

PACS numbers: 62.20.Qp, 68.47.Gh, 68.60.Bs, 81.05.Je, 81.15.Gh, 81.15.Jj, 81.65.-b

Структура, свойства и получение твердых нанокристаллических покрытий, осаждаемых несколькими способами

В. М. Береснев¹, А. Д. Погребняк^{1,2}, Н. А. Азаренков³,
Г. В. Кирик^{2,6}, Н. К. Ердыбаева⁴, В. В. Понарядов⁵

¹*Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины,
пл. Свободы, 6,
61022 Харьков, Украина*

²*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

³*Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина,
пл. Свободы, 4,
61002 Харьков, Украина*

⁴*Восточно-Казахстанский государственный технический университет,
ул. Набережная Красных Орлов, 69,
Усть-Каменогорск, Казахстан*

⁵*Беларусский государственный университет,
пл. Скорины, 4,
Минск, Беларусь*

⁶*Концерн «Укрросметалл»,
ул. Курская, 6,
Сумы, Украина*

В обзоре представлены результаты, касающиеся нового направления создания наноматериалов и нанотехнологий, а конкретно, получения, структуры и свойств нанокompозитных и нанокристаллических покрытий, нанесенных несколькими методами, имеющих не только высокую твердость, но и другие механические характеристики. На примере нитридов, силицидов, оксидов и их комбинации показаны способы получения, изучена структура и свойства покрытий в зависимости от условий и параметров нанесения или осаждения покрытий. Особое внимание уделено получению нанокристаллических, многокомпонентных, нанокompозитных материалов, нанесенных вакуумно-дуговым, магнетронным и ионно-ассистируемым осаждением. Кратко описаны области возможного применения таких покрытий. Проведен анализ работ и рассмотрена физика процессов получения твердых и очень твердых покрытий.

У огляді представлено результати стосовно нового напрямку створення наноматеріалів і нанотехнологій, а саме, одержання, структури та властивостей наноконкомпозитних і нанокристалічних покриттів, нанесених кількома методами, зокрема, тих, які мають високі механічні показники. На прикладі нітридів, силіцидів, оксидів та їх комбінації показано способи одержання, результати вивчення структури і властивостей покриттів в залежності від умов і параметрів нанесення або осадження покриттів. Особливу увагу приділено одержанню нанокристалічних, багатоконпонентних, наноконкомпозитних матеріалів, нанесених вакуумно-дуговим, магнетронним і йонно-асистованим осадженням. Стисло описано області можливого застосування таких покриттів. Виконано аналізу праць і розглянуто фізику процесів одержання твердих і дуже твердих покриттів.

The review deals with a novel trend in nanomaterial fabrication and the nanotechnologies allowing one to fabricate the nanocomposite and nanocrystalline coatings with very high hardness and other perfect mechanical characteristics. Nitrides, silicides, oxides, and their combinations are used as examples to demonstrate fabrication ways, to study structures and properties of the resulting coatings, which are dependent on conditions and parameters of the deposition process. A special attention is paid to fabrication of nanocrystalline, multicomponent, and nanocomposite materials deposited using a vacuum-arc, magnetron, and ion-assisted deposition. Fields of possible future applications of such coatings are described briefly. The works dealing with the same aspects are analyzed, and physics of the processes occurring in hard and very hard coating fabrication is considered.

Ключевые слова: нанокристаллические наноконкомпозитные покрытия, ионно-плазменный и магнетронный методы осаждения, физико-механические свойства, многокомпонентные и сверхтвердые износостойкие покрытия.

(Получено 5 июня 2007 г.; после доработки — 28 сентября 2007 г.)

1. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТОЙКОСТЬ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКСИДИРОВАНИЮ У НАПЫЛЕННЫХ НАНОКОМПЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MoN}_x$

Высокая термическая стабильность свойств и высокая температурная стойкость к оксидированию (T) являются одними из наиболее привлекательных свойств твёрдых наноконкомпозитных покрытий. Эти свойства сильно зависят от фазового состава и термической стабильности отдельных фаз, из которых состоит плёнка. Поэтому не удивительно, что при получении твёрдых плёнок со стойкостью к высокотемпературному оксидированию их фазовый состав варьировал от TiC (~ 400°C) через TiN (~ 650°C) до (Ti, Al)N (~ 850°C) и наконец до (Ti, Al, Y)N (~ 930°C) [1–3]. Также стойкость наноконкомпозитов типа $nc\text{TiN}/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ к оксидированию с низким содержанием (≤ 10 ат.%) Si не превышает 1000°C [4], здесь nc и a обозначают на-

нокристаллические и аморфные фазы, соответственно. Это происходит благодаря тому, что основное внимание при получении твёрдых наноконкомпозитов уделяется, в первую очередь, супертвёрдым плёнкам с максимальной твёрдостью H_{\max} , превышающей 40 ГПа. Эти супертвёрдые плёнки с $H \geq 40$ ГПа получают в области перехода от кристаллического материала к аморфному, и H_{\max} достигается, когда размер зёрен nc -TiN приблизительно равен 10 нм или менее [5, 6]. Размер этих зёрен контролируется количеством фазы Si_3N_4 и является причиной, по которой H_{\max} достигается при относительно низком содержании в плёнке Si (8–10 ат.%) [7]. Супертвёрдые плёнки Ti–Si–N с низким содержанием Si характеризуются столбчатой микроструктурой; см., например, одни из последних работ [8–13]. Пустоты вокруг колонн формируют почти прямой контакт между окружающей средой на поверхности плёнки и подложки и резко уменьшают стойкость к оксидированию в объёме плёнки и снижают поэтому её барьерную способность. Напротив, интергранулярная стекловидная фаза играет основную роль в улучшении стойкости к высокотемпературному оксидированию.

Есть только один эффективный способ увеличения стойкости твёрдых покрытий к оксидированию, т.е. устранение столбчатой микроструктуры плёнки и устранение непрерывности переходов между границами зёрен, начиная от поверхности защитного покрытия, через всю его толщину до самой подложки. Этого можно достичь в случае, если твёрдая плёнка будет аморфной. Это требование легко выполнимо, если использовать новое семейство композитов Si_3N_4/MeN_x с высоким содержанием (≥ 50 об.%) фазы α - Si_3N_4 [14–17]. Такие покрытия аморфны и их твёрдость достигает от 20 до 40 ГПа, т.е. они достаточно твёрдые, чтобы их можно было использовать во многих случаях. Например, как защитные покрытия для режущего инструмента. Более того, многие из них демонстрируют великолепную стойкость к высокотемпературному оксидированию, к температурам, значительно превышающим 1000°C. Например, плёнки Zr–Si–N не подвергаются оксидированию в потоке воздуха до 1300°C это не физический предел, а только максимальная температура отжига, используемая в экспериментах, о которых сообщает работа [11]. Также известно, что объёмный композит $Si_3N_4/MoSi_2$ показывает отличную стойкость к высокотемпературному оксидированию до 1500°C [18–21]. К сожалению, мы не имеем данных о свойствах этого материала в качестве покрытия и, в частности, с высоким содержанием фазы Si_3N_4 . В данной работе авторы решили приготовить плёнки Mo–Si–N с широким спектром составов и исследовать их свойства детально. Основное внимание сконцентрировано на (1) исследовании корреляции между фазовым составом и свойствами плёнок Mo–Si–N и (2) определении фазового состава, который позволяет достичь стойкости к высокотемпературному оксидированию.

2. ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Плѐнки Mo–Si–N наносили путѐм напыления с использованием несбалансированного планарного магнетрона на постоянном токе со сплавной мишени MoSi₂ ($\varphi = 100$ нм) в смеси газов аргона и азота в следующем режиме: токе магнетрона $I_d = 1$ и 2 А, пяти различных комбинациях отклонения подложки U_s и плотности ионов подложки i_s : (1) $U_s = -100$ В, $i_s = 0,5$ мА/см², $U_s = -100$ В, $i_s = 1$ мА/см², (3) $U_s = -100$ В, $i_s = 1,5$ мА/см², (4) $U_s = -50$ В, $i_s = 0,5$ мА/см², (5) $U_s = -20$ В, $i_s = 0,5$ мА/см², температура подложки составляла $T_s = 500^\circ\text{C}$, а расстояние подложка–мишень было $d_{s-t} = 50$ нм, постоянное общее давление $p_T = p_{\text{Ar}} + p_{\text{N}_2} \cong 0,7$ Па. Плѐнки Mo–Si–N наносились на полированную и предварительно очищенную с помощью ультразвука CSN 15330 (С 0,29, Мн 0,60, Si 0,28 < Р 0,014, S 0,011, Cr 2,49, V 0,19, Мо 0,24 вес.%) сталь (в форме диска диаметром 25 мм и толщиной 5 мм) и Si(100) подложки (20×7×0,42 мм³). Подложки Si использовали для измерения макронапряжений σ , генерированных в плѐнке в ходе её роста. Подложка располагалась на подвижном и нагреваемом держателе, который был электроизолирован от заземленной камеры. Задвижка, поставленная между магнетроном и держателем, позволяла предварительно перед нанесением плѐнки очищать магнетрон.

Толщина плѐнки измерялась профилометром стилус ДЕКТАК 8 с разрешением 1 нм. Структура плѐнки определялась с помощью анализа дифракции рентгеновских лучей на спектрометре XRD DRON 4.07 в конфигурации Брэгга–Брентано с CoK_α ($\lambda = 0,179$ нм) излучении. Механические свойства пленок, т.е. микротвѐрдость H , модуль Юнга $E^* = E/(1 - \nu^2)$, упругое последствие W_e рассчитывались из нагрузки в зависимости от показателей смещения с использованием компьютерного контроля над тестером микротвѐрдости Fischerscope H 100, оснащенного алмазным индентором Виккерса; здесь E и модуль Юнга и соотношение Пуассона, соответственно. Микротвѐрдость H измерялась при нагрузке на индентор 50 мН. Измерения, проводимые при такой нагрузке на индентор, не подвергались влиянию подложки, т.к. соотношение глубины инденторного воздействия d и толщины плѐнки h составляли менее 10%. Элементный состав плѐнки определяли с помощью дисперсии по энергии (анализ EDX с использованием сканирующего электронного микроскопа SEM JEOL JXA 840), оснащенного LINK 860 анализатором. Макронапряжение σ в плѐнке, нанесѐнной на пластинку Si (100), измерялось измерением кривизны подложки. Радиус изгиба пластины Si как следствие макронапряжения σ измерялся профилометром стилус ДЕКТАК 8. Макронапряжение σ рассчитывалось с использованием модифицированной формулы Stoney [22]. Стойкость к высокотемпературному оксидированию измеряли в чистом

потоке воздуха (1/1 час) с использованием симметричной термогравиметрической системы Setaram TAG 2400. Скорость нагревания–охлаждения составляла 10°С/мин.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИЯ

3.1. Скорость нанесения a_D и плотность энергии E_{bi} при бомбардировке системы Mo–Si–N ионами

При нанесении плёнок с использованием процесса ионной гальваники магнетронного распылителя свойства полученных плёнок определяются энергией E_{bi} , которая доставляется к растущей плёнке посредством (1) нагрева подложки (T_s) и (2) при бомбардировке ионами. Если допустить, что плазмы не претерпевает столкновений, то энергию E_{bi} можно рассчитать по формуле $E_{bi} = i_s U_s / a_D$. Формула ясно показывает, что E_{bi} зависит не только от мощности $i_s U_s$ доставляемой на поверхность растущей плёнки, но и от скорости нанесения a_D . Это и является причиной того, что свойства плёнки, напыленной при различных комбинациях параметров процесса (I_d, i_s, U_s, p_T), могут иногда быть одинаковыми, а иногда совсем разными. Это утверждение полностью подтверждено экспериментальными данными, представленными на рис. 1.

Рисунок 1 показывает a_D и E_{bi} как функцию p_{N_2} для плёнок Mo–Si–N, напылённых при различных комбинациях I_d, i_s и U_s . Из этого рисунка видно, что E_{bi} может сильно различаться даже при одинаковых значениях a_D ; сравните кривые А и В на рис. 1, б. Кроме этого стоит отметить, что уменьшение a_D при увеличении p_{N_2} относительно мало; при напылении различных нитридов a_D уменьшается только в поло-

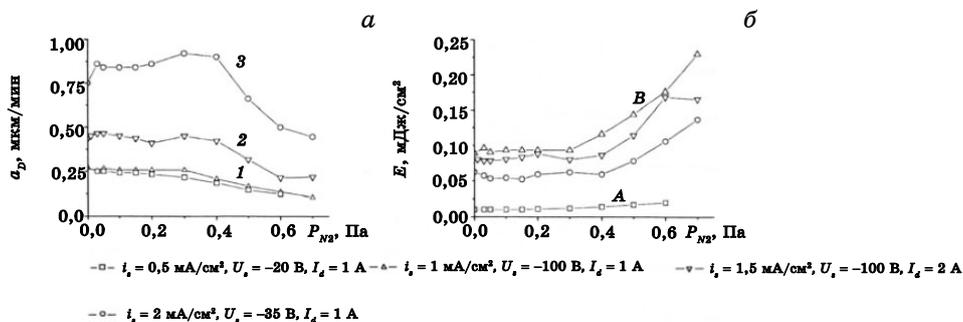


Рис. 1. Скорость нанесения покрытий a_D для плёнок Mo–Si–N с примерной толщиной 3 мкм, осажденных на подложки Si(100) в различных комбинациях I_d, U_s, i_s и энергия E_{bi} , внесённая в эти плёнки при ионной бомбардировке, как функция p_{N_2} .

вину от значения такой величины в случае напыления металлов.

Мы полагаем, что этот факт можно объяснить преимущественным формированием фазы Si_3N_4 и сильной сорбцией N из реактивной атмосферы посредством Si.

3.2. Элементный и фазовый состав

Обычно измеряют элементный состав пленки, и эта плёнка представляется как $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z$, где x , y , z это процентное содержание элементов A, B, C в плёнке, соответственно.

Однако важно знать также фазовый состав этой плёнки, т.к. это позволяет нам объяснять или предсказывать её свойства. Фазовый состав можно определить с помощью дифракции рентгеновских лучей, либо определить при измерении фазового состава на основе известных величин теплоты формирования ΔH_f , либо энергий формирования ΔG отдельных соединений, элементы которых могут формировать плёнку. Типичный элементный и фазовый состав плёнок Mo-Si-N, напылённых реактивным способом с мишени MoSi_2 как функция p_{N_2} представлен на рис. 2.

Фазовый состав (рис. 1, б) определяли, допуская, что вследствие высокой степени сродства N и Si ($\Delta H_{f \text{Si}_3\text{N}_4} = -745,1$ кДж/моль [24]) по сравнению с Mo ($\Delta H_{f \text{Mo}_2\text{N}} = -37$ кДж/моль, $\Delta H_{f \text{MoN}} = -34$ кДж/моль [25]) и более низкого сродства Si и Mo ($\Delta H_{f \text{Mo}_5\text{Si}_3} = -310,2$ кДж/моль, $\Delta H_{f \text{MoSi}_2} = -131,9$ кДж/моль [24]), сначала формируется фаза Si_4N_4 . Только избыток Si в сравнении с тем, что находится внутри фазы Si_3N_4 , может формировать соединения MoSi_x .

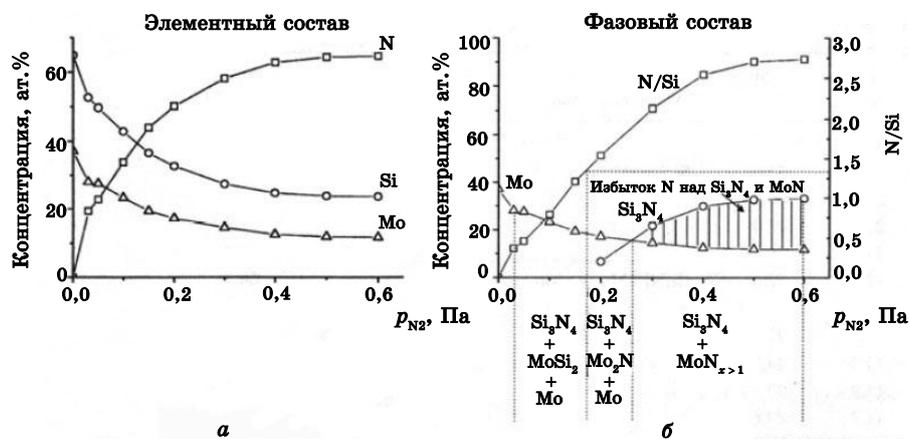


Рис. 2. Элементный и фазовый состав плёнок Mo-Si-N, напылённых на стальную подложку при $I_d = 1$ А, $U_s = -100$ В, $i_s = 1$ А/см², $T_s = 500^\circ\text{C}$, $d_{s-t} = 50$ мм, $p_T = 0,7$ Па.

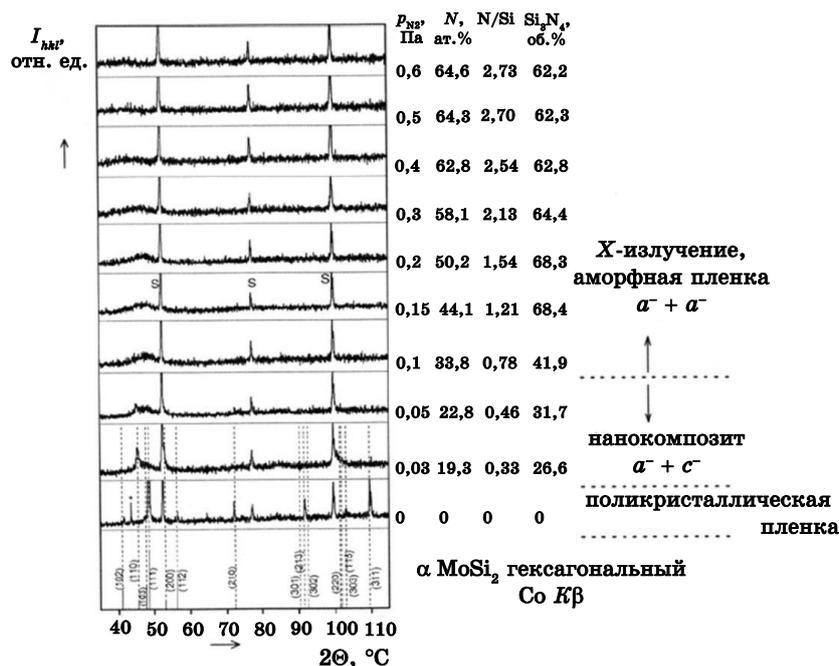


Рис. 3. Данные XRD анализа Mo–Si–N, напылённых на стальную подложку при $I_d = 1$ А, $U_s = -100$ В, $i_s = 1$ мА/см², $T_s = 500^\circ\text{C}$, $d_{s-t} = 500$ мм, $p_T = 0,7$ Па; a и c обозначают аморфную и кристаллическую фазы, соответственно.

Согласно рентгенофазовому анализу (рис. 3) только гексагональная фаза h -MoSi₂ формируется в данном случае.

Формирование фазового состава плёнки Mo–Si–N с увеличенным p_{N_2} (рис. 2, б) показывает, что реактивное магнетронное распыление при постоянном токе плёнок Mo–Si–N с мишени MoSi₂ даёт возможность получить два типа нанокompозитов: (1) MoSi₂ + Mo + Si₃N₄ при $p_{N_2} < 0,18$ Па и (2) Si₃N₄ + MoN_x при $p_{N_2} \geq 0,18$ Па. Объёмное содержание фазы Si₃N₄ увеличивается при увеличении p_{N_2} , и все напыленные плёнки при $p_{N_2} > 0,15$ Па содержат большое количество фазы Si₃N₄; см. табл. 1. Все плёнки с содержанием фазы Si₃N₄ приблизительно более 40 об.% были аморфны к X-излучению; см. рис. 3. Фазовый состав плёнок Mo–Si–N сильно влияет на структуру, механические свойства и стойкость к высокотемпературному окислению.

3.3. Структура

Структура плёнок Mo–Si–N исследовалась с помощью измерений XRD. На рисунке 3 показано развитие кривых XRD для плёнок Mo–Si–N при увеличении p_{N_2} . Эти плёнки формировались в чистом Ar и

ТАБЛИЦА 1. Элементный и фазовый состав пленки Mo–Si–N напыленной на подложку Si(100), $j = 1 \text{ мА/см}^2$, $T_s = 500^\circ\text{C}$, $p = 0,7 \text{ Па}$.

p_{N_2} , Па	N, ат. %	Mo, ат. %	Si	Фазовый состав	Свободный Mo, ат. %	X	Si ₃ N ₄ , об. %
0		34,9	60,6				0
0,03	19,4	28,0	52,6	Si ₃ N ₄ + MoSi ₂ + Mo ↑ ↓ ↑	9		26,6
0,05	22,8	27,5	49,7		11,2		31,7
0,1	33,8	23,3	42,9		14,5		41,9
0,15	44,1	19,4	36,5		17,7		68,4
0,2	50,2	17,2	32,6	Si ₃ N ₄ + Mo ₂ N + Mo	3,8		68,3
				или Si ₃ N ₄ + MoN	3,9		68,3
0,3	58,1	14,6	27,3	Si ₃ N ₄ + MoN _{I>1}		1,5	64,4
0,4	62,8	12,5	24,7			2,4	62,8
0,5	64,3	11,9	23,8			2,7	62,3
0,6	64,6	11,7	23,6			2,8	62,2

были кристаллическими. Эта кристаллическая структура соответствует гексагональной фазе α -MoSi₂ (h -MoSi₂). Такие плёнки, полученные при $p_{\text{N}_2} < 0,1 \text{ Па}$, являются трёхфазными наноккомпозитами, состоящими из кристаллической фазы h -MoSi₂, свободного Mo и аморфной фазы Si₃N₄ (матрица). Эти наноккомпозиты состоят из аморфной матрицы Si₃N₄, в которой находятся зёрна h -MoSi₂ и свободный Mo. Рефлексы от этой кристаллической фазы уменьшаются с увеличением p_{N_2} , т.е. с уменьшением содержания фазы MoSi₂ и увеличением содержания фазы Si₃N₄ в плёнке. Однако, необходимо детальное исследование для получения информации о том, куда действительно распределяется свободный Mo.

Плёнки Mo–Si–N, напыленные при $p_{\text{N}_2} \geq 0,1 \text{ Па}$, демонстрируют структуру, аморфную к рентгеновскому излучению, которая характеризуется одним очень широким малоинтенсивным рефлексом. Интенсивность максимума у этого рефлекса уменьшается, и положение этого максимума сдвигается в сторону меньших углов 2θ при увеличении p_{N_2} . Мы полагаем, что это смещение в сторону меньших углов 2θ происходит благодаря изменению в составе плёнки при увеличении p_{N_2} , как показано в табл. 1. Пока не ясно, являются ли эти плёнки составными композитами, или это две сосуществующих аморфных фазы Si₃N₄ и MoSi₂, либо это аморфная фаза Si₃N₄ (матрица), в которой находится небольшое количество очень мелких зёрен MoSi₂. Рефлексы от зёрен MoSi₂ отсутствуют либо по причине их небольшого количества, либо по причине их малого размера. Необходимо дальнейшее исследование этих плёнок с помощью HRTEM, чтобы ответить на этот вопрос.

3.4. Микротвёрдость и макронапряжения

На рисунке 4 даны зависимости микротвёрдости H плёнок Mo–Si–N и макронапряжения σ , которое генерируется при их формировании как функция p_{N_2} .

Сначала H уменьшается при увеличении p_{N_2} , приблизительно, до 0,1 Па вследствие увеличения количества Mo в плёнке (см. табл. 1), а затем H увеличивается с увеличением p_{N_2} вследствие увеличения количества Si_3N_4 в плёнке. Плёнки Mo–Si–N, полученные при $p_{N_2} \geq 0,3$ Па, в которых атомы Si превращаются в Si_3N_4 , показывают максимальную твёрдость $p_{max} \cong 25$ ГПа. Эта твёрдость выше, чем у Si_3N_4 и MoN ($H_{Si_3N_4} = 17,2$ ГПа [26], $H_{MoN} = 17$ ГПа [27]). И напротив, сжимающие макронапряжения σ увеличиваются с увеличением p_{N_2} , приблизительно, до 2 ГПа при $p_{N_2} \sim 0,2$ Па, вероятно, вследствие непрерывного увеличения содержания фазы Si_3N_4 ; см. табл. 1. Плёнки Mo–Si–N, напыленные при $p_{N_2} \geq 0,2$ Па, содержат почти одинаковое количество фазы Si_3N_4 и, таким образом, показывают почти одинаковое значение $\sigma \sim -2$ ГПа. Этот эксперимент ясно показывает, что H и σ хорошо коррелируют с фазовым составом плёнок.

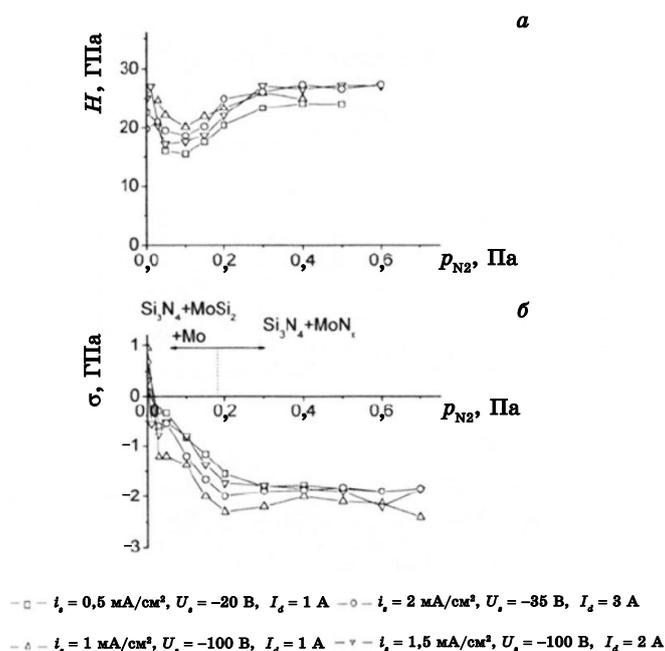


Рис. 4. Микротвёрдость H и макронапряжение σ плёнок Mo–Si–N, реактивно напылённых при $T_s = 500^\circ\text{C}$, $p_T = 0,7$ Па в различных комбинациях I_d , U_s , i_s , как функции p_{N_2} . H измеряли на плёнках, нанесённых на подложки из стали 15330, а σ — на плёнках, нанесённых на подложки из Si(100).

3.5. Взаимосвязи между механическими свойствами

Взаимосвязи между H , E^* , W_e и H^3/E^{*2} плёнок Mo–Si–N представлены на рис. 5.

Из этого рисунка видно, что (1) H очень сильно увеличивается в зависимости от E^* и (2) что плёнки Mo–Si–N в относительно широком интервале H от 15 до 27 ГПа показывают почти одинаковое значение $E^* \sim 210$ ГПа.

Несмотря на этот факт, есть плёнки, которые при одинаковом H показывают разные значения E^* (сравните плёнки с маркировкой 1 и 2). Поэтому плёнки Mo–Si–N могут показывать разную пластичность. Плёнка с заданным H и более высоким E^* показывают больше пластичность, т.к. соотношение H^3/E^{*2} ниже (сравните плёнки с маркировкой 1 и 2 на рис. 5, б). Плёнки с более высоким содержанием фазы Si_3N_4 показывают более низкую пластичность (более высокое соотношение H^3/E^{*2}), а плёнки, в которых содержание N в фазе MoSi_2 доминирует, показывают гораздо большую пластичность. Плёнки Mo–Si–N с низким H , т.е. те, что содержат большое количество свободного Mo, наиболее пластичны. Также стоит отметить, что плёнки

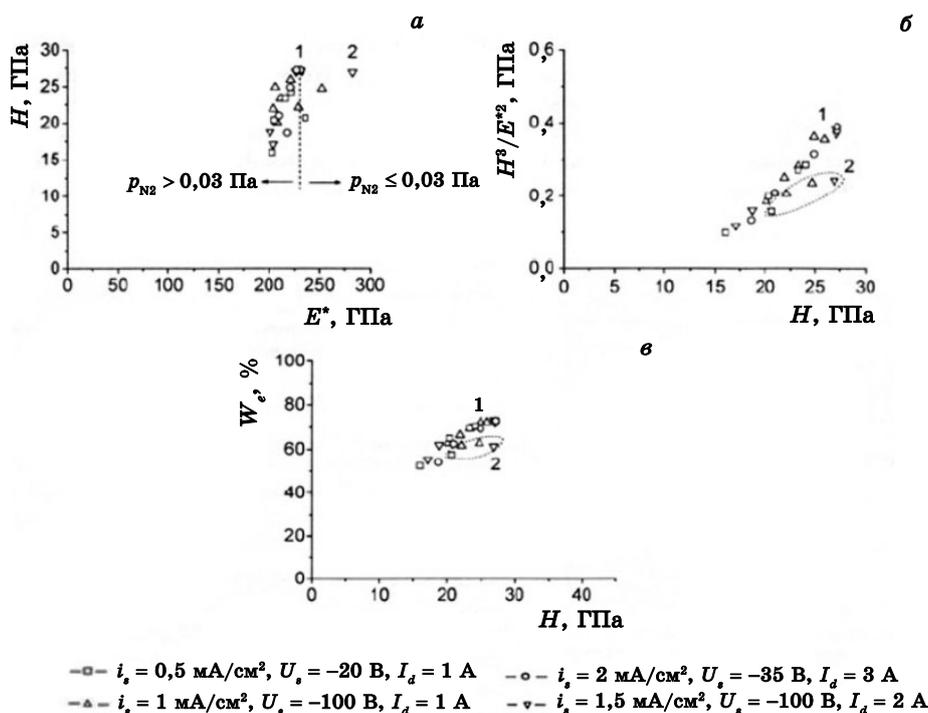


Рис. 5. Взаимодействие между H , E^* , W_e и H^3/T^{*2} в плёнках Mo–Si–N, напылённых в различных комбинациях параметров нанесения покрытий.

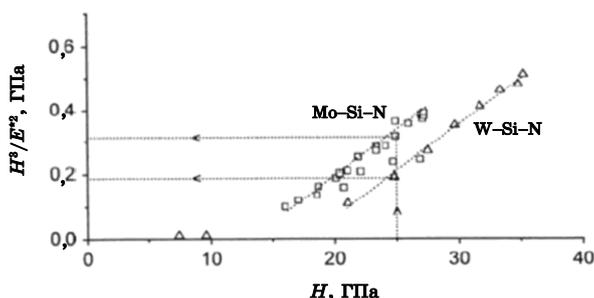


Рис. 6. Сравнение механического поведения композитов Mo-Si-N и W-Si-N на основании соотношения H^3/E^{*2} как функция H .

Mo-Si-N, однако, менее пластичны по сравнению с плёнками W-Si-N, которые напылялись с мишени WSi [2, 16]; см. рис. 6.

Из этого рисунка ясно видно, что при одинаковой твёрдости H плёнки Mo-Si-N показывают более высокое значение соотношения H^3/E^{*2} по сравнению с плёнками W-Si-N. Упругое последствие W_e плёнок Mo-Si-N увеличивается с увеличением H , как и ожидали.

3.6. Высокотемпературное оксидирование плёнок Mo-Si-N в потоке воздуха

Оксидирование плёнки определяют как появление изменений в её массе Δm после термического отжига вследствие формирования оксидов. В случае, когда оксиды это твёрдые вещества, наблюдается увеличение массы ($\Delta m > 0$).

Напротив, в случае, когда формируются летучие оксиды, плёнка показывает уменьшение массы ($\Delta m < 0$). Последнее имеет место в случае системы Mo-Si-N; см. рис. 7.

Из этого рисунка видно, что стойкость к оксидированию у нанокompозитов сильно зависит от их фазового состава. Очень небольшое оксидирование (пренебрежимо малые потери веса $\Delta m < 0,01$ мг/см²) показывают нанокompозиты, состоящие из (1) Si₃N₄ + Mo и (2) Si₃N₄ + Mo_{x<1}, которые содержат менее чем примерно 50 ат.% N; см. табл. 1. Однако, нанокompозиты Si₃N₄ + Mo_{x<1}, которые содержат более 50 ат.% N, показывают более значительные потери массы. Эти композиты содержат сверхстехиометрический нитрид молибдена ($x = N/Mo > 1$). Очень важным открытием является то, что (1) потери массы ($\Delta m < 0$) увеличиваются при увеличении x и (2) что уменьшение массы происходит при $T_a > 900^\circ\text{C}$. Известно, что стойкость к высоким температурам для каждого нанокompозита определяется термическим разрушением его отдельных компонентов. Согласно фазовым диаграммам бинарных соединений и табличным

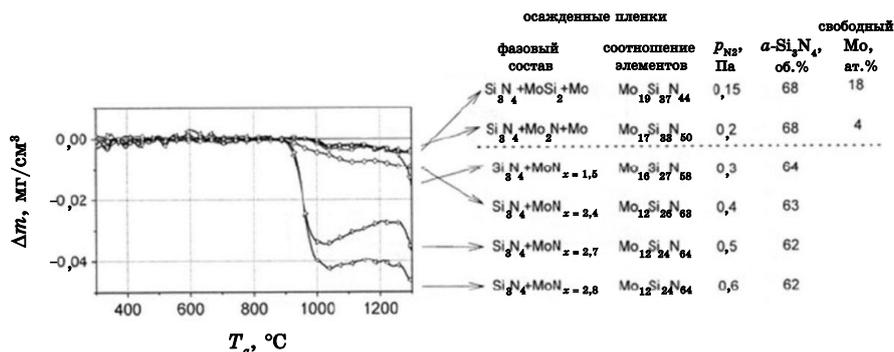
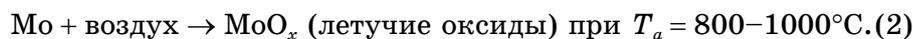
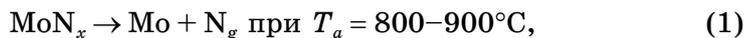


Рис. 7. Потери массы $-\Delta m$ в плёнках Mo-Si-N с различным фазовым составом, напылённых на подложки из Si (100) при $I_d = 1$ А, $U_s = -100$ В, $i_s = -1$ А/см², $T_s = 500^\circ\text{C}$, $d_{s-t} = 50$ мм, $p_T = 0,7$ Па после отжига в течение 30 мин в потоке (1 л/час) воздуха, как функция температуры отжига T_a .

значениям формирования теплоты, ΔH для Si_3N_4 и Mo_2N ($\Delta H_f_{Si_3N_4} = -745,1$ кДж/моль [24], $\Delta H_f_{Mo_2N} = -37$ кДж/моль, $\Delta H_f_{MoN} = -34$ кДж/моль [25]) можно ожидать, что в нанокompозитах, состоящих из $Si_3N_4 + MoN$, сначала разрушается Mo_xN . Разрушение Mo_xN и последующее окисление свободного Mo определяются из следующих уравнений:



Эксперименты авторов находятся в хорошем согласии с этими уравнениями, т.к. уменьшение массы композитов Mo-Si-N, состоящих из $Si_3N_4 + MoN_{x>1}$, после их отжига в потоке воздуха оказывается чуть выше 900°C . Потери массы в композитах, состоящих из (1) $Si_3N_4 + MoSi_2 + Mo$ и (2) $Si_3N_4 + MoN_{x<1}$, очень низки. Вероятно, это происходит вследствие того, что эти нанокompозиты реагируют с Si, диффундирующим в плёнку из подложки Si при термическом отжиге и формирующим соединение $MoSi_2$, которое более стабильно, чем $MoN_{x>1}$ ($\Delta H_f_{MoSi_2} = -131,9$ кДж/моль [24], $\Delta H_f_{MoN} = -34$ кДж/моль [25]). Это также является причиной, отчего для этих двух типов нанокompозитов появление уменьшения массы сдвигается в сторону более высоких значений, порядка 1000°C . Однако, более высокие значения потерь массы наблюдаются у нанокompозитов, состоящих из $Si_3N_4 + Mo_{x>1}$. Мы полагаем, что эти более высокие значения потерь массы нанокompозитов при $x > 2,5$ связаны с более лёгким разрушением сильно чрезмерно стехиометрическим нитридом молибдена.

Мы можем сделать заключение, что потери массы плёнок Mo–Si–N после их термического отжига в потоке воздуха при $T_a = 1300^\circ\text{C}$ в течение 30 мин очень низки ($< 0,04$ мг/см²). Это говорит о том, что поверхностный оксидированный слой очень тонкий. Это заключение подтверждают и исследования отожжённых плёнок Mo–Si–N, которые будут описаны в следующем параграфе.

3.7. Морфология и микроструктура термически отожжённых в потоке воздуха плёнок Mo–Si–N

Морфология поверхности и микроструктура сечения исследованы с использованием SEM. Типичные фотографии представлены на рис. 8.

Из этих фотографий ясно видно, что при термическом отжиге плёнки формируется тонкий поверхностный оксидный слой ($\cong 90$ нм). Под этим слоем материал Mo–Si–N является аморфным без каких-либо границ, и это служит хорошим защитным барьером для подложки. Тёмные микрообъекты, которые видно как на фотографии плоскости, так и на фото сечения это пустоты, из которых мате-

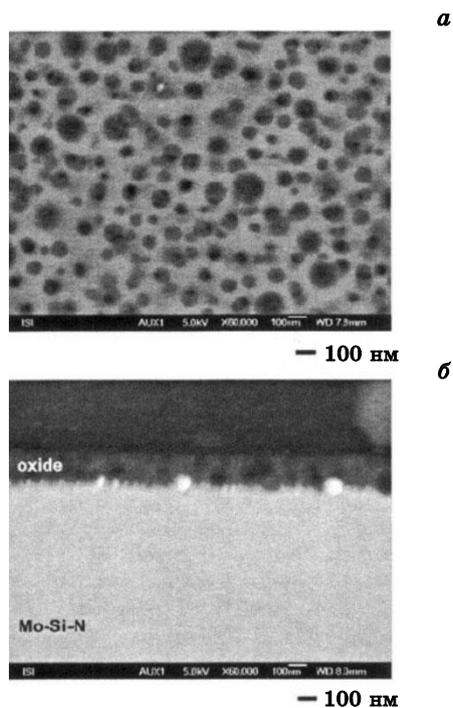


Рис. 8. Морфология поверхности (а) и микроструктура сечения (б) для плёнки $\text{Mo}_{12}\text{Si}_{25}\text{N}_{63}$, толщиной 3 мкм, нанесённой на подложку Si(100) после её отжига в потоке воздуха при $T_a = 1300^\circ\text{C}$ в течение 30 мин.

риал был унесён в виде летучих оксидов Mo_xO_x . Это означает, что на поверхности плёнки Mo–Si–N был сформирован пористый оксидный слой. Возникновение этих пустот объясняет потери массы ($\Delta m < 0$) плёнки после её отжига. Очень небольшие потери в массе ($< 0,01$ мг/см²) это следствие формирования очень тонкого оксидного поверхностного слоя. Пока зависимость толщины поверхностного оксидного слоя h_{O_x} от увеличения времени отжига t_a — вопрос открытый. Мы полагаем, что h_{O_x} будет насыщаться при увеличении t_a , подобно тому, как это происходит в случае распыления плёнок Ta–Si–N. В настоящее время эти исследования находятся в стадии разработки в наших лабораториях, и полученные результаты будут опубликованы.

Систематическое исследование нанокompозитных покрытий Si_3N_4/MoN_x показывает, что плёнки Mo–Si–N с высоким содержанием фазы Si_3N_4 (≥ 60 об.%) показывают (1) отличную стойкость к высокотемпературному оксидированию, которая превышает $1000^\circ C$ и (2) отличные механические свойства (микротвёрдость $H \approx 25$ ГПа). Эти плёнки имеют аморфную структуру и поэтому они могут служить эффективным барьером от высоких температур для покрытий. При термическом отжиге в потоке воздуха формируется пористый поверхностный оксидный слой на поверхности плёнок Mo–Si–N. Возникновение пор есть следствие формирования летучих оксидов Mo_xO_x , которые диффундируют вовне из поверхностного слоя. Этот феномен приводит к уменьшению массы плёнки ($\Delta m < 0$), которая увеличивается при $T_a > 900^\circ C$ при увеличении количества N, содержащегося в плёнке Mo–Si–N, когда формируется чрезмерная стехиометрия $MoN_{s>1}$.

Наименьшее увеличение массы показали плёнки, содержащие большое количество фазы Si_3N_4 (> 60 об.%), состоящие из следующих фаз: (1) $Si_3N_4 + MoSi_2 + Mo$, (2) $Si_3N_4 + MoN_{x \leq 1}$. Такой вывод, однако, справедлив для плёнок, нанесённых на подложку Si(100) и для отжига в потоке воздуха только. Необходимо понимать, что при термическом отжиге имеет место сильная диффузия Si из подложки в плёнку, и новые добавки Si в плёнку сильно влияют на её фазовый состав.

Элементный состав атмосферы, в которой проходит отжиг, тоже существенно влияет на фазовый состав термически отожжённых плёнок.

4. УДАРНАЯ ВЯЗКОСТЬ ТВЁРДЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛЁНОК

Хорошо известно, что высокая хрупкость керамики сильно связана с пределами её практического применения. Поэтому многие лаборатории мира пытаются получить новые продвинутые керамики с низкой хрупкостью, т.е. высокой ударной вязкостью и одновременно, с дос-

таточно высокой (> 20 ГПа) твёрдостью [29–31]. Согласно определению, ударная вязкость материала это его способность абсорбировать энергию при деформации до разрушения. Это означает, что вязкость можно увеличивать, если разрушение затормозить, или, по крайней мере, уменьшить.

Существует несколько способов достижения этой цели: (1) пластичная ударная вязкость фаз, т.е. добавление некоторых пластичных фаз (металлов) в керамические матрицы, (2) ударная вязкость нанозёрен, основанная на гашении трещин, или их ответвление вдоль границ зёрен, или скольжение вдоль этих границ, (3) ударная вязкость многослойных структур, основанная на варьировании многочисленных хрупких и пластичных слоев, (4) волокнистость или нанотрубчатость ударной вязкости, основанная на мостиковой связи или замедлении трещинообразования, (5) вязкость на основе фазовых превращений в результате извлечения энергии разрушения и её сбережение для фазовых превращений и (6) ударная вязкость при сжимающих напряжениях, которая предотвращает трещинообразование и закрытие трещин.

Длина трещин стандартно используется для определения ударной вязкости разрушения объёма материала. При плоской деформации вязкость разрушения связана со скоростью высвобождения энергии деформации по формуле [32]

$$K_c = \sigma_f [\pi a / (1 - \nu^2)]^{1/2}, \quad (3)$$

где σ_f — это напряжение разрушения, a — длина трещины, а ν — соотношение Пуансона.

K_c называется фактором критической интенсивности напряжения и чем больше ударная вязкость разрушения, тем больше K_c . К сожалению, эту формулу можно использовать только для толстых плёнок с минимальной толщиной $h_{\min} = 2,5(K_c/\sigma_v)^2$ [33]; здесь σ_v — напряжение выхода. Для хрупких материалов с $(K_c/\sigma_v) \cong 0,1$ мм [34] и минимальной толщиной $h_{\min} \cong 0,25$ мм. Это означает, что ударная вязкость тонких плёнок (≤ 10 мкм) невозможно рассчитать по формуле для объёмных материалов.

В настоящее время определение экспериментально ударной вязкости по-прежнему является задачей трудной и полностью открытой проблемой. Было несколько попыток оценить ударную вязкость тонких плёнок, используя тесты на изгибание, индентирование, и царапание. Однако, до сих пор никаких систематических исследований, посвященных определению ударной вязкости тонких плёнок и основных факторов, влияющих на эту вязкость, проведено не было. Более того, не ясно, существует ли на самом деле связь между образованием трещин в тонких плёнках и их ударной вязкостью. Поэтому определение ключевых факторов, влияющих на образова-

ние трещин, является актуальной проблемой.

Исследование авторов основано на инденторных измерениях выбранных ими керамических плёнок, приготовленных с помощью реактивного магнетронного напыления.

Оценки ударной вязкости тонких плёнок основаны на детальном анализе корреляций между формированием трещин, механическими свойствами, как плёнки, так и подложки, структурой плёнки и макронапряжениями a , которые генерируются в плёнке при её росте.

Наноструктурные плёнки Zr–Cu–O, Zr–Cu–C, Ti–Cu–C, Si–Me–N (Me = Ta, Zr, Mo, W) наносили с помощью реактивного напыления, используя несбалансированный магнетрон с постоянным током, оснащенный круглой мишенью диаметром 100 мм в разных режимах нанесения покрытий на стальные и Si(100) подложки. Типичная толщина h плёнок варьировала от 2 до 5 мкм. Структура этих плёнок характеризовалась с помощью XRD, а их механические свойства, такие как микротвёрдость H_f , эффективный модуль Юнга $E_f^* = E_f/(1 - \nu_f^2)$, восстановление эластичности W_e оценивались от нагрузки в зависимости от кривых, измеренных с помощью контролируемого на компьютере тестера микротвёрдости Fischerscope H 100; здесь E_f — модуль Юнга. Механические свойства плёнок измеряли при низких нагрузках $L \leq 50$ мН для того, чтобы обеспечить соотношение $d/h < 0,1$ и для того, чтобы измеряемые для плёнки величины H_f и E_f^* были правильными. Хрупкость тонких плёнок оценивалась (1) по формированию трещин при вдавливании индентора в плёнку при нагрузках $L = 0,5$ и 1 Н и (2) соотношением H_f^3/E_f^{*2} , которое пропорционально сопротивлению плёнки пластической деформации.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИЯ

5.1. Формирование трещин

В настоящее время хорошо известно, что ударная вязкость деформации K_c в объёмных материалах и *толстых плёнках* можно рассчитать по длине радиальных трещин, созданных надавливанием алмазным индентором, используя уравнение (2). Однако гораздо меньше информации имеется в отношении факторов, влияющих на формирование трещин и, в частности, касательно *тонких плёнок*, нанесённых на основной материал (подложку). Этими факторами, в частности, являются: (1) структура и механические свойства плёнки, (2) остаточное напряжение a , генерируемое в плёнке при её росте, и (3) механические свойства подложки.

Формирование трещин — это результат комбинированного воздействия всех факторов. Это и является причиной того, что (i) опре-

деление ударной вязкости плёнки является очень трудной задачей, и (ii) что исследование влияния этих факторов на трещинообразование в плёнках тоже необходимо. Такое влияние отдельных факторов, о которых мы говорили выше, на формирование трещин в тонких керамических плёнках и будет анализироваться далее в деталях.

5.1.1. Влияние подложки

Чтобы продемонстрировать влияние подложки на формирование трещин в плёнке, та же самая аморфная плёнка Zr–Cu–O напылялась на подложки: из (1) стали, (2) стекла и (3) Si(100). Эти подложки сильно отличались по значениям H_s и E_s^* , и это приводило к отличиям деформации в одной и той же плёнке при одинаковой нагрузке алмазного индентора ($L = 1$ Н); см. рис. 9.

В мягкой подложке (сталь) трещины шли *вкруговую*. В подложке Si(100) трещины, напротив, были *радиальными*, при этом, H_s плёнки было немного больше H_f . Это означает, что переход между круговыми и радиальными трещинами должен существовать. Такой переход при отсутствии трещин действительно был обнаружен в стеклянной подложке при $H = 7,1$ ГПа. Этот эксперимент ясно показывает, что формирование трещин напрямую зависит от механического поведения подложки; см. табл. 2. И, кроме того, не существует формулы, которая позволила бы рассчитать ударную вязкость плёнки по круговым трещинам.

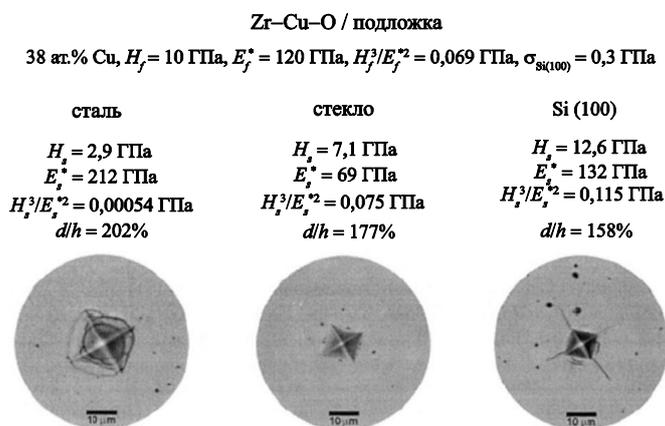


Рис. 9. Микрофотографии отпечатков алмазного индентора при нагрузке $L = 1$ Н на аморфную плёнку Zr–Cu–O, 2 мкм толщиной с содержанием Cu и $H_f = 10$ ГПа, $E_f^* = 120$ ГПа и $W_e = 50$, нанесённых на (i) сталь 15330, (ii) стекло, (iii) подложку Si(100) при $T_s = 400^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 0,2$ Па с мишени ZrCu (90/10) с кольцом из Cu ($\varnothing_i = 60$ мм).

ТАБЛИЦА 2. Механические свойства аморфной плёнки Zr–Cu–O с содержанием Cu 38 ат.% и стальной, стеклянной и Si(100) подложек.

Материал	H (ГПа)	E^* (ГПа)	H^3/E^{*2} (ГПа)	W_e (%)	Структура	Трещина
Zr–Cu–O	10	120	0,069	0,50		
Сталь	2,9	212	0,00054	0,10	поликристаллит	круговые
Стекло	7,1	69	0,075	0,57	аморфные	нет
Si(100)	12,6	132	0,11	0,57	монокристаллы	радиальные

5.1.2. Структура плёнок

Действие алмазной пирамидки на аморфную и кристаллическую плёнку, которые были нанесены на одинаковые подложки, сильно отличается даже в случае, если такое воздействие проводится при одинаковой нагрузке на индентор L ; см. рис. 10.

Авторы обнаружили две важные вещи: (1) низкая нагрузка L достаточна для того, чтобы в поликристаллической плёнке получились

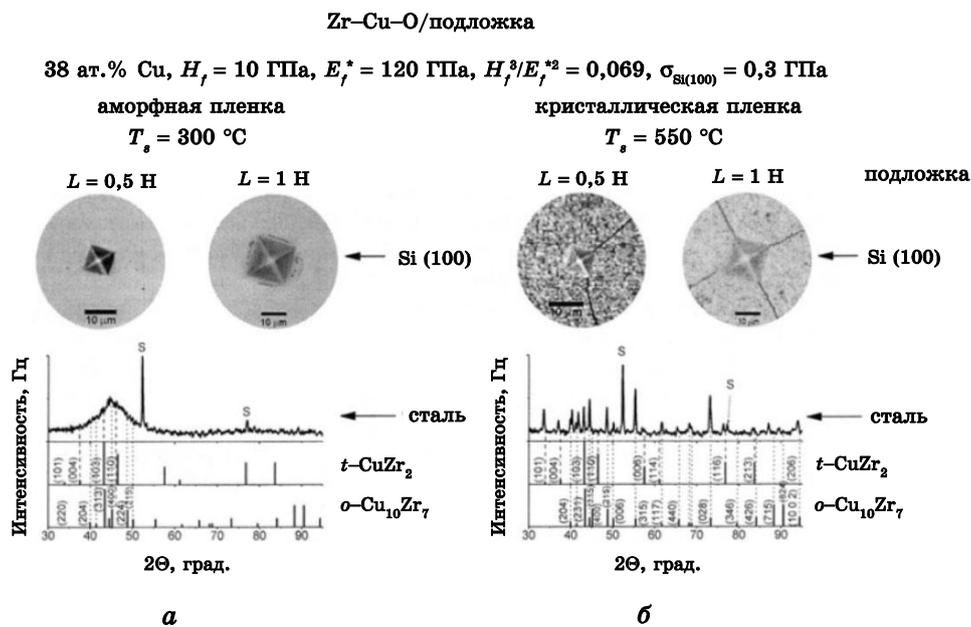


Рис. 10. Микрофотографии отпечатков алмазного индентора при нагрузке $L = 0,5$ и 1 Н на: а) аморфную плёнку и б) кристаллические плёнки ZrCu с содержанием Cu 44 ат.%, нанесённого на подложку Si(100) в чистом аргоне при $I_d = 2$ А, $U_j = 250$ В, $U_s = U_{f1}$, $p_{Ar} \cong 1$ и $T_s = 300$ и 550 °C, соответственно. Структура плёнки известно по данным XRD.

трещины, и (2) трещины (i) в аморфной плёнке круговые и (ii) в поликристаллической радиальные. Это говорит о том, что (а) аморфная плёнка показывает лучшую ударную вязкость деформации по сравнению с поликристаллической и (б) границы зёрен в кристаллических плёнках способствуют распространению трещин.

5.2. Остаточные напряжения в плёнках

Макронапряжения, генерируемые в плёнках при их формировании, также влияют на формирование трещин во время индентирования. Однако, чистый эффект σ на растрескивание плёнок исследовать трудно. При реактивном магнетронном нанесении покрытий из тонких плёнок нелегко отличать (разделить) структуру плёнки и макронапряжение a ; см. рис. 11.

Из этого рисунка видно, что плёнки с различной структурой показывают различные виды σ (растяжение, сжатие). Поэтому, образование трещин в плёнках, нанесённых на одинаковые подложки, при нагружении алмазным индентором, это результат комбинированного воздействия, как структуры, так и макронапряжений σ .

Трещины образуются в нанокристаллической плёнке при нали-

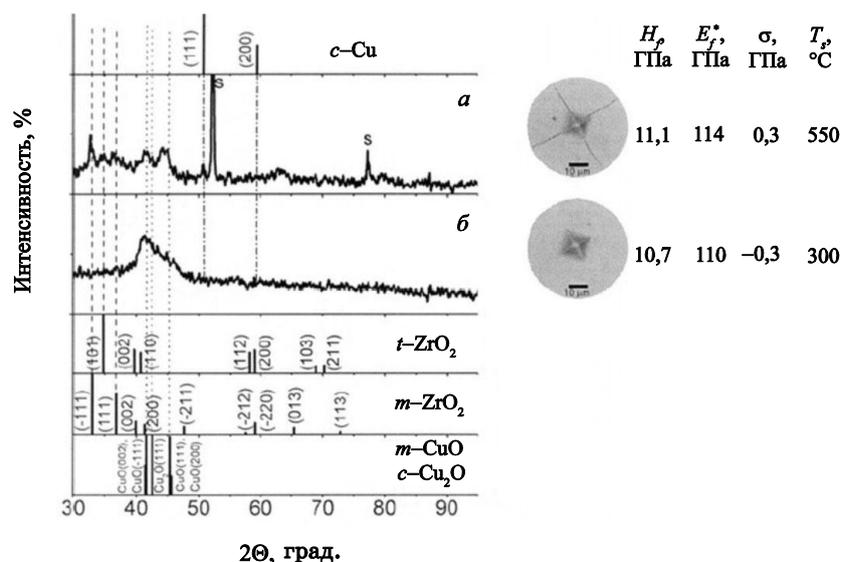


Рис. 11. Данные XRD для плёнок Zr–Cu–O с содержанием Cu 38 ат.% и одинаковыми значениями $H_f \cong 11$ ГПа, $W_e \cong 0,41$ и $H_f^3/E_f^{*2} \cong 0,1$ ГПа, но разной структурой и макронапряжениями σ , нанесёнными на подложку Si(100) и микрофотографии отпечатков алмазного индентора при нагрузке $L = 1$ Н. Данные XRD для плёнок, нанесённых на сталь 14330; макронапряжение σ было измерено в плёнках, нанесённых на подложку Si(100).

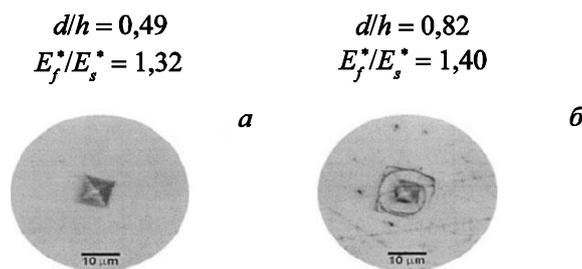


Рис. 12. Сравнение отпечатков алмазного индентора на аморфных плёнках W–Si–N для двух толщин $h = 5700$ нм (*а*) и $h = 4100$ нм (*б*) на подложке из стали 15330 при нагрузке $L = 1$ Н. Эффект толщины плёнки h .

чий растягивающего напряжения ($\sigma > 0$); см. рис. 11, *а*. И наоборот, никаких трещин не формируется в плёнках при наличии в них сжимающего макронапряжения ($\sigma < 0$); см. рис. 11, *б*. Даже очень небольших значений сжимающих макронапряжений ($\sigma \cong 0,3$ ГПа) достаточно, чтобы предотвратить формирование трещин в плёнке. Этот эксперимент показывает, что сжимающие макронапряжения ($\sigma > 0$) помогают закрыть трещины.

5.3. Влияние толщины плёнки на образование в ней трещин

Толщина плёнки h влияет на образование в ней трещин при заданной внешней нагрузке L . Существует прямая пропорциональность между h , L и трещинообразованием. Как и ожидалось, когда соотношение $d/h < 1$, никаких трещин не формируется, но они появляются тогда, когда глубина воздействия алмазного индентора d при заданной нагрузке L достигает h , или даже больше h , т.е. в случае, когда $d/h > 1$; см. рис. 12. В таблице 3 сравниваются две плёнки.

Такие трещины формируются в плёнке (см. рис. 12, *б*), несмотря на тот факт, что соотношение H_f^3/E_f^{*2} и E_f^*/E_s^* больше, чем таковое в плёнке *а*. Этот эксперимент показывает, что соотношение d/h также имеет значение для трещинообразования в плёнке. Чтобы избежать трещинообразования, соотношение d/h должно быть как минимум

ТАБЛИЦА 3. Механические свойства двух твёрдых аморфных плёнок W–Si–N различной толщины h , нанесённых на подложку из стали 15330. d — это глубина вдавливания после нагрузки на алмазный индентор $L = 1$ Н.

Плёнка	H_f	E_f^*	H_0/E^2	h	d	d/h	E_f^*/E_s^*
<i>а</i>	31/7	280	0,41	5,7	2,8	0,49	1,32
<i>б</i>	34,8	297	0,48	4,1	3,3	0,82	1,40

0,5 или ниже. Поэтому, толщина h защитного покрытия должна увеличиваться при увеличении L для того, чтобы обеспечить такое соотношение $d/h \leq 0,5$.

5.4. Взаимосвязь между механическими свойствами твёрдых плёнок

Зависимости $H_f = f(E_f^*)$, $H_f^3/E_f^{*2} = f(H_f)$ и $W_e = f(H_f)$ — это основная связь между механическими свойствами тонких плёнок [35–37]. Соотношение H_f^3/E_f^{*2} пропорционально стойкости плёнки к пластической деформации [38]. Эти зависимости определяют механическое поведение тонких плёнок. Для выбранных нами оксидов, карбидов и нитридов эти зависимости отображены на рис. 13–15.

Как видно из рис. 13, зависимость $H_f = f(E_f^*)$ можно аппроксимировать с помощью прямой линии.

$$H_f [\text{ГПа}] = 0,15E_f [\text{ГПа}] - 12 \quad (4)$$

Подобным же образом зависимость $H_f^3/E_f^{*2} = f(H_f)$, представленную на рис. 14, можно аппроксимировать с помощью параболы:

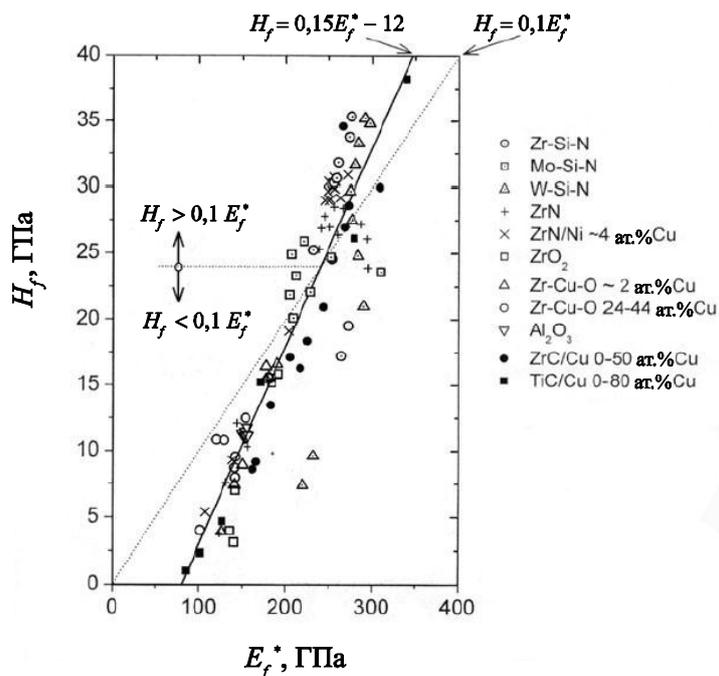


Рис. 13. Соотношение H_f/E_f^* для разных оксидов, карбидов и нитридов, приготовленных методом магнетронного нанесения в различных режимах.

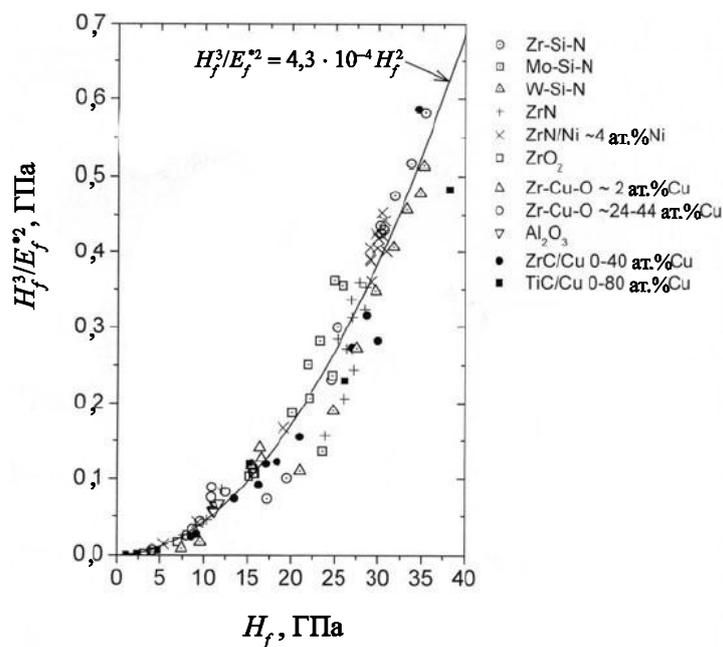


Рис. 14. Взаимосвязь соотношения H_f^3/E_f^{*2} и H_f^* для некоторых оксидов, карбидов и нитридов, приготовленных методом магнетронного нанесения в различных режимах.

$$H_f^3/E_f^{*2} = 4,3 \cdot 10^{-4} H_f^2. \quad (5)$$

Экспериментальные точки довольно хорошо распределены вдоль

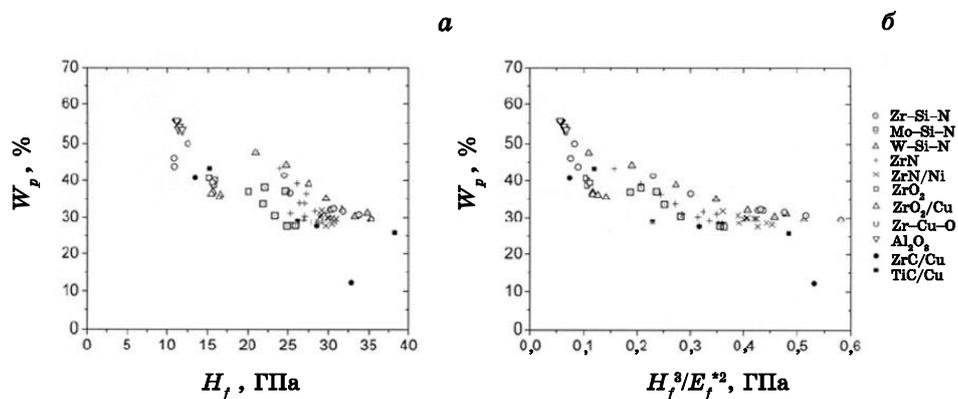


Рис. 15. Зависимости $W_p = f(H_f)$ и $W_p = f(H_f^3/E_f^{*2})$ для пленок, приготовленных методом магнетронного нанесения в различных режимах.

линий, определяемых уравнениями (4) и (5). Возможно, этот факт имеет фундаментальное значение. Во-первых, мы видим, что у всех материалов, представленных на рис. 13–15, существует сильная связь между H_f и E_f^* , и что E_f почти линейно увеличивается при увеличении H_f . Разброс экспериментальных точек вокруг прямой линии на рис. 13 может иметь разное происхождение и нуждается в детальном исследовании, которое выходит за рамки данной статьи. Во-вторых, в связи с тем, что H_f не точно составляет $(1/10)E_f$, а $H_f \leq (1/10)E_f$ для $E_f < 240$ ГПа и $H_f > (1/10)E_f$ для $E_f > 240$ ГПа, мы не можем контролировать механическое поведение такой плёнки, например, стойкость её к пластической деформации. Это говорит о том, что основные связи, которые определены уравнениями (4) и (5) можно использовать для прогнозирования связи между трещинообразованием в плёнке и её вязкостью.

Рисунок 15 показывает пластическую деформацию плёнок W_p как функцию их твёрдости H_f и соотношения H_f^3/E_f^{*2} , т.е. $W_p = f(H_f)$ и $W_p = f(H_f^3/E_f^{*2})$. Как и ожидали, 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/T^{*2} уже выражает комбинированное воздействие H_f и E_f плёнки на её механическое поведение. Твёрдые плёнки с $H_f \geq 25$ ГПа показывают относительно низкую пластическую деформацию — примерно 30%.

5.5. Оценки ударной вязкости

В последнее время сообщали, что ударную вязкость тонких плёнок можно вычислить по глубине вдавливания алмазного индентора после определения механических свойств при микроиндентировании [39]: глубина отпечатка при небольших нагрузках на индентор обеспечивает соотношение $d/h \leq 0,1$. *Пластичность плёнки*, измеренная как отношение пластического смещения d к общему смещению при тестах наноиндентирования, рассматривается как *первое приближение ударной вязкости плёнки*. Такое определение, однако, означает, что ударная вязкость тем выше, чем больше d . Возможно, для тонкой (или самодостаточной) плёнки это справедливо, но не достаточно для предотвращения трещинообразования в тонких плёнках, которые нанесены на подложку, когда та подвергается внешним нагрузкам. Этот факт подтверждён экспериментально.

5.6. Трещинообразование в твёрдых плёнках при $E_f^* < E_s^*$

Эксперименты показывают, что ударная вязкость *системы тонкая плёнка/подложка* тем выше, чем выше соотношение H_f^3/E_f^{*2} . В на-

стоящее время встал вопрос, что является максимальной величиной соотношения H_f^3/E_f^{*2} , при котором в плёнке никакие трещины не формируются. Здесь необходимо отметить, что максимальная стойкость плёнки к растрескиванию имеет большое значение для хорошей защиты подложки, но её невозможно достичь только за счёт ударной вязкости плёнки. Поэтому для оценки эффективности защиты тонкой плёнки, которая подвергалась внешним нагрузкам, необходимо использовать соотношение H_f^3/E_f^{*2} .

В качестве примера мы представляем механическое поведение плёнок Zr–Cu–O с высоким содержанием (> 30 ат.%) Cu; см. табл. 4. Плёнки Zr–Cu–O были приготовлены с использованием реактивно-го магнетронного напыления с мишени ZrCu (90/10) в смеси Ar + O₂ при $T_s = 400^\circ\text{C}$, $p_T = p_{\text{Ar}} + p_{\text{O}_2} = 1$ Па и при различных значениях p_{O_2} .

Из таблицы 4 видно, что (1) W_p увеличивается при увеличении соотношения d/h и уменьшается при увеличении соотношения H_f^3/E_f^{*2} , (2) плёнки с $W_p \geq 50\%$ при индентировании растрескиваются легче и (3) при $H_f^3/E_f^{*2} \geq 0,1$ и $E_f^* < E_s^*$ трещины в плёнках не образуются. Эти результаты показывают, что при $H_f^3/E_f^{*2} \geq 0,1$ и $E_f \leq E_s^*$ плёнки должны показывать максимальную ударную вязкость в системе тонкая плёнка–подложка. В настоящее время стоит вопрос: что является максимальным значением соотношения H_f^3/E_f^{*2} , при котором в плёнке трещины не формируются? Здесь необходимо отметить, что для хорошей защиты подложки максимальная стойкость к растрескиванию очень важна и что таковую невозможно достичь только за счёт высокой ударной вязкости этой плёнки. Стойкость плёнки к трещинообразованию возрастает при увеличении соотношения H_f^3/E_f^{*2} . Стойкость плёнки к пластической дефор-

ТАБЛИЦА 4. Механические свойства (i) нанокристаллических плёнок Zr–Cu–O с высоким содержанием (> 30 ат.%) Cu и (ii) подложки и формирование трещин во время нагружения при высокой нагрузке на алмазный индентор $L = 1$ Н.

p_{O_2} (Па)	H_f (ГПа)	E_f^* (ГПа)	H_f^3/E_f^{*2} (ГПа)	W_p (%)	σ (ГПа)	h/d	Трещины	
							Сталь	Si(100)
0,15	10,7	109	0,10	42	–0,1	0,45	нет	x
0,2	10,5	117	0,09	46	0,3	0,48	нет	мало
0,3	8,9	127	0,04	56	0,4	0,57	x	x
0,4	8,0	125	0,03	60	0,3	0,61	x	x
Si(100)	12,6	132	0,115					
Сталь	2,9	212	0,0005					

$W_p = W_e - 1$; x означает трещины

мации, т.е. соотношение H_f^3/E_f^{*2} , должна быть максимальной для того, чтобы улучшилось восстановление эластичности плёнки W_e и её ударная вязкость. Поэтому вместо ударной вязкости соотношение H_f^3/E_f^{*2} нужно использовать для оценки эффективности защиты тонкой плёнки, подвергшейся внешней нагрузке.

5.7. Трещинообразование в толстых плёнках при $E_f^* > E_s^*$

Хорошо известно, что твёрдость плёнки H_f определяется её элементарным и фазовым составом, химическими связями, структурой (кристаллической или аморфной) и микроструктурой (геометрией зёрен). Такое влияние элементного состава на H_f проиллюстрировано на рис. 13. Этот рисунок показывает, что если плёнки на основе оксида, то они мягче, и их твёрдость H_f достигает 15 ГПа всего, а если они на основе нитридов или карбидов, то их H_f достигает 35 ГПа и высоких значений соотношения H_f^3/E_f^{*2} . Здесь вплоть до 0,6 ГПа, т.е. это означает высокую стойкость к пластической деформации. Здесь необходимо отметить, что E_f^* почти линейно возрастает при увеличении H_f и для $H_f > 20$ ГПа эффективный модуль Юнга E_f^* для большинства материалов больше, чем E_s^* . Остаётся, однако открытым вопрос могут ли плёнки с $H_f > 20$ ГПа сопротивляться растрескиванию.

Эксперименты показывают, что очень твёрдые плёнки с $H_f \cong \sim 30$ ГПа могут не показывать трещин в случае, когда (1) плёнка (i) аморфна и (ii) когда она находится в условиях сжатия ($\sigma < 0$) и (2) подложка твёрдая ($H_s \cong 0,5H_f$) и модуль Юнга $E_s^* < E_f^*$. Этот факт проиллюстрирован на рис. 15 для толстых аморфных плёнок Zr-Si-N, Mo-Si-N и W-Si-N с $H_f > 25$ ГПа, которые показывают сжимающие макронапряжения a ; см. табл. 5.

Из рисунка 16 видно, что в плёнках, нанесённых на твёрдую под-

ТАБЛИЦА 5. Механические свойства некоторых аморфных плёнок Me-Si-N с высоким объёмным содержанием фазы Si_3N_4 (> 50 об.%) [40–42] и трещинообразование при нагружении алмазным индентором при высокой нагрузке $L = 1$ Н.

Плёнка	h (мкм)	d (мкм)	H_f (ГПа)	E_f^* (ГПа)	H_f^3/E_f^{*2} (ГПа)	σ (ГПа)
Mo-Si-N	3,1	2,5	25,4	201	0,41	-2,2
Zr-Si-N	5,2	3,3	30,3	252	0,44	-1,1
W-Si-N	5,3	2,4	31,7	280	0,41	-1,6
Si 100			12,6	132	0,115	
15330 сталь			2,9	212	0,0005	

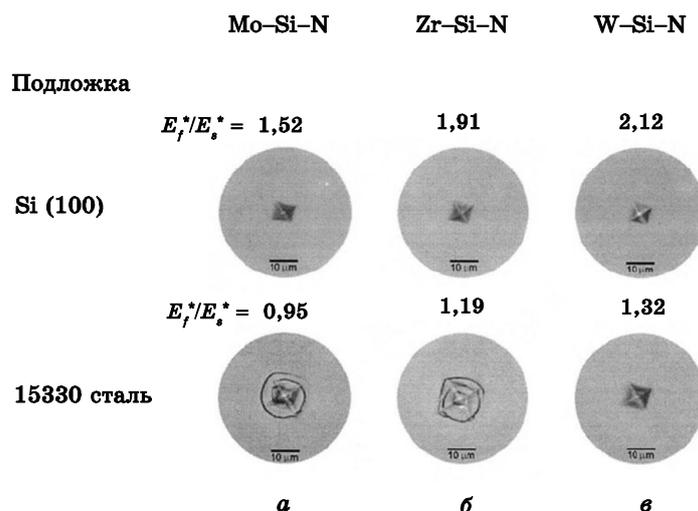


Рис. 16. Сравнение отпечатков алмазного индентора на плёнках Mo-Si-N, Zr-Si-N и W-Si-N, нанесённых на подложки из стали 15330 и Si(100). Влияние подложки при высокой твёрдости плёнки $H_f > 25$ ГПа.

ложку из Si(100) трещины не образуются, потому что $E_f^*/E_s^* \geq 1,5$.

Напротив, в плёнках, напылённых на мягкую стальную подложку, если $E_f^*/E_s^* \leq 1,3$, трещины образуются. Это означает, что необходимым условием для того, чтобы избежать трещинообразования в плёнке, соотношение $E_f^*/E_s^* > 1$ не является. Нужно чуть большее соотношение — $E_f^*/E_s^* > 1,3$.

Ударная вязкость определяется как стойкость материала к расстрескиванию при внешних нагрузках L . Эта простая формула позволяет рассчитывать ударную вязкость в объёме материала по длине радиальных трещин при известной нагрузке L . Этот метод нельзя использовать для определения ударной вязкости тонких плёнок, т.к. (1) эта формула получена при условии допущения, что толщина материала $h > 0,25$ мм, а трещины радиальные, (2) на трещинообразование в материале тонких плёнок сильно влияет подложка и (3) геометрия трещин может различаться (радиальная или круговая) и сильно зависеть от твёрдости подложки. Поэтому система тонкая плёнка-подложка должна рассматриваться как единое целое в случае, когда надо найти условия, при которых трещинообразования в защитной плёнке можно избежать. Определения ударной вязкости только для тонкой плёнки не достаточно для достижения этой цели. Эксперименты, описанные в данной статье, показывают, что ударная вязкость тонких плёнок должна оцениваться исходя из стойкости тонкой плёнки к трещинообразованию. Эта стойкость зависит от (1) структуры плёнки (кристаллической или

аморфной), (2) механических свойств как плёнки (H_f , E_f^*) так и подложки (H_s , E_s^*) и (3) макронапряжений в плёнке a (растягивающих, сжимающих). Было обнаружено, следующее.

1. Кристаллические плёнки более хрупкие, чем аморфные при отсутствии межзёренных границ.

2. Трещины не образовывались в плёнках, которые показывали наличие сжимающих напряжений σ ; даже небольших σ ($\cong -0,1$ ГПа) было достаточно для предотвращения формирования трещин.

3. Трещины формировались (а) в кристаллических плёнках, когда нагрузка на алмазный индентор L была достаточно высокой и (б) в плёнках с соотношением $d/h \geq 0$.

4. Геометрическая форма трещин зависит от твёрдости подложки H_s ; трещины становятся радиальными в твёрдых подложках ($H_s \geq 0,5H_f$); напротив, трещины становятся круговыми в мягких подложках ($H_s \leq 0,5H_f$), например, стали 15330 с $H_s = 2,9$ ГПа.

5. Стойкость плёнки к растрескиванию увеличивается при увеличении соотношения H_f^3/E_f^{*2} , подобно тому, как H_f увеличивается с ростом H_f^3/E_f^{*2} ; это означает, что и твёрдые аморфные плёнки при сжимающих напряжениях также стойки к трещинообразованию, когда подвергаются высоким нагрузкам ($L > 1$ Н).

Максимальная твёрдость $H_{f\max}$ зависит, однако, от элементного состава и фазового состава плёнки. Вот почему $H_{f\max}$ отдельных композитов отличается так сильно; см. рис.13. Было обнаружено, что композит $a\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{MeN}_x$ (i) с высоким содержанием фазы Si_3N_4 и (ii) относительно высокой твёрдостью H_f (15–35 ГПа) не позволяет получить никаких трещин. Этот факт указывает на то, что пластичность плёнки W_p должна сопровождаться некоторой эластичностью W_e , которая бы предотвращала формирование трещин. Поскольку $W_p + W_e = 1$ и W_p уменьшается при увеличении H_f , аморфные твёрдые плёнки, стойкие к трещинообразованию, тоже должны показывать уменьшение W_p при увеличении H_f .

6. Существуют основные взаимные связи H_f , E_f^* , H_f^3/E_f^{*2} и W_e которые можно описать простыми эмпирическими формулами, позволяющими предсказывать поведение тонких плёнок.

Подытоживая, скажем, что стойкость тонких защитных покрытий к растрескиванию не определяется ударной вязкостью тонких плёнок, а комбинированным действием тонкой плёнки и подложки. Стойкость тонкой плёнки к трещинообразованию увеличивается при увеличении соотношения H_f^3/E_f^{*2} .

6. НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ С ПОВЫШЕННОЙ ТВЕРДОСТЬЮ

Наноккомпозитные покрытия представляют новую генерацию материалов. Они состоят из, как минимум, двух фаз с нанокристалличе-

ской и/или аморфной структурой. Наноккомпозитные 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. Новые уникальные физические и функциональные свойства наноккомпозитов являются движущей силой бурного развития этих материалов [43–52]. Здесь дается обзор состояния дел в области твердых и супертвердых пленок. В настоящее время принято считать, что твердыми и супертвердыми пленками считаются пленки с твердостью, превышающей $H \leq 40$ ГПа и $H \geq 40$ ГПа, соответственно.

В настоящее время известно, что существует (1) две группы нанотвердых и супертвердых наноккомпозитов: (i) *nc*-MeN/твердая фаза и (ii) *nc*-MeN/мягкая фаза, (2) нанокристаллические и или аморфные фазы, (ii) двух кристаллофазные и или (iii) с двумя кристаллографическими ориентациями зерен одного и того же материала и (3) огромная разница в микроструктуре одно- и двухфазных пленок. Используя эти знания, была разработана концепция наноккомпозитов с повышенной твердостью. Эта концепция основана на геометрии наноструктурных особенностей, т.е. размера зерен и форма кристаллитов.

6.1. Повышенная твердость

6.1.1. Механизмы повышенной твердости

Основные механизмы, ответственные за повышенную твердость H — это (1) пластическая деформация с доминированием дислокаций, (2) силы сцепления между атомами, (3) наноструктура, (4) сжимающие макронапряжения σ , генерируемые в пленках в про-

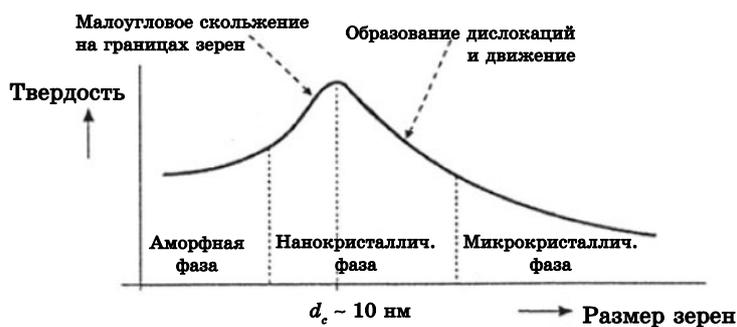


Рис. 17. Схематичная иллюстрация твердости материалов в зависимости от размера зерен d [53].



Рис. 18. Схематичное изображение переходных областей соединения A_xB_xN . а) Область перехода из кристаллической в аморфную фазу и б) область перехода между двумя кристаллическими фазами или двумя основными кристаллографическими ориентациями зерен [53].

цессе их формирования. Величина увеличения H зависит от процессов, работающих в данном интервале размерности зерен; см. рис. 17. Существует критическая величина $d_c \approx 10$ 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 описали Холл–Пэтч ($H \propto d^{-1/2}$), до интергранулярных процессов при $d < d_c$, над которыми доминирует слабое скольжение по границам зерен. Макронапряжение σ нежелательно и может быть исключено тщательным контролем параметров нанесения покрытий.

6.1.2. Формирование пленок с наноструктурой

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 и (3) переход между основными двумя ориентациями зерен одного и того же материала; см. рис. 18.

6.2. Наноструктура нанокомпозитов

Нанокомпозиты с повышенной H могут иметь разные наноструктуры; см. рис. 19. Нанокомпозиты первой группы состоят либо из (i) колумнарных (столбчатых) (рис. 19, а) либо из (ii) nc -зерен, окруженных тонкими (ML) фазами, эквивалентными основному материалу (рис. 19, б); количество B в соединении $A_{1-x}B_xN$ по сравнению

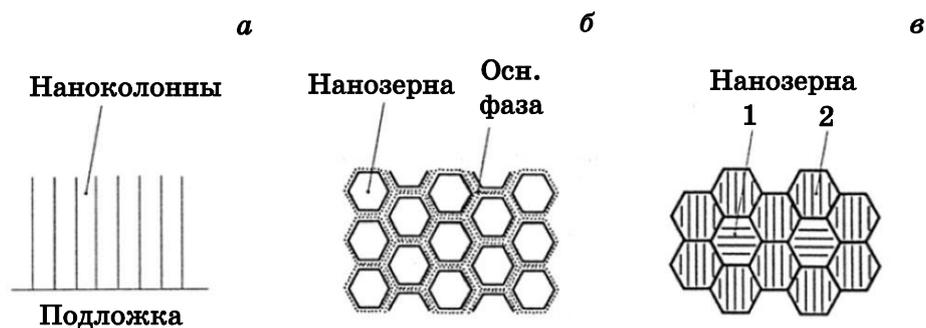


Рис. 19. Схематичная иллюстрация различных структур наноструктур нанокompозитов с повышенной H . а) колумнарные; б) нанозерна, окруженные фазой, эквивалентной основному материалу; в) смесь нанозерен.

с рис. 19, а). Колумнарные образования перпендикулярны границе раздела подложка/пленка. Колумнарная наноструктура также показывает нанокompозиты 2 и 3 групп, которые образовались на краях отчетливо выраженных переходов (рис. 18, б). В противоположность этому, нанокompозиты 2 и 3 групп, образовавшиеся внутри такого перехода, состоят из смеси небольших микро зерен и демонстрируют плотную глобулярную микроструктуру (рис. 19, в).

Согласно наноструктуре зерен пленки, нанокompозиты с повышенной H можно разделить на три группы.

1. Нанокompозиты с колумнарной наноструктурой, которые состоят из зерен, объединенных в наноколумнарные структуры количества вторичной (второй) фазы (основного материала) недостаточно, чтобы покрыть полностью поверхность всех зерен (рис. 19, а).

2. Нанокompозиты с плотной наноглобулярной наноструктурой, которые состоят из нанозерен, полностью окруженных фазой основного материала (рис. 19, б).

3. Нанокompозиты 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. 19, в).

Эта классификация, подтвержденная экспериментально, ясно показывает, что происхождение повышенной H напрямую связано с размером и формой строительных блоков, из которых состоят нанокompозиты. Геометрия этих зерен играет решающую роль.

6.3. Механические свойства нанокompозитных покрытий

Механические свойства нанокompозитных покрытий хорошо характеризует их твердость H , эффективный модуль Юнга $E^* = E/(1 -$

– ν^2) и упругое последствие W_e ; здесь E — модуль Юнга, а ν — отношение Пуансона. Данные величины можно рассчитать по кривым нагрузки/разгрузки, которые были измерены микротвердометром. Измеренные величины H и E^* позволяют рассчитывать соотношение H^3/E^{*2} , которые являются пропорциональными сопротивлению материала пластической деформации [54]. 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. Все данные, представленные в этой статье, были измерены с использованием микротвердометра Fischerscope H100.

Зависимости $H = f(E^*)$, $H^3/E^{*2} = f(H)$, $W_e = f(H)$ — это основные отношения между механическими свойствами тонких пленок [47, 50, 55], т.к. они определяют их механическое поведение. Для выбранных оксидов, карбидов и нитридов эти зависимости показаны на рис. 20. Как видно из рис. 20, а, зависимость $H = f(E^*)$ можно аппроксимировать как прямую линию

$$H \text{ [ГПа]} = -0,15E^* \text{ [ГПа]} - 12. \quad (6)$$

Подобная зависимость $H^3/E^{*2} = f(H)$, приведенная на рис. 20, б, может быть аппроксимирована по следующей эмпирической фор-

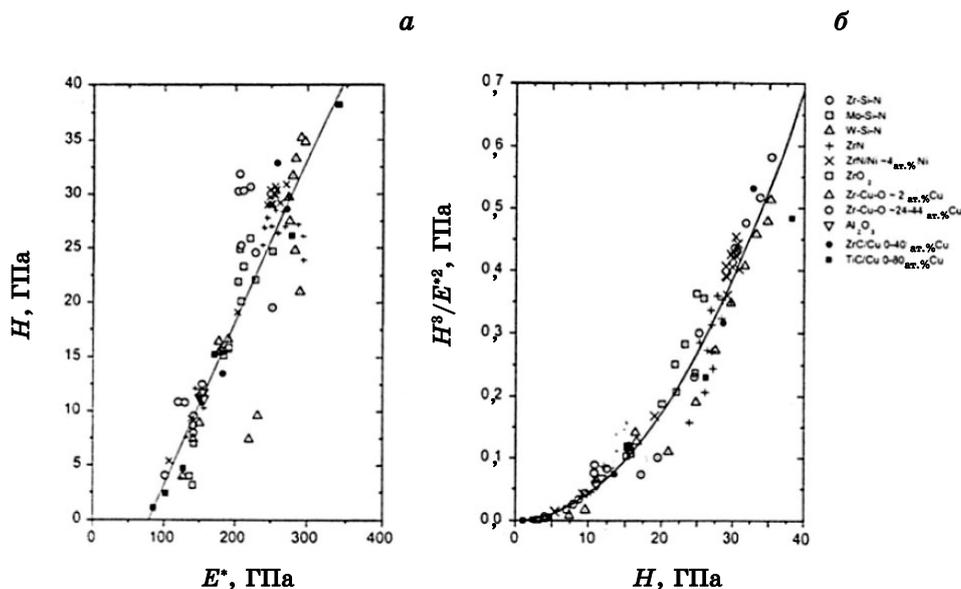


Рис. 20. Отношения между (а) H и E^* и (б) соотношение H^3/E^{*2} и H^* для выбранных оксидов, карбидов и нитридов, полученных напылением на магнетроне при различных условиях [56].

муле

$$H^3/E^{*2} = 4,3 \cdot 10^{-3} H^2. \quad (7)$$

Экспериментальные точки достаточно хорошо распределяются вдоль линий, определяемых уравнением (6) и (7). Это открытие, кажется, имеет фундаментальное значение для предсказания механического поведения покрытия. Во-первых, мы видим, что во всех материалах, показанных на рис. 20 существует строгое отношение между H и E^* . H почти линейно возрастает с увеличением E^* (рис. 20, а). Разброс экспериментальных точек вокруг прямой линии может иметь разное происхождение и его необходимо детально исследовать, что в цели данной статьи не входит. Во-вторых, вследствие того факта, что H не совсем точно $(1/10)E^*$, а $H \leq (1/10)E^*$ для $E^* \leq 240$ ГПа и $H_f \geq (1/10)E_f$ для $E^* \geq 240$ ГПа, то мы можем контролировать механическое поведение плёнки, например, её сопротивление пластической деформации. Этот факт показывает, что основная связь между H , E^* и H^3/E^{*2} , определенная в уравнениях (5) и (6), может использоваться для прогнозирования отношений между расстрескиванием пленки и её вязкостью. Более детально это описано в работе [56].

В резюме необходимо 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 описано в статьях [47, 50, 55].

6.4. Поведение твердых нанокompозитов при высоких температурах

6.4.1. Термическая стабильность свойств

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 плёнка, превышает какое-то пороговое значение T_c , то материал плёнки 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°C . Поэтому жизненно необходимо разрабатывать материалы с максимальной термической стабильностью, превышающей

1000°C.

6.4.2. Стойкость к высокотемпературному оксидированию

Стойкость к оксидированию является одним из наиболее привлекательных свойств твёрдых нанокompозитных покрытий. Стойкость к такому оксидированию твердых плёнок сильно зависит от их элементного состава; см. рис. 21. Здесь показано приращение веса Δm как функция температуры отжига T . Эта температура, соответствующая резкому увеличению Δm , определяется как максимальная температура T_{\max} , при которой удаётся избежать оксидирования плёнки. Стойкость к оксидированию тем выше, чем выше T_{\max} . Все плёнки, у которых резко возрастает Δm , представленные на рис. 21, кристаллические или нанокристаллические. Для всех этих плёнок стойкость к оксидированию ниже 1000°C. И это не удивительно, т.к. эти плёнки состоят из зёрен, всегда имеющих возможность контакта с атмосферой в области поверхности плёнки с подложкой через границы зёрен. Это явление резко уменьшает стойкость к оксидированию в объёме пленки и, следовательно, действенность барьера. Однако некоторого улучшения всё же можно достичь, если использовать интергранулярную стекловидную фазу.

Существует всего один эффективный способ как достичь увеличения стойкости к оксидированию у твердых покрытий это прервать непрерывный путь вдоль границ зёрен от поверхности покрытия через всю его толщину до подложки. Этого можно достичь в том случае, если твердая плёнка будет аморфной. Такое требование можно осуществить легко, если получить новое семейство компози-

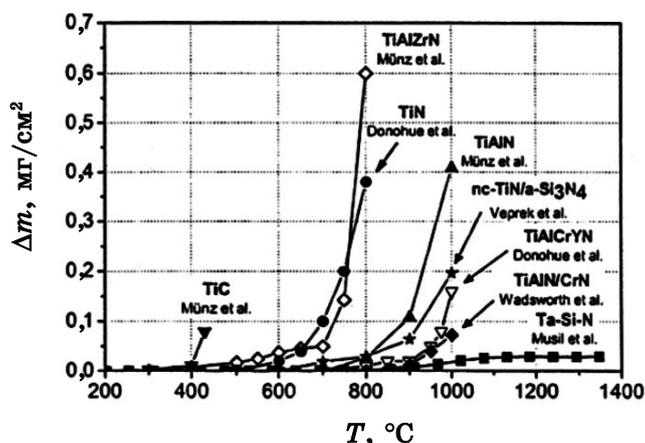


Рис. 21. Стойкость к оксидированию у выбранных твердых покрытий, которая характеризуется зависимостью Δm от температуры отжига T [57].

тов $a\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{MeN}_x$ с высоким содержанием $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ фазы (> 50 об.%) [57–61]. Такое утверждение подтверждает, например, шлиф нанокompозитных плёнок Ta–Si–N и Mo–Si–N, приведенный на рис. 22. После отжига этой плёнки до 1300°C в массе Δm , в Ta–Si–N почти никакого увеличения не наблюдается; см. рис. 21.

6.4.3. Аморфные нанокompозиты со стойкостью к высокотемпературному оксидированию

Нанокompозиты с содержанием ($> 50\%$) силиконитридной фазы являются аморфными; см. рис. 22. Из этого рисунка видно, что объем пленки Si–Ta–N является аморфным и только поверхность этой плёнки оксидирована; сформировалось 400 нм оксидного поверхностного слоя Ta_2O_5 . Эта плёнка показывает (i) самую высокую стойкость к оксидированию (рис. 21) и (ii) H варьирует от 20 до 40 ГПа. Это означает, что Ta–Si–N плёнка достаточно твердая, чтобы её можно было применять во многих условиях, например, в виде защитных покрытий для режущего инструмента.

Высокое содержание силиконитридной 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. 22), но также уменьшению стойкости к оксидированию. Поры возникают вследствие формирования летучих MoO_x оксидов, которые диффундируют во вне из поверхностного слоя при $T_a = 800$ до 1000°C . Основной причиной понижения стойкости к оксидированию является

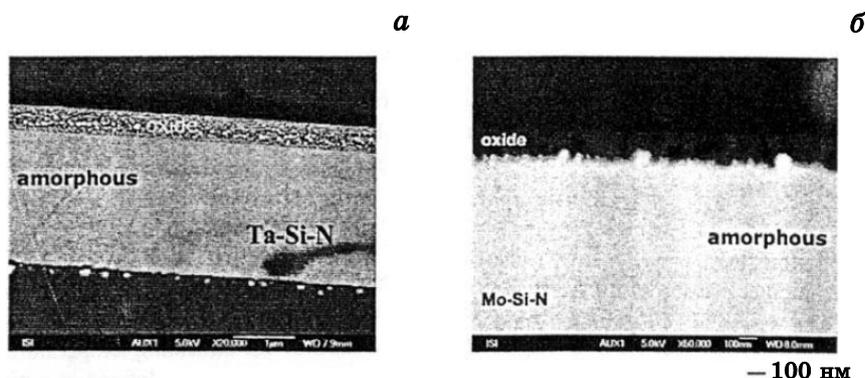


Рис. 22. Шлиф плёнки (а) Ta–Si–N [19] и (б) Mo–Si–N [17] на подложке Si(100) после высокотемпературного отжига в потоке воздуха при температуре $T_a = 1300^\circ\text{C}$.

ся, тем не менее, разложение фазы нитрида металла MeN_x в нанокompозите. Поэтому выбор элементного состава плёнки имеет очень важное значение.

Чтобы достичь стойкости к окислению при наивысших температурах отжига, необходимо обеспечить наилучшую термическую стабильность обеих фаз данного нанокompозита: аморфного нитрида кремния — против кристаллизации, а металлонитрида — против разложения ($MeN_x \rightarrow Me + N_g$). С этой точки зрения очень перспективным кажется, к примеру, такие нанокompозиты как Zr-Si-N [58], Ta-Si-N [57] и Ti-Si-N с высоким содержанием (> 50 об.%) фазы нитрида кремния. Также кажутся очень перспективными для применения их при высоких температурах нанокompозиты, основанные на оксидах и оксинитридах.

6.5. Вязкость тонких нанокompозитных покрытий

Твёрдость является одним из наиболее важных механических свойств, однако, не достаточным для выбора того или иного материала для конкретного применения. Твёрдость может комбинироваться с вязкостью, т.к. вязкость плёнки для многих случаев применений является более важным фактором, чем твёрдость. Поэтому жизненно необходимо совершенствовать формирование твердых плёнок в сочетании с вязкостью; см. рис. 23.

По определению, вязкость материала — это его способность поглощать энергию во время деформации до полного разрушения. Это означает, что вязкость можно увеличить, если иницирование или распространение трещин можно затормозить или уменьшить. Есть несколько способов достижения этой цели: (1) сделать ударную

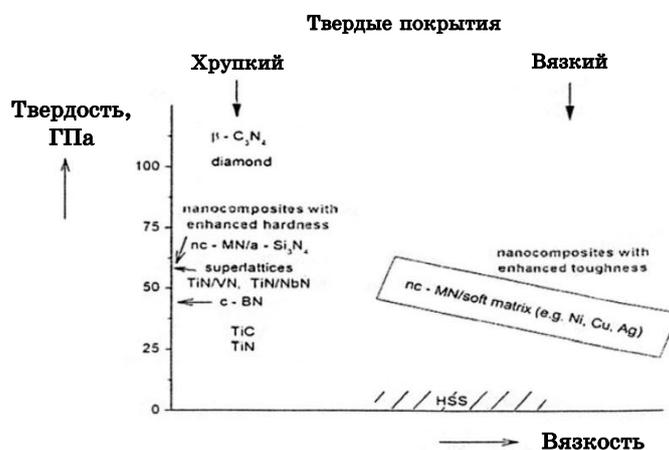


Рис. 23. Классификация нанокompозитов по твёрдости и вязкости.

вязкость фаз пластичной, т.е. добавить некоторые пластичные фазы (металлы) в керамические матрицы, (2) использовать ударную пластичность нанофаз, основанную на преломлении трещин 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 её на фазовые трансформации и (6) ударная вязкость при сжимающих напряжениях, которая препятствует началу образования трещин путём их залечивания.

В настоящее время основной проблемой является определение ударной вязкости тонких плёнок. В последнее время было показано, что ударную вязкость тонких плёнок можно оценить без разрушения путём использования микроиндентирования. Такие оценки показывают, что соотношение H^3/E^{*2} играет важную роль. Более детально это описано в работах [52, 56].

В перспективе вся деятельность относительно наноструктурированных плёнок будет сконцентрирована, в основном, на решении следующих проблем: (1) получении плёнок с контролируемым размером зёрен в пределах от 1 до 10 нм с целью (а) исследовать какие явления в наноструктурированных плёнках зависят от размера и (б) получение новых улучшенных покрытий с уникальными физическими и функциональными свойствами, (2) нанокристаллизация из аморфной фазы, (3) перенос электронного заряда между нанозёрнами с различным химическим составом и различной энергией Ферми также с целью получить плёнки с новыми функциональными свойствами, (4) получение новых защитных покрытий со стойкостью к оксидированию, превышающей 2000°C и (5) получение новых систем PVD для производства наноструктурированных покрытий в новых физических условиях. Также можно ожидать, что очень скоро тонкие наноструктурированные пленки смогут служить экспериментальными моделями для изобретения наноструктурированных объёмных материалов с заданными свойствами.

7. ФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПЫЛЁННЫХ ПЛЁНОК Ta–Si–N С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ (> 40 ат.%) Si

Плёнки Ta–Si–N используются как барьеры диффузии между Cu и Si в широко интегрированной технологии, т.к. они аморфны и имеют хорошую термостабильность [62, 63]. Благодаря своим хорошим механическим свойствам и большому сопротивлению оксидирова-

ния плёнки Ta–Si–N также используют в качестве защитных покрытий. Si стабилизирует аморфную структуру в плёнке, улучшает её механические свойства, такие как твёрдость и силу адгезии [64]. В нанесённых плёнках Si формирует соединение Si_3N_4 и частично (Ta, Si)N [65]. Плёнки Ta–Si–N с низким содержанием (7 ат.%) Si термостабильны до 900°C , когда начинается кристаллизация. Рекристаллизация приводит к формированию интерметаллических фаз Ta_2N , Ta_5Si и Ta_5Si_3 [66].

Этот параграф посвящен исследованию механических свойств, т.е. микротвёрдости H , модуля Юнга E и восстановлению упругости W_e , а также изучению микроструктуры, химического состава, электропроводности плёнок Ta–Si–N с высоким содержанием Si (> 40 ат.%), нанесённых реактивным способом. Также представлены исходные результаты по стойкости к высокотемпературному оксидированию и термостабильности плёнок Ta–Si–N.

Плёнки Ta–Si–N напыляли с помощью реактивного способа на несбалансированном магнетроне на постоянном токе, оснащённого мишенью из сплава TaSi_2 диаметром 100 мм в следующих режимах: при токе разряда $I_d = 1$ и 2 А, смещении подложки U_s от U_{f1} до 500 В, плотности ионного тока подложки $i_s = 0,5, 0,75$ и 1 mA/cm^2 , температуре подложки T_s от 100 до 750°C , расстоянии подложка–мишень — $d_{s-t} = 600$ мм, парциальном давлении азота от 0 до 0,7 Па и двух значениях общего давления $p_T = p_{\text{Ar}} + p_{\text{N}_2} = 0,5$ и 0,7 Па. Плёнки наносили на полированные стальные подложки (диски диаметром 25 мм и толщиной 5 мм) и на пластинки Si(100) ($20 \times 7 \times 0,42$ mm^3). Типичная толщина плёнок Ta–Si–N составляла от 3 до 5 мм.

Толщина плёнок и изгиб подложки с нанесённой плёнкой, по которому определяли макронапряжение σ , измеряли на профилометре Dektak 8. Химический состав плёнок определяли с помощью рентгеновского микроанализа с энергодисперсией на установке SEM JEOL JXT 840, оснащённой анализатором LINK 860. Электропроводность плёнок измеряли методом четырёх точек. Микротвёрдость H , эффективный модуль Юнга $E^* = E/(1 - \nu^2)$ и упругое восстановление W_e оценивали из нагрузки от кривых смещения, измеренных с помощью контролируемого компьютером тестера Fischerscope H 100, оснащённого алмазным индентором Виккерса; здесь E и ν — модуль Юнга и отношение Пуассона, соответственно. Стойкость к высокотемпературному оксидированию измеряли в чистом воздухе при скорости потока 1 д/час с использованием симметричной Setaram термогравиметрической системы TAG 2400. Скорость нагревания была $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, а температура нагрева колебалась в пределах от комнатной до 1350°C (предел для подложки Si). Изменения в весе образцов, происходившие при тестировании на оксидирование, как результат плавучести и оксидирование подложки Si исключались.

7.1. Результаты и обсуждение

7.1.1. Скорость нанесения

Зависимость скорости нанесения a_D плёнок p_{N_2} , нанесённых при различных значениях U_s , i_s и I_d как функция p_{N_2} представлены на рис. 24.

Из этого рисунка видно, что (i) для всех плёнок a_D не зависит от p_{N_2} до 0,25 Па, а для $p_{N_2} > 0,25$ Па уменьшается вследствие отравления мишени, (ii) a_D возрастает, с увеличением I_d и (iii) a_D для плёнок, нанесённых при мощности разряда $P_d = 800$ Вт, $i_s = 1$ мА/см² и $U_s = -100$ В выше, чем у плёнок, нанесённых при $P_d = 560$ Вт, $i_s = 0,5$ мА/см и $U_s = -50$ В вследствие более плотной плазмы в первом случае.

7.1.2. Химический состав

Хорошо известно, что свойства плёнок сильно зависят от их химического состава. Поэтому химический состав плёнок Ta-Si-N также был измерен; см. рис. 25.

Здесь видно типичное развитие состава Ta, Si и N в плёнке как функция p_{N_2} . Содержание Si уменьшается при увеличении p_{N_2} от 80 ат.% при $p_{N_2} \sim 0$ Па до 45 ат.% при $p_{N_2} = 0,3$ Па вследствие формирования Si_3N_4 . Содержание Ta медленно уменьшается от, примерно, 20 ат.% при $p_{N_2} = 0$ Па до 10 ат.% при $p_{N_2} = 0,3$ Па вследствие азотирования мишени $TaSi_2$ и уменьшения её распыления. В противопо-

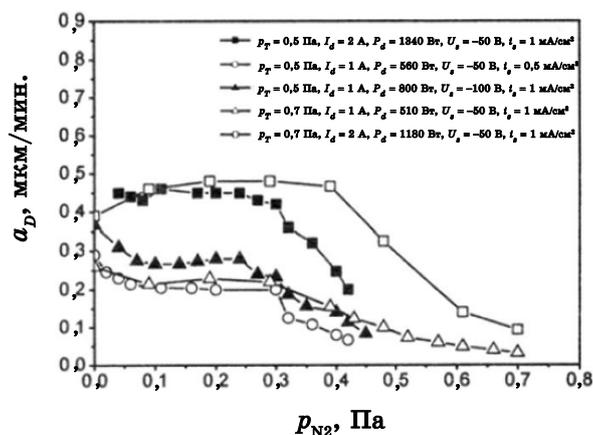


Рис. 24. Зависимость скорости нанесения a_D плёнок Ta-Si-N, нанесённых при $T_s = 500^\circ\text{C}$ и при различных комбинациях I_d , U_s , i_s и p_T , как функции p_{N_2} .

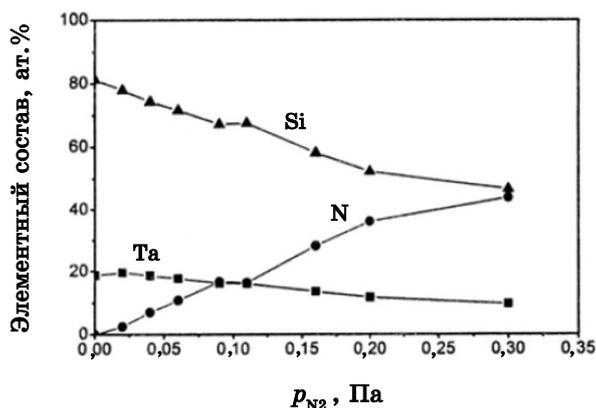


Рис. 25. Химический состав плёнок Ta–Si–N, напылённых со сплавной мишени TaSi₂ при $I_d = 1$ А, $U_s = -50$ В, $i_s = 0,5$ мА/см², $T_s = 500^\circ\text{C}$, $p_T = 0,5$ Па, как функции p_{N_2} .

ложность этому содержание N в плёнке увеличивается при увеличении p_{N_2} от 0 Па до примерно 44 ат. % при $p_{N_2} = 0,3$ Па.

7.1.3. Электропроводность

Все напылённые плёнки Ta–Si–N электропроводны и их сопротивление увеличивается при увеличении p_{N_2} , которое используется при нанесении. Поведение электропроводности при увеличении p_{N_2} представлено на рис. 26.

При малых значениях p_{N_2} электропроводность плёнок Ta–Si–N очень низка, даже ниже предела нашего измерительного прибора, т.е. $\rho < 10^5$ Ом/см. Электропроводность плёнок Ta–Si–N, полученных при p_{N_2} , варьируя от 0,1 до 0,2 Па, начинает увеличиваться, а плёнка, нанесённая при $p_{N_2} \cong 0,45$, уже показывает высокое значение ρ — примерно 10^2 Ом·см.

7.1.4. Механические свойства и макронапряжения

Зависимости микротвёрдости H плёнок Ta–Si–N и макронапряжения σ , генерированного в этих плёнках во время их роста на подложке при температуре T_s , представлено на рис. 27.

Все эти плёнки имели одинаковую толщину $h \cong 3$ мкм. Из этого рисунка ясно видно, что H не зависит от T_s . H почти постоянна в широком интервале T_s — от 300 до 750°C и имеет довольно высокое значение $H \cong 27$ ГПа. Эффективный модуль Юнга и восстановление эластичности также константы, $E^* \cong 250$ ГПа и $W_e \cong 65\%$, соответственно. Макронапряжение σ — сжимающее, его величина неболь-

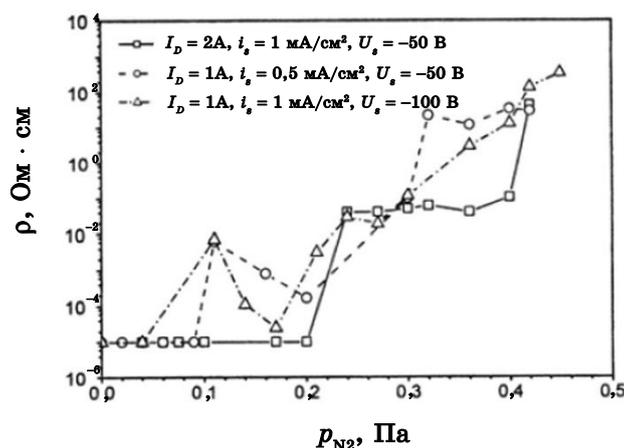


Рис. 26. Электрическое сопротивление плёнок Ta-Si-N, нанесённых при различных комбинациях I_d , U_s , i_s и при $p_T = 0,5$ Па и $T_s = 500^\circ\text{C}$ как функции p_{N_2} .

шая: $\sigma \cong -1$ ГПа, и она не зависит от T_s тоже. Она показывает специфическое поведение плёнок Ta-Si-N с высоким содержанием Si, которые демонстрируют аморфную структуру, как показали рентгеновские измерения дифракции.

Мы полагаем, что аморфная структура плёнок Ta-Si-N ответственна за их хорошую термостабильность.

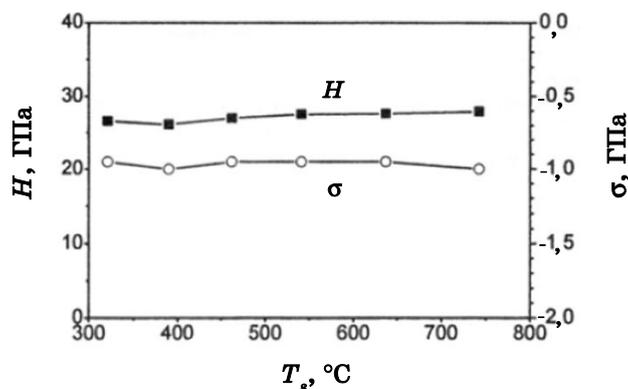


Рис. 27. Микротвёрдость H и макронапряжение σ плёнок Ta-Si-N 3 мкм толщиной, нанесённых при $I_d = 1$ А, $U_s = -50$ В, $i_s = 1$ мА/см², $p_{N_2} = 0,2$ Па, $p_T = 0,5$ Па, как функция температуры подложки T_s . H измеряли при нагрузке на алмазный индентор 50 мН.

7.1.5. Стойкость к оксидированию

На стойкость к высокотемпературному оксидированию тестировали плёнки Ta–Si–N толщиной 4 мкм, нанесённые на подложку в режиме $I_d = 1$ А, $U_s = 50$ В, $i_s = 1$ мА/см², $T_s = 500^\circ\text{C}$, $p_{\text{N}_2} = 0,43$ Па, $p_T = 0,7$ Па; см. рис. 28.

Результаты показывают отличное поведение при оксидировании у плёнок Ta–Si–N. Пренебрежимо малое приращение веса происходит при температуре отжига $T \cong 700^\circ\text{C}$. Скорость оксидирования начинает нарастать в тот момент, когда T превысит 850°C и приблизительно, $0,125$ мг·см⁻²·°C⁻¹. Лёгкое оксидирование плёнки Ta–Si–N останавливается при $T \cong 1100^\circ\text{C}$ и для $T > 1100^\circ\text{C}$ остаётся постоянным до 1350°C (это максимальная температура T , которая использовалась в наших тестах).

Есть два возможных объяснения такой остановки в росте веса: (1) стабильный пассивный оксидный слой формируется на поверхности плёнки Ta–Si–N или (2) оксидировался весь объём плёнки. Поскольку относительное изменение массы приблизительно 1,6% всего, первое объяснение кажется правильным. Этот вывод подтверждает тот факт, что на поверхности плёнки Ta–Si–N формируется тонкий гладкий оксидный интерференционный слой. Вследствие воздействия интерференции, поверхность плёнки Ta–Si–N меняет цвет от голубого до зелёного при увеличении температуры отжига T от 850 до 1100°C ; при дальнейшем увеличении T с 1100°C до 1350°C никаких изменений в цвете не происходит. Изменение цвета поверхности плёнки при увеличении T — это ясное свидетельство того, что (1) при оксидировании на поверхности плёнки Ta–Si–N формируется тонкий оптически прозрачный оксидный слой, (2)

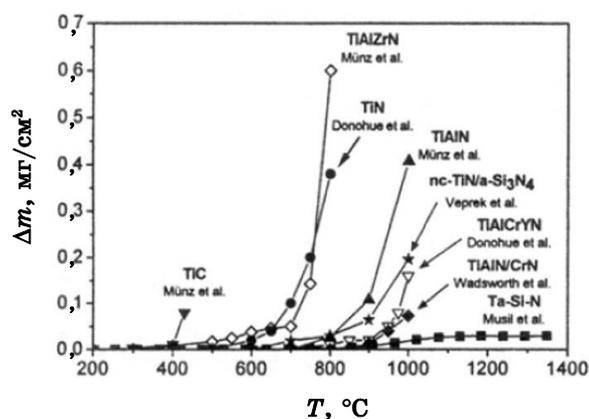


Рис. 28. Стойкость к высокотемпературному оксидированию плёнок Ta–Si–N по сравнению с твёрдыми и супертвёрдыми плёнками.

толщина этого оксидного слоя очень мала ($\cong 100$ нм) по сравнению с толщиной самой плёнки Ta–Si–N ($\cong 4$ мкм) и (3) рост этого слоя останавливается, когда T становится выше 1100°C . Этот барьерный оксидный слой препятствует проникновению кислорода в плёнку Ta–Si–N и поэтому увеличение массы (1) очень мало, примерно, 1,6% всего и (2) насыщается при $T > 1100^\circ\text{C}$ до 1350°C (максимум, что мы использовали в наших экспериментах). В настоящее время мы делаем детальный систематический анализ оксидного слоя. Полученные результаты будут опубликованы в другой статье. Микротвёрдость напылённой плёнки Ta–Si–N и микротвёрдость этой же плёнки после оксидирования, измеренные при нагрузке 50 мН, составляли 26 ГПа и 16 ГПа, соответственно.

Для сравнения, зависимости Δm как функция температуры отжига T , измеренные для плёнок в последние 20 лет разными авторами также представлены [67–70]. Из данного рисунка ясно видно, что плёнки Ta–Si–N показывают наилучшее поведение оксидирования, и увеличения оксидирования вплоть до 1350°C не происходит.

Плёнки Ta–Si–N с высоким содержанием Si (> 40 ат.%) являются (i) аморфными и (ii) термостабильными до 750°C (максимальная температура подложки, используемая в наших экспериментах T_s). Микротвёрдость H плёнок Ta–Si–N выше, чем микротвёрдость объёма Si_3N_4 ($H_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 17,2$ ГПа) [71], но сравнима с микротвёрдостью TaN и Ta_2N ($H_{\text{TaN}} \cong 32,4$ ГПа, $H_{\text{Ta}_2\text{N}} = 30$ ГПа) [72]. Электрическое сопротивление плёнок Ta–Si–N увеличивается при увеличении p_{N_2} , но плёнки, полученные при $p_{\text{N}_2}/p_T \cong 1$, остаются всё ещё проводниками. Плёнки Ta–Si–N показывают хорошую стойкость к оксидированию и никакого существенного увеличения массы вплоть до 1350°C .

8. СВЕРХТВЕРДЫЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

Идеи создания высокопрочных нанокристаллических материалов, основанные на представлениях [73–75] 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 [76–87]. В результате за последние 10 лет были разработаны сверхтвёрдые ($H_\mu > 40$ ГПа) нанокондитные покрытия типа $n\text{MeN}$ - a фаза (аморфные фазы Si_3N_4 , BN, TiB_2 , Me–Ti, W, Zr, V) [76–81] и $n\text{MeN}$ -металл ($n\text{MeN}$ — нанокристаллические нитриды сплавов Ti, Zr, C, V, W; металл — Cu, Y, Ni) [82–87].

Хотя основные принципы подавления роста зерна при получении покрытий методом плазмохимического синтеза [76–81] и магнетронного напыления [82–87] аналогичны, — термодинамически

контролируемая сегрегация по границам зерен нерастворимых в объеме нанокристаллов компонентов элементного состава покрытий, — состав зернограничной фазы существенно различен. В [76–81] 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 внутренних напряжений по границам нанокристаллитов. Указанные факторы согласно [76, 77, 79, 81] обуславливают увеличение прочностных свойств с уменьшением размера нанокристаллитов (зерен) до 3–5 нм при отсутствии характерной для наноструктурных материалов аномальной зависимости Холла–Пэтча [73, 74].

Максимальные значения твердости (H_μ) для покрытий этого типа получены при размерах зерна $d < 10$ нм и содержании аморфной зернограничной фазы 19–20 об. % [77, 78, 81]. При этом достигается порог перколяции, т.е. образование непрерывной зернограничной прослойки во всем объеме покрытия.

В материалах типа $n\text{-MeN}$ –металл зернограничная прослойка согласно [82, 83, 85, 86] представляет нерастворимую в нитридах металлическую фазу (Cu, Y, Ni), объемная доля которой менее 7%, а максимальные значения $H_\mu \cong 50$ ГПа достигаются при размерах зерна 20–30 нм.

Тот факт, что при таких же размерах зерна в однофазных покрытиях TiN значения $H_\mu < 25$ ГПа, а при мягкой зернограничной прослойке может легко реализоваться, зернограничное проскальзывание делает совершенно неясной природу сверхтвердости ($H_\mu > 40$ ГПа) таких нанокомпозитов. Следует подчеркнуть, что этот вопрос до сих пор остается невыясненным в целом для нанокомпозитов. В частности, для нанокомпозитов $n\text{MeN}/a$ -фаза при $d < 6$ нм повышение H_μ существенно превышает предсказанное соотношением Холла–Пэтча.

Высказана идея [76, 78, 81], которая пока экспериментально и теоретически не обоснована, о наличии квантовых эффектов увеличения сил межатомной связи в таких нанокомпозитах. В нанокомпозитах типа « $n\text{-TiN}$ –металл» сверхтвердость предполагается связанной с высоким уровнем внутренних дальнедействующих напряжений, с релаксацией которых должно быть связано снижение H_μ [76, 78, 80, 81]. Действительно, в таких покрытиях обнаружены высокие $\sigma_i = 4\text{--}5$ ГПа внутренние напряжения при размерах зерна $d = 30$ нм [87], но оказываются незначительными ($\sigma_i = 0,5$ ГПа) при размере зерна $d = 8$ нм. Кроме того, экспериментально до сих пор не доказано наличие снижения σ_i , H_μ при неизменном размере зерна. Отметим также, что как правило, размер зерна и уровень дальне-

действующих напряжений в нанокompозитных покрытиях измерялись методом рентгеноструктурного анализа [80–84]. Следовательно, экспериментально измерены дальнедействующие внутренние напряжения. Практически неизученными оказывается тонкая дефектная структура таких покрытий и уровень локальных внутренних напряжений. Нам известны лишь работы [77, 85], в которых методом высокоразрешающей электронной микроскопии измерены размер зерна и наличие зернограничных фаз в нанокompозитных покрытиях. Поэтому исследование их тонкой дефектной субструктуры и природы сверхтвердости представляют значительный интерес, особенно для композитов типа «*n*-TiN–металл».

В связи с вышеизложенным в данном разделе приведены результаты исследования методом ТЕМ тонкой дефектной субструктуры и упругонапряженного состояния в полученных одним методом в аналогичных условиях покрытий TiN, «*n*-TiN–медь», «*n*-AlN–медь».

Покрытия получены при $T = 450\text{--}500^\circ\text{C}$ методом совмещенного с облучением низкоэнергетическими ($U = 300$ эВ) ионами азота вакуумно-дугового распыления мишеней титана (покрытие TiN), титана и меди «*n*-TiN–медь», титана и алюминия «*n*-AlN–медь» в среде азота давлением $p = 1$ Па. Предварительно в вакуумной камере с помощью турбонекулярного насоса создавался вакуум $\sim 10^{-3}$ Па.

В качестве подложки использовались сплав ВК-8, нержавеющая сталь 12X18H10T и сплав титана ВТ-20. Предварительно их поверхность подвергалась механической полировке с последующей ультразвуковой очисткой в ацетоне и активацией ионами азота энергией 300 кэВ в течение 10 мин. Активация поверхности использовалась с целью повышения адгезии покрытия за счет образования в поверхностном слое нитридов и насыщения твердого раствора азотом [88]. Структура и фазовый состав покрытий вблизи ($h < 150$ нм) поверхности сопряжения с подложкой и на расстоянии 2,5–3 мкм исследовались методом электронной микроскопии в тонких фольгах. Однофазные покрытия TiN и нанокompозиты «*n*-TiN–медь» исследовались также рентгенографически на установке ДРОН-1.

8.1. Экспериментальные результаты и обсуждение

8.1.1. Покрытия TiN, «*n*-TiN–медь»

Микроструктура прилегающего к подложке тонкого слоя покрытия на различных участках поверхности существенно неоднородна. Ее наиболее характерной особенностью, как следует из кольцевых электронограмм (рис. 29, б) и темнопольных микрофотографий (рис. 29, а) является нанокристаллическое состояние с близким по

форме к равноосному зерном размером $d < 25$ нм. Вместе с тем, в отдельных областях обнаруживается другой тип структуры, для которой характерны квазиколецевые электронограммы с яркими структурными максимумами типа (111) и (200), свидетельствующими о преимущественных ориентировках кристаллов. Эта особенность структуры в наибольшей степени выражена для нанокompозита «*n*-TiN–медь» (рис. 29, *в*) при неизменном размере кристаллитов (рис. 29, *г*).

Анализ микроэлектронограмм с сохранением в фольге материала подложки свидетельствует о наличии в этом случае эпитаксиального зарождения покрытия на нержавеющей стали и сплава ВТ-20. Темнопольный анализ показал, что зерна TiN, имеющие форму тонких (десятки нм) пластин размером доли микрон, в этом случае почти параллельны поверхности подложки.

Существенное изменение микроструктуры наблюдается с увеличением толщины покрытия. На расстоянии 2–3 мкм от поверхности сопряжения с подложкой характерной особенностью электронно-микроскопического контраста является наличие многочисленных контуров экстинкции (рис. 30, *а*), которые непрерывно перемещаются при наклоне фольги в колонне микроскопа.

При этом не удается выяснить зеренной структуры покрытия, обычно обнаруживаемой по изменению дифракционного контраста, связанного с изменением ориентации кристаллической решетки на границах зерен. По смещению контуров экстинкции отражений,

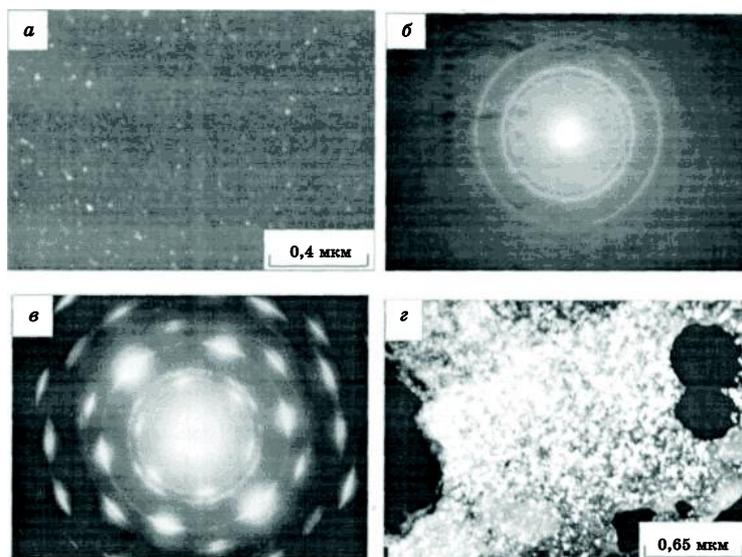


Рис. 29. Темнопольные изображения и картины дифракции структуры покрытий TiN (*а*, *б*) и нанокompозита TiN–Cu (*в*, *г*)

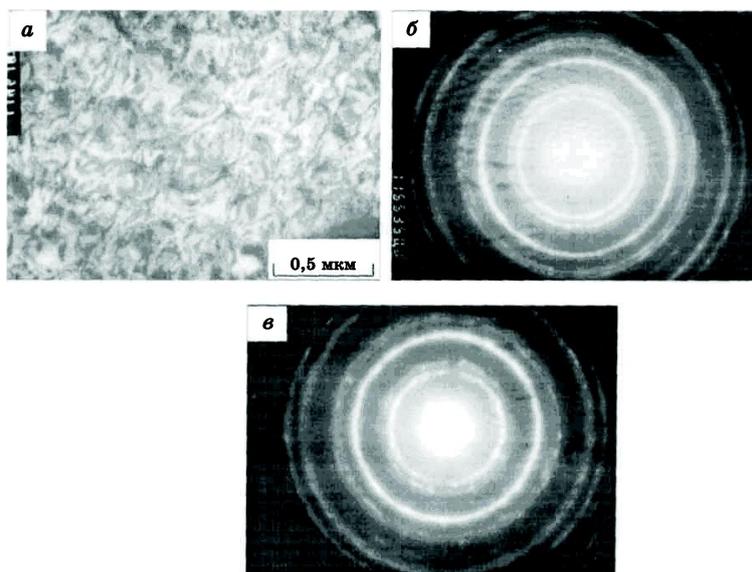


Рис. 30. Светлопольное изображение структуры и картины дифракции с участков нанокompозитного покрытия TiN–Cu с разным уровнем внутренних напряжений на расстоянии 2–3 мкм от поверхности сопряжения с подложкой.

нормальных проекции оси наклона и изменению угла наклона в гониометре в колонне микроскопа найдены значения $X_{ij} = 30$ град/мкм кривизны кристаллографических плоскостей, нормальных электронному пучку.

Методом [79] найдены также компоненты кривизны X_{ij} в диапазоне 25–30 град/мкм плоскостей решетки, параллельных электронному пучку. Все это свидетельствует о высокой плотности дефектов кристаллического строения и высоких локальных внутренних напряжениях в исследуемых покрытиях. Оценка по найденным значениям X_{ij} избыточной плотности дислокаций одного знака [17, 18] дает значения $\rho = \pm 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

О высоких значениях внутренних напряжений свидетельствует картина микродифракции: наблюдаются широкие квазиколецевые отражения (рис. 30, б). Более того, удается обнаружить расщепление линий (200), свидетельствующее об изменении параметра решетки $\Delta a/a = 0,02$ (рис. 30, в). Найденные по величине $\Delta a/a$ значения локальных внутренних напряжений $\sigma_{ij} \cong E/50$ (E — модуль Юнга) оказываются одного порядка с найденными по значениям X_{ij} .

Электронно-микроскопические исследования с использованием темнопольного изображения свидетельствуют о наличии сложной двухуровневой структуры покрытий.

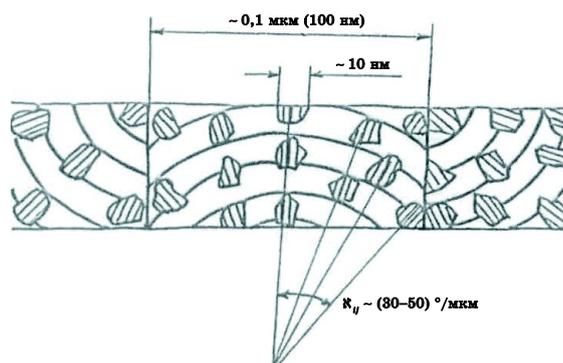


Рис. 31. Схематическая картина изгиба и фрагментации субмикросталлов нанокompозитного покрытия TiN-Cu.

Оказалось, что зерна TiN субмикронного ($d \cong 0,1-0,3$ мкм) размера фрагментированы на области размером 10–15 мкм с углом разориентации между ними $\Theta < 5^\circ$. При этом обнаруживается закономерная разориентация фрагментов, аналогичная наблюдаемой при полигонизации изогнутых кристаллов. Схематическая картина изгиба субмикросталлов и их фрагментации представлена на рис. 31.

Характерной особенностью обсуждаемых покрытий является наличие ярко выраженной текстуры. По соотношению интенсивностей различных линий на электронограммах, как правило, обнаруживается текстура (111), хотя в некоторых областях наблюдается (112). Рентгенографически совершенно четко наблюдалась только текстура (111); в частности, для нанокompозита «TiN-медь» при максимальной интенсивности отражений (111) отражений (200) не обнаруживается.

8.1.2. Покрытие «AlN-медь»

Микроструктура нанокompозитных покрытий «AlN-медь» существенно отлична от рассмотренной выше. Прежде всего, на поверхности сопряжения «покрытие-подложка» обнаруживается однородная нанокристаллическая фаза AlN с размером кристаллов $d < 20$ нм (рис. 32, а, б). С увеличением расстояния от поверхности сопряжения с подложкой структура не меняется. На кольцевых электронограммах ширина колец остается практически неизменной (рис. 32, в). Поскольку при этом размер кристаллитов AlN, измеренный по темнопольным изображениям микроструктуры, также не изменяется, полученные данные свидетельствуют о том, что значения локальных внутренних напряжений (микроискажений)

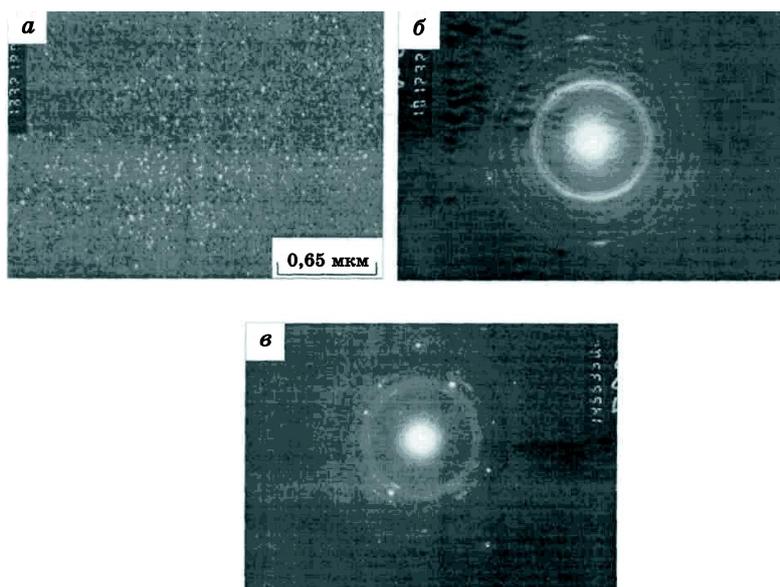


Рис. 32. Темнопольное изображение (*а*) и картины дифракции структуры нанокompозитного покрытия AlN–Cu вблизи области сопряжения с подложкой (*б*) и на расстоянии 2–3 мкм от неё (*в*).

кристаллической решетки) с увеличением толщины покрытия заметно не возрастают. На кольцевых электронограммах более ярко, чем вблизи поверхности сопряжения с подложкой обнаруживаются в этом случае рефлексы капельной фракции, представляющей частицы Al, либо CuAl_2 (рис. 32, *в*).

Характерные для рассмотренных выше покрытий размеры частиц капельной фракции и их объемная доля, найденные методом сканирующей электронной микроскопии, имеют значения $R \cong 0,1–0,2$ мкм и 2–3%, соответственно.

Представленные выше экспериментальные данные свидетельствуют о том, что эволюция структуры при росте покрытий «*n*TiN–Cu» и «*n*AlN–Cu» оказывается существенно различной. В нанокompозитах на основе нитрида алюминия, как на поверхности сопряжения с подложкой, так и на поверхности растущего покрытия происходит многократное зарождение кристаллов AlN случайной ориентации с их ростом до размеров $d < 20–25$ нм. Неизменность механизма роста и структуры покрытия с нашей точки зрения, обуславливает низкий уровень локальных внутренних напряжений. Об этом свидетельствует неизменность по сравнению с найденной вблизи поверхности сопряжения с подложкой картины микроструктуры с применением светлого и темного поля, а также ширины колец микродифракционных отражений (рис. 32, *в*). Формирование

текстуры в нанокompозитах « $n\text{TiN}-\text{Cu}$ » и однофазных TiN покрытиях происходит [90–92] механизмом столбчатого роста кристаллитов TiN. Это связано с формированием высоких локальных внутренних напряжений, определяющих высокую горизонтальную и азимутальную кривизну–кручения решетки $X_{ij} = 30$ град/мкм, обнаруживаемую по наличию многочисленных тонких контуров экстинкции (рис. 30, а). Соответственно, в отражающих положениях при электронно-микроскопическом исследовании микроструктуры находятся различные участки зерен (рис. 30, а). При наклоне фольги в колонне электронного микроскопа наблюдается непрерывное перемещение контуров экстинкции и соответствующих участков, наблюдаемых в темном поле зерен нитрида титана. На границах зерен при наклоне образца контур остается неподвижным и затем его положение дискретно меняется. Таким образом определяются контуры и размер ($d \cong 0,1-0,3$ мкм) отдельных зерен.

Как уже отмечалось, при темнопольном исследовании микроструктуры, обнаруживается фрагментация этих зерен на области размером 10–20 нм и углом разориентации между фрагментами $\Theta < 5^\circ$. Закономерное изменение ориентации фрагментов дает основание предполагать, что фрагментация является процессом релаксации высокой $X_{ij} \sim 30-50$ мкм⁻¹ непрерывной кривизны решетки по схеме полигонизации изогнутых зерен (рис. 31).

Таким образом, при взаимодействии в процессе роста и изменении ориентации кристаллической решетки столбчатых кристаллов формируются чрезвычайно высокие кривизна–кручение решетки $X_{ij} \leq 50$ град/мкм и локальные внутренние напряжения $\sigma_a \cong G/30$ (G — модуль сдвига), которые частично релаксируют при образовании малоугловых границ. Однако полной релаксации внутренних напряжений не происходит, рентгенографически обнаруживается различие параметров решетки в направлениях, нормальных и параллельных поверхности покрытия с их различием до 2%. Как уже указывалось выше, (рис. 30, б) наблюдается значительное увеличение ширины дифракционных линий по сравнению с полученными для прилегающего к подложке слоя ($\Delta h \leq 15$ нм) покрытия. Интересно, что найденные методом Шеррера по ширине рентгеновских линий средние размеры зерен $d = 15$ нм при значительном разбросе этих значений $d \cong 12-18$ нм для отдельных образцов оказались одного порядка с найденными для аналогичного нанокompозита « $n\text{TiN}-\text{Cu}$ » в [82, 87].

Очевидно, полученный экспериментально рентгеновским методом размер зерна отвечает найденным в настоящей работе размерам фрагментов зерен (рис. 33.). По-видимому, увеличение поперечного размера при конкурентном столбчатом росте кристаллов TiN наряду с изменением при этом ориентации кристаллической решетки и формированием текстуры являются основными факторами увели-

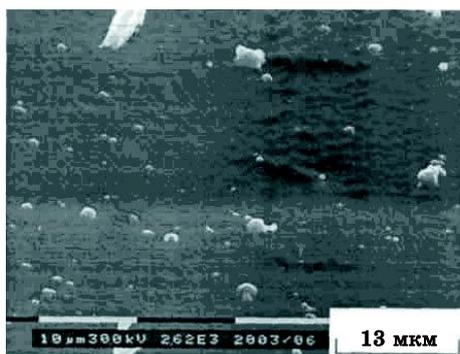


Рис. 33. Изображение структуры поверхности нанокompозитного покрытия TiN–Cu в растровом электронном микроскопе.

чения внутренних напряжений с увеличением толщины покрытия. Отметим в этой связи следующее. В [87] высокий уровень действующих внутренних напряжений сжатия ($\sigma_c = 4$ ГПа) в нанокompозите «*n*ZrN–Cu» и низкий уровень таких напряжений в нанокompозите «*n*AlN–Cu» ($\sigma = 0,1$ ГПа) связывается с различием в них размера зерна (соответственно 32 нм и 8 нм). Между тем, в покрытиях «*n*ZrN–Cu» наблюдается аналогичные найденным в «*n*TiN–Cu» текстура (111) и механизм столбчатого роста покрытия. Именно это обстоятельство, с нашей точки зрения, определяет высокий уровень внутренних напряжений. В частности, собственно увеличение размера зерна в «*n*AlN–Cu» до $d \cong 20\text{--}25$ нм не приводит к их существенному увеличению по сравнению с аналогичными покрытиями с размером зерна 8 мкм [87]. Таким образом, величина внутренних напряжений определяется не собственно размером зерен, а особенностями их тонкой дефектной субструктуры, определяемой механизмом и условиями роста покрытия. Очевидно, ввиду важности вопроса о механизме формирования внутренних напряжений в покрытиях представленное выше предположение требует специального исследования.

9. ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАЗ В ПЛЁНКАХ НА ОСНОВЕ Ti, НАНЕСЁННЫХ С ПОМОЩЬЮ РАСПЫЛЕНИЯ, ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ НИЖЕ 100°C

В последнее время было показано, что не только бомбардировка растущей плёнки, но и эффект перемешивания, т.е. добавление одного или более элементов к одноэлементному базовому материалу, может привести к модификации микроструктуры, фазового и химического составов нанесённых плёнок. Используя ионную бомбардировку и

эффект перемешивания можно контролировать текстуру, размеры зёрен и шероховатость поверхности наносимых плёнок [91, 92]. Однако в развитии кристаллической ориентации были обнаружены разительные отличия при увеличении отрицательного смещения U_s у плёнок из чистого Ti и плёнок на основе Ti [93]. Плёнки из чистого Ti были поликристаллическими при всех значениях U_s , а плёнки на основе Ti формировались не только как поликристаллы, но и как аморфные или нанокристаллические, и их характеризовала очень широкая полная ширина на полу максимуме (FWHM) вплоть до 10° и очень низкая интенсивность рефлексных линий.

Формирование нанокристаллических плёнок сильно зависит от типа и количества допинговых элементов, которые добавляют к Ti. При низком содержании допинговых элементов ($\cong 10\%$ или ниже) для получения плёнок с широкими и низкоинтенсивными рефлексными (что является типичным свойством нанокристаллических плёнок) необходима комбинация ионного облучения и эффекта перемешивания. И, наоборот, при получении плёнок из сплавов с высоким содержанием (выше 10%) допинговых элементов перемешивание Ti и допинговых элементов является доминирующим процессом, который сам по себе образует сплавные плёнки с наноструктурой с очень широкими (FWHM $\cong 10^\circ$) низкоинтенсивными рефлексными даже при нулевом смещении $U_s = 0$. Собственные особые свойства нанокристаллических плёнок, как ожидают, можно использовать для производства новых материалов. Поэтому во многих лабораториях очень интенсивно исследуются нанокристаллические материалы; см. напр., [93–95]. Эффект перемешивания играет ключевую роль не только в производстве нанокристаллических сплавных плёнок, но также позволяет формировать низкотемпературные фазы в сплавных плёнках, нанесённых при температуре подложки ниже 100°C . Формирование этих высокотемпературных фаз при низких температурах подложки имеет большое научное и практическое значение. Не смотря на это, по нашему мнению, статьи, посвященные этому вопросу, отсутствуют. Поэтому основной целью данной статьи является представление результатов экспериментов, которые демонстрируют формирование высокотемпературных фаз в плёнках на основе сплавов Ti, нанесённых на подложки с температурой ниже 100°C методом распыления.

9.1. Детали эксперимента

Плёнки на основе Ti наносили с помощью распыления в камере из нержавеющей стали, используя несбалансированный пленарный магнетрон на постоянном токе с круглым катодом диаметром 100 мм, оснащённым двумя электромагнитами (внутренним I_1 и внешним I_2). Готовили три типа плёнок в двух камерах из нержа-

веющей стали в аргоне (99,998%) в качестве рабочего газа. Чистая плёнка Ti в камере (диаметром 150 мм и длиной 195 мм) закачивалась масляным диффузионным насосом ($2000 \text{ л}\cdot\text{с}^{-1}$) и возвращалась ротационным насосом ($60 \text{ м}^3\cdot\text{час}^{-1}$), а TiCr- и TiFe-плёнки закачивались в камеру (152 мм диаметром и длиной 225 мм) масляным диффузионным насосом ($250 \text{ л}\cdot\text{с}^{-1}$) и откачивались ротационным насосом ($5 \text{ м}^3\cdot\text{час}^{-1}$). Чистые плёнки Ti напылялись с катода Ti (99,95 вес.%), а плёнки TiFe — с катода TiFe (90 вес.% Ti и 10 вес.% Fe). Их наносили на ненагретую стеклянную подложку (температура подложки возрастала при нанесении от комнатной (КТ) до примерно 80°C благодаря энергии, доставляемой конденсирующимися частицами). Плёнку TiCr, напылённая с TiCr (90 вес.% Ti, 10% Cr) катода наносили на нагретую ($\cong 200^\circ\text{C}$) подложку из нержавеющей стали. Температуру измеряли с помощью термопары Ni/NiCr, прикреплённой с задней стороны столика с подложкой. В таблице 6 приведены точные экспериментальные параметры каждой из плёнок.

Толщины плёнок измеряли с помощью полипрофилометра Alphastep 100. Фазовый состав напылённых плёнок определяли анализом XRD на дифрактометре Siemens D-500 в CoK_{α_2} излучении.

ТАБЛИЦА 6. Режимы напыления для всех трёх плёнок.

	Подложка	Чистый Ti стекло	TiCr сталь	TiFe стекло
давление газа	p_{Ar} (Па)	0,4	0,6	1
ток мишени	I_d (А)	10	I	1
напряжение на мишени	U_d (В)	510	260	260
смещение подложки	U_s (В)	u_{f1}^a	-150	-150
плотность тока подложки	j_s (мА/см ²)		0,32	0,25
температура подложки	T_s (°C)	≤ 80	200	< 65
толщина плёнки	h (мм)	$\cong 1$	4	0,75
время нанесения	t_d (min)	I	104	22
расстояние подложка–мишень	d_{s-t} (нм)	80	60	60
внутренний электромагнитный ток	I_1 (А)	2	1,6	1,6
внешний электромагнитный ток	I_2 (А)	I	0,5	0,5

u_{f1}^a — плавающий потенциал

9.2. Чистые плёнки Ti

Сравнения типичных картинок XRD, измеренных для плёнки из чистого альфа-Ti (99,5%), нанесённой с помощью распыления на ненагретую стеклянную подложку, и рефлексы стандартного гексагонального альфа-Ti (c - β Ti) и нестандартного кубического бета-Ti представлены на рис. 34.

Ясно видно, что (1) стандартный (h - α Ti) характеризуется большим числом рефлексов (21 в измеренном диапазоне); (2) стандартный (c - β Ti) ($a = 0,33065$ нм) характеризуется только 9 рефлексами в том же диапазоне; (3) измеренные картинки XRD чрезвычайно хорошо совпадают с почти со всеми рефлексами стандартного (c - β Ti) ($a = 0,2950$ нм, $c = 0,4688$ нм) и показывают большое количество рефлексов (19–21) стандартного h - α Ti; (4) измеренные картинки XRD не показывают совпадений с c - β Ti; стандартные рефлексы (110) и (220), которые находятся в похожих положениях 2θ как стандартные рефлексы (002) и (004) h - α Ti, о которых нельзя ска-

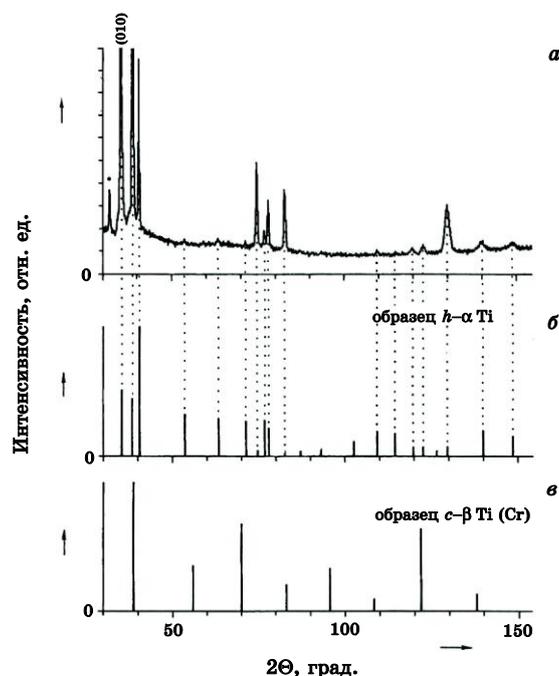


Рис. 34. (а) Картинки XRD для плёнки чистого Ti (99,5%), нанесённой путём напыления на ненагретую стеклянную подложку в следующих режимах: $I_d = 1$ А, $U_d = 510$ В, $U_s = U_{f1}$, $p_{Ar} = 0,4$ Па, $d_{s-t} = 80$ мм, $I_1 = 2$ А, $I_2 = 1$ А. (б) Линии рефлексов для стандартного порошка h - α Ti. (в) Линии рефлексов для c - β Ti, рассчитанные для $a = 0,3221$ нм.

зять, что они происходят от c - β Ti по причинам, о которых говорится в пунктах (1) и (3).

Совершенное совпадение угловых положений рефлексов измеренных картинок XRD с картинками от стандартного h - α Ti (табл. 7) ясно показывает, что чистая плёнка Ti, напылённая на не нагретую подложку из стекла ($T_s < 100^\circ\text{C}$), формирует низкотемпературную гексагональную структуру h - α Ti, как предсказывает равновесная фазовая диаграмма.

Этот результат находится в хорошем согласии с данными о настоящем состоянии дел. Высокотемпературная фаза плёнки Ti не может при охлаждении полностью сохраняться до тех пор, пока в ней находятся допинговые элементы, содержание которых превышает минимальное значение, т.е. 6 ат. % Cr.

ТАБЛИЦА 7. Угловое соответствие экспериментальных картинок XRD для чистых плёнок Ti с линиями рефлексов стандартных h - α Ti и c - β Ti.

hkl	h - α Ti 2 Θ (°)	h - α Ti, интенсивность	Соответствие эксп. рез.	hkl	c - β Ti, 2 Θ (°)	c - β Ti, интенсивность	Соответствие эксп. рез.
010	35,063	30	X				
002	38,402	26	X	110	38,481	100	—
011	40,150	100	X				
102	53,008	19	X	200	55,451	12	—
110	62,960	19	X	211	69,605	17	—
103	70,657	16	X				
200	74,263	2	X				
112	76,294	16	X				
201	77,320	13	X				
004	82,277	2	X	220	82,444	4	—
202	86,707	2	X				
104	92,611	3	X	310	94,924	5	—
203	102,233	6	—				
211	109,054	11	X	222	107,624	1	—
114	114,177	10	X				
212	119,272	4	X				
105	122,252	4	X	321	121,303	6	—
204	126,280	2	—				
300	129,562	4	X				
213	139,460	12	X	400	137,455	1	—
302	148,397	9	X				
				411	162,548	4	не измерено

X означает совпадение; — означает несовпадение

9.2.1. Плёнки из сплава Ti–Cr

На рисунке 35 показаны картиннки XRD для плёнок из сплава Ti–Cr толщиной 4 мкм с содержанием Cr 14 вес.% и напылённые на подложку из стали CSN 15 330, нагретые до температуры $T_s = 200^\circ\text{C}$.

Для определения фазового состава этой плёнки мы подгоняли картиннки XRD к стандартным линиям рефлексов для $c\text{-}\beta$ Ti(Cr), $h\text{-}\alpha$ Ti, TiCr_2 и Cr, т.е. к тем фазам, которые могли бы быть сформирова-

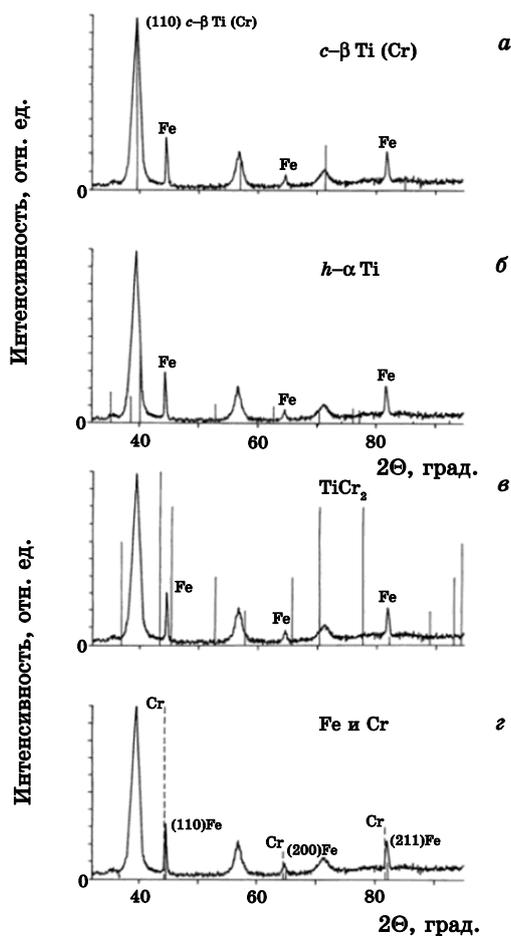


Рис. 35. Картиннки XRD для плёнки Ti — 14 вес.% Cr толщиной 4 мкм, которая была нанесена на подложку стали 15 330 в следующих режимах: $I_d = 1$ А, $U_d = 260$ В, $U_s = -150$ В, $I_s = 22$ мА, $p_{Ar} = 0,6$ Па, $d_{s-t} = 60$ мм, $T_s = 200^\circ\text{C}$, $I_1 = 1,6$ А, $I_2 = 0,5$ А. (а) Соответствие $c\text{-}\beta$ Ti(Cr) (рассчитанное для $a = 0,32210$ нм), (б) Соответствие $h\text{-}\alpha$ Ti. (в) Соответствие TiCr_2 . (г) Соответствие Cr и Fe.

ны согласно диаграмме фазового равновесия в сплаве Ti–Cr.

Эти измеренные XRD картинки (1) чрезвычайно хорошо подгоняются к линиям рефлексов для c - β Ti(Cr), рассчитанным для $a = 0,322 \cdot 10$ нм; (2) не подгоняются к линиям для h - α Ti; анализ пика Fe (211) при $2\Theta = 82,03^\circ$, который полностью совпадает с рефлексом (004) для h - α Ti, показал, что экспериментальный пик при $2\Theta = 82,03^\circ$ не состоит из двух различных пиков (Fe + h - α Ti), а состоит только из пика Fe. В свою очередь, это означает, что большой пик на $2\Theta = 38,4^\circ$ не может быть рефлексом h - α Ti, хотя его пик (004) второго порядка должен существовать в какой-то степени, поэтому, должно быть, это рефлекс (110) для c - β Ti(Cr); (3) не подгоняется под линии (i) TiCr₂, что указывает на то, что формирования низкотемпературного соединения нет; и (ii) чистый Cr, что говорит о том, что сегрегация Cr происходит в процессе нанесения плёнки TiCr.

Этот эксперимент ясно показывает, что плёнка из сплава, в отличие от плёнки из чистого Ti, формирует высокотемпературную кубическую структуру c - β Ti(Cr) даже если её распыляют при $T_s = 200^\circ\text{C}$, которая намного ниже $T_s = T_{htp} \geq 667^\circ\text{C}$, что, согласно диаграмме фазового равновесия, является сплавом Ti–Cr. Эта температура является минимальной для формирования фазы c - β Ti(Cr).

Мы полагаем, что формирование высокотемпературных фаз при низких температурах подложки $T_s < T_{htp}$ является результатом быстрого охлаждения, которое сопровождается сильнонеравновесный процесс нанесения плёнок путём распыления, происходящий на атомном уровне.

При таком процессе плёнка формируется путём конденсации атомов, обладающих относительно большим количеством энергии (порядка эВ). И этого достаточно, чтобы сформировать высокотемпературную фазу. Очень быстрая диссипация этой энергии в непосредственной близости от каждого падающего атома приводит к чрезвычайно быстрому охлаждению и к замерзанию высокотемпературной фазы c - β Ti(Cr) в плёнке из сплава Ti–Cr.

9.2.2. Плёнки из сплавов Ti–Fe

Мы также исследовали формирование высокотемпературной фазы во время магнетронного нанесения плёнок из сплава Ti–Fe путём напыления. Чтобы избежать проблем с рефлексом от стальной подложки Fe, мы наносили плёнку из сплава Ti–Fe на стеклянную подложку.

Картинки XRD для плёнки из сплава Ti–Fe 0,75 мкм толщиной, содержащей 14 вес.% Fe и нанесённой на ненагретую стеклянную подложку (T_s увеличивается с комнатной температуры до 65°C), представлены на рис. 36.

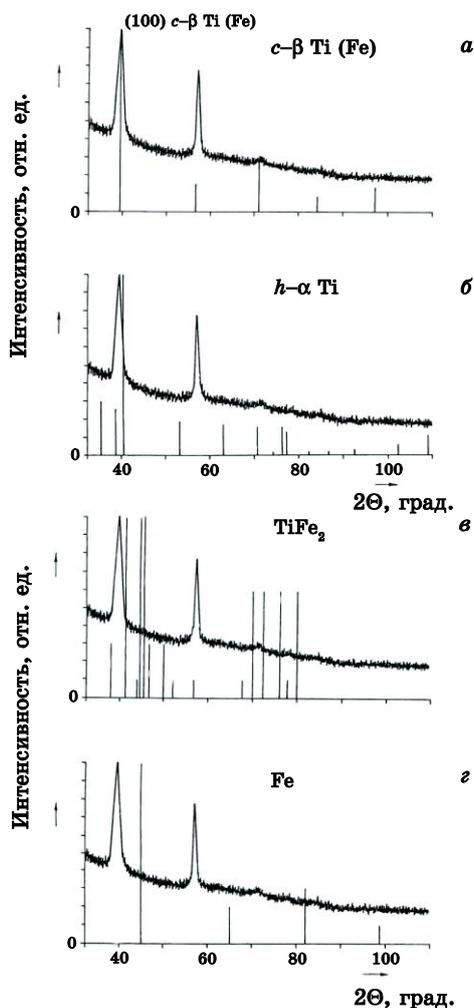


Рис. 36. Картинки XRD для плёнки Ti–10 вес.% Fe, нанесённой на ненагретую стеклянную подложку в следующих режимах: $I_d = 1$ А, $U_d = 260$ В, $U_s = -150$ В, $I_s = 17,4$ мА, $p_{Ar} = 1$ Па, $d_{s-t} = 60$ мм, $T_s \leq 65^\circ\text{C}$, $I_1 = 1,6$ А, $I_2 = 0,5$ А. (а) Соответствие $c\text{-}\beta$ Ti(Cr) (рассчитанное для $a = 0,32482$ нм), (б) соответствие $h\text{-}\alpha$ Ti, (в) соответствие TiFe_2 , (г) соответствие Fe.

Показано совпадение измеренных картинок XRD и $c\text{-}\beta$ Ti(Fe), $h\text{-}\alpha$ Ti, TiFe_2 и Fe. Из рисунка 36 видно, что измеренная картинка XRD (1) соответствуют очень хорошо рефлексам от стандартного $c\text{-}\beta$ Ti(Fe) (рассчитанного для $a = 0,32482$ нм, соответствующего 14 вес.% Fe в Ti) и (2) эта картинка показывает всего три рефлекса, что характерно для $c\text{-}\beta$ Ti (Fe).

Этот эксперимент показывает, что плёнка из сплава Ti–Fe также

формирует высокотемпературную кубическую структуру ϵ - β Ti (Fe), когда её напыляют при T_s , которая значительно ниже $T_s = T_{htp} > 590^\circ\text{C}$, что необходимо для формирования высокотемпературной фазы при равновесном процессе. Это означает, что добавление одного или более элементов к базовому материалу, в принципе, меняет механизм роста плёнки из сплава по сравнению с механизмом роста чистой плёнки из одного элемента.

Авторы обнаружили, что формирование высокотемпературных фаз в плёнках из сплавов не зависит ни от типа подложки (высокотемпературные фазы формировались как на стеклянных, так и на стальных подложках), ни от смещения подложки, которое мы изменяли в наших экспериментах. Однако, необходимо более детальное исследование для полного понимания и описания процессов формирования высокотемпературных фаз при напылении плёнок. Такое исследование и проводится в данное время.

10. НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Основными методами получения таких материалов являются: интенсивная пластическая деформация, кристаллизация аморфных сплавов, компактирование порошков, синтез наноструктурных металлов осаждением из закритических жидкостей, а также химическое и физическое осаждение [98–100].

Литературные данные свидетельствуют [101–103], что наиболее важным элементом структуры наноматериалов, которая определяет их микроскопические физико-механические свойства, являются границы разделов, а для гетерофазных наноструктурных материалов — дополнительно и межфазные границы. В работах [104, 105] показано, что уменьшение размеров кристаллитов в металлах ниже некоторой пороговой величины приводит к значительному изменению физико-механических свойств.

Для понимания механических (деформационных) свойств наноструктурных материалов разработаны многочисленные теоретические модели. Так, в обзорах [106–108] обсуждаются особенности структуры и свойств нанокристаллических материалов с составом близким к составу металлических соединений. Проанализированы методы получения наноструктурных металлических материалов, а также структура и физические свойства.

В работе [109] представлены результаты исследований механизмов пластической деформации и зависимости предела текучести от размера зерна нанокристаллических материалов. Проведенный в работе анализ свидетельствует, что при пластической деформации наноматериалов следует учитывать возможности смены механизмов деформации в зависимости от размера зерна (рис. 37). Для по-

нимания физических причин такого механического поведения предложена схема их классификации. Это позволит построить карты структурных механизмов пластической деформации, что сделает возможным прогнозировать механическое поведение этого класса материалов по их структуре.

Кинетика релаксационных процессов в нанокристаллических соединениях рассмотрена в работе [110]. Рассмотрены механизмы и кинетика термически активированных процессов релаксации неравновесных структур в нанокристаллических соединениях (восстановление ближнего и дальнего порядка, рекристаллизация, рост доменов и релаксация внутренних напряжений). Показано, что уменьшение размера зерен приводит к увеличению суммарного теплового эффекта и изменения вклада отдельных процессов в суммарный эффект релаксации.

Аналогичные по составу, нанокристаллические материалы, но только в виде пленок и покрытий можно получать химическим (CVD) и физическим (PVD) осаждением из газовой фазы. В отличие от газофазного синтеза, образование наночастиц при этом происходит непосредственно на поверхности подложки. Так, к примеру, ионная бомбардировка, которая применяется в ионно-плазменных методах при осаждении покрытий, позволяет управлять механизмом образования и ориентацией зерен. Регулируя энергию и плот-

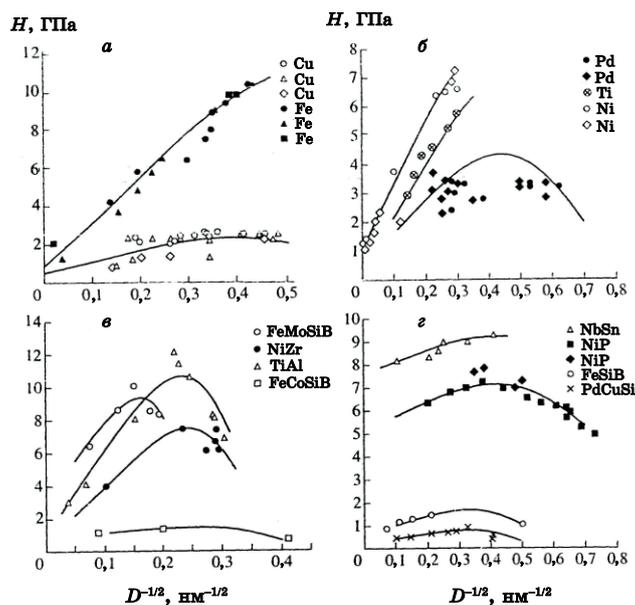


Рис. 37. Экспериментальные данные зависимости микротвердости от размера зерна нанокристаллических материалов [109].

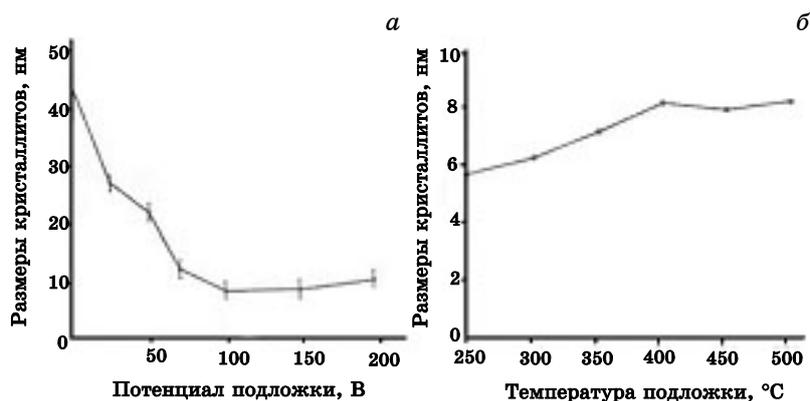


Рис. 38. Зависимость размеров кристаллитов CrN: а) потенциал смещение подаваемый на подложку; б) температуры. [111]

ность потока бомбардирующих ионов, можно изменять размер зерен и кристаллитов, т.е. управлять их размерами. В работе [111] показано, что путем изменение энергии бомбардирующих ионов можно влиять на размер кристаллитов при осаждении покрытия CrN. Размеры кристаллитов CrN снижаются от 45 нм до $\cong 8-9$ нм в зависимости от потенциала, подаваемого на подложку (рис. 38).

Изучению влияния импульсного ВЧ напряжения на размер кристаллитов при осаждении однослойного покрытия TiN посвящена работа [112].

На рисунке 39 приведена кривая зависимости размеров кристаллитов TiN от импульсного ВЧ потенциала подаваемого на подложку.

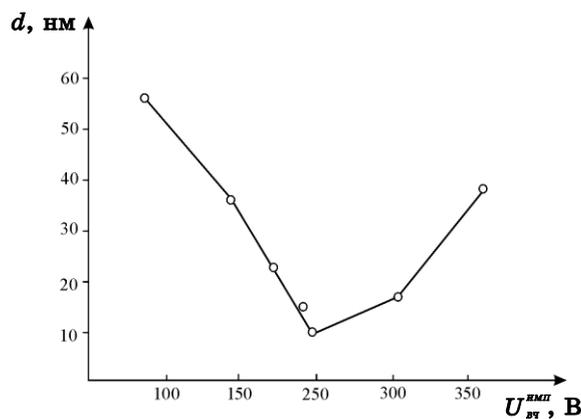


Рис. 39. Изменение размеров кристаллов TiN ($d = 90$ А, $p = 0,3$ Па) [112].

Как видно из приведенного графика, эта зависимость имеет немонотонный характер. При импульсном осаждении покрытий происходит значительное уменьшение размеров кристаллитов с 60 нм до 10–15 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 ($U_{см} \cong 200$ В) очень мелких сильно разориентированных зерен. Этому состоянию соответствует высокая микротвердость $H_{\mu} = 28,5$ ГПа. Увеличение импульсного ВЧ-напряжения в дальнейшем, по-видимому, приводит к перераспределению дислокаций, расположенных вблизи зерен и дефектов, что способствует уменьшению внутренних напряжений. Начинается рост зерен и миграции их границ, т.е. происходит перестройка дефектной структуры в границах зерен и вблизи них, со снижением внутренних напряжений, при этом микротвердость снижается. Можно сделать такое предположение, что импульсное нанесение приводит к изменению функции распределения зерен, при этом кратковременность, сильная неравновесность процессов позволяет создавать на поверхности слои с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Регулируя величину импульсного ВЧ напряжения, можно управлять размерами кристаллитов в покрытии, т.е. получать нанокристаллические покрытия.

Результаты изучения износостойкости при различных параметрах импульсного ВЧ напряжения представлены на рис. 40.

Изучение взаимосвязи основных характеристик нанополикристаллических покрытий полученных вакуумно-дуговым методом с их физико-механическими свойствами (твердостью) посвящена работа [113]. Показано, что покрытия γ - Mo_2N обладают высокой степенью дисперсности кристаллических зерен. Средний размер их в фазе γ - Mo_2N не превышал 30 нм, что свидетельствует о том, что при синтезе нитрида молибдена формируется нанополикристаллическое покрытие. Увеличения твердости покрытия до 30–34 ГПа авторы связывают с формированием в нем наноструктурного состояния, где определяющую роль играют межзеренные границы.

Как следует из проведенного выше анализа результатов опубликованных работ, такие свойства нанокристаллических покрытий как размер и ориентация зерен сильно зависят от технологических параметров осаждения — ионной бомбардировки, потенциала смещения, температуры подложки, плотности потока и энергии ионов. Поэтому для достижения желаемых результатов в каждом конкретном случае необходимо стремиться к оптимизации процесса осаждения покрытий.

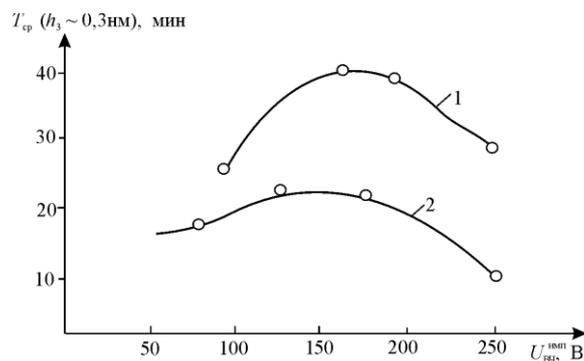


Рис. 40. Влияние импульсного ВЧ напряжения на стойкость инструмента Т5К10 с покрытием TiN: точение стали 45 (HB180 с $V = 2,5$ м/с; $t = 0,5$ мм; $s = 0,25$ мм/об): 1 — импульсная ВЧ технология; 2 — метод КИБ [112].

Для увеличения прочностных характеристик нанокompозитных покрытий необходимо стремиться к созданию многослойных покрытий с чередующимися нанослоями металлов, отличающимися, с одной стороны, упругими свойствами, а с другой стороны, близкими по значению коэффициента термического расширения.

В работе [114] проанализирован процесс получения микронанослойных покрытий, вакуумно-дуговым методом и исследованы их свойств. 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. Предложен возможный механизм формирования микро-, наноструктурных слоистых конденсатов в условиях непрерывного воздействия бомбардирующих поверхность конденсации ускоренных частиц осаждаемого потока. В процессе формирования кристаллитов происходит радиационно-стимулированное перераспределение элементов осаждаемого потока и дефектов структуры формирующего материала покрытия.

Фазовый состав, структура многослойных нанокристаллических покрытий на основе нитридов и карбидов титана полученных, вакуумно-дуговым методом изучено в работе [115]. Показано, что с увеличением количества межфазных границ возрастает количество карбонитрида титана в многослойных покрытиях, а величина микротвердости покрытий в 1,5–2,0 раза превышает микротвердость однослойных покрытий из нитридов и карбидов титана, полученных вакуумно-дуговым методом.

Изучению свойств многослойно-композиционных покрытий с наноразмерными слоями для режущего инструмента посвящена работа [116]. Для получения покрытий с супермелкодисперсной

кристаллической структурой была разработана ионно-плазменная технология, в которой комбинируется вакуумно-дуговой процесс осаждения с полной фильтрацией микрокапельной составляющей ионного потока и ассистирующая поверхностная обработка импульсным потоком высокоэнергетических металлических ионов. Предложена концепция создания для режущего инструмента покрытий многослойно-композиционный архитектуры с чередующимися слоями, каждый из которых имеет функциональное назначение. Предложен ряд покрытий с наноразмерными слоями на основе систем TiN, CrN, Ti–Al–N, Ti–Cr–N, Ti–Al–Cr–N. Проанализированы особенности влияния наиболее значимых технологических параметров (I_d , p , U_{cm}) при осаждении Ti–Al–N слоев на микротвердость, толщину и прочность адгезии покрытий с подложкой. Результаты исследований стойкости и износостойкости инструмента со слоями Ti–Al–N при различных значениях U_{cm} показало, что напряжение U_{cm} оказывает сильное влияние на интенсивность изнашивания и стойкость инструмента, причем зависимость «стойкость– U_{cm} » имеет экстремальный характер. Это позволяет направленно управлять составом и свойствами слоев многослойно-композиционных покрытий.

В работе [117] прослежено формирования структуры многослойных наноструктурных пленок, полученных из потоков металлической плазмы.

На рисунке 41 представлена зависимость микротвердости от числа слоев в многослойных покрытиях. Исследования показывают, что в многослойном покрытии со слоями, отличающимися размерами кристаллических решеток, при толщине $\cong 30$ нм (60 слоев), микротвердость составила 60 ГПа, поскольку зерна не успевают вырасти, и остаются в пределах 15–50 нм.

Это можно объяснить тем, что при осаждении ZrN и NbN, чередующихся с TiN, формируются переходные слои, состоящие из

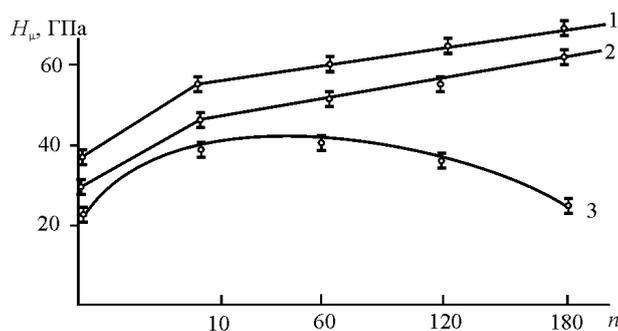


Рис. 41. Микротвердости толщины слоев (при общей толщине пленки $2 \pm 0,3$ мкм) [29]: 1 — TiN–NbN; 2 — TiN–ZrN; 3 — TiN–CrN [20].

твердого раствора (TiZr)N или (TiNb)N соответственно протяженностью 3–6 нм. Чередующиеся пленки TiN–CrN до 20 нм образуют твердый раствор (TiCr)N, с зернами, имеющими диаметр несколько сотен нанометров и значительно меньшую микротвердость всего покрытия в целом, а при толщине 20 нм и более в многослойных пленках появляются фазы TiN и CrN. Это подтверждают результаты исследований дифрактограмм TiN–CrN.

В работах [118, 119] было проведено изучение износа и изнашивающей способности ряда нанокристаллических покрытий, полученных методом вакуумно-дугового осаждения из сепарированной плазмы. Размер нанокристаллитов для TiN составил $\cong 30$ нм; Mo — 30 нм, Cu — $\cong 20$ нм. Покрытия TiN, TiN + Mo, TiN + бронза наносились на плоские образцы стали 15ХА. Испытания осуществляли на машине СМЦ-2 в среде масла АМГ-10 при температуре 30–45°C и нагрузке 150 Н. Время испытаний — один час. В качестве контртела служили цилиндры закаленной стали 44. В таблице 8 приведены значения объемного износа покрытий (W) и массового износа контртела (W').

Как следует из табл. 8, покрытия значительно повышает износостойкость образца-колодки. Сравнение результатов дает основание утверждать, что наилучший комплекс свойств реализуется на образцах с покрытием TiN + бронза. Это покрытие оказывается практически таким же износостойким, как TiN, но обладает при этом в несколько раз меньшей изнашивающей способностью. Однако характеристики многослойных покрытий сильно зависят от равномерности толщины нанослоев входящих в состав покрытий, что достаточно трудновыполнимо в реальных условиях осаждения их на поверхность конкретных изделий.

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

ТАБЛИЦА 8. Результаты изучения износа пары «покрытие–сталь 45» в среде масла АМГ-10

Состав покрытия	Толщина покрытия, мкм	$W' \cdot 10^{-3}$, мм ³	W , г
TiN	1,0	6,0	4,0
TiN + Mo	1,0 + 0,5	6,0	3,0
TiN + БрАЖ9-4	1,0 + 0,5	7,0	1,0
Образец без покрытия	—	2,270	3,0

росту зерен основной фазы.

В работе [120] изучалась структура и механические свойства покрытий Ti–Zr–N, полученных методом вакуумно-дугового осаждения. Полученные покрытия представляют собой твердые растворы $Ti_xZr_{1-x}N$ ($0,30 < x < 0,38$) и имеют столбчатую структуру зерен. Размер поперечного сечения столбчатых зерен полученных покрытий меняется от 60 до 100 нм, в зависимости от плотности плазменных потоков титана и циркония. Полученные покрытия благодаря малым частицам являются плотными и обладают высокой твердостью (микротвердость 26 ГПа при $x = 0,66$). Увеличение твердости, обусловлено механизмом твердорастворного упрочнения благодаря образованию энергетических барьеров возникающих при деформации решетки, и препятствующих свободному перемещению дислокаций. Стойкость пластин Т15К6 с нанесенным покрытием увеличилась на 30% по сравнению с покрытием TiN.

Исследованию метастабильных однофазных поликристаллических покрытий $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$, толщиной $\cong 3$ мкм, нанесенным магнетронным осаждением на постоянном токе посвящена работа [121]. Мишень Ti–Al (99,7%) была изготовлена методом порошковой металлургии. Покрытия наносили на полированные образцы из аустенитной нержавеющей стали А1S13221. Параметр решетки a_0 покрытий при $U_{см} < 80$ В, составил 0,4176 нм, увеличения потенциала $U_{см} > 150$ В приводили к увеличению a_0 до 0,4222 нм. Средний размер зерна уменьшался от 105 нм при $U_{см} = 0$ до 35 нм (рис. 42).

Микротвердость с увеличением потенциала $U_{см}$ изменялась от 10 ГПа при $U_{см} = 0$ до 42 ГПа $U_{см} = 250$ В. Авторы наблюдали уменьшение пористости, столбчатая структура нарушалась, плотность дислокаций увеличилась. Все это связано с агломерацией радиационных дефектов в результате ионной бомбардировки ионами аргона.

Трибомеханические свойства и структура нанокompозитных покрытий $Ti_{1-x}Al_xN$, полученных при магнетронном осаждении в условиях ионной бомбардировки рассмотрены в работе [122]. Результаты исследований свидетельствуют, что бомбардировка покрытий ионами в процессе роста приводит к уменьшению атомной концентрации алюминия, смене текстуры с (200) на (111) и уменьшению внутренних напряжений. В результате твердость повышается, износостойкость снижается. Покрытие $Ti_{1-x}Al_xN$, нанесенное на пластины твердого сплава Т15К6, повысило их работоспособность в 3–4 раза при скоростях резания 3–4 м/с без использования смазочно-охлаждающей жидкости.

Так в работе [123], показано, что легирование покрытия TiN медью 1,5 ат.% обеспечивает увеличение твердости от 22 до 30 ГПа. Размеры зерен сохраняются на уровне 22 нм (рис. 43). При увеличении содержания меди, размеры зерен снижаются до 5 нм, уменьшается твердость до 12 ГПа.

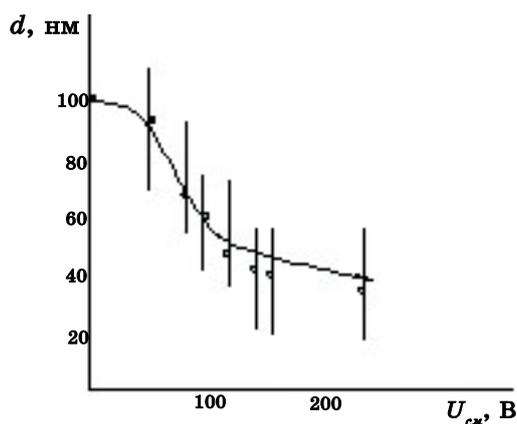


Рис. 42. Средний размер d покрытий $\text{Ti}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$ и стандартное отклонение размера зерен в зависимости от отрицательного потенциала смещения [121].

Известно, что механические свойства нанокристаллических покрытий характеризуются твердостью, коэффициентом упругого возврата, приведенным модулем Юнга. Согласно работе [124], эти величины можно определить путем наноиндентирования из кривых нагружения–разгружения. Глубина индентирования определяет твердость покрытия. Покрытие TiN с содержанием 1,5% Cu обладает большим коэффициентом упругого возврата по сравнению с TiN .

Покрытие TiN с содержанием 1,5% Cu обладают большим коэффициентом упругого возврата по сравнению с TiN (рис. 43). Однако с увеличением меди $\cong 12$ ат.% в покрытии, размер зерен и твердость уменьшается, а уровень пластической деформации увеличивается, приближаясь к уровню чистой меди (рис. 44, *в*).

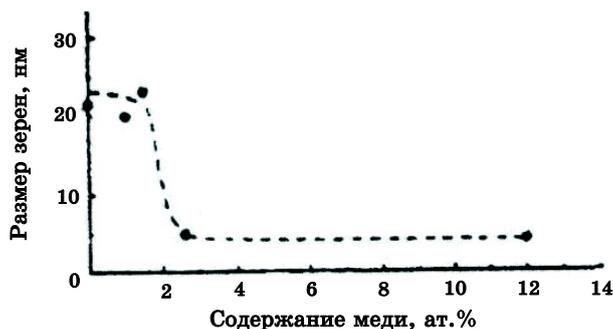


Рис. 43. Размер зерен TiN в зависимости от содержания меди.

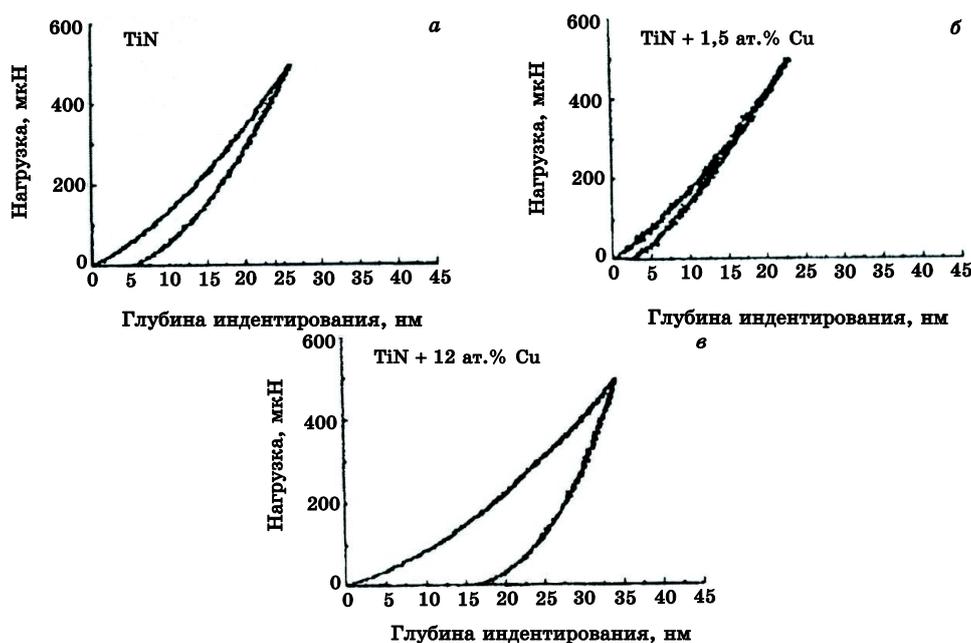


Рис. 44. Упругая и пластическая деформация: а — покрытие TiN; б — 1,5 ат.% Cu; в — 12 ат.% Cu.

Формированию нанокристаллических покрытий Ti-Cu-N из многокомпонентной металлической плазмы, посвящена работа [125]. Как свидетельствуют авторы работы, по всей толщине покрытий, полученных в оптимальных условиях осаждения, отсутствует столбчатая структура. Размер зерна составляет 10–40 нм. Вследствие структурных преобразований, твердость нанокристаллического покрытия в зависимости от содержания меди увеличилась и составила $H_V = 40,881$ ГПа (Ti-12% Cu-катод). При ионной бомбардировке в процессе осаждения количество меди в покрытии оптимизировалось на уровне 1,5% Cu. При этом происходит увеличения числа центров зарождающих кристаллитов на подложке, уменьшение их линейных размеров, адгезия покрытий увеличилась примерно в 2 раза.

Результаты формирования методом вакуумно-дугового осаждения нанослойных TiN_x/CrN_x покрытий рассмотрены в работе [126]. Расчет скоростей осаждения (толщины) при вращении подложки, которая последовательно пересекает осаждаемые плазменные потоки, позволил определить геометрические параметры, при которых формируются слоистые нанокристаллические структуры. Установлены закономерности изменений фазово-структурных характеристик получаемых покрытий в зависимости от давлений азота ($p_{N_2} \cong$

$\cong 0,001-1,0$ Па), ускоряющего потенциала подложки ($U \cong 100-300$ В) и зависящей от нее температуры конденсации ($T_k \cong 330-750^\circ\text{C}$).

Показано, что существенную роль в изменении структурно-фазовых характеристик играют сочетания параметров осаждения, обуславливающих радиационно-термическую активацию процессов формирования и особенности структурного состояния получаемых слоистых структур.

Структура и свойства метастабильных нанокристаллических пленок сплава Ni-Fe-C полученных методом импульсно-плазменного испарения изучалось в работе [127]. Показано, что полученные этим методом пленки характеризуются малым размером зерна $\cong 3-4$ нм. На основе магнитных измерений было установлено, что атомы углерода содержатся в решетке Ni-Fe в виде твердого раствора, соответственно уменьшая магнитный момент и экранируя обменное взаимодействие спинов *d*-металлов.

В работе [128] описано покрытие, в основу которого положен принцип равномерного распределения твердых высокодисперсных частиц в однородной пластичной матрице. В данном случае твердой фазой являлись частицы TiC, а мягкой матрицей — железо. Этот принцип был реализован при одновременном распылении арможелеза и титана в реакционной газовой среде — метане. Количественный фазовый анализ показал, что покрытия состоят из α -Ti, TiC, Fe₃C, α -Fe. Объем карбида титана составляет от 30 до 80%. Полученные покрытия характеризуются малым размером кристаллитов: области когерентного рассеяния (ОКР) фазы TiC находятся в пределах 10–15 нм. В таблице 9 приведены результаты измерений твердости покрытий, износа, среднего коэффициента трения, здесь также приведен фазовый состав покрытий Fe-TiC. Характеристикой изнашивающей способности покрытия является весовой износ контртела. Как видно из табл. 9, покрытие, в котором TiC 70%, имеет высокую изнашивающую способность. Покрытие, в котором TiC меньше 40%, имеет низкую изнашивающую способность, однако, износостойкость при этом падает. Покрытия, в которых TiC находится в пределах 40–70%, имеют высокую износостойкость при низкой изнашивающей способности.

Из таблицы 9 следует, что покрытия TiN по своим показателям существенно уступают композиции типа Fe-TiC. Следует также отметить, что износ контртела, работающего в паре с покрытием Fe-TiC, содержащим $\cong 60\%$ Ti, — минимален. Он определяется химическим и фазовым составом материала покрытия. Оптимальной износостойкостью обладают покрытия Fe-TiC с концентрацией Ti 40–70%, которая обеспечивает высокую износостойкость и наименьшую изнашивающую способность по отношению к контртелу. Для этих покрытий характерно также постоянное значение коэффициента трения при данных условиях испытания ($f \cong 0,09-0,1$).

ТАБЛИЦА 9. Результаты изучения трения и износа покрытий разного состава в паре со сталью 45.

Содерж. Ti в покры- тии, %	Износ		$f_{тр}$	H_{μ} , ГПа	Фазовый состав
	покрытия, 10^{-3} мм ³	контртела, г			
90	16	1,6	0,114	19,4	α -Ti + TiC + α -Fe
80	9,0	0,7	0,098	18,4	α -Ti + TiC + α -Fe
75	6,0	0,32	0,109	16,4	α -Ti + TiC + α -Fe + + Fe ₃ C
70	6,0	0,25	0,109	15,9	α -Ti + TiC + α -Fe + + Fe ₃ C
60	6,0	0,16	0,088	14,9	α -Ti + TiC + α -Fe + + Fe ₃ C
55	6,0	0,20	0,098	14,6	α -Ti + TiC + α -Fe + + Fe ₃ C
45	7,0	0,28	0,098	14,1	α -Ti + TiC + α -Fe + + Fe ₃ C
30	9,0	0,39	0,114	13,5	α -Ti + TiC + α -Fe + + Fe ₃ C
15	10	0,60	0,12	9,8	α -Fe + TiC + Fe ₃ C
TiN	21	12,9	0,138	24,0	TiN

На основе проведенных исследований можно сделать вывод, что мелкие кристаллиты TiC упруго деформируются нагрузками, прикладываемыми в процессе трения, матрица же сплава испытывает пластическую деформацию, что приводит к рассеиванию внешней энергии. Твердые зерна упрочняющей фазы TiC разделены между собой тонкими прослойками атомов другой фазы, которые, по-видимому, сегрегируют преимущественно на межзеренных границах. Это обеспечивает высокую износостойкость и низкую изнашивающую способность. Полученный композиционный материал покрытия Fe-TiC может быть рекомендован для эксплуатации в тяжело нагруженных узлах трения.

В работах [129, 130] с помощью магнетронного распыления мишеней и осаждением металлических паров в среде реакционного газа получены нанокристаллические пленки ZnO, AlN.

Из вышеприведенного анализа следует, что физико-механические характеристики нанокристаллических покрытий сильно зависят от химического состава. Изменение концентрации легирующего элемента, условий осаждения позволяет управлять сопротивлением пластической деформации, т.е. создавать новые материалы-покры-

тия с учетом конкретных условий их применения.

В последнее время большой интерес в литературе уделяется вопросам получения нанокристаллических углеродных и алмазоподобных покрытий и изучение их свойств.

В работах [131, 132] проанализированы результаты исследований по нанесению твердых углеродных конденсатов. Показано, что путем изменения параметров осаждение потока атомов и ионов углерода можно синтезировать пленки с самыми разнообразными структурными, физическими и механическими свойствами. Исследованы свойства пленок от рыхлых аморфных с низкой плотностью до сверхтвердых с алмазоподобными связями между атомами.

Проблеме нанесения углеродных и алмазоподобных покрытий посвящена работа [133]. Наносимые покрытия подразделяются на стеклоуглерод, микрокристаллический углерод (С), аморфный углерод (α -С), углерод (i -С). Приведены некоторые результаты исследований трибологических характеристик пленок полученных различными методами осаждения.

Физико-механические свойства, трибологические характеристики пленок алмазоподобного углерода и соединений углерода с азотом толщиной 500–600 нм, полученных методом осаждения из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы, изучены в работах [134]. В табл. 10 приведены механические свойства обоих покрытий. Изучался состав, микротвердость, модуль упругости, напряжения, коэффициент трения и износ покрытий.

Из приведенных данных видно, α -С значительно тверже и жестче CN_x . Сравнение этих покрытий показало, что покрытия CN_x с фуллереноподобной структурой сочетает в себе достаточно высокую твердость и пониженную жесткость с высокой эластичностью. Авторами было показано, что покрытия являются превосходными триботехническими материалами, однако их фрикционные характеристики отличаются друг от друга. К примеру, α -С предпочтительно использовать во влажных средах, а CN_x — в условиях трения в сухом азоте.

Экспериментальные исследования таких характеристик углеродных пленок, как количество кристаллической фазы фуллеренов, алмазоподобной и аморфной фаз, соотношения фуллеренов C_{60}

ТАБЛИЦА 10. Содержание азота N , толщина h , твердость H , модуль упругости E и напряжения F покрытий [37].

Покрытия	N (ат.%)	h (нм)	H (ГПа)	E (ГПа)	F (ГПа)
α -С	0	670	57 ± 5	560 ± 40	-4,9
CN_x	10	620	28 ± 1	260 ± 10	-0,4

и C_{70} рассмотрены в работе [135]. Для создания абляционной углеродной плазмы использовали мощные импульсные пучки (МИП), создаваемые различными ускорителями. Результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют, что соотношение количества кристаллической фазы фуллеренов C_{60} и C_{70} и аморфной фазы покрытий (толщина покрытий 117–345 нм), полученных на различных ускорителях, зависит от плотности ионного пучка, падающего на графитовую мишень. Количество алмазоподобного углерода в покрытии не превышает 5%.

В работах [136–138] приведены данные по применению нанокристаллических многослойных покрытий, полученных магнетронным, вакуумно-дуговым методами для повышения работоспособности режущего инструмента. Результаты стойкостных испытаний сверл с нанокристаллическим покрытием TiN/AlN с периодом слоев 3,6 нм, осажденным магнетронным способом [139] свидетельствуют, что их стойкость при сверлении стеклопластика повышается на 25% по сравнению с покрытием TiN.

Результаты вышеизложенных литературных данных, а также наши экспериментальные исследования свидетельствуют о широкой перспективе использования и внедрения в производство вакуумно-плазменной технологии осаждения, ионной имплантации для получения покрытий с нанокристаллической структурой, обладающих высокими физико-механическими и служебными характеристиками.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Украины по программе «Исследование физико-химических свойств наноструктур, сформированных ионно-плазменными методами» № 0106U000715, а также по проектам «Нанотехнологии, наноматериалы, нанопленки» и «Новые физические принципы получения наноматериалов, нанопокровтий и нанопленок с помощью пучков электронов, ионов и плазмы» НАН Украины. Авторы выражают благодарность своим ближайшим коллегам проф. Дяченко С. С., Фаренику В. И., Гриценку В. И., Кортаеву А. Д., Андриевскому А. Р., Prof. J. Musil, S. Veprek, D. Shtanski, E. Levashov за полезные советы, обсуждения и любезно предоставленные оттиски их работ.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W.-D. Munz, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4: 2717 (1986).
2. L. A. Donohue, I. J. Smith, W.-D. Munz, I. Petrov et al., *Surf. Coat. Technol.*, 94–95: 226 (1997).
3. I. Wadsworth, I. J. Smith, L. A. Donohue, and W.-D. Munz, *Surf. Coat. Tech-*

- vol.*, **94–95**: 226 (1997).
4. S. Veprek, M. Haussmann, and S. Reiprich, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **400**: 261 (1996).
 5. J. Musil, *Acta Metall. Sin.*, **18**: 1 (2005).
 6. J. Musil, *Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering*, in *Nanostructured Hard Coatings* (Eds. A. Cavaleiro and J. Th. M. de Hosson) (New York: Kluwer Academic–Plenum Publishers: 2005), chap. 10.
 7. S. Veprek, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17**: 2401 (1999).
 8. F. Kauffmann, G. Dehm, E. Arzt, and V. Schier, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **704**, No. W7.3.1 (2002).
 9. W. J. Meng, X.-D. Zhang, B. Shi, R. C. Tittsworth et al., *J. Mater. Res.*, **17**: 2628 (2002).
 10. M. Nose, Y. Deguchi, T. Mae, E. Honbo et al., *Surf. Coat. Technol.*, **174–175**: 261 (2003).
 11. N. Jiang, Y. G. Shen, Y. -M. Mai, T. Chan et al., *Mater. Sci. Eng. B*, **106**: 163 (2004).
 12. X. D. Zhang, W. J. Meng, W. Wang, L. E. Rehn et al., *Surf. Coat. Technol.*, **177–178**: 325 (2004).
 13. Z. G. Li, M. Mori, S. Miyake, M. Kumagai et al., *Surf. Coat. Technol.*, **193**: 345 (2005).
 14. H. Zeman, J. Musil, and P. Zeman, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **22**: 646 (2004).
 15. J. Musil, R. Daniel, P. Zeman, and O. Takai, *Thin Solid Films*, **478**: 238 (2005).
 16. J. Musil, R. Daniel, J. Soldan, and P. Zeman, *Surf. Coat. Technol.*, (2005) (in press).
 17. F. Kauffmann, G. Dehm, V. Schier, A. Schattke et al., *Thin Solid Films*, **473**: 114 (2005).
 18. K. Yamada and N. Kamiya, *Mater. Sci. Eng. A*, **261**: 270 (1999).
 19. H. Klem and C Schubert, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**: 2430 (2001).
 20. H. Klemm, C Taut, and G. Wotting, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**: 619 (2003).
 21. V. Medri and A. Bellosi, *J. Mater. Res.*, **19**: 1567 (2004).
 22. J. D. Wilcock and D. S. Campbell, *Thin Solid Films*, **3**: 3 (1969).
 23. J. Musil, S. Kadlec, V. Valvoda, R. Kuzel et al., *Surf. Coat. Technol.*, **43/44**: 259 (1990).
 24. *Smithells Metals Reference Book* (Ed. E. A. Brandes) (London: Butterworth Heinemann: 1992), p. 8.
 25. *Cohesion in Metals–Transition Metal Alloys* (Eds. R. Boom, W. C. Martens, A. R. Miedema, and A. K. Niessen) (Amsterdam: North Holland: 1998), chap. 3 and 12, p. 411.
 26. H. Holleck, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **496**: 2661 (1986).
 27. S. T. Oyama, *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides* (Glasgow: Blackie Academic and Professional: 1996).
 28. M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys* (New York: McGraw-Hill: 1958).
 29. J. D. Kuntz, G.-D. Zhan, A. K. Mukherjee, *Nanocrystalline-Matrix Ceramic Composites for Improved Fracture Toughness* (MRS Bulletin, Jan., 2004), p. 22.
 30. S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du, *Surf. Coat. Technol.*, **198**: 2 (2005).
 31. S. Zhang, X. L. Bui, X. T. Zeng, X. Li, *Thin Solid Films*, **482**: 138 (2005).
 32. W. D. Callister, Jr., *Materials Science and Engineering an Introduction, 6-th*

- Edition* (New York: Wiley: 2003).
33. W. F. Brown Jr. and J. E. Srawley, *ASTM STP*, **410**: 12 (1996).
 34. A. D. S. Jayatilaka, *Fracture of Engineering Brittle Materials*, (London: Applied Science Publishers: 1979).
 35. J. Musil, *Surf. Coat. Technol.*, **125**: 322 (2000).
 36. J. Musil, F. Kunc, H. Zeman, and H. Polakova, *Surf. Coat. Technol.*, **154**: 304 (2002).
 37. J. Musil, J. Vlcek, F. Regent, F. Kunc et al., *Key Engineering Materials*, **230–232**: 613 (2002).
 38. T. Y. Tsui, G. M. Pharr, W. C. Oliver, C. S. Bhatia et al., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **383**: 447 (1995).
 39. S. Zhang, X. L. Bui, Y. Fu, D. L. Butler et al., *Diamond and Related Materials*, **13**: 867 (2004).
 40. J. Musil, R. Daniel, P. Zeman, and O. Takai, *Thin Solid Films*, **478**: 238 (2005).
 41. J. Musil, P. Dohnal, and P. Zeman, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **23**, No. 4: 1568 (2005).
 42. J. Musil, R. Daniel J. Soldan, and P. Zeman, *Surf. Coat. Technol.* (2005) (in press).
 43. H. Gleiter, *Progress in Materials Science*, **33**: 223 (1989).
 44. S. Yip, *Nature*, **391**: 532 (1998).
 45. J. Musil and J. Vlcek, *Materials Chemistry and Physics*, **54**: 116 (1998).
 46. S. Veprek, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17**: 2401 (1999).
 47. J. Musil, *Surf. Coat. Technol.*, **125**: 322 (2000).
 48. A. A. Voevodin and J. S. Zabinski, *Thin Solid Films*, **370**: 223 (2000).
 49. V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin et al., *Philosophical Magazine A*, **82**, No. 2: 231 (2002),.
 50. J. Musil, J. Vlcek, F. Regent et al., *Key Engineering Materials*, **230–232**: 613 (2002).
 51. J. Musil, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, **18**, No. 3: 433 (2005).
 52. S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, and H. Du, *Surf. Coat. Technol.*, **198**, No. 1–2: 2 (2005).
 53. J. Musil, *Nanostructured Hard Coatings* (New York: Kluwer Academic–Plenum Publishers: 2005).
 54. T. Y. Tsui, G. M. Pharr, W. C. Oliver et al., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **383**: 447 (1995).
 55. J. Musil, F. Kunc, H. Zeman, and H. Polakova, *Surf. Coat. Technol.*, **154**: 304 (2002).
 56. J. Musil and M. Jirout, *Enhanced Toughness in Nanostructured Ceramic Thin Films, 5-th Asian–European International Conference on Plasma Surface Engineering (Sept. 12–16, 2005, Qingdao City, China)*.
 57. H. Zeman, J. Musil, and P. Zeman, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **22**, No. 3: 646 (2004).
 58. J. Musil, R. Daniel, P. Zeman, and O. Takai, *Thin Solid Films*, **478**: 238 (2005).
 59. J. Musil, P. Dohnal, and P. Zeman, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **23**, No. 4: 1568 (2005).
 60. J. Musil, R. Daniel, J. Soldan, and P. Zeman, *Surf. Coat. Technol.* (2005) (in press).

61. P. Zeman, J. Musil, and R. Daniel, *Surf. Coat. Technol.* (2005) (in press).
62. C. Linder, A. Dommann, G. Staufert, and M.-A. Nicolet, *Sens. Actuators A*, **61**: 387 (1997).
63. Y. J. Lee, B. S. Suh, S. K. Rha, and C. O. Park, *Thin Solid Films*, **320**: 141 (1998).
64. J. W. Nan, S. K. Hwang, and C. M. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, **62**: 115 (2000).
65. J. W. Nan, W. S. Choi, S. K. Hwang, and C. M. Lee, *Surf. Coat. Technol.*, **123**: 1 (2000).
66. J. O. Olowolafe, I. Rau, K. M. Unruh, C. P. Swann et al., *Thin Solid Films*, **365**: 19 (2000).
67. W.-D. Miinz, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**: 2717 (1986).
68. L. A. Donohue, I. J. Smith, W.-D. Miinz, I. Petrov et al., *Surf. Coat. Technol.*, **94–95**: 226 (1997).
69. I. Wadsworth, I. J. Smith, L. A. Donohue and W.-D. Miinz, *Surf. Coat. Technol.*, **94–95**: 315 (1997).
70. S. Veprek, M. Haussmann, and S. Reiprich, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **400**: 261 (1996).
71. H. Holleck, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**: 2661 (1986).
72. C. Berg, C. Friedrich, E. Broszeit, and C. Berger, *Handbook of Ceramic Materials* (Ed. R. Riedel) (Weinheim: Wiley-VCH: 2000), Table I, p. 968.
73. D. G. Morris, *Material Science Foundation. Vol. 2. Trans. Tech. Publication* (Switzerland, Germany, UK, USA: LVD: 1998), p. 1.
74. Р. З. Валиев, И. В. Александров, *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией* (Москва: Логос: 2000).
75. Н. И. Носкова и А. Р. Мулюков, *Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы* (Екатеринбург: УрО РАН: 2003).
76. S. Veprek, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17**, No. 5: 2401 (1999).
77. S. Christiansen, M. Albrecht, H. P. Strunk, and S. Veprek., *J. Vac. Sci. Technol. B*, **16**, No. 1: 19 (1998).
78. S. Veprek, M. Haussmann, and S. Reiprich, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**, No. 1: 46 (1996).
79. S. Veprek and S. Reiprich, *Thin Solid Films*, **368**: 64 (1995).
80. S. Veprek, P. Nesladek, A. Niederhofer, F. Glatz et al., *Surf. Coat. Technol.*, **108–109**: 138 (1998).
81. S. Veprek, S. Mukharjee, P. Karvankova et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **21**, No. 3: 532 (2003).
82. J. Musil, *Surf. Coat. Technol.*, **125**: 322 (2000).
83. P. Zeman, R. Cerstvy, P. H. Mayrhofer, C. Mutteres, and J. Musil, *Mater. Sci. Engrs. A*, **289**: 189 (2000).
84. J. Musil and H. Hruby, *Thin Solid Films*, **365**: 104 (2000).
85. J. Musil and H. Polakova, *Surf. Coat. Technol.*, **127**: 99 (2000).
86. J. Musil, P. Zeman, H. Hruby, and P. H. Mayrhofer, *Surf. Coat. Technol.*, **120–121**: 179 (1999).
87. J. Musil and J. Vlcek, *Proc. of 1st Intern. Congress and Radiation Physics, High Current Electronics and Modification of Materials* (Tomsk: 2000), vol. 3, p. 393.
88. А. Д. Коротаев, А. Н. Тюменцев, Ю. П. Пинжин, С. В. Овчинников и др., *Физика и химия обработки материалов*, № 1: 22 (2004).
89. A. D. Korotaev, A. N. Tyumentsev, and I. Yu. Litovchenko, *The Physics of*

- Metals and Metallography*, **20**, suppl. 1: 36 (2000).
90. A. N. Tyumentsev, A. D. Korotaev, Yu. P. Pinzhin, N. N. Koval et al., *Proc. of 1st Intern. Congress and Radiation Physics, High Current Electronics and Modification of Materials* (Tomsk: 2000), vol. 3, p. 442.
 91. J. Musil, J. Vlcek, V. Jezek, M. Kolega et al., *Surf. Coat. Technol.*, **76**: 274 (1995).
 92. J. Musil, J. Matous, and V. Valvoda, *Vacuum*, **46**: 203 (1995).
 93. R. Birringer, *Mater. Sci. Eng. A*, **117**: 33 (1989).
 94. A. Nakayama, T. Yoshioka, and T. Nomura, *Proceedings of the Seventh International Conference (Oct. 31–Nov. 2, 1993)* (Institute of Materials: 1994), p. 315.
 95. S. Veprek, S. Reiprich, and L. Shizi, *Appl. Phys. Lett.*, **66**: 2640 (1995).
 96. P. Duwez and J. L. Taylor, *Trans. ASM*, **44**: 495 (1952).
 97. Р. З. Валиев, И. В. Александров, *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией* (Москва: Логос: 2000).
 98. Р. А. Андриевский, *Успехи химии*, **66**, № 1: 57 (1997).
 99. А. И. Гусев, *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* (Москва: Физмалит: 2004).
 100. H. Glieter, *Acta mater.*, **48**: 1 (2000).
 101. H. Gleiter, *Progress in Materials Science*, **33**: 223 (1989).
 102. V. G. Gryaznov and L. I. Trusov, *Progress in Materials Science*, **37**: 289 (1993).
 103. Р. А. Андриевский, А. М. Глезер, *Физ. мет. металловед.*, **88**, вып. 1: 50 (2000).
 104. Р. А. Андриевский, А. М. Глезер, *Физ. мет. металловед.*, **89**, вып. 1: 91 (2001).
 105. М. А. Васильев, Г. И. Прокопенко, В. С. Филатова, *Успехи физ. мет.*, **5**: 345 (2004).
 106. С. В. Шевченко, Н. Н. Стеценко, *Успехи физ. мет.*, **4**: 219 (2004).
 107. Л. Н. Лариков, *Металлофиз. новейшие технол.*, **17**, № 9: 56 (1994).
 108. В. А. Поздняков, *Физ. мет. металловед.*, **96**, № 1: 114 (2003).
 109. Л. Н. Лариков, *Металлофиз. новейшие технол.*, **19**, № 1: 19 (1997).
 110. C. Gautier and J. Magnet, *Thin Solid Films*, **294**: 43 (1997).
 111. В. М. Береснев, *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, № 1: 109 (2006).
 112. В. М. Шулаев, А. А. Андреев, *Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета*, вып. 33: 57 (2006).
 113. Ю. В. Кунченко, В. В. Кунченко, Г. Н. Картмазов, И. М. Неклюдов, *Физическая инженерия поверхности*, **2**, № 1: 102 (2004).
 114. В. Н. Анциферов, С. П. Косогор, *Металлы*, № 6: 93 (1997).
 115. А. С. Верещака, А. А. Верещака, Л. Г. Дюбнер, *Резание и инструмент в технологических системах*, вып. 69: 21 (2004).
 116. Р. А. Андриевский, И. А. Анисимова, В. П. Анисимов, *Физика и химия обработки материалов*, № 2: 99 (1992).
 117. В. М. Мацевитый, Б. А. Полянин, М. С. Борушко, Л. М. Романова, *Электронная обработка материалов*, № 3: 29 (1983).
 118. В. М. Береснев, *Физическая инженерия поверхности*, **3**, № 1–2: 79 (2004).
 119. С. В. Злоцкий, В. В. Чаевский, *Материалы 6-й Междунар. конферен. «Взаимодействие излучений с твердым телом»* (Минск: 2004), с. 170.

120. O. Knoteck, M. Bohmer, and T. Leyendecker, *J. Vac. Sci. Technol.*, **4**, No. 6: 2695 (1986).
121. И. М. Гончаренко, Ю. Ф. Иванов, Ю. А. Колубаева и др., *Вакуумные нанотехнологии и оборудование*, **1**: 221 (2006).
122. Ю. В. Кунченко, В. В. Кунченко, И. М. Неклюдов, Г. Кармазов и др., *Вакуумные нанотехнологии и оборудование*, **1**: 226 (2006).
123. В. П. Сергеев, М. В. Федорищева, А. В. Воронов, О. В. Сергеев и др., *Известия Томского политехнического университета*, **309**, № 2: 149 (2006).
124. J. L. He, Y. Sethuhara, I. Shimuzu, and S. Miyake, *Surf. Coat. Technol.*, **137**: 38 (2001).
125. И. М. Гончаренко, Ю. Ф. Иванов, Ю. А. Колубаева, *Физ. мет. металловед.*, **96**, № 1: 100 (2003).
126. В.М. Мацевитый, В.М. Береснев, И.Б. Казак, А.К. Олейник и др., *Износостойкое покрытие* (А.с. 1202284 СССР, МКИ С23 С14/00, № 37633724-21) (Опубл. 01 сент. 1984).
127. А. Ф. Белянин, М. И. Самойлович, В. Д. Житковский, А. Л. Каменева, *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*, № 4: 35 (2004).
128. А. Ф. Белянин, В. А. Кривченко, Д. В. Лопаев, С. Н. Павлушкин и др., *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*, № 6: 48 (2006).
129. А. С. Бакай, В. Е. Стрельницкий, *Структурные и физические свойства углеродных конденсатов* (Москва: ЦНИИАтоминформ.: 1984).
130. В. Е. Стрельницкий, И. И. Аксенов, *Пленки алмазоподобного углерода* (Харьков: ННЦ «ХФТИ»: 2006).
131. A. Matthews and D. Tither, *Proc. of 5-th Internat. Cong. on Tribology* (1989), vol. **2**, p. 96.
132. В. Е. Стрельницкий, И. И. Аксенов, В. В. Васильев, А. А. Воеводин и др., *Физическая инженерия поверхности*, **3**, № 1–2: 43 (2004).
133. В. К. Струц, В. М. Матвиенко, А. В. Петров, Н. М. Полковникова, *Труды V Международ. конференц. «Радиционно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах»* (Томск: 2006), с. 89.
134. S. H. Yao, Y. L. Su, W. H. Kao, and T. H. Liu, *Materials Science and Engineering*, **392**, No. 1–2: 340 (2004).
135. P. Eh. Hovsepian, D. V. Lewis, and W.-D. Munz, *Surf. Coat. Technol.*, **133–134**: 166 (2000).
136. C. Ducros, V. Benevent, and F. Sanchette, *Surf. Coat. Technol.*, **163–164**: 681 (2003).