (3). – P. 646-664.
107. Musil J, Daniel R., Soldan J., Zeman P. Proper-
ties of reactively sputtered W-Si-N films//Surf.
and Coat. Technol. – 2006. – Vol. 200. – P. 3386-
3825.
108. Zeman P., Musil J., Daniel R. High-temperature
oxidation resistance of Ta-Si-M films with a
high Si content//Surf. and Coat. Technol. – 2006.
– Vol. 200. – P. 4091-4096.
109. Kauffmann F., Dehm G., Schier V., Schattke A.,
Beck T., Lang S. Arzt E. Microstructural size ef-
fects on the hardness of nanocrystalline TiN/
amorphous-SiN_x coatings prepared by magnetron
sputtering//Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 473.
– P. 114-122.
110. Musil J. Nanocomposite coatings with Enhanced
Hardness//Acta Metallurgica Sinica (English Let-
ters). – 2005. – Vol. 18, № 3. – P. 433-442.
111. Musil J, Jirout M: Enhanced toughness in nano-
structured ceramic thin films, Invited paper at
the 5th Asian-European International Conference
on Plasma Surface Engineering, Qingdao City,
China. – 2005.
112. Gretsllat M.-A, Linder C., Dommann A., Stau-
fert G., de Rooij W. F., Nicolet M-A. Surface
micromachined Ta-Si-N beams for use micro-
mechanics//Journ. of Micromechanics and Mic-
roengineering. – 1998. – Vol. 8. – P. 88-90.
113. Lee Y.J., Suh B.S., Rha S.K., Park C.O. Struc-
tural and chemical stability Ti-Si-N thin film
between Si and Cu//Thin Solid Films. – 1998. –
Vol. 320. – P. 141-147.
114. Nah J.W., Hwang S.K., Lee C.M. Development
of a complex heat resistant hard coating based
on (Ta, Si)N by reactive sputtering//Mater.
Chem. Phys. – 2000. – Vol. 62. – P. 115-121.
115. Nah J.W., Choi W.S., Hwang S.K., Lee C.M.
Chemical state of (Ta,Si)N reactivity sputtered
coating on a high-speed steel substrate//Surf. and
Coat. Technol. – 2000. – Vol. 123. – P. 1-7.
116. Olowolafe J.O., Rau I., Unruh K.M., Swann C.P.,
Jawad Y.S., Alford T. Effect of composition on
thermal stability and electrical resistivity of
Ti-Si-N//Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 365. –
P. 19-21.
117. Yao S.H., Su Y.L., Kao W.H., Liu T.H. On the
microdrilling and turning performance of TiN/
AlN nano-multilayer films//Materials Science
and Engineering.– 2004.– Vol. 392.– P. 340-347.
118. Hovsepian P.Eh., Lewis D.V., Munz W.-D. Re-
cent progress in large scale manufacturing of
multilayer/superlattice hard coatings//Surf. and
Coat. Technol. – 2000.– Vol. 133-134. – P. 166-
174.
119. Ducros C., Benevent V., Sanchette F. Deposit-
ion, characterization and machining performance
of multilayer PVD coatings on cemented carbide
cuttings tools//Surf. and Coat. Technol. – 2003.
– Vol. 163-164. – P. 681-688.
120. Knotheck O., Bohmer M., Leyendecker T. On
structure properties of sputtered Ti and Al based
hard compound films//Journal Vac. Sci. and
Techn. – 1986. – Vol. 4, № 6. – P. 2695-2700.
121. Злоцкий С.В., Чаевский В.В. Структура и
механические свойства нитридных систем
Ti-Zr-N, сформированных при совмещении
плазменных потоков различной плотности//
Материалы 6-й Междунар. конферен. “Вза-
имодействие излучений с твердым телом”.
Минск. – 2004. – С. 170-172.
122. Береснев В.М., Погребняк А.Д., Швец О.М.,
Фурсова Е.В., Чернышов Н.Н., Маликов Л.В.
Формирование многослойных покрытий TiN/
Mo вакуумно-дуговым методом с использо-
ванием ВЧ разряда//Вестник ХНУ. Серия: Ядра,
частицы, поля. – 2007. – № 672, Вып. 2. –
С. 101-106.
123. Береснев В.М., Толоч В.Т., Погребняк А.Д.,
Маликов Л.В., Береснева Е.В., Фурсова Е.В.,
Чернышов Н.Н. Микроструктурное по-
крытие Fe-Ti-C, сформированное вакуумно-
дуговым методом осаждения//Вопросы атом-
ной науки и техники. Серия: Конструкцион-
ные материалы. – 2007. – № 2 (90). – С. 201-
205.
124. Верещака А.С., Верещака А.А., Дюбнер Л.Г.
Высокоэффективные многослойно-компози-
ционные покрытия с наноразмерными слоями

- для режущего инструмента//Резание и инструмент в технологических системах. – 2004.– Вып. 69. – С. 21-36.
125. Малышевский В.А., Фармоковский Б.В. Разработка технологии сверхзвукового холодного газодинамического напыления наноструктурированных функциональных покрытий для водородной энергетике//Харьковская нанотехнологическая ассамблея “Вакуумные нанотехнологии и оборудование”. – 2006. – Т. 1. – С. 244-250.
126. Jilek M., Holubar P., Verpek-Heijman M.G.J., Verpek S. Tonrard the industrialization of superhard nanocrystalline composites for high speed and dry machining//Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 2002. – Vol. 750. – P. 393-401.
127. Jilek M., Cselle T., Holubar P., Morstein M., Verpek-Heijman M.G.J., Verpek S. Development of novel coating technology by vacuum arc with rotating cathodes for industrial production of nc-(Al_{1-x}Ti_x)N/α-Si₃N₄ superhard nanocomposite coating for dry, hard machining//Plasma Chem. Plasma Process. – 2004. – Vol. 24. – P. 493-510.
128. Мухин В.С., Будилов В.В., Шехтман С.Р., Кириев Р.М. Наноструктурированные защитные покрытия и технология их получения//Харьковская нанотехнологическая ассамблея “Вакуумные нанотехнологии и оборудование”. – 2006. – Т. 1. – С. 205-209.
129. Драгошанский Ю.Н., Потапов А.П., Пудов В.И., Шулика В.В., Борисов С.В. Нанокристаллические покрытия на основе нитридов титана для магнитомягких электрических материалов//Харьковская нанотехнологическая ассамблея “Вакуумные нанотехнологии и оборудование”. – 2006. – Т.1. – С. 200-204.
130. Стрельницкий В.Е., Аксенов И.И. Пленки алмазоподобного углерода. – Харьков.: ННЦ ХФТИ, 2006. – 337 с.
131. Чекан Н.М., Акула И.П., Акулич В.В., Вендлер Б.Г. Наноструктурные алмазоподобные азотированные углеродные покрытия для промышленного применения//Харьковская нанотехнологическая ассамблея “Тонкие пленки в оптике и нанозлектронике”. – 2006. – Т. 2. – С. 344- 348.

НАНОКРИСТАЛИЧНІ ТА НАНОКОМПОЗИТНІ ПОКРИТТЯ, СТРУКТУРА, ВЛАСТИВОСТІ

В.М. Береснев, О.Д. Погребняк,
М.О. Азаренков, В.І. Фареник, Г.В. Кірик

В огляді розглянути закономірності формування побудови, структури нанокристалічних, нанокompatитних покриттів отриманих іонно-плазмовими методами осадження. Обговорюються особливості впливу технологічних параметрів осадження на мікроструктуру, механічні та фізичні властивості нанокристалічних, нанокompatитних покриттів. Стисло представлені механізми, які пояснюють особливості побудови та властивості нанокристалічних, нанокompatитних покриттів. Розглянути галузі використання нанокристалічних покриттів.

NANOCRYSTALLINE AND NANOCOMPOSITE COVERINGS, STRUCTURE, PROPERTIES

V.M. Beresnev, A.D. Pogrebnyak,
N.A. Azarenkov, V.I. Farenik, G.V. Kirik

The review laws of formation of a construction, structure nanocrystalline, nanocomposite the coverings received by ion-plasma methods of sedimentation are considered. Features influence of technological parameters of sedimentation on a microstructure, mechanical and physical properties nanocrystalline, nanocomposite coverings are discussed. Mechanisms explaining features of a structure and some properties nanocrystalline, nanocomposite coverings are briefly submitted. Scopes nanocrystalline coverings are considered.