

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Структура и свойства твёрдых
и сверхтвёрдых нанокompозитных покрытий

А.Д. Погребняк, А.П. Шпак, Н.А. Азаренков, В.М. Береснев

Обсуждаются различные подходы к формированию нанокompозитных покрытий с высокой и сверхвысокой твёрдостью в диапазоне от ≤ 30 до 100–120 ГПа. Основное внимание уделяется анализу механизмов увеличения твёрдости в тонких (≤ 10 мкм) покрытиях. Рассмотрено несколько вариантов получения нанокompозитных многокомпонентных покрытий методами магнетронного распыления, ионно-стимулированного и вакуумно-дугового осаждения. Дается классификация твёрдых и сверхтвёрдых покрытий с высокой термической стабильностью. Показаны возможные применения наноструктурированных покрытий и некоторые перспективы дальнейшего развития этого направления.

PACS numbers: 61.46. – w, 62.20.Qp, 62.25. – g

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200901b.0035

Содержание

1. Введение (35).
2. Нанокompозитные покрытия с повышенной твёрдостью (36).
 - 2.1. Повышенная твёрдость. 2.2. Механические свойства нанокompозитных покрытий. 2.3. Поведение твёрдых нанокompозитов при высоких температурах. 2.4. Вязкость тонких нанокompозитных покрытий.
3. Физические и механические свойства напылённых плёнок Ta–Si–N с высоким содержанием (> 40 ат.%) Si (40).
 - 3.1. Скорость осаждения методом магнетронного распыления. 3.2. Механические свойства и макронапряжения. 3.3. Стойкость к оксидированию.
4. Связь упругонапряжённого состояния с дефектной структурой твёрдых покрытий типа nc-TiN–Cu и nc-AlN–Cu (41).
5. Сверхтвёрдые нанокompозиты (44).
6. Сравнение покрытий, упрочнённых ионной бомбардировкой, со сверхтвёрдыми, термически стабильными нанокompозитами (45).
7. Условия, необходимые для получения полной фазовой сегрегации при нанесении покрытий (46).
 - 7.1. Сопоставление результатов. 7.2. Условия, необходимые для реактивного распыления.

8. Сверхтвёрдые покрытия с твёрдостью 80–100 ГПа (49).
 9. Свойства сверхтвёрдых покрытий (50).
 - 9.1. Долговременная стабильность на воздухе при комнатной температуре. 9.2. Термическая стабильность и "самоупрочнение" нанокompозитов. 9.3. Стойкость к оксидированию. 9.4. Морфология и микроструктура.
 10. Механические свойства сверхтвёрдых нанокompозитов (55).
 11. Адгезионная прочность и разрушение многокомпонентных наноструктурных покрытий при царапании (59).
 12. Перспективы применения (60).
 13. Заключение (61).
- Список литературы (61).

1. Введение

Одним из приоритетных направлений современной науки и техники является разработка новых материалов, в частности, создание многокомпонентных нанокompозитных покрытий с характерным размером зерна менее 100 нм. Ожидается, что основной движущей силой научно-технического развития к середине XXI века станет нанотехнология. Сущность нанотехнологий состоит в их способности работать на атомном, молекулярном и надмолекулярном уровнях, в интервале размеров от 1 до 50 нм, для того чтобы создавать, обрабатывать и использовать материалы, устройства и системы, обладающие новыми свойствами и функциональными возможностями благодаря малому размеру элементов их структуры [1–5]. С физической точки зрения переход к наносостоянию связан с появлением размерных эффектов, под которыми следует понимать комплекс явлений, обусловленных изменением свойств вещества вследствие совпадения размера блока микроструктуры и некоторой критической длины, характеризующей данное явление (длина свободного пробега электронов и фотонов, толщина стенки доменов, критический радиус дислокационной петли и др.).

А.Д. Погребняк, А.П. Шпак. Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Бульвар ак. Вернадского 36, 252680 Киев, Украина, Тел. + 38(054) 278-39-86, + 38(068) 160-69-89, E-mail: apogrebnyak@simp.sumy.ua, alexp@i.ua
Н.А. Азаренков, В.М. Береснев. Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы 4, 61077 Харьков, Украина Тел. + 38(057) 720-32-52, + 38(050) 641-60-35, + 38(057) 706-33-35 E-mail: scpt@bi.com.ua; azarenkov@univer.kharkov.ua

Статья поступила 14 февраля 2008 г.,
после доработки 3 июля 2008 г.

Размерные эффекты проявляются, когда средний размер кристаллических зёрен составляет менее 50 нм, и наиболее отчетливо наблюдаются, когда размер зёрен приближается к величине менее 10 нм. В таблице 1 представлены некоторые размерно-зависимые свойства материалов [6–10]. В этой связи наноматериалы можно классифицировать по геометрической форме и размеру структурных элементов, из которых они состоят. Основными типами наноматериалов по размеру зёрен являются кластерные материалы, волоконные материалы, плёнки и покрытия, многослойные (многокомпонентные) структуры, а также объёмные нанокристаллические материалы, зерна которых имеют нанометровые размеры во всех трёх направлениях [1–19].

Поскольку в данном обзоре мы останавливаемся на нанокompозитных покрытиях с высокой твёрдостью, то прежде всего необходимо отметить уникальность этих наноструктурированных и нанокompозитных покрытий, которая заключается в высокой объёмной доле границ раздела фаз и их прочности, в отсутствии дислокаций внутри кристаллитов и возможности изменения соотношения объёмных долей кристаллической и аморфной фаз, а также взаимной растворимости металлических и неметаллических компонентов [7–12]. Так, например, наличие большой площади раздела фаз (объёмная доля которых может достигать $\leq 50\%$) в нанокompозитных покрытиях и плёнках позволяет существенно изменять их свойства как путем модификации структуры и электронного строения, так и за счет легирования различными элементами [1–4, 7, 19]. Прочность границ раздела способствует увеличению стойкости наноструктурированных (нанокompозитных) покрытий к деформации. Отсутствие дислокаций внутри кристаллитов увеличивает упругость покрытий. Отмеченные свойства позволяют получать на основе данных покрытий нанокompозитные материалы с улучшенными физико-химическими и физико-механическими свойствами, такими как высокая твёрдость ($H > 40$ ГПа), упругое восстановление ($W_e > 70\%$), прочность, жаро- и коррозионная стойкость [7, 12, 13–17]. Очень важной особенностью сверхтвёрдых нанокompозитных покрытий является то, что материалы с одинаковой твёрдостью могут различаться по величине модуля упругости (E), а также по стойкости к упругой деформации разрушения (H/E) и сопротивлению пластической деформации (H^3/E^2) (см., например, работы [5–12, 18]).

Таблица 1. Размерная зависимость физических свойств материалов

Свойства	Отклик материала на уменьшение размера зерна
Термические	Понижение температуры фазовых переходов, в том числе температуры плавления
Кинетические	Аномально высокие значения коэффициентов диффузии, снижение теплопроводности
Электрические	Более высокая электропроводность керамики, более высокое сопротивление металлов
Магнитные	Возрастание коэрцитивной силы
Механические	Снижение модулей упругости; повышение предела текучести, твёрдости, вязкости при разрушении, износостойкости; проявление сверхпластичности при высоких температурах

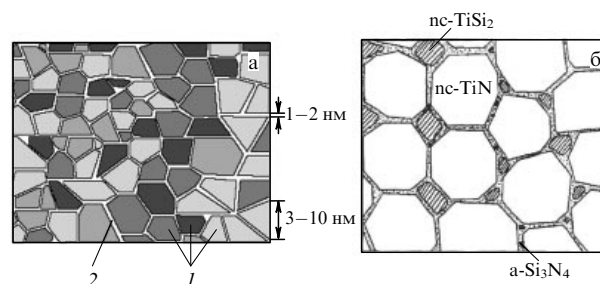


Рис. 1. (а) Идеализированное наноструктурированное покрытие [7] согласно теории Вепрека и др. и (б) схематическое изображение строения нанокompозитов nc-TiN/a-Si₃N₄/nc-TiSi₂ [127].

Вепрек с сотрудниками [19] предложили концепцию создания сверхтвёрдых нанокристаллических нанокompозитных покрытий, согласно которой такие покрытия должны состоять из свободных от дислокаций нанокристаллитов (твёрдых фаз) размером 3–10 нм, разделенных прослойкой аморфной фазы размером 1–3 нм. Идеализированная модель сверхтвёрдого нанокompозитного покрытия показана на рис. 1а [7]; на рис. 1б представлено схематическое изображение одного из нанокompозитов системы Ti–Si–N (см. ссылку в работе [9]).

Нанокompозит состоит из матрицы аморфного нитрида кремния Si₃N₄ [19] с включениями нанокристаллитов TiN и выделениями TiSi₂ на тройных стыках зёрен нитрида титана, при этом данные выделения могут быть как нанокристаллическими, так и аморфными [4, 7, 18, 19]. Необходимо отметить, что к наноматериалам не следует относить традиционные дисперсно-упрочнённые сплавы, в структуре которых имеются мелкие частицы нанометровых размеров, объёмная доля которых составляет всего лишь 5–20 % [15–18].

Таким образом, целью данного обзора является демонстрация различных подходов к образованию твёрдых и сверхтвёрдых покрытий, их анализ с точки зрения общих закономерностей получения, изучения физико-химических и физико-механических свойств, а также возможной перспективы их применения.

2. Нанокompозитные покрытия с повышенной твёрдостью

Нанокompозитные покрытия представляют собой новую генерацию материалов. Они состоят, как минимум, из двух фаз с нанокристаллической и/или аморфной структурой. Нанокompозитные материалы вследствие малого (≤ 10 нм) размера зёрен, из которых они состоят, и более значимой роли граничных зон, окружающих отдельные зерна, ведут себя по-разному по сравнению с обычными материалами с размерами зёрен более 100 нм и демонстрируют совершенно иные свойства. Новые уникальные физические и функциональные свойства нанокompозитов являются движущей силой бурного развития этих материалов [20–30]. В настоящее время принято считать твёрдыми и сверхтвёрдыми плёнки с твёрдостью $H \leq 40$ ГПа и $H \geq 40$ ГПа соответственно.

Известно, что существуют две группы твёрдых и сверхтвёрдых нанокompозитов: nc-MeN/твёрдая фаза и nc-MeN/мягкая фаза. Кроме того, в нанокристаллических и/или аморфных фазах можно выделить двухкристаллофазные и/или фазы с двумя кристаллографичес-

кими ориентациями зёрен одного и того же материала. Имеется огромная разница в микроструктуре одно- и двухфазных плёнок. С использованием этих сведений была разработана концепция нанокompозитов с повышенной твёрдостью. Остановимся на концепции, которой придерживаются Мусил с соавторами [28–38]. Эта концепция основана на учете влияния геометрии наноструктурных особенностей, т.е. размера зёрен и формы кристаллитов.

2.1. Повышенная твёрдость

2.1.1. Механизмы повышения твёрдости. Основные факторы, определяющие повышенную твёрдость наноструктур H , — это пластическая деформация с доминирующей ролью дислокаций, силы сцепления между атомами, сжимающие макронапряжения σ , генерируемые в плёнках в процессе их формирования. Возникновение макронапряжений нежелательно и может быть исключено путем тщательного контроля параметров нанесения покрытий. Величина твёрдости зависит от того, какой процесс является доминирующим в данном интервале размеров зёрен (рис. 2). Существует критическая величина характерного размера нанокристаллитов

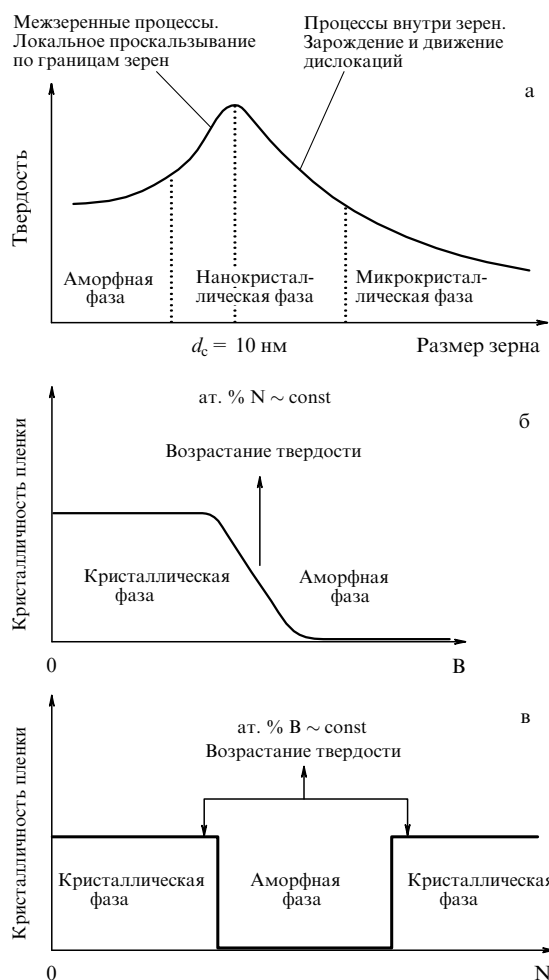


Рис. 2. (а) Схематическое представление твёрдости материалов в зависимости от размера зёрен d [119, 195, 196]. (б, в) Переходные области в соединении $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{N}$: область перехода из кристаллической в аморфную фазу (б) и область перехода между двумя кристаллическими фазами или двумя основными кристаллографическими ориентациями зёрен (в) [119, 195, 196, 35–38].

$d_c \sim 10 \text{ нм}$, при которой может быть достигнута максимальная твёрдость $H_{\max}$. Наличие такого характерного размера нанокристаллитов, при котором твёрдость нанокompозитных покрытий или плёнок максимальна, обусловлено тем, что вблизи значения d_c происходит непрерывный переход от микроскопических процессов зарождения и движения дислокаций (при $d > d_c$), описываемый известным законом Холла–Петча $H \sim d^{-1/2}$ для обычных поликристаллических материалов, к межкристаллитным процессам локального проскальзывания по границам зёрен и фаз (при $d < d_c$).

Считается, что в нанокристаллитах размером менее 10 нм источники размножения дислокаций отсутствуют. Принято также считать, что характерный размер нанокристаллитов применительно к нанокристаллическим металлическим материалам может находиться в пределах от 2 до 34 нм (см. ссылки в работах [7, 13]).

2.1.2. Формирование плёнок с наноструктурой. Нанокристаллические плёнки характеризуются размытыми, малоинтенсивными полосами отражения рентгеновского излучения. Такие плёнки формируются в так называемых переходных областях, где структура плёнок сильно изменена. Существуют три группы переходных состояний: (1) переход из кристаллической фазы в аморфную; (2) переход между двумя фазами различных материалов и (3) переход между двумя основными ориентациями зёрен одного и того же материала (рис. 2б, в).

2.1.3. Структура нанокompозитов. Нанокompозиты с повышенной твёрдостью могут иметь различную структуру (рис. 3). Нанокompозиты первой группы (согласно классификации в разделе 2.1.2) состоят либо из колумнарных (столбчатых, рис. 3а), либо из нанокристаллических пс-зёрен, окруженных тонкими многослойными фазами, эквивалентными основному материалу (рис. 3б; количество B в соединении $\text{Al}_{1-x}\text{B}_x\text{N}$ по сравнению с рис. 3а). Колумнарные образования перпендикулярны границе раздела подложка/плёнка. Колумнарную наноструктуру также имеют нанокompозиты 2-й и 3-й групп, которые образовались на краях отчетливо выраженных переходов (рис. 3б). В противоположность этому нанокompозиты 2-й и 3-й групп, образовавшиеся внутри такого перехода, состоят из смеси небольших микрозёрен и демонстрируют плотную глобулярную микроструктуру (рис. 3в).

Нанокompозиты с повышенной твёрдостью можно разделить на три группы:

1. Нанокompозиты, состоящие из зёрен, объединенных в колумнарные структуры; количества вторичной (второй) фазы основного материала недостаточно,

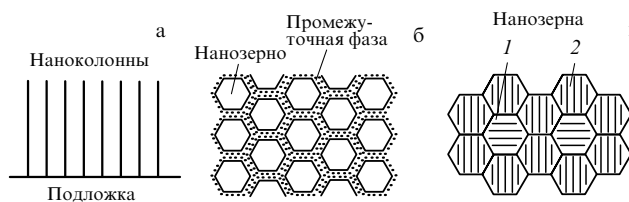


Рис. 3. Структуры нанокompозитов с повышенной твёрдостью: (а) колумнарные; (б) нанозерна, окруженные фазой, эквивалентной основному материалу; (в) смесь нанозёрен.

чтобы полностью покрыть поверхность всех зёрен (рис. 3а).

2. Наноккомпозиты с плотной глобулярной структурой, которые состоят из нанозёрен, полностью окружённых фазами основного материала (рис. 3б).

3. Наноккомпозиты с плотной глобулярной структурой, состоящей из нанозёрен различных материалов или нанозёрен с различными кристаллографическими ориентациями и/или структурой решетки, состоящей из одного и того же материала (рис. 3в).

Данная классификация, подтвержденная экспериментально, ясно показывает, что происхождение повышенной твёрдости напрямую связано с размером и формой "строительных блоков", из которых состоят наноккомпозиты. Решающую роль играет геометрия этих зёрен.

2.2. Механические свойства наноккомпозитных покрытий

Механические свойства наноккомпозитных покрытий характеризуются их твёрдостью H , эффективным модулем Юнга $E^* = E/(1 - \nu^2)$ и упругим последствием (восстановлением) W_e ; здесь E — модуль Юнга, ν — коэффициент Пуассона. Данные величины можно рассчитать по кривым нагрузки/разгрузки, которые были измерены микротвердомером. Экспериментальные значения H и E^* позволяют рассчитать соотношение H^3/E^{*2} . Величины H и E^* пропорциональны сопротивлению материала пластической деформации [31]. Пластическая деформация несущественна в материалах с высокой твёрдостью и низким эффективным модулем Юнга E^* . В общем случае низкая величина модуля Юнга позволяет данной нагрузке распределяться в пределах широкой площади под индентором.

Зависимости $H = f(E^*)$, $H^3/E^{*2} = f(H)$, $W_e = f(H)$ — это основные соотношения, описывающие механические свойства тонких плёнок [24, 27, 32]. Для выбранных оксидов, карбидов и нитридов эти зависимости показаны на рис. 4. Как видно из рис. 4а, зависимость $H = f(E^*)$ можно аппроксимировать прямой линией:

$$H \text{ (ГПа)} = 0,15E^* - 12 \text{ (ГПа)}. \quad (1)$$

Зависимость $H^3/E^{*2} = f(H)$, приведенная на рис. 4б, может быть аппроксимирована следующей эмпирической формулой:

$$\frac{H^3}{E^{*2}} = 4,3 \times 10^{-3} H^2. \quad (2)$$

Экспериментальные точки достаточно хорошо распределяются вдоль линий, определяемых уравнениями (1) и (2). Это открытие, возможно, имеет фундаментальное значение для предсказания механического поведения покрытия. Во-первых, мы видим, что во всех материалах, показанных на рис. 4, существует строгое соотношение между H и E^* , а именно H почти линейно возрастает с увеличением E^* (рис. 4а). 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 твёрдость плёнки H_f не строго равна $0,1E^*$, а $H_f \leq 0,1E^*$ для $E^* \leq 240$ ГПа и $H_f \geq 0,1E^*$ 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 и E^* , определенная в уравнениях (1) и (2), может использоваться для оценки связи между растрескиванием плёнки и её вязкостью. Более детально это описано в работе [33].

В заключение необходимо отметить, что механические свойства наноккомпозитных покрытий сильно зависят от элементов, которые формируют отдельные фазы, от относительного содержания фаз, химического взаимодействия между фазами и их микроструктуры. Более детально это описано в статьях [24, 27, 32].

2.3. Поведение твёрдых наноккомпозитов при высоких температурах

2.3.1. Термическая стабильность свойств. Как отмечалось в разделе 2.1.3, уникальные свойства наноккомпозитных плёнок есть следствие их наноструктуры. Однако наноструктура — это метастабильная фаза: если температура, при которой была изготовлена плёнка, превышает некоторое пороговое значение T_c , то материал плёнки начинает кристаллизоваться. Это приводит к деструкции наноструктуры и формированию новых кристаллических фаз, что становится причиной, по которой наноккомпозиты теряют свои уникальные свойства.

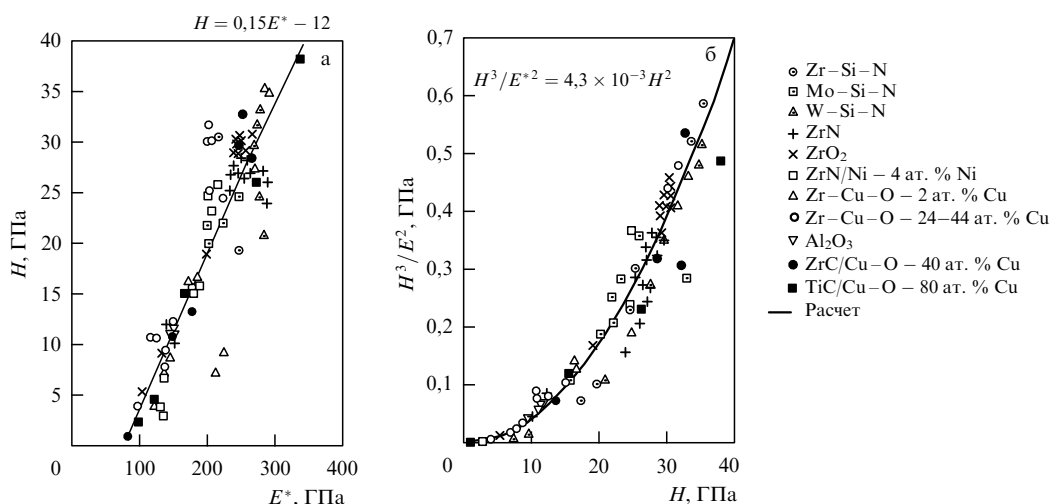


Рис. 4. Отношения между (а) H и E^* и (б) соотношение H^3/E^{*2} и H для выбранных оксидов, карбидов и нитридов, полученных магнетронным распылением в различных условиях [56].

зитные плёнки 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 выше 1000°C . Поэтому необходимо разрабатывать материалы с максимальной термической стабильностью, превышающей 1000°C .

2.3.2. Стойкость к высокотемпературному окислению. Стойкость к окислению является одним из наиболее привлекательных свойств твёрдых нанокompозитных покрытий. Стойкость твёрдых плёнок к окислению сильно зависит от их элементного состава. На рисунке 5а показано приращение веса плёнки Δm как функция температуры отжига T . Температура, соответствующая резкому увеличению Δm , определяется как максимальная температура $T_{\max}$, при которой удастся

избежать окисирования плёнки. Стойкость к окислению тем выше, чем выше $T_{\max}$. Все плёнки, представленные на рис. 5а, у которых с ростом температуры резко возрастает величина Δm , являются кристаллическими или нанокристаллическими. Для всех этих плёнок стойкость к окислению $T_{\max}$ ниже 1000°C . И это не удивительно, так как данные плёнки состоят из зёрен, всегда имеющих возможность контакта с атмосферой в области поверхности раздела плёнки с подложкой через границы зёрен. Это явление резко уменьшает стойкость к окислению в объёме плёнки и, следовательно, снижает действенность барьера, образованного верхним слоем оксидной плёнки. Однако можно достичь некоторого улучшения за счёт использования интергранулярной стекловидной фазы.

Известен лишь один эффективный способ увеличения стойкости к окислению у твёрдых покрытий — это прерывание непрерывного пути вдоль границ зёрен от поверхности покрытия через всю его толщину до подложки. Этого можно достичь в том случае, если твёрдая плёнка будет аморфной, что легко осуществить, если получить новое семейство композитов $a\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{MeN}_x$ с высоким содержанием аморфной фазы $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ (> 50 об. %) [35–38]. Данное утверждение иллюстрируется, например, изображением шлифа нанокompозитных плёнок Ta-Si-N и Mo-Si-N , приведенным на рис. 5б, в. После отжига до 1300°C у плёнки Ta-Si-N почти никакого увеличения массы Δm не наблюдается (рис. 5а).

2.3.3. Аморфные нанокompозиты со стойкостью к высокотемпературному окислению. Нанокompозиты с содержанием фазы нитрида кремния > 50 об. % являются аморфными (рис. 5б, в). Видно, что объём плёнки Ta-Si-N является аморфным и только поверхность этой плёнки окисирована; сформировалось около 400 нм оксидного поверхностного слоя Ta_2O_5 . Эта плёнка отличается самой высокой стойкостью к окислению (рис. 5а); ее твёрдость H изменяется от 20 до 40 ГПа. Такие характеристики плёнки Ta-Si-N обеспечивают ее широкое применение, например, в виде защитных покрытий для режущего инструмента.

Высокое содержание фазы нитрида кремния, однако, не является достаточным условием для достижения стойкости к высокотемпературному окислению. Некоторые элементы — такие, как Mo , W и др., — формируют летучие оксиды, которые высвобождаются из нанокompозита при окислении. Это приводит не только к образованию пористой поверхности оксидного слоя (рис. 5б, в), но также и к уменьшению стойкости к окислению. Поры возникают вследствие формирования летучих оксидов MoO_x , которые диффундируют вовне из поверхностного слоя при $T = 800\text{--}1000^\circ\text{C}$. Основной причиной снижения стойкости к окислению является, 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 максимальных температурах отжига, необходимо обеспечить наилучшую термическую стабильность обеих фаз данного нанокompозита: аморфного нитрида кремния — против кристаллизации, а металлонитрида — против разложения ($\text{MeN}_x \rightarrow \text{Me} + \text{N}_2$). С этой точки зрения весьма перспективными представляются, например, такие нанокompозиты, как Zr-Si-N [35], Ta-Si-N [34]

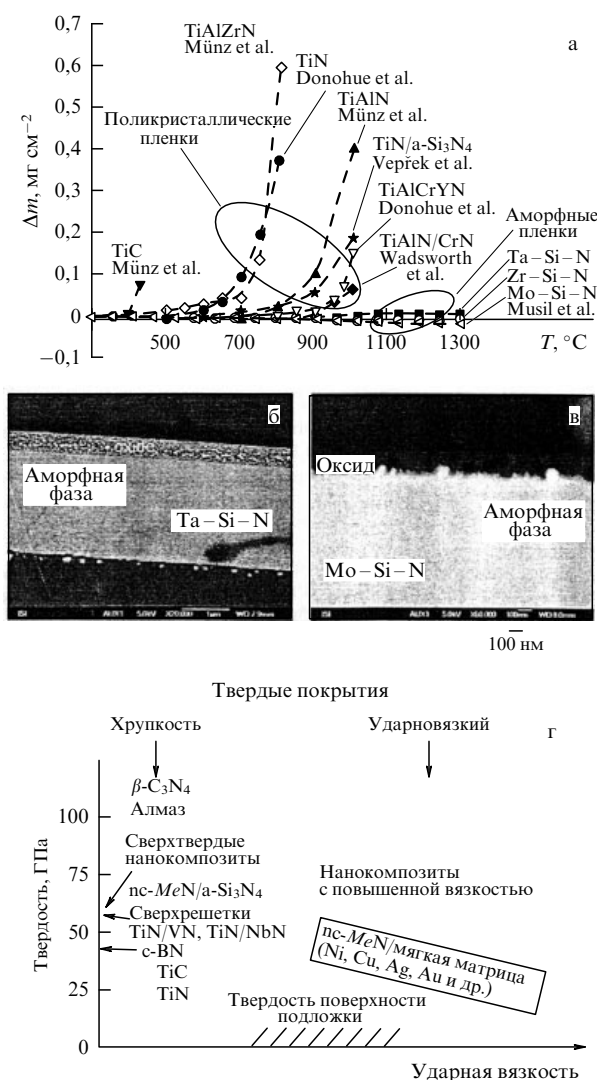


Рис. 5. (а) Стойкость к окислению у выбранных твёрдых покрытий, которая характеризуется зависимостью Δm от температуры отжига T [33, 34, 37, 38]. Шлиф плёнки (б) Ta-Si-N [35] и (в) Mo-Si-N [36] на подложке $\text{Si}(100)$ после высокотемпературного отжига в потоке воздуха при температуре $T = 1300^\circ\text{C}$. (г) Классификация нанокompозитов по твёрдости и вязкости.

и Ti–Si–N с высоким содержанием (> 50 об. %) фазы нитрида кремния, а также наноккомпозиты, основанные на оксидах и оксинитридах кремния.

2.4. Вязкость тонких наноккомпозитных покрытий

Твёрдость является одним из наиболее важных механических свойств, однако не достаточным для выбора того или иного материала для конкретного применения. Для многих применений вязкость плёнки является более важным фактором, чем твёрдость, поэтому необходимо совершенствовать формирование плёнок, в которых твёрдость сочетается с вязкостью (рис. 5г).

Вязкость материала — это его способность поглощать энергию в процессе деформации до полного разрушения. Следовательно, вязкость можно увеличить, если удастся затормозить или уменьшить инициирование или распространение трещин. Есть несколько способов достижения этой цели: (1) сделать ударную вязкость фаз пластичной, т.е. добавить некоторые пластичные фазы (металлы) в керамические матрицы; (2) использовать ударную пластичность нанокфаз, основанную на преломлении трещин или их разветвлении, или скольжении вдоль границ зёрен; (3) использовать ударную пластичность многослойных структур, основанную на чередовании многочисленных хрупких и вязких тонких слоев; (4) создать условия для развития волокнистой или нанотрубчатой ударной вязкости, основанной на мостиковой связи или расфокусировке трещин; (5) использовать ударную вязкость, при которой часть поглощенной энергии затрачивается на фазовые превращения, и (6) использовать ударную вязкость при сжимающих напряжениях, что препятствует началу образования трещин путем их залечивания.

В настоящее время основной проблемой является определение ударной вязкости тонких плёнок. Недавно было показано, что ударную вязкость тонких плёнок можно оценить без разрушения, путем использования микроиндентирования. Такие оценки указывают на то, что величина отношения H^3/E^{*2} играет важную роль. Более детально это описано в работах [29, 33].

3. Физические и механические свойства напылённых плёнок Ta–Si–N с высоким содержанием (> 40 ат. %) Si

Плёнки Ta–Si–N используются как барьеры при диффузии между Cu и Si в технологии интегральных схем, так как они аморфны и имеют хорошую термостабильность [39, 40]. Благодаря своим хорошим механическим свойствам и высокой стойкости к окислению плёнки Ta–Si–N используют также в качестве защитных покрытий. Si стабилизирует аморфную структуру плёнки, улучшает ее механические свойства, такие как твёрдость и силу адгезии [41]. В нанесенных плёнках формируется соединение Si_3N_4 и частично (Ta, Si)N [42]. 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 [43].

3.1. Скорость осаждения методом магнетронного распыления

Зависимость скорости осаждения плёнок a_d от парциального давления азота p_{N_2} при различных значениях

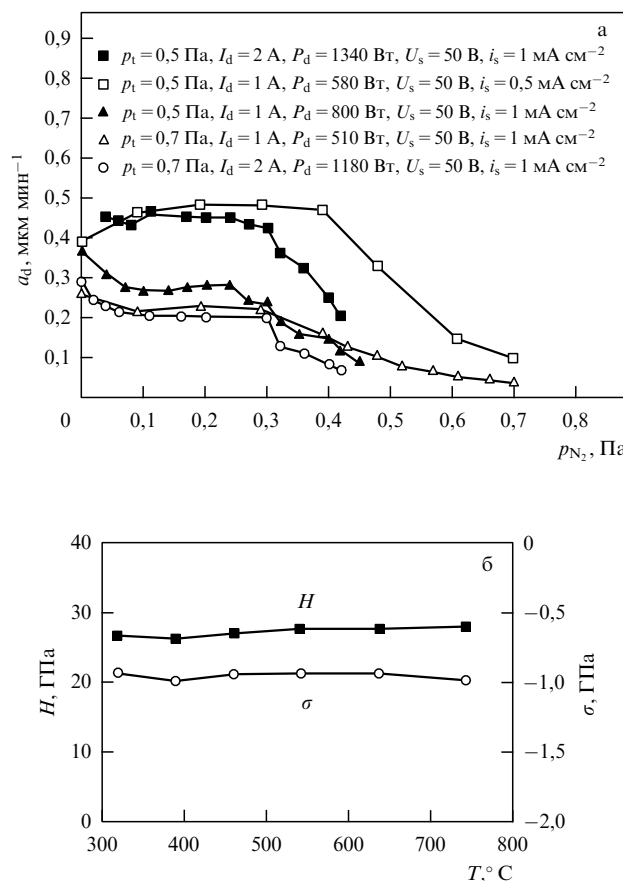


Рис. 6. Зависимость скорости нанесения a_d от p_{N_2} для плёнок Ta–Si–N, нанесённых при $T_s = 500$ °C и различных комбинациях I_d , U_s , i_s и p_t . (а) Микротвёрдость H и макронапряжение σ плёнок толщиной 3 мкм, нанесённых при $I_d = 1$ А, $U_s = -50$ В, $i_s = 1$ мА см⁻², $p_{\text{N}_2} = 0,2$ Па, $p_t = 0,5$ Па, как функции температуры подложки T_s . (б) Твёрдость измеряли при нагрузке на алмазный индентор, равной 50 мН.

напряжения смещения на подложке U_s , тока ионов на подложке i_s и тока разряда I_d представлена на рис. 6а.

Видно, что для всех плёнок величина a_d не зависит от давления при $p_{\text{N}_2} < 0,25$ Па, а при $p_{\text{N}_2} > 0,25$ Па скорость уменьшается вследствие травления мишени. Величина a_d возрастает с увеличением I_d ; у плёнок, полученных при мощности разряда $P_d = 800$ Вт, $i_s = 1$ мА см⁻² и $U_s = -100$ В, скорость осаждения выше, чем у плёнок, нанесённых при $P_d = 560$ Вт, $i_s = 0,5$ мА см⁻² и $U_s = -50$ В вследствие более высокой плотности плазмы в первом случае.

3.2. Механические свойства и макронапряжения

Зависимости твёрдости H плёнок Ta–Si–N и макронапряжения σ , генерированного в плёнках во время роста при температуре подложки T_s , представлены на рис. 6б. Все плёнки имели одинаковую толщину $h \sim 3$ мкм. Из рисунка 6б ясно видно, что твёрдость практически не зависит от температуры подложки в широком интервале T_s от 300 до 750 °C и имеет довольно высокое значение: $H \sim 27$ ГПа. Эффективный модуль Юнга и упругое восстановление также постоянны: $E^* \sim 250$ ГПа, $W_e \sim 65$ % соответственно. Макронапряжение σ — сжимающее, имеет небольшую величину порядка -1 ГПа и тоже не зависит от T_s . Это указывает на специфическую

(аморфную) структуру плёнок Ta–Si–N с высоким содержанием Si, что подтверждается данными измерений методом рентгеновской дифракции (РД). Мы полагаем, что аморфная структура плёнок Ta–Si–N ответственна за их хорошую термостабильность.

3.3. Стойкость к оксидированию

На стойкость к высокотемпературному оксидированию тестировались плёнки Ta–Si–N толщиной 4 мкм, нанесённые на подложку в режиме $I_d = 1$ А, $U_s = 50$ В, $i_s = 1$ мА см⁻², $T_s = 500$ °С, $p_{N_2} = 0,43$ Па, $p_t = 0,7$ Па (p_t — общее давление) (см., например, рис. 6а). Результаты показывают отличную стойкость плёнок к оксидированию. При температуре отжига $T \sim 700$ °С происходит пренебрежимо малое приращение веса. Скорость оксидирования начинает нарастать в тот момент, когда температура превышает 850 °С и составляет приблизительно 0,125 мкг см⁻² °С⁻¹. Лёгкое оксидирование плёнки Ta–Si–N прекращается при $T \sim 1100$ °С и для $T > 1100$ °С остается постоянным вплоть до 1350 °С (это максимальная температура, которая использовалась в эксперименте [30]).

Имеются два возможных объяснения такой остановки в росте веса: (1) на поверхности плёнки Ta–Si–N формируется стабильный пассивный оксидный слой или (2) оксидируется весь объём плёнки. Поскольку относительное изменение массы составляет всего 1,6 %, то первое объяснение кажется правильным. Этот вывод подтверждает тот факт, что на поверхности плёнки Ta–Si–N формируется тонкий гладкий оксидный интерференционный слой. Вследствие интерференции поверхность плёнки Ta–Si–N меняет цвет от голубого до зелёного при увеличении температуры отжига от 850 до 1100 °С; при дальнейшем увеличении температуры от 1100 до 1350 °С никаких изменений в цвете не происходит. Изменение цвета поверхности плёнки с ростом T — это ясное свидетельство того, что при оксидировании на поверхности плёнки Ta–Si–N формируется тонкий, оптически прозрачный оксидный слой, толщина которого очень мала (~ 100 нм) по сравнению с толщиной самой плёнки Ta–Si–N (~ 4 мкм); рост этого слоя останавливается, когда температура становится выше 1100 °С. Этот барьерный оксидный слой препятствует проникновению кислорода в плёнку Ta–Si–N и поэтому увеличение массы очень мало, всего примерно 1,6 %, и насыщается при $T > 1100$ –1350 °С (максимальной температуре, использованной в экспериментах). Твёрдость напылённой плёнки Ta–Si–N и твёрдость этой же плёнки после оксидирования, измеренные при нагрузке 50 мН, составляли 26 и 16 ГПа соответственно.

Для сравнения на рис. 5а представлены также зависимости Δm от температуры отжига T , измеренные за последние 20 лет различными авторами [44–47]. Из этого рисунка ясно видно, что плёнки Ta–Si–N отличаются наилучшей стойкостью к оксидированию, и увеличения оксидирования вплоть до 1350 °С не происходит.

Плёнки Ta–Si–N с высоким содержанием Si (> 40 ат. %) являются аморфными и термостабильными до $T_s = 750$ °С (максимальная температура подложки, используемая в экспериментах [30, 33]). Твёрдость плёнок выше, чем твёрдость объёма Si₃N₄ ($H_{Si_3N_4} = 17,2$ ГПа) [48], но сравнима с твёрдостью TaN и Ta₂N ($H_{TaN} \sim 32,4$ ГПа, $H_{Ta_2N} = 30$ ГПа) [49]. Электрическое

сопротивление плёнок Ta–Si–N увеличивается при увеличении p_{N_2} , но плёнки, полученные при $p_{N_2}/p_t \sim 1$, всё ещё остаются проводниками. Плёнки Ta–Si–N имеют хорошую стойкость к оксидированию, и никакого существенного увеличения массы не происходит вплоть до 1350 °С.

4. Связь упругонапряжённого состояния с дефектной структурой твёрдых покрытий типа nc-TiN–Cu и nc-AlN–Cu

В данном разделе представлены результаты исследований, проведённых А.Д. Коротаевым и др. [50–52] методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) тонкой дефектной субструктуры и упругонапряжённого состояния в полученных в аналогичных условиях покрытиях TiN, nc-TiN–Cu, nc-AlN–Cu. Микроструктура прилегающего к подложке тонкого слоя покрытия на различных участках поверхности существенно неоднородна. Ее наиболее характерной особенностью, как следует из кольцевых электронограмм (рис. 7б) и темнопольных микрофотографий (рис. 7а), 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 квазикольцевые электронограммы с яркими структурными максимумами типа (111) и (200), свидетельствующими о преимущественной ориентации кристаллов. Эта особенность структуры в наибольшей степени выражена для нанокompозита nc-TiN–Cu (рис. 7в) при неизменном размере кристаллитов.

Анализ микроэлектронограмм с сохранением в фольге материала подложки свидетельствует о наличии в этом случае эпитаксиального зарождения покрытия на подложке из нержавеющей стали и сплава ВТ-20. Темнопольный анализ показал, что зерна TiN, имеющие форму тонких (десятки нанометров) пластин размером в доли микрометров, 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 электронномикроскопического контраста является наличие многочисленных контуров экстинкции (рис. 8а), которые непрерывно перемещаются при наклоне фольги в колонне микроскопа.

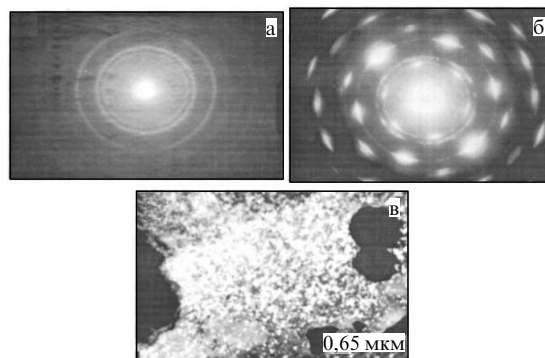


Рис. 7. Темнопольные изображения и картины дифракции электронов для покрытий TiN (а) и нанокompозита TiN–Cu (б, в).

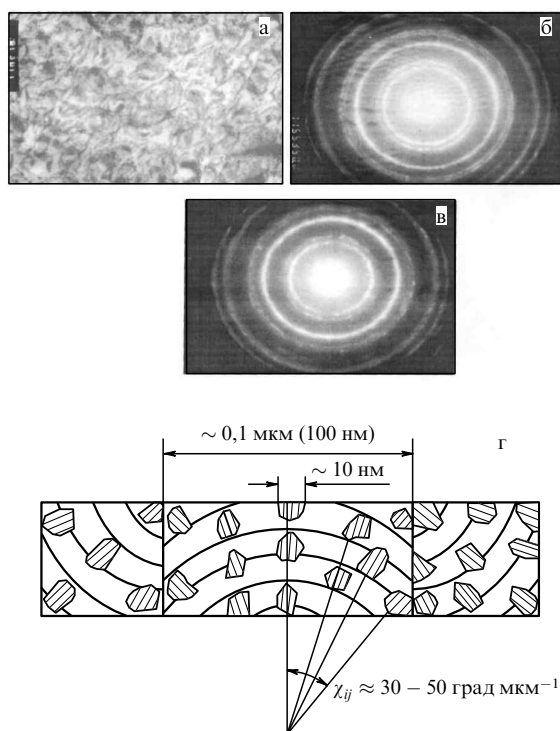


Рис. 8. (а–в) Светлопольное изображение структуры и картины дифракции электронов с участков нанокompозитного покрытия TiN–Cu с различным уровнем внутренних напряжений на расстоянии 2–3 мкм от поверхности сопряжения с подложкой. (г) Схематическое изображение изгиба и фрагментации субмикрорешеток нанокompозитного покрытия TiN–Cu.

При этом не удается выяснить зёрновой структуры покрытия, обычно обнаруживаемой по изменению дифракционного контраста, связанного с изменением ориентации кристаллической решетки на границах зёрен. По смещению контуров экстинкции отражений, нормальных проекции оси наклона, и изменению угла наклона в гониометре найдены значения кривизны кристаллографических плоскостей, нормальных электронному пучку, $\chi_{ij} = 30$ град $\mu\text{м}^{-1}$. Методом [79] найдены также компоненты кривизны ($\chi_{ij} = 25–30$ град $\mu\text{м}^{-1}$) плоскостей решетки, параллельных электронному пучку. Все это свидетельствует о высокой плотности дефектов кристаллической структуры и высоких локальных внутренних напряжениях в исследуемых покрытиях. Оценка по найденным значениям χ_{ij} избыточной плотности дислокаций одного знака (см. [50] и ссылки [17, 18] там) дает значения $\rho = 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

О высоких значениях внутренних напряжений свидетельствует картина микродифракции — на электронограммах наблюдаются широкие квазикольцевые отражения (рис. 8б). Более того, удастся обнаружить расщепление линий (200), свидетельствующее об изменении параметра решетки $\Delta a/a = 0,02$ (рис. 8в). Найденные по величине $\Delta a/a$ значения локальных внутренних напряжений $\sigma \sim E/50$ (E — модуль Юнга) оказываются одного порядка с найденными по значениям χ_{ij} .

Электронномикроскопические исследования с использованием темнопольного изображения свидетельствуют о наличии сложной двухуровневой структуры покрытий. Оказалось, что зерна TiN субмикронного ($d = 0,1–0,3 \text{ мкм}$) размера фрагментированы на обла-

сти размером 10–15 нм с углом разориентации между ними $\theta < 5^\circ$. При этом обнаруживается закономерная разориентация фрагментов, аналогичная наблюдаемой при полигонизации изогнутых кристаллов. Схематическая картина изгиба субмикрорешеток и их фрагментации представлена на рис. 8г.

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 nc-TiN–Cu при максимальной интенсивности отражений (111) отражений (200) не обнаруживается.

Микроструктура нанокompозитных покрытий nc-AlN–Cu существенно отлична от рассмотренной выше системы nc-TiN–Cu. Прежде всего, на поверхности сопряжения покрытие–подложка обнаруживается однородная нанокристаллическая фаза AlN с размером кристаллитов $d < 20 \text{ нм}$ (рис. 9б). С увеличением расстояния от поверхности сопряжения с подложкой структура не меняется. На кольцевых электронограммах ширина колец остается практически неизменной (рис. 9в). 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 кристаллической решетки) с увеличением толщины покрытия заметно не возрастают. В этом случае на кольцевых электронограммах более ярко, чем вблизи поверхности сопряжения с подложкой, обнаруживаются рефлексы каплевой фракции, представляющей частицы Al либо CuAl_2 (рис. 9в).

Характерные для рассмотренных покрытий размеры частиц каплевой фракции R и их объемная доля, найденные методом сканирующей электронной микроскопии, имеют значения $\sim 0,1–0,2 \text{ мкм}$ и 2–3 % соответственно.

Представленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что эволюция структуры при росте покрытий nc-TiN–Cu и nc-AlN–Cu оказывается существенно различной. В нанокompозитах на основе нитрида алюминия как на поверхности сопряжения с подложкой, так и на поверхности растущего покрытия происходит

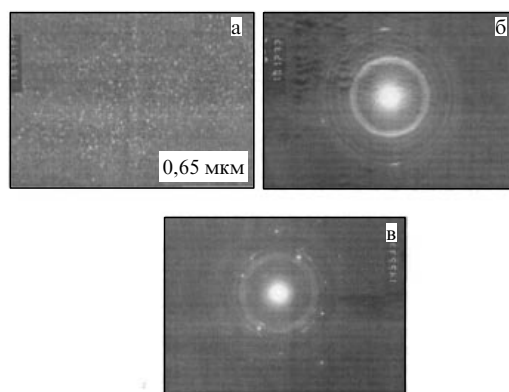


Рис. 9. Темнопольное изображение (а) и картины дифракции для нанокompозитного покрытия AlN–Cu вблизи области сопряжения с подложкой (б) и на расстоянии от подложки 2–3 мкм (в).

многократное зарождение кристаллов AlN случайной ориентации с их ростом до размеров $d < 20\text{--}25$ нм. Неизменность механизма роста и структуры покрытия с точки зрения авторов [50–52] 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. 9в). Формирование текстуры в нанокompозитах пс-TiN–Cu и однофазных покрытиях TiN происходит [52, 53, 55–57] по механизму столбчатого роста кристаллитов TiN. Это связано с формированием высоких локальных внутренних напряжений, определяющих высокую горизонтальную и азимутальную кривизну кручения решётки $\chi_{ij} = 30$ град мкм^{–1}, обнаруживаемую по наличию многочисленных тонких контуров экстинкции (рис. 8а). Соответственно в отражающих положениях при электронномикроскопическом исследовании микроструктуры находятся различные участки зёрен (рис. 8а). При наклоне фольги в колонне электронного микроскопа наблюдается непрерывное перемещение контуров экстинкции и соответствующих участков наблюдаемых в темном поле зёрен нитрида титана. На границах зёрен при наклоне образца контур остается неподвижным, и затем его положение дискретно меняется. Таким образом, можно определить контуры и размер ($d = 0,1\text{--}0,3$ мкм) отдельных зёрен.

Как уже отмечалось, при темнопольном исследовании микроструктуры обнаруживается фрагментация зёрен 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 ($\chi_{ij} = 30\text{--}50$ град мкм^{–1}) непрерывной кривизны решетки по схеме полигонизации изогнутых зёрен (рис. 8в).

Таким образом, при взаимодействии в процессе роста и изменении ориентации кристаллической решётки столбчатых кристаллов формируются чрезвычайно высокие кривизна-кручение решетки $\chi_{ij} \leq 50$ град мкм^{–1} и локальные внутренние напряжения $\sigma \sim G/30$ (G — модуль сдвига), которые частично релаксируют при образовании малоугловых границ. Тем не менее полной релаксации внутренних напряжений не происходит, так как авторы [51, 52] при ионном утоньшении покрытий в процессе изготовления тонких фольг наблюдали их самопроизвольное разрушение на осколки микронных размеров. С помощью рентгенографических исследований обнаруживается различие параметров решетки до 2 % в направлениях, нормальных и параллельных поверхности покрытия. Как отмечалось выше (рис. 8б), наблюдается значительное увеличение ширины дифракционных линий по сравнению с полученными для прилегающего к подложке слоя покрытия ($\Delta h \leq 15$ нм). Интересно, что найденные методом Шерера по ширине рентгеновских линий средние размеры зёрен ($d = 15$ нм) при значительном разбросе этих значений ($d = 12\text{--}18$ нм) для отдельных образцов оказались одного порядка с данными для аналогичного нанокompозита пс-TiN–Cu в [54, 58]. Очевидно, полученный экспериментально рентгеновским методом размер зерна отвечает найденным в работе [50] размерам фрагментов зёрен. Повидимому, увеличение поперечного размера при конку-

рентном столбчатом росте кристаллов TiN наряду с изменением при этом ориентации кристаллической решетки и формированием текстуры являются основными факторами, влияющими на возрастание внутренних напряжений с увеличением толщины покрытия. Отметим в этой связи следующее. В [58] высокий уровень далекодействующих внутренних напряжений сжатия ($\sigma = 4$ ГПа) в нанокompозите пс-ZrN–Cu и низкий уровень таких напряжений в нанокompозите пс-AlN–Cu ($\sigma = 0,1$ ГПа) связываются с различием в них размера зерна (соответственно 32 и 8 нм). Между тем, в покрытиях пс-ZrN–Cu наблюдаются аналогичные найденным в пс-TiN–Cu текстура (111) и механизм столбчатого роста покрытия. Именно это обстоятельство, с точки зрения авторов [52, 53], определяет высокий уровень внутренних напряжений. В частности, собственно увеличение размера зерна в пс-AlN–Cu до $d = 20\text{--}25$ нм не приводит к их существенному увеличению по сравнению с аналогичными покрытиями с размером зерна 8 мкм [58]. Таким образом, величина внутренних напряжений определяется не собственно размером зёрен, а особенностями их тонкой дефектной субструктуры, зависящими от механизма и условий роста покрытия.

Несколько другое объяснение свойств полученных сверхтвёрдых покрытий с твёрдостью по Виккерсу > 40 ГПа описано в работах Вепрека с соавторами [19, 59–61]. Вепрек различает три подхода к получению сверхтвёрдых материалов: материалы с внутренней сверхтвёрдостью, такие как алмаз, свободный от водорода, алмазоподобный углерод (DLC), кубический нитрид бора (с-BN); тонкие покрытия, в которых увеличение твёрдости происходит вследствие комплексного синергического (?) эффекта ионной бомбардировки во время нанесения методами плазмохимического или физического испарения (PCVD и PVD), а также наноструктурированные сверхтвёрдые покрытия, такие как гетероструктуры и нанокompозиты. Алмазоподобный углерод и поликристаллический с-BN, выращенные при высокой температуре и давлении, находят широкое применение, а применение тонких покрытий, полученных с помощью PCVD и PVD, пока ограничено.

Рассмотрим фундаментальные различия в увеличении твёрдости гетероструктур и нанокompозитов и покрытий, упрочнённых с помощью бомбардировки высокоэнергетичными ионами. "Конструкцию" для прочных твёрдых материалов при формировании гетероструктур предложил в 1970 г. Кёхнер [62]. Она основана на предотвращении движения дислокаций путем формирования резких переходов (границ раздела) между тонкими эпитаксиальными слоями; этот механизм упрочнения остается в силе в ситуации, когда один из слоев является аморфным. Позже эта концепция была распространена на поликристаллические структуры. Есть хорошие обзорные работы, в которых описываются все детали [6, 9, 19]. Однако мы остановимся на двух важных моментах. Во-первых, этот механизм применим только к пластичности кристаллов (активной деятельности дислокаций); во-вторых, чтобы данный механизм работал в случае сверхтвёрдых гетероструктурных покрытий с твёрдостью > 40 ГПа, необходимы резкие границы раздела на атомном уровне. Нанесение таких покрытий требует точного контроля границ раздела с помощью стопоров (затворов). Весьма сложно получить покрытия,

аналогичные тем, которые получаются в промышленных условиях, когда формируются многослойные покрытия с диффузией на границе раздела, а не гетероструктура; однако мультислои улучшают работу узлов машин с покрытиями [7]. Многослойные покрытия не описываются в рамках концепции гетероструктур, сформулированной Кёхнером, вследствие размытости границы.

Возрастание срока службы режущего инструмента обычно происходит благодаря повышению вязкости при изломе. Увеличение твёрдости с помощью ионной бомбардировки обусловлено несколькими факторами: уменьшением размера кристаллитов, уплотнением границ зёрен, формированием дефектов и возникновением встроженных биаксиальных сжимающих напряжений (согласно подходу и объяснению Вепрека и др.) [19, 60, 61]. В то же время могут возникать и остаточные растягивающие напряжения при больших радиусах ионов или кластеров по сравнению с размерами атомов, составляющих покрытие (см. работы исследователей, занимающихся ионной имплантацией и ионно-стимулированным осаждением (ion beam assisted deposition, IBAD)) [178]. В зависимости от размера кристаллита эти эффекты могут препятствовать движению дислокаций в сверхтвёрдых, термически высокостабильных нанокompозитах, которые состоят из маленьких кристаллитов (в несколько нанометров) твёрдого нитрида переходного металла (или карбида, бориды и др.), соединённых одним монослойным тонким неметаллическим ковалентным нитридом такого типа, как $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{BN}:\text{CN}_x$ (последние с избыточным углеродом).

При правильном приготовлении эти покрытия обладают необычной комбинацией механических свойств, таких как высокая твёрдость (от 40 до 100 ГПа), высокий показатель упругого восстановления (от 80 до 94 %), предел упругого напряжения (10 %), высокие (до 40 ГПа) остаточные растягивающие напряжения, соответствующие "идеальному" напряжению в материалах.

5. Сверхтвёрдые нанокompозиты

В последнее время в литературе сообщается о существовании множества сверхтвёрдых нанокompозитов различного химического состава. Наиболее часто изучаемой системой является Ti-Si-N , поэтому мы сфокусируемся на ней как на модельной системе. Многие исследователи изучали термодинамические фазовые диаграммы для системы Ti-Si-N (см. выводы в работе [63]) и нанесение таких плёнок с помощью парофазной эпитаксии (CVD) при высоких температурах [64, 65]. Поэтому ни о каком увеличении твёрдости в [64, 65] не сообщалось. Ли и др. [74] были первыми авторами, которые сообщили о нанесении сверхтвёрдых покрытий Ti-Si-N методом плазменной CVD (PCVD) с использованием хлоридов как источника Ti и Si [65]. Увеличение твёрдости Ли приписывал осаждению малых частиц Si_3N_4 в пределах нанокристаллов TiN . Максимальная твёрдость 60–70 ГПа, о которой сообщали Ли и др., вероятно, была следствием тройной структуры $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4/\text{a-TiSi}_2$ этих покрытий, что подтвердили дальнейшие исследования Вепрека и др. [19, 23, 96] (здесь *nc*- и *a*- означают нанокристаллический и аморфный соответственно). Отметим, что в бинарных системах $\text{nc-MeN/a-Si}_3\text{N}_4$ максимальная твёрдость составляла всего 50–60 ГПа. Ли и Вепрек обнаружили,

что через несколько месяцев твёрдость покрытий уменьшилась. Авторы приписывали эту деградацию относительно большому содержанию в данных покрытиях хлора [83]. Последние исследования показали, что эта деградация есть внутреннее свойство таких систем вследствие химической деградации фазы TiSi_2 из-за воздействия воды из воздуха — точно так же, как это происходит с силиконовыми волокнами [84]. Далее, когда оказалось, что размер кристаллов составляет всего 3–4 нм, стало ясно, что оригинальное объяснение [65], основанное на дисперсной твёрдости, некорректно. Это привело к развитию обобщённой концепции дизайна упрочнения [68, 69].

Многие исследователи — Кнотек, Андриевский, Гисслер, Хаммер и др. — сообщали о нанесении и свойствах покрытий Ti-B-N (см. обзор работ в [18]). В обзоре [19] было отмечено, что нерастворимость стехиометрических фаз TiN и TiB_2 и характер развития морфологии покрытий как функции их состава и твёрдости указывают на то, что это также были нанокompозиты. О связи морфологии покрытий Ti-B-N с их составом и твёрдостью сообщал Андриевский (см. рис. 1) в обзорной статье [85]. Колумнарная структура покрытий, нанесённых реактивным магнетронным распылением, практически полностью исчезала в случае состава, при котором максимальная твёрдость составила ≥ 50 ГПа.

В большинстве покрытий, нанесённых методом PVD при низких давлениях (менее 10^{-3} мбар) и отрицательном потенциале подложки, существуют большие биаксиальные сжимающие напряжения (порядка 5–8 ГПа) как следствие бомбардировки высокоэнергетичными ионами при нанесении покрытий. Поэтому нужно тщательно проверять, не вызвано ли измеренное увеличение твёрдости ионной бомбардировкой. Например, данные Хаммера и др. [86] и последние результаты Миттерера и др. [87] указывают на различие между увеличением твёрдости за счёт ионной бомбардировки и формированием стабильной нанокompозитной структуры вследствие самоорганизации после спиновальной фазовой сегрегации. Когда покрытия, нанесённые Хаммером и др. при комнатной температуре, отжигались при 600–800 °C, твёрдость возрастала примерно до 40 ГПа и от исходно аморфных плёнок получали дифракционные картины, соответствующие нанокристаллам. Таким образом, хотя покрытия TiB_2 и TiN , полученные Миттерером и др., имеют высокую твёрдость, которая повысилась за счёт ионной бомбардировки в процессе нанесения, твёрдость покрытий Ti-B-Ni от расстояния, соответствующего половине проективного пробега ионов азота, определяется преимущественно формированием нанокompозитной структуры, что становится очевидным из сравнения приведённых в работах [102, 142, 144] результатов. Максимум твёрдости на уровне содержания азота примерно 27 % менее выражен по сравнению с тем, что обычно обнаруживают в нанокompозитах, нанесённых плазменным CVD методом. Вероятно, это происходит вследствие какого-то дополнительного увеличения твёрдости, например, в результате бомбардировки высокоэнергетичными ионами. Позже мы увидим, что согласно общим принципам дизайна [68, 69] это поведение является типичным для систем, в которых формируются стабильные нанокompозиты. Майрхофер и др. [66, 67] недавно представили детальное убедительное свидетельство природы нанокompозита с такими

покрытиями, приведенное также в обзоре [19], которое мы обсуждаем в настоящем обзоре.

Кнотек [70, 71] был первым автором, который сообщал об увеличении твёрдости в "суперстехиометрических" соединениях TiC_{1-x} или TiC/a-C [58, 59], подобно тому, что было обнаружено в плёнках nc-TiN/a-Si₃N₄, когда избыток содержания углерода достигал около 20 %. Эти и подобные системы исследовались позже многими другими авторами (например, [72, 73]). В дальнейшем системы, имеющие некоторые аналогии с TiC/a-C , описывали авторы [72, 73], которые наносили мультислои, состоящие из TiN и CN_x [74–76] или ZrN и CN_x [65] при относительно низкой температуре ($\leq 200^\circ\text{C}$). Когда толщина двойных слоев (период) уменьшалась примерно до 4 нм, твёрдость увеличивалась до ~ 40 ГПа. Однако, когда в дальнейшем период уменьшался примерно до 2 нм, структура нанокompозита формировалась спонтанно, а слоистая структура практически исчезала, как показывают результаты исследований методами РД и ПЭМ высокого разрешения. По сравнению со сверхтвёрдыми нанокompозитами на основе нитридов, покрытия nc-TiC/a-C имеют меньшую стойкость к повышению температуры и окислению, что ограничивает их использование для режущего инструмента при сухой и быстрой резке. Однако низкий коэффициент трения делает их очень полезными в качестве трибологических покрытий для подшипников и других скользящих частей. Воеводин и др. [72] разработали комбинацию покрытий TiC/C и MoS₂ для применения в системах с малым трением в меняющейся среде (сухая среда/влажная среда), например, в летательных аппаратах и многоразовых космических аппаратах. Это только несколько последних примеров в литературе, относящихся к Ti–B–N, TiC_{1-x} и подобным системам. В настоящем разделе мы сконцентрировались, в основном, на Ti–Si–N и связанных с ними сверхтвёрдых нанокompозитах, которые состоят из твёрдых нанокристаллических нитридов переходных металлов и аморфных ковалентных нитридов, таких как Si₃N₄ или BN. Такие нанокompозиты вызывают большой интерес и имеют широкие перспективы промышленного применения.

6. Сравнение покрытий, упрочнённых ионной бомбардировкой, со сверхтвёрдыми, термически стабильными нанокompозитами

В настоящем разделе мы сравним термически стабильные сверхтвёрдые нанокompозиты с обычными покрытиями и композитами, твёрдость которых увеличена с помощью бомбардировки высокоэнергетичными ионами в процессе нанесения. Как впервые отметил Мусил [77], данный подход, возможно, есть самый легкий путь получения сверхтвёрдых покрытий для ряда твёрдых нитридов, боридов и других обычных твёрдых систем, включая так называемые $\text{Me}(\text{trans})\text{N}/\text{Me}(2)$ нанокompозиты, состоящие из твёрдого переходного нитрида металла $\text{Me}(\text{trans})\text{N}$ и мягкого металла $\text{Me}(2)$, который не формирует стабильный нитрид (например, ZrN/Ni, ZrN/Cu, Cr₂N/Ni и др.). Поскольку в более поздних работах сообщается об отказах сверхтвёрдых нанокompозитов, приготовленных по общему принципу [68, 69], то в этом разделе мы рассмотрим, как в условиях эксперимента различать два способа увеличения твёрдости. Одна возможность — это изучение стабильности

твёрдости (измеренной при комнатной температуре после каждого этапа отжига) после изохронного отжига до высоких температур. Твёрдость, увеличенная при ионной бомбардировке, сильно уменьшалась до объёмного значения после отжига до $400\text{--}600^\circ\text{C}$, тогда как твёрдость сверхтвёрдых покрытий оставалась неизменной после отжига до 1100°C (рис. 10а); в качестве дополнительного примера см. [88–90]. Это размягчение после отжига сверхтвёрдого покрытия, упрочнённого путем ионной бомбардировки, является основной проблемой, связанной с релаксацией ионно-индуцированных дефектов в плёнках, что вызывает увеличение твёрдости при нанесении покрытий [91]. Как показано в [93], твёрдость покрытий $\text{Me}(\text{trans})\text{N}/\text{Me}(2)$ уменьшается при увеличении температуры нанесения точно таким же образом. Причина этого — термическая релаксация ионно-индуцированных дефектов в пределах растущей плёнки на глубинах, превышающих проективный пробег

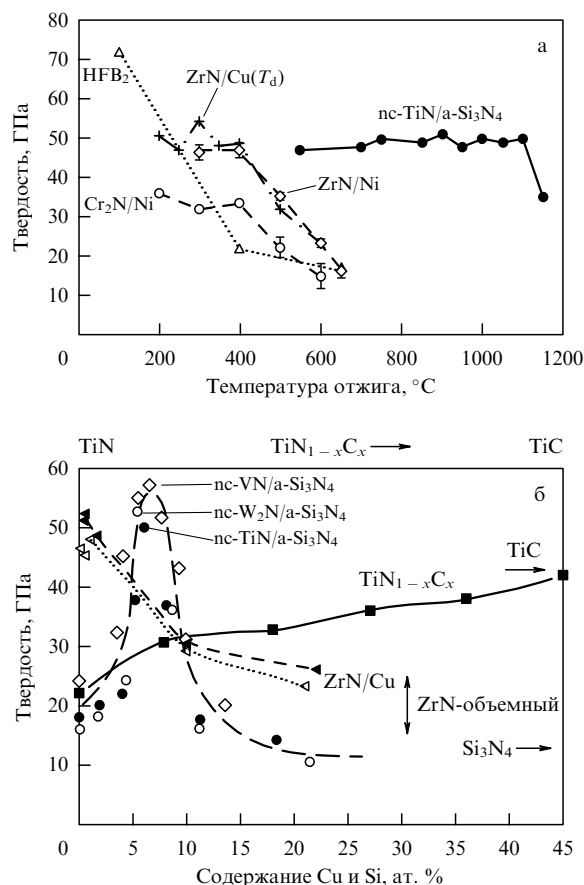


Рис. 10. (а) Зависимость твёрдости покрытий HFB₂ [33], Cr₂N/Ni и ZrN/Ni [89], упрочнённых бомбардировкой высокоэнергетичными ионами, и стабильных сверхтвёрдых нанокompозитов nc-TiN/a-Si₃N₄ от температуры изохронного отжига в чистом азоте [1, 12]. Твёрдость измерялась при комнатной температуре после каждого шага отжига. Крестиками показана зависимость твёрдости покрытий ZrN/Cu от температуры нанесения, но содержание Cu там всё же слегка менялось [93]. (б) Зависимость твёрдости различных покрытий от их состава. В твёрдом растворе $\text{TiN}_{1-x}\text{C}_x$ твёрдость следует правилу смесей [94]. Если так называемые нанокompозиты состоят из твёрдого нитрида переходного металла и ковкого металла, максимальная твёрдость достигается при наличии чистого нитрида без такого металла [93]. Сверхтвёрдые нанокompозиты, приготовленные по "принципу дизайна" Вепрека и др., обладают максимальной твёрдостью на пороге перколяции [68, 69, 80].

ионов. В противоположность этому твёрдость нанокompозитов по данным Вепрека и др. увеличивается при уменьшении температуры нанесения до 500–600 °C [68]. Еще одна возможность различать стабильные сверхтвёрдые нанокompозиты и обычные покрытия — это исследовать зависимость твёрдости от их состава. Важно отметить, что сверхтвёрдые нанокompозиты, приготовленные согласно принципу и подходу Вепрека в условиях достаточно высокого давления азота и температуры нанесения [61, 68, 69, 92], имеют максимальную твердость, если состав соответствует порогу протекания, когда поверхность нитрида титана покрыта хотя бы одним монослоем Si_3N_4 [80] или BN [89].

Рисунок 10а иллюстрирует отличную воспроизводимость процесса повышения твёрдости при нанесении сверхтвёрдых нанокompозитов в условиях высокой активности (парциального давления) азота и температуры ≥ 500 °C, как объяснялось в работах [61, 68, 69, 92, 94]. Система $\text{TiN}_{1-x}\text{C}_x$, показанная на рис. 10б, демонстрирует растворимость по всему спектру составов и поэтому для твёрдости выполняется правило смеси ([95], с. 391): твёрдость монотонно возрастает при увеличении содержания углерода от значений для чистого TiN до значений, соответствующих TiC [94]. Покрытия $\text{Me}(\text{trans})\text{N}/\text{Me}(2)$, состоящие из твёрдого слоя нитрида переходного металла и ковкого металла [66], достигают самого высокого увеличения твёрдости (вызванного бомбардировкой высокоэнергетичными ионами при нанесении покрытий) при очень низком содержании ковкого металла, как видно на рис. 10б. Такое поведение наблюдалось и во многих системах $\text{Me}(\text{trans})\text{N}/\text{Me}(2)$ [93]. Это напоминает поведение цементированного карбида, в котором твёрдость также уменьшается при увеличении содержания кобальта [2]. Однако в отличие от кобальта не доказано, что в цементированном карбиде ковкие металлы (Cu, Ni и др.) в покрытиях $\text{Me}(\text{trans})\text{N}/\text{Me}(2)$ улучшают вязкость излома.

Такая корреляция между биаксиальными сжимающими напряжениями и твёрдостью ещё не является однозначным доказательством того, что увеличение твёрдости происходит вследствие только (или преимущественно) ионной бомбардировки. Например Воз [97] и Мусил [56] обнаружили подобную корреляцию между твёрдостью и сжимающим напряжением для покрытий Ti–Si–N и TiN_x . Поэтому можно задать вопрос — до какой степени твёрдость покрытий Воза есть следствие бомбардировки высокоэнергетичными ионами и/или формирования нанокompозитной структуры. Ответ снова дает эксперимент по отжигу: по мере того, как твёрдость покрытия TiN уменьшается после отжига, твёрдость покрытий Ti–Si–N (по Возу) остается почти неизменной [96, 98, 99]. Некоторые покрытия Ti–Si–N, нанесённые магнетронным методом, могут демонстрировать "самоупрочнение" после отжига. Некоторое время назад об этом уже сообщалось в работе Холубара и др. [100] и более детально в [88, 101] для нанокompозитов $\text{nc}-(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}/\text{Si}_3\text{N}_4$, нанесённых вакуумно-дуговым испарением. Самоупрочнение есть ясное свидетельство того, что такие покрытия наносили в неподходящих условиях, которые не обеспечивали формирование термически стабильных наноструктур. Об одном из примеров такого поведения сообщал Патшайдер в обзоре [102], где он, к сожалению, не упомянул более раннюю работу на эту тему. Интересно, что только в одном покрытии, о

котором сообщалось в [102], наблюдалось некоторое самоупрочнение, тогда как другие после отжига до ≥ 500 °C размягчались. Поскольку авторы [102, 141] в своих работах не видели такой низкой стабильности покрытий Ti–Si–N, то возникает вопрос относительно механизма увеличения твёрдости в покрытиях Патшайдера и др. Аналогичные вопросы будут обсуждаться далее в статье в контексте воспроизводимости получения сверхтвёрдых нанокompозитов. Прежде чем продолжить дискуссию по данному вопросу, мы должны изложить концепцию, позволяющую анализировать свойства термически высокостабильных сверхтвёрдых нанокompозитов.

7. Условия, необходимые для получения полной фазовой сегрегации при нанесении покрытий

7.1. Сопоставление результатов

Решающим фактором, который необходимо учитывать даже в бинарной системе, является то, что формирование наноструктуры с высокой термической стабильностью требует достаточно высокой химической активности этой системы для обеспечения термодинамической движущей силы, способствующей фазовой сегрегации. Кроме того, требуется достаточно высокая температура (500–600 °C) для ускорения диффузии, необходимой для завершения сегрегации во время роста. Если эти условия не соблюдаются, то в бинарных системах высокая твёрдость (50–60 ГПа) трудно достижима, морфология остаётся колумнарной, в покрытие может проявляться самоупрочнение после отжига. В статьях различных групп авторов появляются сообщения о максимальной твёрдости при разном общем содержании кремния из-за различных размеров и форм кристаллитов.

К сожалению, в большинстве статей по Ti–Si–N и подобным покрытиям не сообщается об основных условиях нанесения и свойствах покрытий. Поэтому трудно выявить причины отсутствия воспроизводимости данных в этих работах [111]. Чтобы сориентировать читателя, по крайней мере, в некоторых направлениях исследований и понять, в чём же заключаются основные причины плохой воспроизводимости результатов, ограничим нашу дискуссию несколькими типичными примерами.

На рисунке 11 показана зависимость твёрдости от содержания Si для покрытий Ti–Si–N, нанесённых методом PCVD (рис. 11а) и реактивным распылением (рис. 11б) (по данным [111]). Как было показано в более поздней работе [50], покрытия, полученные Ли с соавторами [78], являлись тройными нанокompозитами $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4/\text{a-TiSi}_2$, в которых твёрдость составляла от 80 до ≥ 100 ГПа [81, 82]. Как видно из рис. 11, за исключением результатов Воза и др. [97], твёрдость других покрытий достигала почти 40 ГПа, а максимумы твёрдости появлялись при различном содержании Si. Менг и др. [103] вообще не обнаружили в покрытиях увеличения твёрдости. Более того, твёрдость покрытий уменьшалась от 32 ГПа для чистого TiN (корректное значение для TiN около 21 ГПа [112]) до 21 ГПа для Si_3N_4 (корректное значение около 17 ГПа [112]). С другой стороны, воспроизводимость данных для покрытий $\text{nc-MeN/a-Si}_3\text{N}_4$ ($\text{Me} = \text{Ti, W, V}$) очень хорошая (рис. 11а).

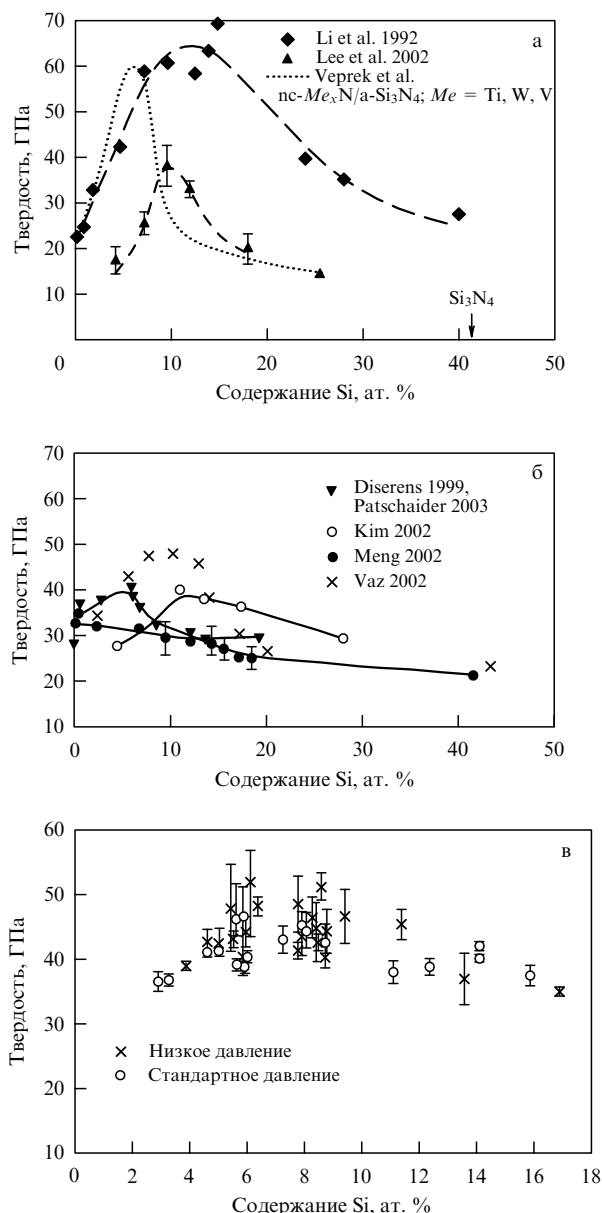


Рис. 11. Твёрдость (а) нанокмпозитов nc-TiN/a-Si₃N₄, нанесённых методом PCVD [19, 78, 105], и (б) покрытий Ti-Si-N, нанесённых реактивным распылением [102, 103, 106, 141], в зависимости от содержания кремния (см. также табл. 2). (в) После улучшенной предварительной очистки аппарата для нанесения (обозначено крестиками).

Хотелось бы отметить, что эти покрытия, приготовленные методом PCVD, были нанесены в интенсивном тлеющем разряде при достаточно высоком давлении азота ($\geq 0,5$ мбар) и высокой температуре (550 °C) — именно эти условия, как объясняют авторы [68], требуются для достижения повторяемости параметров сверхтвёрдых плёнок и стабильных нанокмпозитов. Покрытия, о которых сообщали Ли и др. [105], были нанесены на установках, подобных описанным в других работах, но при более низкой плотности тока разряда, что объясняет появление небольшой фракции фазы TiSi₂. Авторы [105] использовали индуктивно-спаренный разряд, что согласно результатам их работы и экспериментам [19] с тлеющими разрядами, обеспечивало самую

слабую плазму из тех, что показаны на рис. 11а. Поскольку при достижении максимальной твёрдости необходимо, чтобы нанокристаллы TiN были покрыты хотя бы одним монослоем Si₃N₄, максимум твёрдости появляется при повышенном общем содержании Si, когда, как описано в [105, 152], в дополнение к Si₃N₄ в покрытии присутствует также TiSi₂.

Плохая воспроизводимость данных в работах различных авторов, которые использовали либо реактивное распыление, либо вакуумно-дуговое испарение, либо их комбинацию (на рис. 11в показано только несколько примеров), была результатом слишком низкого давления азота, слишком низкой температуры, присутствия примесей или комбинации этих эффектов. Например Менг и др. [103] использовали очень низкое парциальное давление азота (0,00015 мбар) и низкую температуру нанесения (≤ 250 °C). После того, как Вепрек и др. [108] предложили повысить температуру и давление, группе Менга удалось улучшить нанотвёрдость его покрытий до 38 ГПа [104]. Основными результатами статьи [104] является то, что "... увеличение температуры нанесения от 250 до 700 °C уменьшило растворимость Ti в матрице a-SiN". Таким образом, эти исследователи подтвердили то, что сообщалось в [68] и позднее в других статьях. Тем не менее в работе [103] всё ещё остаётся много открытых вопросов. Как изменяется твёрдость при изменении содержания Si в пределах от 0 до 10 ат. %, о чём сообщалось в [20]? Почему на самом деле этим исследователям так необходима высокая температура порядка 700 °C, тогда как другие [105, 106] нашли оптимальную температуру в пределах 500–600 °C? Насколько надёжны измерения твёрдости, когда максимальная глубина индентирования составляет ≤ 65 нм, т.е. находится в пределах интервала, в котором ожидаются серьёзные эффекты, связанные с размерами индентирования [107–114]? Почему толщина покрытий лежит "... в пределах 160–410 нм"? Насколько низкой была скорость нанесения и насколько высоким было содержание примесей, в основном кислорода? Очень маленькая толщина ($\leq 0,41$ мкм), полученная в [104], является весомым свидетельством очень низкой скорости нанесения, которая с учётом оценок в разделе 3.1 показывает возможность ощутимого уровня присутствия примесей.

Подобные вопросы можно поднимать и относительно статьи Ху и др. [115], где сообщается о получении покрытий Ti-Si-N с помощью магнетронного распыления при парциальном давлении азота 2×10^{-4} мбар (т.е. 2×10^{-7} атм). К сожалению, авторы не сообщили ни о скорости нанесения, ни о содержании примесей. Максимальная твёрдость в 36 ГПа была обнаружена только для одного покрытия, нанесённого при комнатной температуре. Увеличение температуры нанесения до 400 °C привело к уменьшению твёрдости до 29 ГПа; этот факт свидетельствует о том, что твёрдость в 36 ГПа, полученная при комнатной температуре, была достигнута не в результате формирования нанокмпозита, а, скорее всего, благодаря ионной бомбардировке при низкотемпературном нанесении слоёв. Очевидно, авторы выбрали слишком низкое давление азота и такой состав примеси, что в конечном итоге повлияло на полученный результат.

Значения твёрдости, о которых сообщали Воз и др. [106], согласуются с данными Вепрека [61] по нанокмпо-

зита $\text{nc-MeN/a-Si}_3\text{N}_4$, нанесённым методами PCVD (рис. 10, 11а) и реактивного распыления (см. раздел 7.2). Немного более широкий максимум и несколько более низкая твёрдость являются, вероятно, следствием относительно низкой температуры нанесения (400°C), которую использовали в этой серии экспериментов авторы [106]. Полученная твёрдость зависит от напряжения смещения подложки (данные воспроизведены на рис. 11в для оптимального смещения -50 В , см. также [146]) и от температуры нанесения. Максимальную твёрдость исследователи обнаружили для температуры нанесения около 500°C , что согласуется с более ранними данными [68]. Вероятно, вследствие относительно низкого давления азота покрытия находились в не совсем стабильном состоянии, что указывает на появление новой "фазы 2" на рентгеновских дифрактограммах [116]; однако после отжига фаза практически исчезала. Недавние исследования показали, что фаза TiSi_2 , которая была обнаружена в этих покрытиях с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), также практически исчезала после отжига [98]. Поскольку толщина покрытия составляла до $3,3\text{ мкм}$, эти значения твёрдости можно считать более надёжными, чем те, что предложили Менг и др. [103].

О примесях кислорода в большинстве работ не сообщается, но, возможно, они и есть истинная причина низкой твёрдости. Как подчёркивалось в предыдущем разделе, при типичных скоростях нанесения $0,1-0,5\text{ нм с}^{-1}$ и остаточном давлении газа $(1-7) \times 10^{-6}$ мбар кислород в пределах до нескольких атомных процентов находится внутри покрытия во время роста. Об этом либо сообщалось в статьях, присланных по просьбе авторов настоящего обзора, либо была проведена оценка для данного значения мощности и геометрии реактора. Однако неясно, является ли давление газа $(1-7) \times 10^{-6}$ мбар базовым давлением для комнатной температуры или для температуры нанесения, которая может отличаться от комнатной более чем на порядок величины.

Отсутствие повторяемости высоких значений твёрдости в ряде последних статей других авторов [102, 115] есть следствие неправильного выбора условий нанесения (слишком низкое давление азота и температура) и/или примеси. Неполные данные в отношении этих решающих условий в упомянутых статьях не позволяют в данном обзоре сделать четкое заключение по поводу того, какой из этих эффектов является доминирующим.

7.2. Условия, необходимые для реактивного распыления

Поскольку реактивное распыление обычно происходит при низком по сравнению с PCVD давлении, относи-

тельно низких скоростях нанесения и, во многих случаях, используется смесь Ar/N_2 , то трудно соответствовать требованиям, о которых говорилось в разделе 7.1. Прохазка и др. [99] недавно провели систематическое исследование, его результаты собраны в табл. 2. Так как распыление от мишени Si может вызывать растрескивание при высокой удельной мощности, то в первых сериях экспериментов Ti распыляли, а Si вводили в виде смеси $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{H}_2$. Во второй серии вводили только Si_3N_4 (см. табл. 2). Содержание кислорода в покрытиях составляло 10 и ≤ 2 ат. % в обеих сериях соответственно. Сравнивая значения максимальной твёрдости, достигнутые в этих сериях, с результатами работы [19], можно обнаружить, что содержание водорода около 10 ат. %, вероятно, слишком высокое, поскольку никакого увеличения твёрдости в зависимости от содержания Si не наблюдалось. При низкой концентрации водорода (вторая серия) увеличение твёрдости было обнаружено для содержания Si , одинакового с покрытиями, полученными методом PCVD, однако максимально достижимая твёрдость осталась ограниченной величиной в 30 ГПа вследствие повышенного содержания кислорода.

Третья и четвёртая серии эксперимента, где Si вводили при помощи распыления, ясно показывают, что используя смесь Ar/N_2 и температуру нанесения 550°C , в [99] получили содержание примеси кислорода около $0,4$ ат. %, что ограничивало максимальную твёрдость. Вероятной причиной является освобождение примесей (в основном воды) со стенок реактора, подвергающихся воздействию плазмы, электрический потенциал которой всегда не менее $10-20\text{ В}$ и положителен относительно любой поверхности, которая находится в контакте с плазмой. Вследствие большей массы аргон (при одинаковой кинетической энергии, заданной этим смещением) более эффективен при освобождении примесей при распылении, чем азот (более детально см. [117, 118]). По этим причинам Прохазка и др. [133] сконцентрировались на исследовании пределов твёрдости, достижимых при реактивном магнетронном распылении, когда используется только азот. Очень высокая удельная мощность на мишени, а также большое соотношение площадей мишени и подложки позволили авторам [99] достигнуть высоких скоростей нанесения, порядка $1,6-1,8\text{ нм с}^{-1}$, и наносить очень толстые покрытия ($10-35\text{ мкм}$) при относительно высокой чистоте.

Рисунок 12а показывает, что увеличение твёрдости, достигнутое в последних сериях эксперимента, представленном в табл. 2, строго следует зависимости, полученной ранее для нанокompозитов, нанесённых с помощью PCVD (рис. 10а). Максимальная твёрдость около 45 ГПа явно ограничена примесями кислорода. После завершения этой работы авторы [19] исследовали эффект дегаза-

Таблица 2. Условия, которые использовались для нанесения нанокompозитов $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$ магнетронным распылением. Удельная мощность на мишени $15-18\text{ Вт см}^{-2}$, скорость нанесения $1,6-1,8\text{ нм с}^{-1}$

Номер эксперимента	$T_{\text{dep}}, ^\circ\text{C}$	Давление Ar , мбар	Давление N_2 , мбар	Давление SiH_4 , мбар	Давление H_2 , мбар	H_{max} , ГПа	$[\text{Si}]$, ат. %	$[\text{O}]$, ат. %	$[\text{H}]$, ат. %
1	450–650	0,001–0,01	0,01	0–0,002	0–0,017	30	Не зависит	0,4	10
2	450	—	0,02	0–0,002	—	30	6–7	2,5	2,5
3	550	0,001	0,001	Распыление Si	—	38	6–9	$\geq 0,4$	0,3
4	630	—	0,002	Распыление Si	—	45	6–9	0,2	0,1

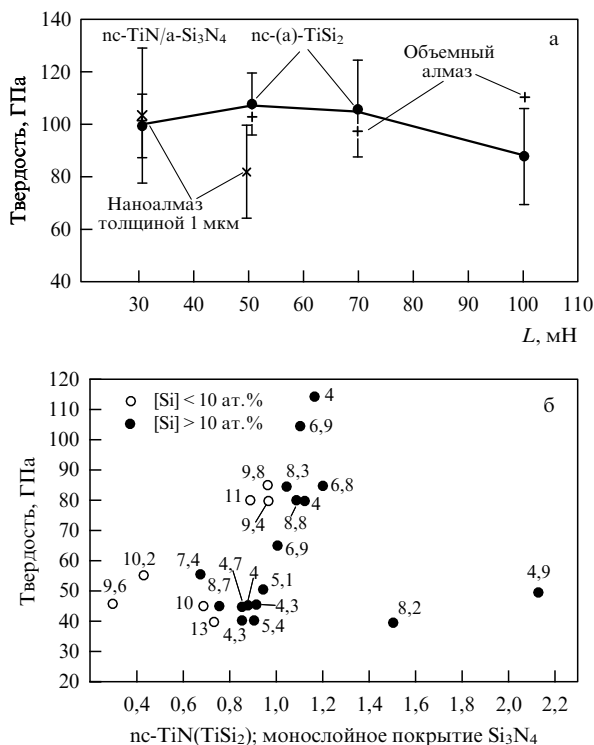


Рис. 12. (а) Пример измерений не зависящей от нагрузки твёрдости второго, самого твёрдого покрытия, изображенного на рис. 9в, в сравнении с объёмным алмазом и однофазным наноалмазным покрытием. При нагрузке 100 мН твёрдость уменьшилась потому, что глубина индентирования превышала 10 % от толщины 3,5 мкм. Значение твёрдости проверялось также калиброванным методом СЭМ [81]. (б) Твёрдость тройных и четверных наноконпозитов nc-TiN/a-Si₃N₄/a-(nc)-TiSi₂ в зависимости от толщины покрытия nc-TiN или нанокристаллов nc-TiSi₂ с Si₃N₄. Цифры показывают размеры кристаллитов.

ции и предварительной очистки аппаратов для нанесения покрытий, что помогло в дальнейшем уменьшить фоновое давление на подложки при температуре нанесения до величины менее 10^{-6} мбар. Крестиками на рис. 12а показано, что содержание примесей кислорода уменьшилось до $\leq 0,2$ ат. %; это привело к дальнейшему увеличению максимальной твёрдости до ≥ 50 ГПа.

Эти результаты ясно показывают, что максимально достижимая твёрдость в наноконпозитах nc-TiN/a-Si₃N₄, полученных реактивным магнетронным распылением при относительно высоком давлении азота ($\geq 0,001$ мбар) и температуре нанесения 550–650 °С, контролируется концентрацией примесей кислорода. Желательно, конечно, более высокое давление, но его использование ограничит скорость нанесения.

8. Сверхтвёрдые покрытия с твёрдостью 80–100 ГПа

До настоящего времени сверхтвёрдость 70–80 ГПа достигалась только в тройных наноконпозитах nc-TiN/a-Si₃N₄/a-TiSi₂ [78, 80–82] и 100 ГПа — в четырёхслойных nc-TiN/a-Si₃N₄/a-TiSi₂/nc-TiSi₂ [80, 81], когда содержание кислорода было менее 0,07 ат. % (см. [82], с. 155). Предположение некоторых исследователей, что такая твёрдость была измерена неправильно [119], было исключено на основании результатов работы [120]. Ранее эти измерения сравнивались также

с данными для монокристалла объёмного алмаза, как показано на рис. 12а. Заметно, что сверхтвёрдые покрытия показывают инвариантную к нагрузке твёрдость 100 ГПа, которая слегка уменьшается при максимальной нагрузке 100 мН, когда глубина индентирования достигает около 17 % от толщины покрытия (3,5 мкм). Твёрдость композита 91 ГПа, полученная при такой нагрузке, проверялась как измерением площади остаточной пластической деформации с использованием электронного микроскопа с калиброванным сканированием, так и расчётом [121]. Видно, что инвариантная к нагрузке твёрдость наноконпозитных покрытий хорошо согласуется с твёрдостью в объёме алмаза в пределах целого интервала 30–70 мН и при низкой нагрузке с однофазным нанокристаллическим алмазом.

Самосогласованность данных измерений была проверена Аргоном и Вепреком [123, 122] с использованием универсального отношения энергии связи (UBER — universal binding energy relation, [124, 125]) и анализа Герциана для измерений методом индентирования [2, 107, 108]. Таким образом, по мнению Вепрека и др., высокие значения твёрдости были измерены правильно. Как следует из [80], воспроизводимое нанесение покрытий требует не только высокой чистоты, но и правильного состава кремнийсодержащих фаз. Как и в системах из других материалов, максимальная твёрдость достигается тогда, когда поверхность нанокристаллов TiN покрыта хотя бы одним монослоем Si₃N₄. Хотя достижение воспроизводимости нанесения этих наноконпозитов затруднено по сравнению с бинарными, твёрдость ≥ 80 ГПа воспроизводилась более чем в 15 покрытиях, а в шести достигнута величина ≥ 100 ГПа [120].

Первоначально высокая твёрдость приписывалась присутствию фазы TiSi₂. Ввиду сильной зависимости твёрдости от примесей кислорода в интервале менее 0,1 ат. % возникает вопрос, играет ли TiSi₂ роль ловушек для данных примесей и препятствия к их накоплению на границе раздела TiN/Si₃N₄. Это нуждается в более детальном исследовании.

Данные покрытия представляют интерес потому, что они демонстрируют возможность получения материалов с твёрдостью более высокой, чем твёрдость алмаза. С практической точки зрения покрытия, содержащие фазу TiSi₂, страдают от нестабильности этой фазы после долгосрочной экспозиции на воздухе (см. раздел 7.1). Уменьшение твёрдости, наблюдаемое в покрытиях Ли и др. [78] после нескольких месяцев экспозиции, первоначально приписывали относительно высокому содержанию хлора. Однако в экспериментах авторов [19] подобное уменьшение твёрдости в ультратвёрдых покрытиях nc-TiN/a-Si₃N₄/a-(nc)-TiSi₂ после 6–8-месячного периода указывает на то, что содержание в них хлора было низким (типично $< 0,5$ ат. %). Поэтому эту нестабильность приписали нестабильности титаната кремния, который формирует несколько фаз с различной стехиометрией: Ti₅Si₃, TiSi и TiSi₂, из которых последняя должна быть наиболее стабильной [125, 126]. Однако получение при относительно низких температурах 500–600 °С приводит к формированию метастабильных фаз TiSi₂ [82], которые потом трансформируются в стабильные [87] только при высоких температурах. Поскольку данный фазовый переход кинетически скрыт в малый объём, наноконпозитные покрытия TiSi₂ восприимчивы

к химической атаке полярных молекул воды [125, 126]. Ситуация подобна ситуации с волокнами кремния, которые сразу после приготовления могут достигать идеального напряжения растяжения 24 ГПа. Однако при экспозиции во влажном воздухе их твёрдость быстро уменьшается, поскольку формируются поверхностные микротрещины (см. [84], с. 172), и после 24 ч едва достигает 0,3 ГПа.

9. Свойства сверхтвёрдых покрытий

9.1. Долговременная стабильность на воздухе при комнатной температуре

Как отмечалось в предыдущем разделе, ультратвёрдые тройные и четверные наноккомпозиты страдают от деградации после долговременной экспозиции на воздухе. Однако бинарные сверхтвёрдые наноккомпозиты, такие как nc-TiN/a-Si₃N₄ и nc-TiN/a-BN (а также nc-TiN/a-BN/a-TiB₂) сохраняют стабильность после экспозиции на воздухе в течение нескольких лет, как показано на рис. 13. Следует отметить, что для каждой системы в течение долгого периода исследовалась стабильность нескольких покрытий, но мы имеем только один пример, показанный на рис. 13. Однако, как уже отмечалось в предыдущем разделе, твёрдость ультратвёрдых наноккомпозитов nc-TiN/a-Si₃N₄/a-(nc-)TiSi₂ деградирует после нескольких месяцев экспозиции на воздухе (рис. 13а).

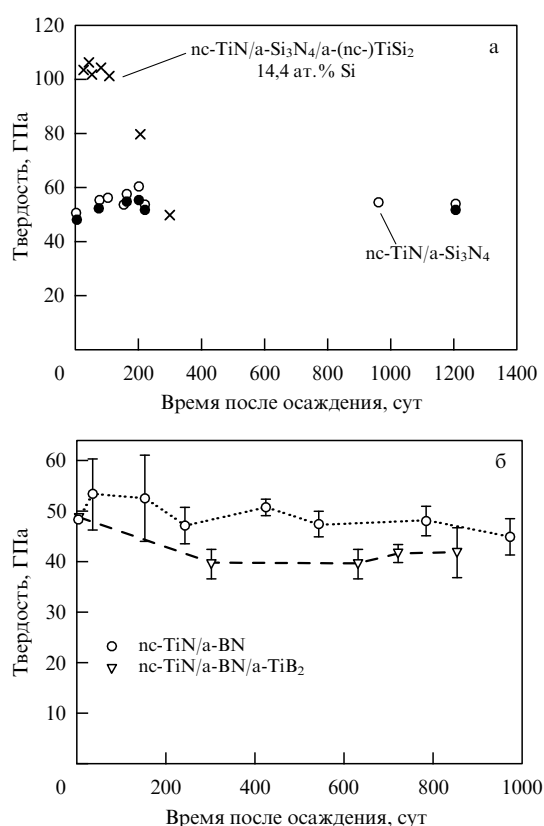


Рис. 13. Долговременная стабильность nc-TiN/a-Si₃N₄ и наноккомпозитов nc-TiN/a-Si₃N₄/a-(nc-)TiSi₂ (а) и nc-TiN/a-BN/a-TiB₂ (б) после экспозиции в лабораторных условиях при комнатной температуре. Влажность воздуха не контролировалась.

Сузуки и др. [127] сообщали о разложении покрытий с гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК) (Ti_{0,33}Al_{0,67})N, которые являются близкими к пределу метастабильной растворимости, в ГЦК-TiN и гексагональную структуру h-AlN после года хранения на воздухе. Покрытия наносили методом IBAF. Поскольку эти покрытия имеют промышленное применение, Вепрек и др. (см. ссылку в [19]) исследовали серию таких покрытий с типичным составом (Ti_{0,40}Al_{0,60})N, который используется для изготовления режущего инструмента. Эти покрытия получали с помощью вакуумно-дугового испарения на промышленной установке совместного производства компании PLATIT (Швеция) и SHM (Чешская Республика). Так как авторы [19] не обнаружили какого-либо разложения и размягчения после экспозиции на воздухе, они провели серию "ускоренных" тестов, когда одна часть покрытий хранилась при 300 °C в среде азота, а другая — при 70–80 °C на воздухе со 100 %-ной влажностью. Даже в этих условиях каких-либо признаков разложения или размягчения после девятичасовой выдержки обнаружено не было. Это действительно важный результат, но остаётся вопрос, почему покрытия Сузуки и др. претерпели разложение? Одним из вариантов было относительно высокое содержание кислорода — около 10 ат. %, о котором сообщали эти авторы, или слишком высокое содержание Al, близкое к пределу метастабильной растворимости [127].

Булл и др. [128] сообщают, что в покрытиях из алмазоподобного углерода (DLC), нанесённых с помощью бомбардировки высокоэнергетичными ионами, после долгосрочного хранения твёрдость уменьшается, и приписывают это релаксации высоких биаксиальных сжимающих напряжений, которые присутствовали в данных покрытиях. Хау и Терра [129] сообщают о твёрдости 80 ГПа для покрытий Ti–B–N, нанесённых совместным магнетронным распылением с мишеней Ti и TiB₂; состав этих покрытий: 13 ат. % B, 37 ат. % Ti и 50 ат. % N. После нескольких дней хранения на воздухе твёрдость уменьшается до 46 ГПа. В покрытиях ZrN/Ni, сверхтвёрдость которых появлялась благодаря ионной бомбардировке, также наблюдалось снижение твёрдости после годового хранения при комнатной температуре. Уменьшение твёрдости повторялось во всех исследованных семи покрытиях ZrN/Ni, при этом содержание Ni варьировалось между 0,46 и 4,1 ат. %. Эта ограниченная стабильность при комнатной температуре должна приниматься в расчет при рассмотрении возможных областей применения покрытий, упрочнённых путём бомбардировки высокоэнергетичными ионами.

9.2. Термическая стабильность и "самоупрочнение" наноккомпозитов

Термическая стабильность тонких нитридных плёнок (в основном нанесённых методом PVD) недавно обсуждалась в интересном обзоре Халтмана [91]. Здесь же мы сфокусируемся на термической стабильности и самоупрочнении наноккомпозитов, так как поликристаллы с тонкозернистой структурой рекристаллизуются при температуре отжига $\geq 0,4T_m$ (T_m — точка плавления, К; эта рекристаллизация называется "созреванием Освальда" [130, 131]). Поэтому столь высокая термическая стабильность, как показано для наноккомпозитов nc-TiN/a-Si₃N₄ на рис. 10а, удивляет, так как созревание Освальда

термодинамически обеспечивается избыточным (дестабилизирующим) вкладом энергии поверхности (или границы зёрен) в общую свободную энергию Гиббса, т.е. более крупные кристаллиты вырастают за счёт более мелких. Высокая термическая стабильность и стойкость к окисдированию были отмечены уже в работе [68], а позже исследовались более детально [88, 94].

На рисунке 14 выборочно даны примеры термической стабильности различных покрытий. Рисунок 14а показывает одно из многих покрытий $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$, нанесённых методом PCVD в интенсивном разряде при давлении азота $\geq 0,3$ мбар и температуре 550°C [68, 88, 132]. Отметим, что это покрытие отжигали при давлении "основного газа" 10 мбар (90 % $\text{N}_2 + 10\%$ H_2), тогда как покрытия, показанные на рис. 14б, в, отжигали при дав-

лении N_2 1 атм. На рисунке 14б представлены результаты для покрытия $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$, нанесённого реактивным магнетронным распылением в условиях, приближающихся к оптимальным ($P_{\text{N}_2}/P_{\text{Ar}} = 1$, $P_t = 2 \times 10^{-3}$ мбар, $T_s = 550^\circ\text{C}$, скорость нанесения $1,8 \text{ nm s}^{-1}$) [99]. Отметим, что при оптимальных условиях твёрдость покрытий из работ [132–135], нанесённых PVD, превышала 50 ГПа. Рисунок 14в показывает результаты для nc-TiN/a-BN , нанесённых PCVD в похожих условиях, что и $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$ на рис. 14а, где вместо SiH_4 использовали BCl_3 [136]. Покрытия, показанные на рис. 14а, в, наносили на подложки кремния (100), чтобы избежать диффузии металлов из стали, Мо и других металлических подложек. Эта диффузия, которая начинается при температуре выше 900°C , усиливает рекристаллизацию и поэтому уменьшает твёрдость покрытий [133–135].

Можно видеть, что и размер кристаллитов, и твёрдость стабильны до 1100°C для покрытий $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$ и до 1000°C для nc-TiN/a-BN . Немного более низкая стабильность покрытий nc-TiN/a-BN является следствием парциального окисдирования BN остаточным кислородом в среде N_2 (чистота 99,999 %) и потери бора при сублимации BO_x , как показано ранее в [134, 137]. В случае нанокмпозитов nc-TiN/a-BN наивысшая термическая стабильность достигается при оптимальном составе, т.е. когда покрытие нанокристаллов TiN слоем BN составляет около одного монослоя [136, 137]. Это отличается от системы $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$, в которой термическая стабильность остаётся высокой, при том, что содержание Si_3N_4 превышает оптимальное. Разница в поведении этих двух систем связана с более высокой стойкостью к окисдированию у Si_3N_4 по сравнению с BN. Мы рассматриваем как предел стабильности для покрытий $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$ температуру 1100°C (предельная температура, при которой давление насыщения азота достигает 1 атм [138]); эта температура значительно выше, чем температура вблизи $0,4T_m$, когда происходит созревание Освальда. Отсутствие созревания Освальда может быть следствием либо медленной диффузии при низкой температуре, либо отсутствия реакции на границе раздела, т.е. нерастворимости двух фаз при высокой температуре [83]. В более ранних статьях низкий предел коэффициента диффузии (который необходим, когда отсутствие созревания Освальда, наблюдаемое при 1000°C , было следствием слишком низкой скорости диффузии) определён как $D \leq 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (см. [132], с. 145). В работе [132] также показано, что это значение на порядок величины ниже, чем какая-то разумная ожидаемая величина (см. для сравнения [91]). Поэтому высокая термическая стабильность этих нанокмпозитов не могла являться следствием медленной диффузии. Очевидно, она обусловлена отсутствием реакции на границе раздела [130], т.е. сильной нерастворимостью стехиометрических фаз TiN и Si_3N_4 . Сильная нерастворимость совместима со спинодальной природой фазовой сегрегации.

Самоупрочнение, т.е. увеличение твёрдости после отжига, описывали Холубар и др. [100] для покрытий $\text{nc-(Al}_{1-x}\text{Ti}_x\text{)N/a-Si}_3\text{N}_4$, нанесённых на промышленный образец вакуумно-дуговым испарением при давлении азота 2×10^{-3} мбар и температуре 550°C . Рисунок 15б показывает пример такого поведения по данным Вепрека в совместной работе с группой Холубара для нанокмпозитов $\text{nc-(Al}_{1-x}\text{Ti}_x\text{)N/a-Si}_3\text{N}_4$, нанесённых при различ-

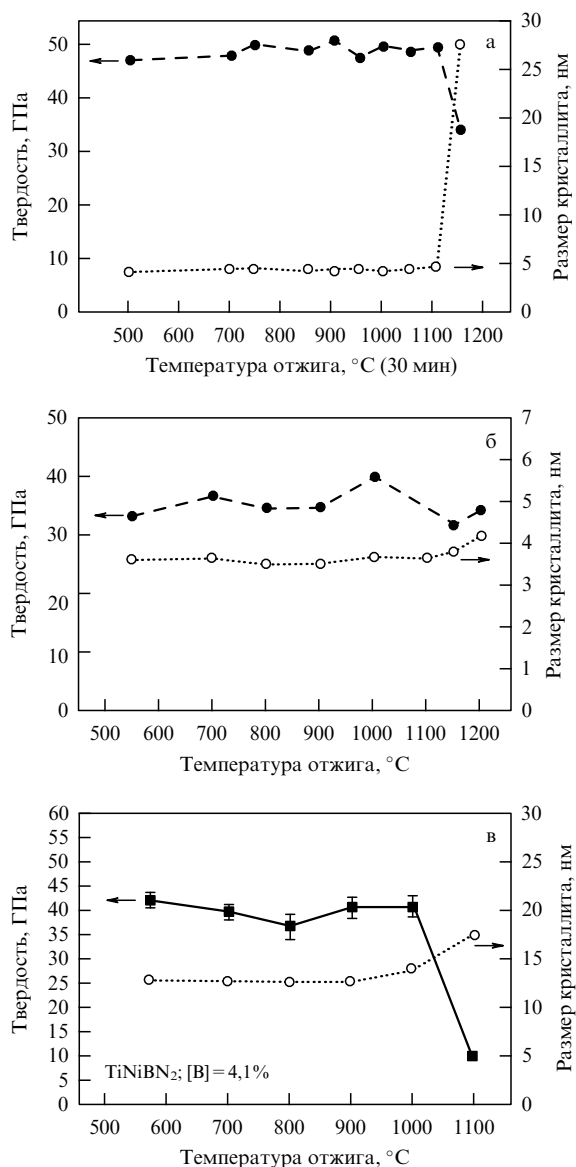


Рис. 14. Термическая стабильность (изохронный отжиг в чистом N_2 или основном газе в течение 30 мин при каждой температуре) (а) для $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$, нанесённого методом PCVD на подложку Si с толстым слоем TiN на границе раздела [68, 88, 132], (б) для $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$, нанесённого на молибденовую подложку магнетронным распылением в условиях, близких к оптимальным [99] и (в) для nc-TiN/a-BN , нанесённого методом PCVD на кремниевую подложку [142, 151].

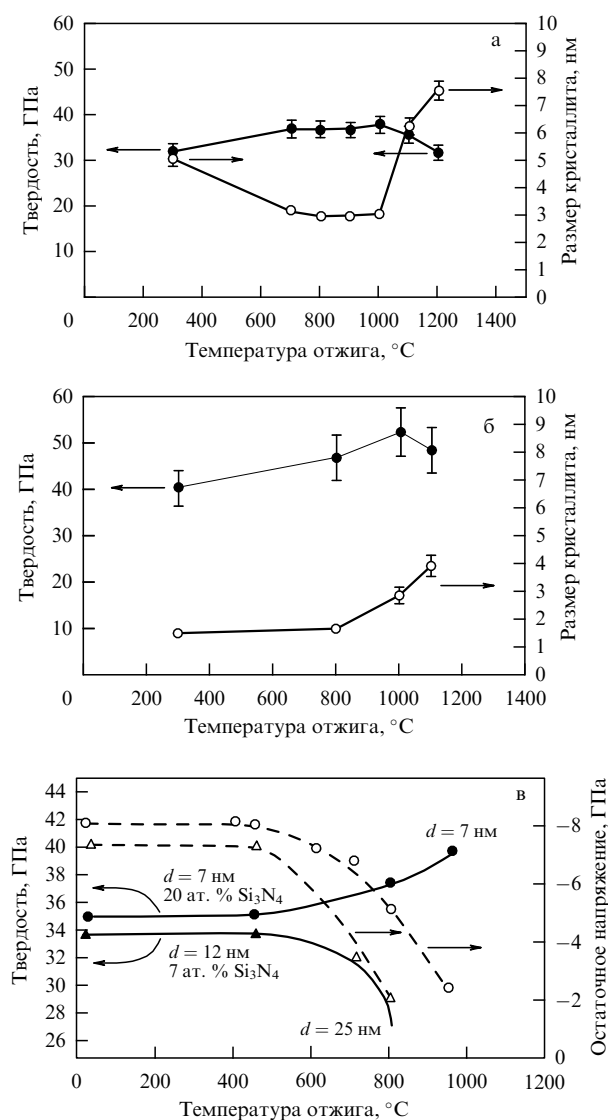


Рис. 15. Самоупрочнение и сопутствующее ему изменение размеров кристаллитов до 3–4 нм после отжига нанокompозитов $\text{pc}-(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{N}/\text{a-Si}_3\text{N}_4$, которые наносили в условиях, далёких от оптимальных (светлые кружки), что привело к получению кристаллитов (а) со слишком большими размерами (высокая температура, бомбардировка ионами низких энергий) или (б) со слишком малыми размерами (низкая температура и бомбардировка ионами малых энергий [101, 139]); темные кружки на рис. 15а, б соответствуют оптимальным условиям нанесения. (в) Поведение при отжиге покрытий Ti-Si-N , полученных Патшайдером и др. [102] методом реактивного распыления. Терминология "ат. % Si_3N_4 " взята из обзора [102]; вероятно, следует читать "мол. %".

ных температурах и напряжениях смещения на подложке [101, 139]. Отметим, что независимо от первичного размера кристаллита после нанесения, покрытие достигает "оптимальной" толщины в пределах 3–4 нм; это было обнаружено для всех покрытий $\text{pc-MeN}/\text{a-Si}_3\text{N}_4$, нанесённых методом PCVD в интенсивном разряде в условиях, обеспечивающих завершение формирования стабильной наноструктуры в процессе нанесения. Поэтому самоупрочнение типично для неполной фазовой сегрегации после нанесения, и, как подчёркивал Кан [140], оно является результатом завершения спинодальной фазовой сегрегации после отжига. Нанокompозиты

обладают такой термической стабильностью вследствие того, что конечная, полностью сегрегированная наноструктура $\text{pc-TiN}/\text{a-Si}_3\text{N}_4$ соответствует финальной стадии спинодальной сегрегации стехиометрических фаз. Простой термодинамический подход (см. [69, 63, 135]) показывает, что это же заключение справедливо для ряда $\text{pc-MeN}/\text{a-Si}_3\text{N}_4$, $\text{pc-MeN}/\text{a-BN}$ и других систем. Поэтому концепция дизайна [68] согласно этому подходу имеет основное значение.

Результаты исследования термической стабильности нанокompозитов были опубликованы позднее несколькими группами авторов. В отношении системы Ti-B-N авторы ссылаются на рис. 14в и последние работы Мейрхофера и др. [66, 67] и ссылки в них. В качестве типичного примера для покрытий Ti-B-N , которые наносили в ненадлежащих условиях, приводится рис. 15в из результатов Патшайдера и др., см. обзор [102]. Как видно, покрытия с содержанием Si_3N_4 7 ат. % (вероятно, следует читать "мол. % Si_3N_4 " или "ат. % Si") показывают сильное увеличение твёрдости и сжимающего напряжения после отжига до температур $\geq 500^\circ\text{C}$. Одновременное уменьшение твёрдости и сжимающего напряжения (от ≥ -7 до -2 ГПа) и сравнение с поведением покрытий, упрочнённых ионной бомбардировкой (рис. 13а), предполагает, что показанное на рис. 15в среднее увеличение твёрдости 34 ГПа, вероятно, является следствием бомбардировки высокоэнергетичными ионами. Отметим, что по словам авторов [19] они ни разу не наблюдали такую низкую термостабильность ни в одном из полученных ими нанокompозитов $\text{pc-TiN}/\text{a-Si}_3\text{N}_4$, нанесённых в условиях, обеспечивающих формирование стабильной наноструктуры. Условия нанесения покрытий Ti-Si-N в [141, 142] не определены, а диссертация М. Дисеренс, на которую ссылаются в обзоре [102] (см. [30] в [102]), была недоступна на момент написания настоящего обзора. Таким образом, можно только допустить, что условия были подобны тем, которые определены в более ранней статье этих авторов, т.е. температура никогда не превышала 350°C , смещение поверхности колебалось между -100 и -125 В, а "вариации содержания кремния (в покрытиях) достигались при использовании различного парциального давления азота и колебались между 8×10^{-2} и $1,2 \times 10^{-1}$ Па" ($0,0008-0,0012$ мбар) при "основном давлении в реакторе ниже 2×10^{-4} Па" (2×10^{-6} мбар, см. [141]). Такую же информацию по поводу условий нанесения можно найти и в других работах этой группы [73, 142–144]. Сравнивая условия нанесения из многих работ, в которых полученная твёрдость покрытий увеличивалась в результате ионной бомбардировки, можно видеть, что условия, которые использовали Патшайдер и др., были типичными для упрочнения за счёт ионной бомбардировки. Таким образом, становится понятным, почему покрытия Ti-Si-N у этих исследователей вели себя почти одинаково, в отличие от данных Вепрека и др. [69] для покрытий с аналогичным содержанием Si.

Небольшое самоупрочнение, наблюдаемое в покрытиях с высоким содержанием Si_3N_4 (порядка 20 ат. % (см. рис. 15)), возможно, связано с рассмотренной выше сегрегацией фаз. Во всех покрытиях $\text{pc-MeN}/\text{a-Si}_3\text{N}_4$, в которых была обнаружена максимальная твёрдость и которые остались стабильными после отжига до 1100°C (рис. 14а, б), содержание Si_3N_4 было близко к 20 ат. %. Это сравнение вновь показывает, что условия нанесения

покрытий и результирующая наноструктура покрытий Ti-Si-N , о которой сообщали исследователи [19], были далеки от оптимальной. К сожалению, нам трудно обсуждать возможные причины более детально, так как мы не располагаем полными данными относительно состава (20 ат. % Si или мол % Si_3N_4 ?), условий нанесения, содержания примесей и др. параметров из статей Патшайдера, который в своих обзорах [73, 102] даже не ссылается на похожие или более точные ранние исследования других авторов.

В последнее время Мейрхофер и др. [145] сообщали о временном самоупрочнении после начальной стадии разложения $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$, которое происходит через формирование промежуточной метастабильной кубической фазы $\epsilon\text{-AlN}$ при температуре около $800\text{--}900^\circ\text{C}$. Фаза $\epsilon\text{-AlN}$ формируется спинальным разложением перенасыщенного твёрдого раствора $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$ на поверхности кристаллов ГЦК-TiN. После дальнейшего отжига до $> 900^\circ\text{C}$ раствор разрушается до h-AlN и покрытие размягчается.

Как следует из результатов работы [111], слой Si_3N_4 растёт на поверхности TiN почти гетероэпитаксиально. Таким образом, ожидается, что такая конфигурация будет обладать высокой стабильностью [145]; это является наиболее вероятной причиной чрезмерно высокой термической стабильности покрытий $\text{nc-(Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{N/a-Si}_3\text{N}_4$, полученных в работе [139]. При температуре 1200°C рекристаллизация и размягчение заканчиваются и обнаруживается сильная диффузия кобальта из подложки цементированного карбида после отжига [139]. Таким образом, термическая стабильность изделий с покрытиями из $(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{N}$ ограничена термической стабильностью цементированного карбида.

9.3. Стойкость к окислению

Высокая стойкость к окислению сверхтвёрдых наноконкомпозитов $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$ при оптимальном составе и твёрдости ≥ 50 ГПа рассматривалась в первой работе Вепрека и др. [68]. На рисунке 16а из работы [94] сравнивается термическая стабильность наноконкомпозитов $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$, нанесённых методом PCVD [68], со многими промышленными покрытиями, как сообщал Мюнц в 1986 г. [146]. Термическая стабилизация применялась в покрытиях $(\text{TiAl})\text{N}$, легированных иттрием [147, 148]. На рисунке 16б показана стойкость к окислению для сверхтвёрдых наноконкомпозитов nc-TiN/a-BN , нанесённых методом PCVD, и сверхтвёрдых наноконкомпозитов $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$, нанесённых магнетронным распылением в условиях, которые обеспечивали формирование стабильной наноструктуры [99, 133].

Стойкость к окислению стабильных и сверхтвёрдых наноконкомпозитов $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$ с максимальной твёрдостью в 50 ГПа [68] сравнивается с твёрдостью легированного иттрием $(\text{Al}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Y}_y)\text{N}$. Стабильность сверхтвёрдых наноконкомпозитов nc-TiN/a-BN немного выше, чем стабильность TiN, но не намного лучше, чем у $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$. Высокая стойкость к окислению у последних есть следствие сильной и плотной границы раздела Si_3N_4 , которая препятствует диффузии кислорода вдоль границ зёрен (отметим, что иттрий в $(\text{Al}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Y}_y)\text{N}$ также препятствует диффузии кислорода вдоль границ зёрен). Более низкая стабильность наноконкомпозитов nc-TiN/a-BN есть следствие более низкой стойкости к окислению фазы BN. Это было

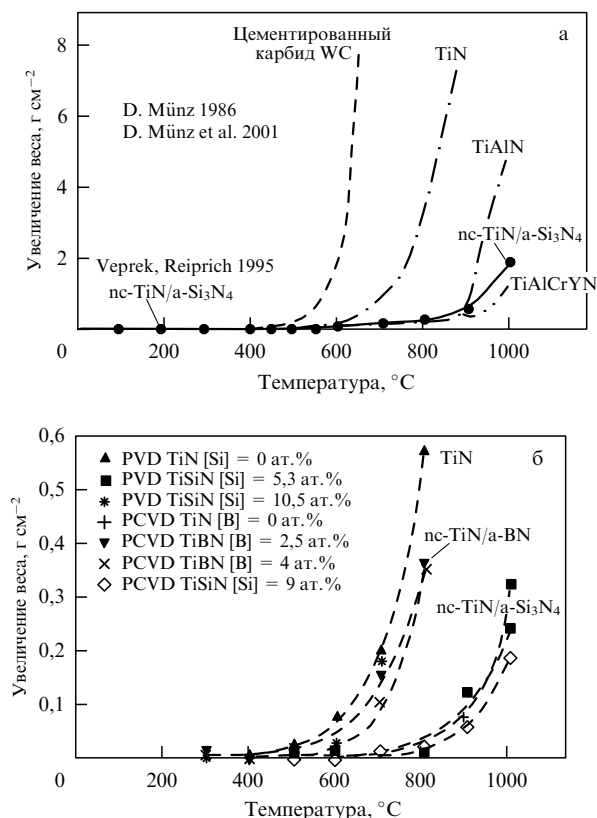


Рис. 16. (а) Стойкость к окислению наноконкомпозитов $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$, нанесённых методом PCVD [8], в сравнении с другими промышленными твёрдыми покрытиями (из работ [19, 94]). Стойкость к окислению покрытий WC, TiN и $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$ взята из [146], для TiAlCrYN — из [147, 148]. (б) Стойкость к окислению для сверхтвёрдых наноконкомпозитов nc-TiN/a-BN , нанесённых PCVD [134, 137], и $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$, нанесённых магнетронным распылением в условиях, которые обеспечили формирование стабильной наноструктуры [99, 133].

показано в работах [136, 137], где после окисления бор был потерян в результате реоксидирования и сублимации субоксидов BO_x .

Более низкая стойкость к окислению у TiN известна из работ Мюнца [146–148], а более высокая стойкость к окислению у Si_3N_4 хорошо известна из учебников. Как и в случае SiC, после окисления Si_3N_4 формируется плотный слой SiO_2 , который препятствует диффузии кислорода вплоть до высоких температур, близких к 1600°C . С другой стороны, из-за низкой точки плавления B_2O_3 , равной 450°C [138], стойкость к окислению фазы BN ниже. Поэтому стойкость к окислению покрытий $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$ при увеличении содержания Si_3N_4 возрастает (но заметим, что выше 20 об. % Si_3N_4 твёрдость уменьшается [68, 94]), тогда как в случае nc-TiN/a-BN не существует явной зависимости стойкости к окислению от содержания BN (детально см. [136]).

Об улучшении стойкости к окислению у покрытий Ti-Si-N по сравнению с TiN позднее сообщали несколько групп исследователей (например, в работе [141] и в обзоре Патшайдера [102]), однако без каких-либо новых, более интересных результатов и/или сравнения с более ранними результатами, собранными в настоящем обзоре. Формирование наноконкомпозитов $\text{nc-(Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{N/a-Si}_3\text{N}_4$ также улучшает их стойкость к окислению по сравнению с $(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{N}$. И это не

удивительно, поскольку когда фаза Si_3N_4 стабилизирует $(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{N}$ против разложения и размягчения, фаза Si_3N_4 и границы раздела всё ещё остаются стабильными и плотными. Интересен результат Танака и др. [149], которые сообщали о значительном улучшении стойкости к окисдированию у покрытий $(\text{TiAlSi})\text{N}$ по сравнению с $(\text{AlTi})\text{N}$, хотя, согласно их анализу, эти покрытия были не нанокомпозитами, а твёрдыми растворами Si в фазе $(\text{AlTi})\text{N}$ (детально см. [149]). Как упоминалось выше, покрытия также имеют более низкую твёрдость по сравнению со сверхтвёрдыми нанокомпозитами, несмотря на то, что их стойкость к окисдированию и рабочие характеристики резания были значительно улучшены по сравнению только с $(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{N}$ [149].

9.4. Морфология и микроструктура

Покрытия, нанесённые методами PCVD и PVD при относительно низкой температуре (300–600 °C) имеют столбчатую морфологию, развитие которой описывается структурно-зонной диаграммой Торнтон (см. [150], с. 712). Данная диаграмма является расширенной структурно-зонной диаграммой Мовчана и Демчисина для плёнок, полученных газовой фазой эпитаксией (см. [150], с. 711). При соответствующей комбинации гомологической температуры $T_h = T/T_m$ (T — температура нанесения, T_m — температура плавления данного материала, K) и энергии, переданной поверхности растущей плёнки ионами в расчёте на нанесённый атом, можно получить покрытия в пределах так называемой "Т-зоны", которая соответствует столбчатой, но довольно плотной структуре.

При формировании сверхтвёрдых нанокомпозитов с оптимальным составом столбчатая структура практически исчезает. Уже в 1992 г. это было показано Ли и др. [78] для плёнок Ti-Si-N , нанесённых PCVD; позже это подтвердилось в работах Вепрека с сотрудниками для других бинарных нанокомпозитов $\text{nc-MeN/a-Si}_3\text{N}_4$ ($\text{Me} = \text{Ti, W, V}$), нанесённых в интенсивном разряде PCVD [69]. На рисунке 17 представлен пример развития морфологии нанокомпозитов $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$ после

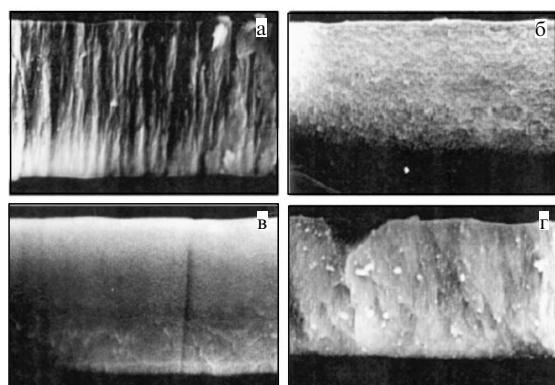


Рис. 17. (а) Сечение покрытий TiN с столбчатой структурой, нанесённых PCVD из TiCl_4 , SiH_4 в условиях избытка N_2 и H_2 при 550 °C; (б) нанокомпозиты $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$ с содержанием Si 5 ат. % и твёрдостью около 35 ГПа (рис. 7а); (в) нанокомпозиты $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$ с оптимальным содержанием Si 7–8 ат. % и стабильной наноструктурой с твёрдостью около 50 ГПа; (г) нанокомпозиты $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$ со слишком высоким содержанием Si (около 9 ат. %) и твёрдостью около 30 ГПа (из [9]).

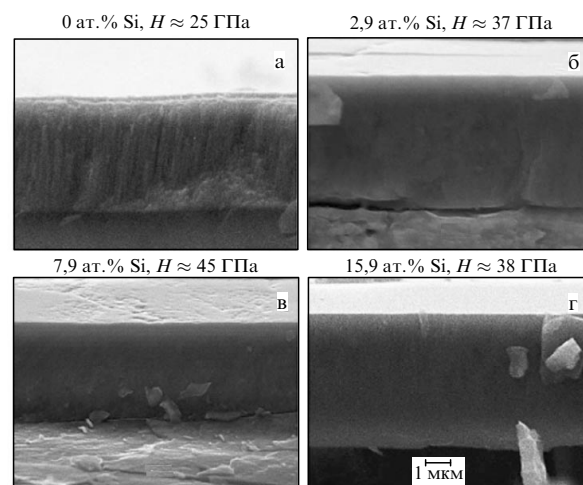


Рис. 18. Развитие морфологии нанокомпозитов $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$, нанесённых магнетронным распылением при возрастающем содержании Si.

добавления Si (отметим, что во всех этих покрытиях кремний присутствует в виде Si_3N_4 без вклада фазы TiSi_2 [68]). При увеличении содержания Si_3N_4 столбчатая структура TiN (рис. 17а) и морфология поверхности изотропны и соответствуют оптимальному составу и максимальной твёрдости (рис. 17в); заметим, что покрытия, нанесённые на подложки Si по методике [100], растрескались и микродиаграммы снимались без какой-либо полировки поверхности). После дальнейшего увеличения содержания Si_3N_4 характер морфологии сохраняется, но твёрдость вновь уменьшается (рис. 17г). О таком же поведении сообщалось в [69] для нанокомпозитов $\text{nc-W}_2\text{N/a-Si}_3\text{N}_4$ и многих других ($\text{nc-VN/a-Si}_3\text{N}_4$, $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4/\text{a-(nc-TiSi}_2$, $\text{nc-(Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{N/a-Si}_3\text{N}_4$), которые были исследованы, но результаты не опубликованы из-за отсутствия новизны (по данным Вепрека и др.). Рисунок 18 показывает очень похожее развитие морфологии для $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$, нанесённых магнетронным распылением (см. рис. 12а и дискуссию выше). Хотя морфология нанокомпозитов с самой высокой твёрдостью, нанесённых магнетронным распылением, изотропна, более детальное исследование с помощью ПЭМ указывает на частично столбчатую, но всё же плотную морфологию [151]. Это, вероятно, является следствием относительно низкого давления азота, который не позволяет наноструктуре полностью сформироваться; для лучшего понимания этой проблемы необходимы более фундаментальные исследования.

Развитие изотропной и плотной наноструктуры после формирования стабильных сверхтвёрдых нанокомпозитов даже в пределах плотной Т-зоны не "идеально" по механическим свойствам из-за более слабых связей между колоннами. Поэтому полное исчезновение столбчатой морфологии в нанокомпозитах, нанесённых методом PCVD, важно для получения превосходных механических свойств этих нанокомпозитов. Чтобы подчеркнуть универсальность такой зависимости морфологии от формирования стабильных сверхтвёрдых нанокомпозитов, вспомним, что о такой же изотропной структуре сообщали и в случае покрытий nc-TiN/a-BN и $\text{nc-TiN/a-BN/a-TiB}_2$ [136]. Некоторые группы исследова-

телей повторили эти результаты и до какой-то степени подтвердили их (например, [152, 153]). Однако, как видно из результатов исследований методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), опубликованных в этих работах, морфология покрытий после добавления Si всё ещё остаётся явно колумнарной (например, [102, 153, 154, 115]), хотя и менее выраженной, чем в чистом нитридном покрытии. Это происходит, вероятно, благодаря тому факту, что во всех указанных статьях парциальное давление азота было ниже, чем в работе Прохазки и др. [99].

В работах [115, 155] также приводится дискуссия о механизме, управляющем рассмотренными изменениями в морфологии при полном игнорировании концепции фазовой сегрегации, сформулированной несколько лет назад [68, 69]. Например, в своём обзоре [143] Патшайдер предлагает некий тип неспецифического "перезарождения" зёрен TiN вследствие "парциального нанесения Si_3N_4 на TiN". Суть термодинамики и кинетики, как обсуждается в [68, 69], в статье [143] не упоминается, и никаких деталей относительно механизма такого перезарождения, который руководит развитием морфологии, не указано. Микрограммы СЭМ, представленные в работах [68, 69], показывают, однако, что их покрытия (12 ат. % Si), максимальная твёрдость которых достигала около 40 ГПа [73, 102, 141–143], ещё имели явно выраженную колумнарную морфологию [142].

Ху и др. [115] также обнаружили подобную тенденцию, когда содержание Si увеличивалось от 0 (чистый TiN) до 5 ат. %, в то время как морфология оставалась колумнарной; авторы предположили, что спекулятивное объяснение [115] полностью игнорирует термодинамику и кинетику, объяснённые ещё более 10 лет назад в [68, 69]. Находки Ху и др. можно легко понять, рассматривая приведённые ими в [115] значения твёрдости. Максимальная твёрдость около 36 ГПа получена для содержания Si 4 ат. %, только для покрытий, нанесённых при комнатной температуре, тогда как при температуре нанесения 400 °C максимальная твёрдость уменьшалась до 28 ГПа. Из этих результатов ясно, что увеличение твёрдости в покрытии, нанесённом при комнатной температуре, есть в большой степени следствие бомбардировки высокоэнергетичными частицами, которые всегда присутствуют при магнетронном распылении при низком давлении газа из-за отражения первичных ионов от мишени. Базовое давление в системе, используемой Ху и др., составляло 10^{-6} мбар, а парциальное давление азота 2×10^{-4} мбар. Поэтому, по утверждениям этих авторов, кремний присутствовал не только в виде Si_3N_4 , но и как Si (однако критический настроенный читатель заметит, что сигнал Si 2p XPS, приписываемый этими исследователями элементу Si, также мог быть и от TiSi_2). Из этих результатов очевидно следует, что покрытия Ху и др. и Патшайдера и др. наносились в неподходящих условиях, которые не позволили сформироваться стабильной, полностью сегрегированной наноструктуре во время роста плёнки, и поэтому преобладала колумнарная морфология, хотя и менее выраженная.

Существует большое число работ, где исследователи сообщают о другом характере поведения твёрдости, морфологии и т.д. и предлагают иную интерпретацию. Трудность анализа этих работ связана с отсутствием полной характеристики условий нанесения и/или образ-

цов для исследований, а также с необходимостью исключения вредного влияния примесей. Например, Джанг и др. [176] наносили серию покрытий Ti–Si–N при комнатной температуре, используя несбалансированное реактивное магнетронное распыление при общем давлении ($\text{Ar} + \text{N}_2$), равном $2,6 \times 10^{-3}$ мбар, но при неопределённом парциальном давлении азота. Таким образом, не удивительно, что при более высоком содержании Si только часть кремния, заключённого в покрытие, участвует в создании связи типа Si_3N_4 , а остальной Si оказался "вне реакции", тогда как морфология осталась колумнарной (см. [176]). Из-за малой толщины покрытий (в пределах 1 мкм) [176] измерения твёрдости проводились при низком давлении и максимальной глубине индентирования ≤ 80 нм; результаты таких измерений следует тщательно проверять ввиду возможного влияния размера индентирования (ISE), которое может их сфальсифицировать. Авторы [176] сообщают об увеличении твёрдости до 35 ГПа для содержания Si 8–10 ат. %. Однако присутствие 5–8 ат. % примесей кислорода (см. [176], с. 169) делает эту работу малоинтересной для понимания данных систем. Подобная критика справедлива и для многих других работ, где нанесение проводили "...без применения смещения или нагревания подложки в целях изучения только эффектов добавки кремния..." [156]. Если температура осаждения увеличивалась до 300 °C и при осаждении прикладывалось смещение –100 В [154], то происходило увеличение твёрдости. Это увеличение не являлось следствием бомбардировки высокоэнергетичными ионами или корреляции твёрдости и сжимающего напряжения.

10. Механические свойства сверхтвёрдых наноконкомпозитов

Первоначально понимание экстраординарных механических свойств сверхтвёрдых наноконкомпозитов основывалось на отсутствии активности дислокаций в малых кристаллитах (размером в несколько нанометров), очень низкой концентрации напряжений для маленьких нанотрещин (≤ 1 нм) и, как следствие, необходимости большого напряжения для инициирования и распространения трещин в таких системах, где отсутствует скольжение на границах раздела зёрен [61, 68, 69, 80, 94, 132]. Четкие границы раздела между нанокристаллами и фазой Si_3N_4 приписывались термодинамически управляемой фазовой сегрегации. Это фундаментально отличается от нанокристаллических материалов, полученных путём консолидации, когда скольжение на границах зёрен ограничено [157–162]. Значительно более глубокое понимание было достигнуто ранее благодаря важному вкладу Аргона [122, 123, 163, 164]. Было показано, что механические свойства нанокристаллитов можно легко объяснить в терминах обычной механики разлома, с учётом их нанометровых размеров и толщины аморфного переходного ковалентного нитрида кремния в один монослой, когда эти материалы свободны от трещин. Последнее есть следствие формирования стабильной наноструктуры посредством самоорганизации при спинодальной фазовой сегрегации. Мы ограничим нашу дискуссию коротким обобщением опубликованных ранее работ по этой проблеме.

Пластическая деформация ковких материалов, таких как металлы, происходит через активность дислокаций

или превращения сдвига, такие как двойники деформации или мартенситные превращения [95, 163]. В стеклоподобных твёрдых веществах, например аморфных металлах, пластический поток происходит при возвращении трансформации сдвига в элементы ферритного объёма, в котором трансформации сдвига имеют размеры 3–4 нм [164]. Из разработанной недавно молекулярно-динамической модели Si-стекла следует, что локализованная пластическая деформация в ковалентно связанных аморфных твёрдых телах запускается посредством одновременного коллективного движения пяти-шести атомов. Перераспределённые кластеры при пластической деформации содержат 100–500 атомов [165]. Пластическая деформация по любому из этих механизмов требует конечного объёма активации [163, 165–167]. Это подобно ситуации, когда структурно-фазовые превращения происходят в результате давления в наноразмерных монокристаллах, где давление перехода увеличивается с уменьшением размера кристаллов. Обратный переход после разгрузки имеет характер гистерезиса, который увеличивается при уменьшении размера кристаллита [168]. Совершенно невозможно запускать пластическую деформацию в пределах кристаллитов размером в несколько нанометров и одного монослоя Si₃N₄ или BN "клея" в стабильных сверхтвёрдых нанокompозитах, прочность которых затем также могла бы достигнуть "идеального" значения.

Эта идеальная прочность совершенных твёрдых веществ (кристаллов или стекол) характеризуется величиной энергии декогезии $\sigma_c \approx (E\gamma_s/a_0)^{0.5}$ (E — это модуль Юнга, γ_s — энергия на поверхности, a_0 — длина межатомных связей, см. [95], с. 239). Из этого соотношения легко можно вычислить, что идеальная прочность твёрдых тел достигает 20–50 ГПа, как на самом деле и наблюдается в свежеприготовленных стекловолокнах. Например, растягивающее напряжение свежеприготовленного стекловолокна SiO₂ достигает 24 ГПа, что соответствует 25 % от модуля Юнга ([71], с. 240). А упругое напряжение восстановления идеального твёрдого вещества достигает 20 % (см. [95], с. 239; [92, 107] и ссылки там).

Основываясь на универсальном отношении энергии связи UBER [124, 120], Аргон [122] оценил величину идеальной прочности склеивания нанокompозитов пс-TiN/a-Si₃N₄ как 46 ГПа и сравнил её с напряжением растяжения 33 ГПа, имеющимся на периферии контакта между индентором и покрытиями после максимально приложенной нагрузки 70 мН. Применение анализа Герциана для измерения напряжения растяжения стёкол ранее продемонстрировали Аргон и др. [169]. Данная процедура использовалась при определении напряжения растяжения (радиального) для свободного от трещин индентирования в ряде различных сверх- и ультратвёрдых нанокompозитах [92]. Радиальное растягивающее напряжение при таком индентировании, которое представляет собой нижний предел напряжения растяжения нанокompозитов, действительно, достигает идеального значения, рассчитанного для этих материалов. Детальный анализ Герциана ряда экспериментальных кривых индентирования для нанокompозитов и алмаза подтвердил самосогласованность результатов этих измерений и высоких значений твёрдости, обнаруженных для этих материалов [92, 107, 108, 122]. Результаты численного моделирования с использованием метода конечных

элементов также подтверждают экспериментальные данные [92]. Другие детали можно уточнить в цитированных статьях.

Очень часто обращаются к высокой "вязкости при растрескивании" в данных материалах, так как при больших нагрузках, например 1000 мН, в покрытии толщиной 6–10 мкм на подложке из мягкой стали, где напряжение достигает 20 %, индентирование не вызывает дефектообразования (см. [107] для подтверждения воспроизводимости данных результатов). В случае с более тонким покрытием видны только круговые, но не радиальные трещины Герциана, которые должны были бы начинаться из углов области индентирования. Эти примеры показывают необходимость того, чтобы данные материалы были очень стойкими к хрупкому растрескиванию. Однако при этом не подразумевается, что они должны иметь высокую вязкость при растрескивании, которая количественно описывается фактором интенсивности напряжения K_I или скоростью освобождения энергии. Для простого случая плоской трещины размером $2a$ фактор интенсивности напряжения $K_I = \sigma(\pi a)^{0.5}$, где σ — это напряжение, необходимое для распространения трещины размером $2a$. Значение K_I можно измерить методом индентирования, когда радиальные трещины формируются на углах индентации, при условии, что толщина образца гораздо больше длины трещин. Для покрытий последнее условие трудно выполнимо. Тем не менее отсутствие радиальных трещин во многих экспериментах по индентированию, о которых сообщали Вепрек и др., в комбинации с высоким напряжением растяжения характерно для материала, в котором есть порог для инициирования трещин [92].

Кроме высокой стойкости к хрупкому растрескиванию, нанокompозиты демонстрируют высокое восстановление эластичности (до 94 %) после нагрузки 70 мН — там, где обнаружена не зависящая от нагрузки твёрдость более 100 ГПа [92] и предел эластичности ≥ 10 % после нагрузки 1000 мН. Например, когда покрытие толщиной 6 мкм прессуется нагрузкой 1000 мН до глубины 2 мкм в подложку из мягкой стали ($H_V \approx 1,8$ ГПа), то никаких трещин не образуется. Твёрдость композита покрытия и подложки всё ещё остаётся равной 40 ГПа, а после снятия нагрузки покрытие восстанавливается почти на 10 %, несмотря на то, что оно практически удерживается слишком пластически деформированной подложкой [92]. Отсутствие каких-либо трещин даже под поверхностью покрытий тщательно проверялось с помощью анализа Герциана и по наблюдениям кривых нагружения [107].

Все эти свойства, как показано в [19], согласуются со свободной от дефектов природой материала. Представим стекло с совершенной структурой без дефектов. Изменение внутренней энергии из-за напряжения грубо соответствует изменению энергии межатомных связей, проинтегрированной по всему образцу. Стойкость к напряжению, т.е. сила реставрации (восстановления), которая действует для приведения энергии системы к её минимуму (межатомные расстояния и углы связи приводятся к их равновесным значениям), рассмотрена в [19]. Отметим, что сила восстановления есть первая производная внутренней энергии при наличии напряжения. Первая производная стойкости к растяжению при напряжении в равновесии — это модуль Юнга, т.е. $E = (d^2U/d\epsilon^2)_0$ (ϵ — коэффициент упругости). Отметим,

что величина модуля упругости возрастает после сжатия ($\varepsilon < 0$) и уменьшается после растяжения ($\varepsilon > 0$). Максимальная стойкость к растяжению соответствует силе декогезии σ_m , которая достигается при максимальном напряжении восстановления (предел упругости) $\varepsilon_m \approx 15\text{--}20\%$, когда после воздействия напряжения происходит распад межатомных ковалентных связей [19]. Весь интервал $0 < \varepsilon < \varepsilon_m$ соответствует обратимой упругой деформации, однако является нелинейным из-за зависимости упругих модулей от напряжения.

Из этих соображений следует, что экстраординарные механические свойства сверхтвёрдых стабильных наноконкомпозитов можно просто объяснить в терминах обычной физики разломов для свободных от трещин материалов. Свежеприготовленные силиконовые волокна и whiskers (нитевидные монокристаллы в несколько нанометров толщиной) почти свободны от трещин. Поэтому напряжение в них достигает идеального значения. Как видно на рис. 19 (см. [19]), напряжение в стабильных наноконкомпозитах сравнивается с напряжением в таких свободных от трещин материалах.

В будущем необходимо провести исследования, направленные на более глубокое понимание нелинейного упругого отклика и механизма пластической деформации в этих материалах. Например, в случае твёрдости покрытия 50–60 ГПа величина объёмного модуля B в области под индентором увеличивается с ростом давления P как $B(P) \approx B(0) + 5P$, где $B(0)$ — объёмный модуль в отсутствие давления. Коэффициент пропорциональности 5 был измерен посредством РД высокого разрешения [170] и находится в согласии со значениями, предсказанными универсальным отношением энергии связи UBER [124, 120]. С учётом этой зависимости величина объёмного модуля покрытий, полученных Вепреком и др., $B(0) = 295 \pm 15$ ГПа, опре-

деляемая методом РД высокого разрешения [170], увеличилась при изменении твёрдости до 545–595 ГПа (отметим, что давление под индентором приблизительно соответствовало твёрдости $H = L/A_c$, L — нагрузка на пирамидку, A_c — площадь покрытия). По этим причинам обычный метод конечных элементов (finite element method, FEM) неприменим для задачи с сильной нелинейностью, хотя большая часть упругой реакции после снятия нагрузки исходит из областей удалённых от индентора, где увеличение давления незначительно, а величина напряжения, которая должна быть включена в расчёты, велика. Подобная ситуация возникает в случае механизма пластической деформации, который имеет место в аморфных материалах [122, 123]. Использование FEM моделирования величины напряжений позволяет получить очень интересные результаты по этой проблеме [171, 197–199].

На рисунке 19 представлены результаты измерения твёрдости, полученные с помощью наноиндентора на сверхтвёрдых (или ультратвёрдых) покрытиях, осаждённых на различные подложки (см. также рис. 12а, б). Эти данные были получены Вепреком с соавторами в работе [108] и в обзоре [19] (см. также [10]) и приведены нами для того, чтобы показать, как проходили измерения твёрдости. Заметим отсутствие радиальных трещин в диагональном направлении на изображениях рис. 19б, в. Как считают авторы работ [19, 108, 139], отсутствие радиальных трещин во многих экспериментах по индентированию в сочетании с высоким напряжением растяжения характерно для материала, в котором есть порог для инициирования образования трещин [19].

В качестве результатов, которые не вписываются в концепцию Вепрека и некоторых других, мы приводим несколько примеров из сравнительно новой работы [172]. В данной работе было показано, что высокая твёрдость и термическая стабильность очень чувствительны к оптимальной структуре покрытий (а не только к концентрации кислорода или углерода, присутствующих в плёнке). Рисунок 20а иллюстрирует твёрдость плёнок как функцию температуры отжига. Эксперимент показывает, что по мере увеличения температуры отжига твёрдость увеличивается от 15–20 ГПа до 20–25 ГПа, достигая максимума при температуре 600–800 °С, и резко уменьшается до значений ниже начального уровня при 1000 °С. Твёрдость осаждённых покрытий Ti–B–N, выращенных при оптимальных условиях, составляет 30 ГПа (рис. 20а). После отжига при температуре 800 °С твёрдость увеличивается до 35 ГПа (покрытия Ti–Cr–B–N) и 41 ГПа (покрытия Ti–B–N). Можно видеть, что твёрдость Ti–Cr–B–N, нанесённых при оптимальных условиях, была стабильной до 1000 °С. Авторы работы [172] провели испытания стойкости к окислению. Эти же плёнки окислялись при температурах 600, 700, 800, 900 °С в течение 1 ч. Анализ, проведенный с помощью РД (рис. 20б, в) и ВИМС (вторично-ионной масс-спектрографии, рис. 20г, д) показал, что для плёнок Ti–Cr–B–N наблюдается один рефлекс при $2\theta = 29^\circ$, который авторы приписывают TiBO_3 . Образуется слой, обогащённый В, который затем не даёт возможности кислороду проникать вглубь плёнки. ВИМС-анализ показал (рис. 20г, д), что только поверхность имеет состав Ti–O, а область Ti–O–B находится снизу. Образование кристаллической фазы TiO_2 (рутил) наблюдалось только после отжига при 800 °С. Таким образом, авторы делают

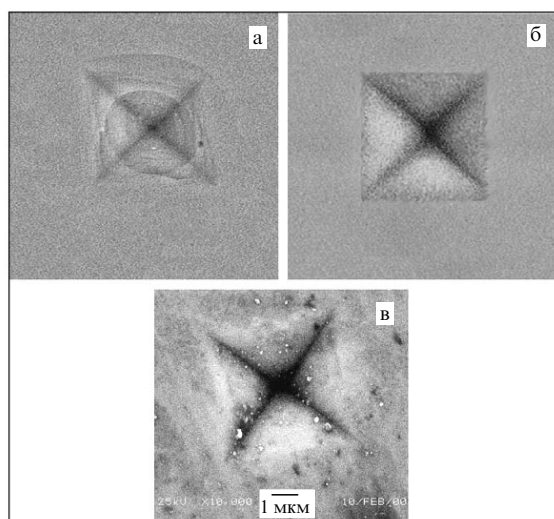


Рис. 19. Микрограммы электронного сканирования с участков индентирования с нагрузкой 1000 мН в сверхтвёрдом покрытии: (а) толщиной 3,5 мкм (инвариантная к нагрузке твёрдость $H_V \approx 105$ ГПа, рис. 12а), покрытие глубоко впresseовано в мягкую стальную подложку; (б) толщиной 10,7 мкм (инвариантная к нагрузке твёрдость $H_V \approx 60$ ГПа); (в) ультратвёрдое покрытие толщиной 6,1 мкм ($H_{0,005} \approx 100$ ГПа, твёрдость композита покрытие/подложка около 38 ГПа). Заметно отсутствие радиальных трещин в диагональном направлении на изображениях (б) и (в) [19].

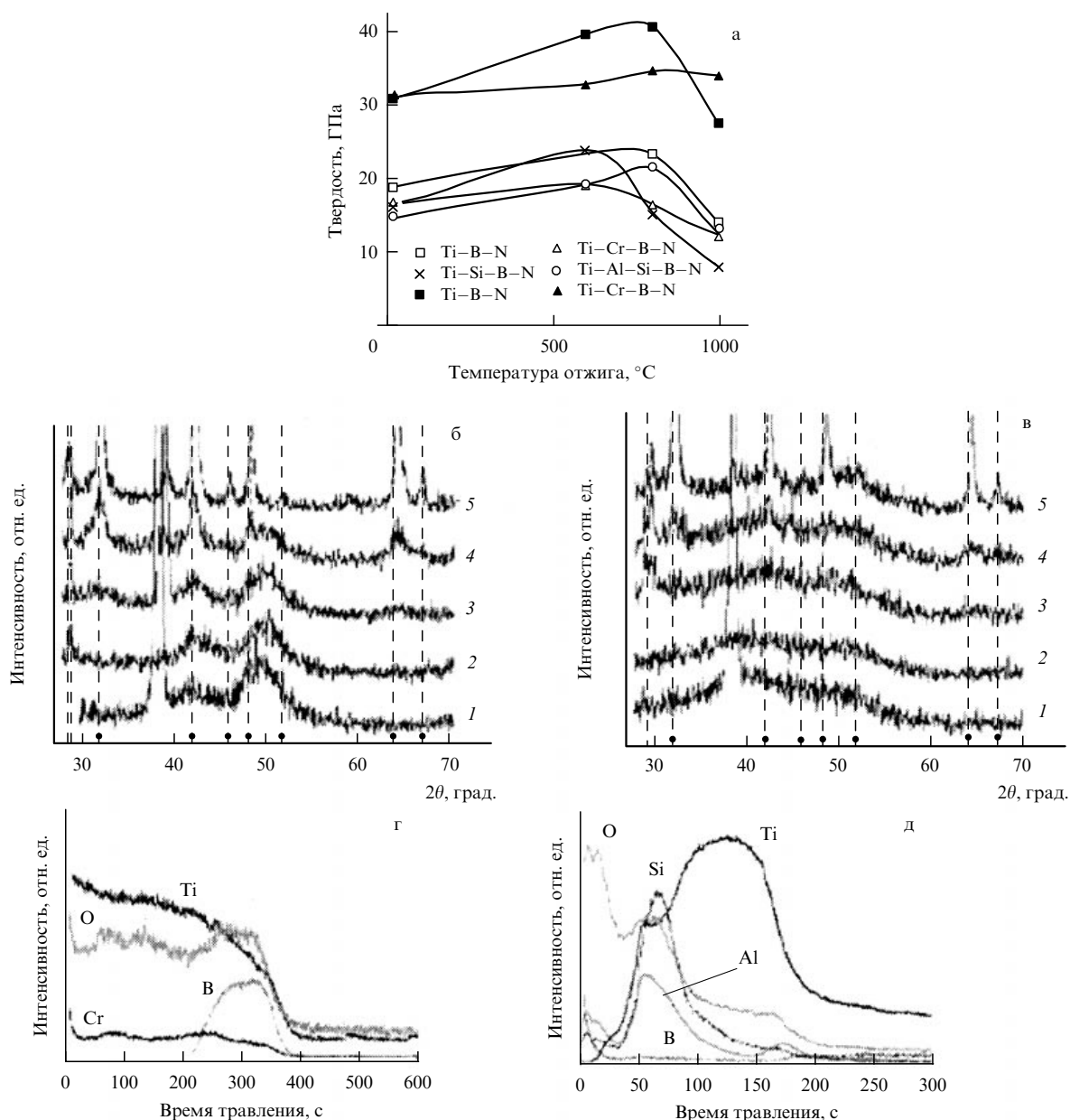


Рис. 20. (а) Зависимости твёрдости нанокompозитов от температуры отжига [172]. (б, в) Рентгеновские дифракционные спектры для плёнок Ti-Cr-B-N и Ti-Al-Si-B-N в исходном состоянии (1) и после отжига при 600 °C (2), 700 °C (3), 800 °C (4) и 900 °C (5) в течение 1 ч. (г) Толщина оксидного слоя для различных плёнок по измерениям ВИС и (д) профили ВИС по глубине плёнки Ti-Al-Si-B-N, которая подвергалась высокотемпературному окислению при 800 °C [172].

выводы о том, что формирование оксидных слоев, богатых Al, Si, B, на поверхности покрытия предотвращает дальнейшее окисление плёнки. Выше 900 °C этот барьер уже не может препятствовать диффузии кислорода. Далее было установлено, что B стабилизирует аморфное состояние благодаря малой подвижности атомов и препятствует декомпозиции связей Si-N при повышенных температурах благодаря формированию BN(C). В пользу этого свидетельствуют и другие эксперименты Вицека и др. [173]. Внедрение B в плёнку приводит к систематическому уменьшению потери массы. Эти результаты подтверждают, что тонкий приповерхностный слой, состоящий из Ti, B и кислорода, предохраняет плёнку Ti-B-N от дальнейшего окисления по сравнению с TiN.

В работе [203] исследовалось влияние мощности генератора индуктивно-связанной плазмы (ICP) на механические свойства плёнок нитрида тантала. Плёнки TaN выращивали на Si (100) методом магнетронного распыления в присутствии ICP в смешанных разрядах Ar/N₂ при 20 торр (2,67 Па) и 350 °C. Для структурного анализа использовали методы рентгеновской дифракции, фотоэлектронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии, а твёрдость измеряли микроиндентированием. Структура плёнок TaN изменялась по мере изменения мощности генератора ICP (100–400 Вт) и содержания азота f_{N_2} (0,1–0,15 Па). При увеличении мощности в указанном диапазоне в существующем соединении гексагонального γ -Ta₂N ($f_{N_2} = 0,1$ Па) или кубического δ -TaN ($f_{N_2} = 0,125$ и 0,15 Па) появлялась гексагональная фаза

ϵ -TaN; твёрдость также возростала от 25–30 ГПа до примерно 70 ГПа. Предположительно, это значительное увеличение твёрдости происходило за счёт вклада плотной микроструктуры с очень мелкими зёрнами и за счёт её мультифазной структуры.

11. Адгезионная прочность и разрушение многокомпонентных наноструктурных покрытий при царапании

В работах [7, 10] для определения прочности адгезии покрытий на основе Ti–(Ca,Zr)–(C,N,O,P) на их поверхность алмазным индентором типа Роквелла наносились царапины при непрерывно нарастающей нагрузке (см. рис. 21а). Д.В. Штанский и др. в работе [10] проводили испытания и регистрировали физические параметры при различной величине приложенной нагрузки и длине царапины. Момент адгезионного и когезионного разрушения покрытия фиксировался после испытаний визуально с помощью оптического микроскопа, оборудованного цифровой камерой, а также по изменению одного из пяти параметров: акустической эмиссии, силы трения, коэффициента трения, глубины проникновения и остаточной глубины царапины. В результате испытаний определялась минимальная (критическая) нагрузка L_c , которая приводила к разрушению покрытия. Для достоверности событий, связанных с разрушением, авторы определили не только L_c — момент появления первой трещины, но и L_{c2} — отслаивание участка покрытия, L_{c3} — пластическое истирание покрытия (которые описывают собственно адгезию покрытия к подложке). Анализ совокупности различных параметров, регистрируемых в процессе испытаний, повышает достоверность методики и точность определения критической нагрузки.

На рисунке 21б показано изменение четырёх параметров — акустической эмиссии (АЕ), коэффициента трения μ , глубины проникновения индентора h и остаточной глубины царапины после снятия нагрузки h_r — при царапании с увеличивающейся нормальной нагрузкой P_n для системы Ti–Zr–C–O–N на подложке TiNi. Первая трещина длиной более 60 мкм образуется при нагрузке $L_c = 6,4$ Н и глубине проникновения индентора 7 мкм, что следует из изображения области разрушения покрытия, полученного с помощью оптического микроскопа.

На рисунке 21в показано, что появление трещин сопровождается пиком акустической эмиссии. Как видно, при увеличении нагрузки кривая, описывающая зависимость коэффициента трения от нагрузки P_n , имеет осциллирующий характер: увеличение коэффициента трения сопровождается резким всплеском акустической эмиссии, а также замедлением проникновения индентора вглубь материала.

Как известно, TiNi имеет твёрдость 4,8 ГПа и модуль упругости от 59 до 66 ГПа (см. работы [10, 12]). При царапании материала с низким значением E/H естественно ожидать установления упругости контакта, тогда протекание пластической деформации менее вероятно [10, 18]. По мере поступательного движения индентора происходит выдавливание некоторого объёма материала перед индентором, на что указывает уменьшение глубины проникновения индентора h (рис. 21а) и уменьшение ширины царапины (рис. 21б). При выдавливании материала нельзя исключить обратную пластическую

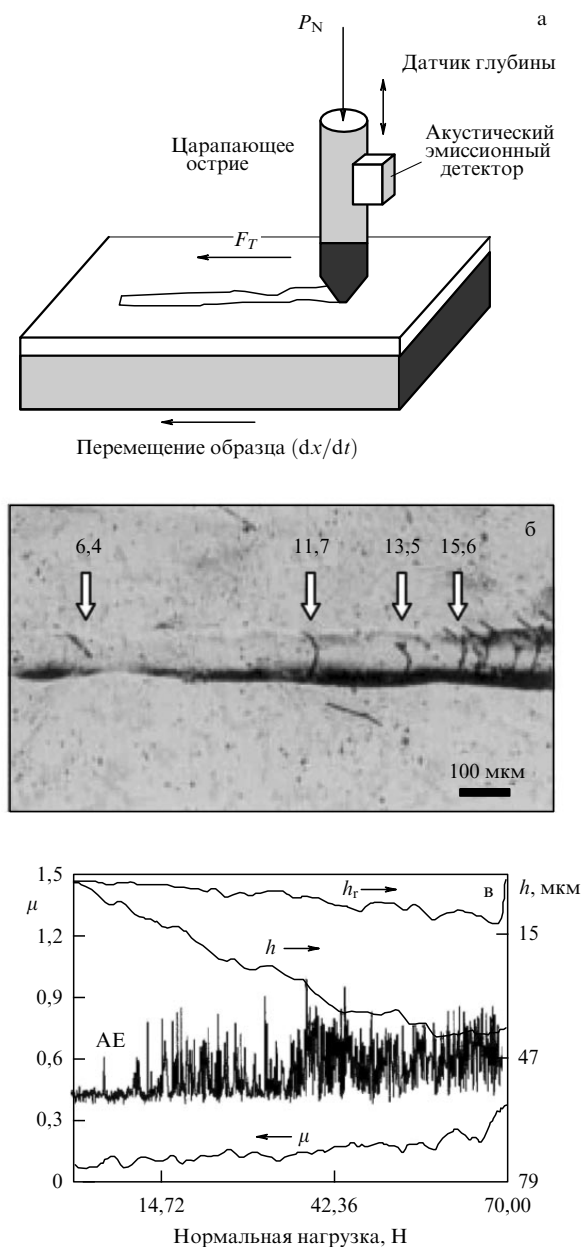


Рис. 21. Схема проведения адгезионных испытаний (а), результаты адгезионных испытаний системы "покрытие Ti–Zr–C–O–N/подложка TiNi"; (б) структура покрытия в зоне разрушения в диапазоне нагрузок 5–18 Н [10]; (в) зависимости АЕ, μ , h , h_r от приложенной нагрузки.

деформацию, о чем свидетельствует слабый пик на кривой зависимости остаточной глубины h_r от нагрузки. Преодоление индентором образовавшегося бугорка сопровождается ростом коэффициента трения.

Накопление и релаксация энергии упругой деформации приводят к образованию трещин, момент появления которых отмечен пиком акустической эмиссии. В момент времени, соответствующий локальному максимуму на кривой $h(P_n)$, происходит понижение коэффициента трения до первоначального значения. Далее процесс продолжается с определенной цикличностью. Каждое образование щели (рис. 21б) сопровождается соответствующим пиком акустической эмиссии (рис. 21в). Таким образом, появление материала подложки на дне

парапины отмечалось лишь после достижения нагрузки $L_{e3} \geq 50$ Н, что свидетельствовало о высокой адгезионной прочности покрытия. Поскольку глубина погружения индентора при нагрузке 50 Н составляла $h = 38,8$ мкм, а остаточная глубина $h_r = 6,2$ мкм, то величина упругого восстановления после снятия нагрузки достигала 82,7 %.

12. Перспективы применения

Вся дальнейшая деятельность по исследованию наноструктурированных плёнок будет сконцентрирована, в основном, на решении следующих проблем: 1) получение плёнок с контролируемым размером зёрен в пределах от 1 до 10 нм с целью выявления размерных зависимостей свойств наноструктурированных плёнок, а также 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; 4) получение новых защитных покрытий со стойкостью к окислению, превышающей 2000 °С и 5) разработка новых систем для физических методов осаждения наноструктурированных покрытий. Можно ожидать, что очень скоро тонкие наноструктурированные плёнки будут служить экспериментальными моделями для создания наноструктурированных объёмных материалов с заданными свойствами.

В настоящее время нашли широкое применение в промышленности покрытия из TiN, TiNCr, TiZrN, многослойные покрытия TiN/CrN, MoN/TiAlN и др. При

введении в плёнки TiN некоторых компонентов (например, Si или B) можно значительно улучшить их физико-механические свойства и тем самым расширить область применения. Недавно был опубликован обзор [7] по применению многофункциональных наноструктурированных плёнок, в котором достаточно хорошо описано использование тонких покрытий. В таблице 3 приведено несколько примеров использования трибологических сверхтвёрдых наноструктурированных покрытий, состоящих из несмешиваемых фаз (см. также ссылки в этом обзоре [33, 37–45, 47]). Таким образом, используя классические покрытия из TiN и вводя в него такие легирующие элементы, как Si, B, Al, Cr, можно получить сочетание высокой твёрдости и износостойкости с достаточно низким коэффициентом трения [174, 175]. Такие многокомпонентные нанокомпозитные покрытия и плёнки могут использоваться для защиты поверхности отдельных узлов изделий и инструмента, подвергающихся одновременному воздействию высоких температур, агрессивных сред и износу [182–191] — например, режущий и штамповый инструмент, прокатные валки, детали авиационных двигателей, газовых турбин и компрессоров, подшипников скольжения, сопла для экструзии стекла и минерального волокна и многое другое [7]. Среди других областей возможного использования таких покрытий можно назвать магнитооптику, электронику, медицину (получение ДНК) [200–205]. Кроме того, покрытия могут использоваться при создании нового поколения биосовместимых материалов — ортопедических и дентальных имплантантов, имплантов для черепно- и челюстно-лицевой хирургии, фиксации шейного и поясничного отделов позвоночника и многого

Таблица 3. Примеры трибологических сверхтвёрдых наноструктурированных плёнок, состоящих из несмешивающихся фаз ([7] и ссылки там)

Покрытие	Состав мишени	Фазовый состав плёнок	Литература (ссылки из [7])
Ti–B–C–N	TiB + Ti или TiB ₂ + TiC	nc-TiC + nc-TiB ₂ + a-BN	[37]
Ti–B–N	TiB ₂ + TiN или TiB ₂ + Ti	nc-TiN + nc-TiB ₂ (или a-TiB ₂) + a-BN	[33, 36, 38]
Ti–Si–N	Ti ₅ Si ₃ + Ti	nc-TiN + nc-TiSi ₂ + a-Si ₃ N ₄	[39]
	a*	nc-TiN + a-Si ₃ N ₄	[40]
Ti–Cr–B–N	TiB + Ti ₉ Cr ₄ B + Cr ₂ Ti	nc-TiN + CrB ₂ + a-BN + a-TiB ₂	[33]
Ti–C–B	TiC + TiB ₂	nc-TiB ₂ + TiC + a-B ₄ C	
Ti–Si–B–N	TiB ₂ + Ti ₅ Si ₃ + Si или TiB ₂ + Si	nc-TiB ₂ + TiN + nc-TiSi ₂ + a-Si ₃ N ₄	[35, 36]
Ti–Si–C–N	TiC + Ti ₅ Si ₃ или TiC + Ti ₅ SiC ₂ + TiSi ₂ + SiC	nc-TiC + nc-Ti ₂ SiC ₂ + nc-TiSi ₂ + SiC + a-Si ₃ N ₄	[36, 42]
Ti–Al–B–N	TiAlBN	nc-TiB ₂ + nc-(Ti _x Al _{1-x})N + a-BN + a-AlN	[1]
Ti–Al–C–N	TiAl + TiC	nc-TiC + nc-(Ti _x Al _{1-x})N + a-AlN	[36]
W–C	W + лазерная абляция C	nc-WC + a-C	[43]
W–Si–N	b*	nc-W ₂ N + a-Si ₃ N ₄	[44]
Ti–C	TiC _{0,5}	nc-TiC + a-C	[45]
Ti–Al–Si–N	TiN + TiAl	nc-(Ti _x Al _{1-x})N + a-Si ₃ N ₄	[46]
Cr–Si–N	Cr + Si	nc-CrN + a-Si ₃ N ₄	[47]
Cr–B–N	CrB ₂	nc-CrB ₂ + a-BN	[33]

Примечание. В большинстве случаев плёнки получены методом магнетронного распыления мишеней в среде Ar или N₂/Ar. a* — Плёнки получены химическим осаждением (CVD); b* — плёнки получены термическим отжигом аморфных слоев W–Si–N.

другого, о чем подробно написано в обзорных статьях [7, 201].

13. Заключение

Рассмотрено одно из направлений в материаловедении — создание новых материалов, а именно получение твёрдых и сверхтвёрдых накомполитных и наноструктурированных покрытий; показаны возможности управления их свойствами и перспективы применения. Наличие в накомполитных покрытиях большой площади раздела фаз (объёмная доля которых достигает 50 %), прочность границ раздела способствуют увеличению стойкости к деформации. Отсутствие дислокаций внутри кристаллитов повышает упругость таких покрытий, что позволяет целенаправленно менять механические свойства и достичь высоких значений твёрдости $H \leq 40$ ГПа, упругого восстановления $W_e \leq 70$ %, прочности, жаро- и коррозионной стойкости. Покрытия также могут различаться значением модуля упругости, стойкостью к упругой деформации разрушения и сопротивлением пластической деформации (H^3/E^2).

Тем не менее авторы считают своим долгом отметить, что материал, представленный в данном обзоре, не может претендовать на полный анализ всех оригинальных работ, полученных в этом направлении (только за последние 3,5 года мы насчитали таких опубликованных и принятых в печать работ свыше 900), изданных в журналах, сборниках статей, трудах международных конференций, проводимых как за рубежом, так и на территории СНГ. Однако, по мнению авторов, были даны ссылки на большинство работ ведущих специалистов, работающих в этой области; проведен анализ этих работ и рассмотрены современные концепции физической картины процессов, происходящих в структуре и при получении твёрдых накомполитных покрытий. В качестве критических замечаний необходимо отметить, что полученные значения твёрдости, сопоставимые или превышающие значения твёрдости природного алмаза и кубического нитрида бора, вызывают у нас некий скепсис из-за возможных методических ошибок (не только выбранной толщины плёнок и величины нагрузок на индентор, но и связанных с тем, что все измерения были проведены с помощью алмазных пирамидок, которые имеют конечную твёрдость от 100 до 120 ГПа). Поэтому необходимы новые методы определения твёрдости, желательно неразрушающие, особенно для сверхтвёрдых покрытий или ультратвёрдых материалов.

Для понимания полной физической картины процесса, происходящего при самоупрочнении или неполной спинодальной фазовой сегрегации, необходимо проведение специальных экспериментов с использованием пучка медленных позитронов [177–179] или лучше использовать растровый позитронный микроскоп [192, 193] для анализа эволюции (диффузии) вакансионных дефектов: вакансий, дивакансий, кластеров вакансий, комплексов "вакансия + примесный атом" и др. При одновременном или последовательном использовании микропучка протонов или ионов гелия с применением методов индуцированного протоном рентгеновского излучения (PIXE), резерфордского обратного рассеяния (RBS) [179–181] и, возможно, анализа с помощью ядерных реакций (NRA) можно проследить за движением атомов на границах нанозёрен и процессами

сегрегации в таких структурах, как, например, $\text{p-Si}/\text{TiN}/\text{a-Si}_3\text{N}_4$, Ta-Si-N , Ti-B-N . При образовании очень тонкой прослойки в виде одного или двух монослоев можно будет использовать нанопучковую электронную спектроскопию (см. ссылку в [194]). Кроме того, особое внимание необходимо уделить определению нижнего предела концентрации кислорода и его влиянию на термическую стабильность и твёрдость накомполитов или наноструктурированных покрытий, используя при этом, например, упругий резонанс по кислороду (или метод ядерных реакций), применяя микропучок ионов или нанопучок электронов [194]. Чувствительность этого метода составляет 10^{-1} (в долях монослоя) и по толщине (эффективная глубина анализа) $10-10000$ Å, без травления поверхности образцов. В качестве примера можно сослаться на работы [177–181], где использовали медленный пучок позитронов и микропучок (протонов и ионов гелия) с методами PIXE, RBS для анализа процессов сегрегации на границах зёрен в железе при имплантации ионов Al, C, Ti и эволюции (диффузии) вакансионных дефектов, в том числе и при отжиге с помощью высокоточного электронного пучка [180].

Авторы считают приятным долгом выразить признательность коллегам, которые любезно предоставили отписки своих работ по данной проблеме, а также за критические высказывания и обсуждения отдельных разделов данного обзора Р.А. Андриевскому, И.И. Аксенову, А. Cavaleiro, А.Д. Коротаеву, Е.А. Левашову, J. Musil, Д.В. Штанскому, В.Е. Стрельницкому, S. Vergeek и многим другим. Авторы признательны сотрудникам Сумского института модификации поверхности С.Н. Братушке, Ю.А. Кравченко, А.Н. Шипиленко, а также М.А. Васильеву, В.Н. Уварову (Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины) за помощь и стимулирование рассмотрения темы настоящего обзора.

Работа частично финансировалась двумя проектами: НАН Украины "Нанотехнологии, наноплёнки и наноматериалы: Новые принципы получения накомполитных материалов, покрытий и плёнок с помощью ионных, плазменных, электронных пучков", а также МНТЦ, проект К-1198.

Список литературы

1. Gleiter H *Acta Mater.* **48** 1 (2000)
2. Скороход В В, Рагуля А В, а сб. *Прогресивні матеріали і технології* Т. 2 (К.: Академперіодика, 2003) с. 7
3. Андриевский Р А, Глезер А М *ФММ* **88** (1) 50 (1999) [Andrievski R A, Glezer A M *Phys. Met. Metallogr.* **88** 45 (1999)]
4. Cavalerto A, De Hosson J Th (Eds) *Nanostructured Coatings* (New York: Springer, 2006)
5. Mayrhofer P H et al. *Prog. Mater. Sci.* **51** 1032 (2006)
6. Андриевский Р А *Усп. химии* **74** 1163 (2005) [Andrievski R A *Russ. Chem. Rev.* **74** 1061 (2005)]
7. Левашов Е А, Штанский Д В *Усп. химии* **76** 501 (2007) [Levashov E A, Shtansky D V *Russ. Chem. Rev.* **76** 463 (2007)]
8. Voevodin A A et al. (Eds) *Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings* (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2004)
9. Решетняк Е Н, Стрельницкий В Е "Синтез наноструктурных плёнок: достижения и перспективы", в сб. *Харьковская нанотехнологическая ассамблея. Сборник докладов* (Под ред. И М Неклюдова, А П Шпака, В М Шулаева) Т. 1 (Харьков, 2007) с. 6

10. Штанский Д В и др. *ФТТ* **47** 242 (2005) [Shtansky D V et al. *Phys. Solid State* **47** 252 (2005)]
11. Кирюханцев-Корнеев Ф В и др. *ФММ* **97** (3) 96 (2004) [Kiryukhantsev-Korneev F V et al. *Phys. Met. Metallogr.* **97** 314 (2004)]
12. Shtansky D V et al. *J. Mater. Synth. Process* **6** 61 (1998)
13. Береснев В М и др. *Физическая инженерия поверхности* **5** (1/2) 4 (2007)
14. Береснев В М и др. *Вісник Харківського університету Сер. Ядра, частинки, поля* (2(34)) 93 (2007)
15. Погребняк А Д, Тюрин Ю Н *УФН* **175** 515 (2005) [Pogrebnyak A D, Tyurin Yu N *Phys. Usp.* **48** 487 (2005)]
16. Бойко В И, Валяев А Н, Погребняк А Д *УФН* **169** 1243 (1999) [Boiko V I, Valyayev A N, Pogrebnyak A D *Phys. Usp.* **42** 1139 (1999)]
17. Кадыржанов К К и др. *Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов* (М.: Изд-во МГУ, 2005)
18. Азаренков Н А, Береснев В М, Погребняк А Д *Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев материалов* (Харьков: Харьковский национальный университет, 2007)
19. Veprek S et al. *Thin Solid Films* **476** 1 (2005)
20. Gleiter H *Prog. Mater. Sci.* **33** 223 (1989)
21. Yip S *Nature* **391** 532 (1998)
22. Musil J, Vlček J *Mater. Chem. Phys.* **54** 116 (1998)
23. Vepřek S *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** 2401 (1999)
24. Musil J *Surf. Coat. Technol.* **125** 322 (2000)
25. Voevodin A A, Zabinski J S *Thin Solid Films* **370** 223 (2000)
26. Brazhkin V V et al. *Philos. Mag. A* **82** (2) 231 (2002)
27. Musil J et al. *Key Eng. Mater.* **230–232** 613 (2002)
28. Musil J *Acta Metallurg. Sinica* **18** (3) 433 (2005)
29. Zhang S et al. *Surf. Coat. Technol.* **198** 2 (2005)
30. Musil J, in *Nanostructured Hard Coatings* (New York: Kluwer Acad./Plenum Publ., 2005) Ch. 10
31. Tsui T Y et al. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **383** 447 (1995)
32. Musil J et al. *Surf. Coat. Technol.* **154** 304 (2002)
33. Musil J, Jirout M, in *5th Asian-European Intern. Conf. on Plasma Surface Engineering, Sept. 12–16, 2005 Qingdao City, China; Surf. Coat. Technol.* **201** 5148 (2007)
34. Zeman H, Musil J, Zeman P *J. Vacuum Sci. Technol. A* **22** 646 (2004)
35. Musil J et al. *Thin Solid Films* **478** 238 (2005)
36. Musil J, Dohnal P, Zeman P *J. Vacuum Sci. Technol. B* **23** 1568 (2005)
37. Musil J, Zeman P *Solid State Phenomena* **127** 31 (2007)
38. Musil J "Properties of hard nanocomposite thin films", in *Nano-composite Thin Films and Coatings: Processing, properties and Performance* (Eds S Zhang, A Nasar) (London: Imperial College Press, 2007) Ch. 5
39. Linder C et al. *Sens. Actuators A* **61** 387 (1997)
40. Lee Y-J et al. *Thin Solid Films* **320** 141 (1998)
41. Nah J W, Hwang S K, Lee C M *Mater. Chem. Phys.* **62** 115 (2000)
42. Nah J W et al. *Surf. Coat. Technol.* **123** 1 (2000)
43. Olowolafe J O et al. *Thin Solid Films* **365** 19 (2000)
44. Münz W-D *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** 2717 (1986)
45. Donohue L A et al. *Surf. Coat. Technol.* **94–95** 226 (1997)
46. Wadsworth I et al. *Surf. Coat. Technol.* **94–95** 315 (1997)
47. Vepřek S, Haussmann M, Reiprich S *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **400** 261 (1996)
48. Holleck H *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** 2661 (1986)
49. Berg C et al., in *Handbook of Ceramic Hard Materials* (Ed. R Riedel) (Weinheim: Wiley-VCH, 2000) Table I, p. 968
50. Коротаев А Д и др. *Физика и химия обработки материалов* (1) 22 (2004)
51. Korotaev A D, Tyumentsev A N, Litovchenko I Yu *Phys. Met. Metallogr.* **90** (Suppl. 1) 36 (2000)
52. Tyumentsev A N et al., in *Proc. of 1st Intern. Congress on Radiation Physics, High-Current Electronics, and Materials Modification* Vol. 3 (Tomsk, 2000) p. 442
53. Morris D G, in *Material Science Foundation* Vol. 2 (Translation technical publication LVD Switzerland, Germany, UK, USA (1998) p. 1
54. Musil J *Surf. Coat. Technol.* **125** 322 (2000)
55. Zeman P et al. *Mater. Sci. Eng. A* **289** 189 (2000)
56. Vlček J et al. *Surf. Coat. Technol.* **76–77** 274 (1995)
57. Musil J, Matous J, Valvoda V *Vacuum* **46** 203 (1995)
58. Musil J, Vlček J "Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by magnetron sputtering", in *Proc. of 1st Intern. Congress on Radiation Physics, High-Current Electronics and Materials Modification* Vol. 3 (Tomsk, 2000) p. 393
59. Vepřek S et al. *Surf. Coat. Technol.* **108–109** 138 (1998)
60. Vepřek S et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **21** 532 (2003)
61. Vepřek S *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** 2401 (1999)
62. Riedel R (Ed.) *Handbook of Ceramic Hard Materials* (Weinheim: Wiley-VCH, 2000)
63. Rogl P, Schuster J C *Phase Diagrams of Ternary Boron Nitride and Silicon Nitride Systems* (Materials Park, OH: ASM Intern., 1992)
64. Blanquet E et al., in *Chemical Vapor Deposition: Proc. of the 14th Intern. Conf. and EURO-CVD-11, Paris September 5–9, 1997* (Electrochem. Soc. Proc., Vol. 97–25, Eds M D Allendorf, C Bernard) (Pennington, NJ: The Electrochem. Soc., 1997) p. 23
65. Hirai T, Hayashi S *J. Mater. Sci.* **17** 1320 (1982); Hayashi S et al. *J. Mater. Sci.* **17** 3336 (1982); Hirai T, Hayashi S *J. Mater. Sci.* **18** 2401 (1983)
66. Mayrhofer P H et al. *Appl. Phys. Lett.* **86** 131909 (2005)
67. Mayrhofer P H, in *Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings* (Eds A A Voevodin et al.) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2004) p. 57
68. Vepřek S, Reiprich S *Thin Solid Films* **268** 64 (1995)
69. Vepřek S, Haussmann M, Reiprich S *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** 46 (1996)
70. Knotek O, in *Mater. Res. Soc., Fall Meeting/ICEM, Boston, MA, USA, Dec. 2–6, 1996* (unpublished and private communication)
71. Knotek O et al. *Mater. Sci. Eng. A* **209** 394 (1996)
72. Voevodin A A, Zabinski J S *Thin Solid Films* **370** 223 (2000)
73. Hauert R, Patscheider J *Adv. Eng. Mater.* **2** 247 (2000)
74. Li D et al. *Appl. Phys. Lett.* **67** 203 (1995)
75. Li D et al. *Appl. Phys. Lett.* **68** 1211 (1996)
76. Chung Y W *Surf. Rev. Lett.* **3** 1597 (1996)
77. Vepřek S et al. *Thin Solid Films* **476** 1 (2005), see p. 27
78. Li S Z, Shi Y, Peng H *Plasma Chem. Plasma Process.* **12** 287 (1992)
79. Vepřek S, Reiprich S, Li S *Appl. Phys. Lett.* **66** 2640 (1995)
80. Niederhofer A et al. *Surf. Coat. Technol.* **146–147** 183 (2001)
81. Vepřek A et al. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **581** 321 (2000)
82. Vepřek S et al. *Surf. Coat. Technol.* **133–134** 152 (2000)
83. Li S Z et al., unpublished
84. Lawn B *Fracture of Brittle Solids* 2nd ed. (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1993) p. 173
85. Andrieviski R A *J. Solid State Chem.* **133** 249 (1997)
86. Hammer P et al. *Surf. Coat. Technol.* **68–69** 194 (1994)
87. Mitterer C et al. *Surf. Coat. Technol.* **120–121** 405 (1999)
88. Männling D-H et al. *Surf. Coat. Technol.* **146–147** 263 (2001)
89. Karvankov P et al. *Surf. Coat. Technol.* **146–147** 280 (2001)
90. Karvankova P et al. *Surf. Coat. Technol.* **163–164** 149 (2003)
91. Hultman L *Vacuum* **57** 1 (2000)
92. Musil J, Baroch P, Zeman P, in *Plasma Surface Engineering Research and Its Practical Applications* (Ed. R Wei) (Kerala: Signpost Publ., 2007) Ch. 1
93. Zeman P et al. *Mater. Sci. Eng. A* **289** 189 (2000)
94. Vepřek S et al. *Surf. Coat. Technol.* **86–87** 394 (1996)
95. Hertzberg R W *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials* 3rd ed. (New York: Wiley, 1989)
96. Vepřek S, Vepřek-Heijman M G J, in *Nanostructured Coatings* (Eds A Cavaleiro, J Th M De Hosson) (New York: Springer, 2006)
97. Vaz F, PhD Thesis (Portugal: Univ. of Minho, 2000)
98. Vepřek S et al. *Mater. Sci. Eng. A* **448** 366 (2007)
99. Procházka J et al. *Mater. Sci. Eng.* **384** 102 (2004)
100. Holubar P, Jilek M, Sima M *Surf. Coat. Technol.* **133–134** 145 (2000)
101. Männling D-H, Diploma Work (Munich: Technical Univ. of Munich, 1999)
102. Patscheider J *MRS Bull.* **28** (3) 180 (2003)

103. Meng W J et al. *J. Mater. Res.* **17** 2628 (2002)
104. Zhang X D et al. *Surf. Coat. Technol.* **177–178** 325 (2004)
105. Lee E-A, Kim K H *Thin Solid Films* **420–421** 371 (2002)
106. Vaz F et al. *Surf. Coat. Tech.* **133–134** 307 (2000)
107. Veprek S et al. *Surf. Coat. Technol.* **200** 3876 (2006)
108. Veprek S et al. *Thin Solid Films* **436** 220 (2003)
109. Doener M F, Nix W D *J. Mater. Res.* **1** 601 (1986)
110. Pharr G M *Mater. Sci. Eng. A* **253** 151 (1998)
111. Bull S J, Page T F, Yoffe E H *Philos. Mag. Lett.* **59** 281 (1989)
112. Fischer-Cripps A C *Nanoindentation* (New York: Springer, 2002)
113. Bull S J *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** 1404 (2001)
114. Bull S J *Thin Solid Films* **398–399** 291 (2001)
115. Hu X et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 1921 (2002)
116. Vaz F et al. *Surf. Coat. Technol.* **146–147** 274 (2001)
117. Winters H F, Sigmund P J. *Appl. Phys.* **45** 4760 (1974)
118. Winters H F, in *Plasma Chemistry* Vol. III (Eds S Vepřek, M Venugopalan) (Berlin: Springer Verlag, 1980) p. 69
119. Musil J et al. *Mater. Sci. Eng. A* **340** 281 (2003)
120. Veprek S et al. *Mater. Sci. Eng. A* **340** 292 (2003)
121. Tabor D *The Hardness of Metals* (Oxford: Clarendon Press, 1951)
122. Argon A S, Veprek S *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **697** 3 (2002)
123. Argon A S, Demkowicz M J, Veprek S *AIP Conf. Proc.* **712** 3 (2004)
124. Rose J H et al. *Phys. Rev. B* **29** 2963 (1984)
125. Smith J R et al., in *Chemistry and Physics of Fracture* (Eds R M Latanision, R H Jones) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1987)
126. Murarka S P *J. Vac. Sci. Technol.* **17** 775 (1980)
127. Suzuki T et al. *J. Mater. Sci.* **35** 4193 (2000)
128. Bull S J, Hainsworth S V *Surf. Coat. Technol.* **122** 225 (1999)
129. Héau C, Terrat J P *Surf. Coat. Technol.* **108–109** 332 (1998)
130. Schmalzried H *Chemical Kinetics of Solids* (Weinheim: VCH, 1995)
131. Porter D A, Easterling K E *Phase Transformations in Metals and Alloys* 2nd ed. (Cheltenham: Stanley Thornes Publ., 2001)
132. Vepřek S et al. *Surf. Coat. Technol.* **108–109** 138 (1998)
133. Procházka Th J "Superharte TiN/Si₃N₄ Nanokomposite durch reaktive Magnetronzerstüßung kombiniert mit chemischer Gasphasabscheidung", PhD Thesis (Munich: Technical Univ., 2003); <http://tumb1.biblio.tu-muenchen.de/publ/diss/ch/2003/prochazka.pdf>
134. Karvanková P "Superhard nc-TiN/a-BN/a-TiB₂ and nc-MnN/a-metal nanocrystalline composite coatings", PhD Thesis (Munich: Technical Univ., 2003); <http://tumb1.biblio.tu-muenchen.de/publ/diss/ch/2003/karvankova.pdf>
135. Maennlig H-D, PhD Thesis (Munich: Technical Univ., 2003); <http://tumb1.biblio.tu-muenchen.de/publ/diss/ch/2003/maennlig.pdf>
136. Karvanková P et al. *Surf. Coat. Technol.* (in press)
137. Karvanková P et al. *Thin Solid Films* **467** 133 (2004)
138. Chase M W et al. "JANAF Thermochemical Tables" *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14** (Suppl. 1) (1985) 3rd ed.
139. Veprek S et al. *Mater. Sci. Eng. A* **366** 202 (2004)
140. Gahn J W *Acta Metall.* **11** 1275 (1963)
141. Diserens M, Patscheider J, Lévy F *Surf. Coat. Technol.* **120–121** 158 (1999)
142. Diserens M, Patscheider J, Lévy F *Surf. Coat. Technol.* **108–109** 241 (1998)
143. Patscheider J, Zehnder T, Diserens M *Surf. Coat. Technol.* **146–147** 201 (2001)
144. Hauert R et al. *Adv. Mater.* **11** 175 (1999)
145. Mayrhofer P H et al. *Appl. Phys. Lett.* **83** 2049 (2003)
146. Münz W-D *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** 2717 (1986); Veprek S et al. *Thin Solid Films* **476** 1 (2005), see p. 28
147. Münz W-D *Werkst. Korros.* **41** 753 (1990)
148. Münz W-D et al., in *Proc. of Industrial Tooling 2001, September 5–6, Southampton* (Southampton: Centaur Publ., 2001) p. 1
149. Tanaka Y et al. *Surf. Coat. Technol.* **146–147** 215 (2001)
150. Bunshah R F (Ed.) *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* 2nd ed. (Park Ridge, NJ: Noyes Publ., 1994)
151. Karvanková P et al. *The Solid Films* **467** 133 (2004)
152. Li Z et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 7510 (2003)
153. Watanabe H et al. *Surf. Coat. Technol.* **169–170** 452 (2003)
154. Nose M et al. *Surf. Coat. Technol.* **174–175** 261 (2003)
155. Zhang C H et al. *J. Appl. Phys.* **95** 1460 (2004)
156. Nose M et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 823 (2002)
157. Gleiter H *Nanostruct. Mater.* **6** 3 (1995)
158. Siegel R W, Fougere G E *Nanostruct. Mater.* **6** 205 (1995)
159. Yip S *Nature* **391** 532 (1998)
160. Carsley J E et al. *Nanostruct. Mater.* **5** 441 (1995)
161. Weertman J R et al. *MRS Bull.* **24** (2) 44 (1999)
162. Gleiter H *Prog. Mater. Sci.* **33** 223 (1989)
163. Argon A S, in *Physical Metallurgy*, Vol. 3, 4th ed. (Eds R W Cahn, P Haasen) (Amsterdam: North-Holland, 1996) p. 1878
164. Argon A S, in *Materials Science and Technology: a Comprehensive Treatment* (Eds R W Cahn, P Haasen, E J Kramer) (Weinheim: VCH, 1993) p. 461
165. Demkowicz M J, Argon A S *Phys. Rev. Lett.* **93** 025505 (2004)
166. Gouldstone A, Van Vliet K J, Suresh S *Nature* **411** 656 (2001)
167. Van Vliet K J et al. *Phys. Rev. B* **67** 104105 (2003)
168. Jacobs K et al. *Science* **293** 1803 (2001)
169. Argon A S, Hori Y, Orowan E *J. Am. Ceram. Soc.* **43** 86 (1960)
170. Veprek S et al. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **750** 9 (2003)
171. Karvanková P et al. *Surf. Coat. Technol.* **200** 2978 (2006)
172. Kiryukhantsev-Korneev Ph V et al. *Surf. Coat. Technol.* **201** 6143 (2007)
173. Vlček J et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **23** 1513 (2005)
174. Shtansky D V et al. *J. Mater. Synth. Proces.* **6** 61 (1998)
175. Mayrhofer P M, Clemens H, Mitterer S Z. *Metall.* **96** 5 (2005)
176. Jiang N et al. *Mater. Sci. Eng. B* **106** 163 (2004)
177. Лаврентьев В И, Погребняк А Д, Шандрик Р *Письма в ЖЭТФ* **65** 86 (1997) [Lavrent'ev V I, Pogrebnyak A D, Sandrik R *JETP Lett.* **65** 91 (1997)]
178. Погребняк А Д и др. *Письма в ЖЭТФ* **27** (14) 88 (2001) [Pogrebnyak A D et al. *Tech. Phys. Lett.* **27** 615 (2001)]
179. Лаврентьев В И, Погребняк А Д, Шандрик Р *Письма в ЖЭТФ* **65** 618 (1997) [Lavrent'yev V I, Pogrebnyak A D, Sandrik R *JETP Lett.* **65** (8) 651 (1997)]
180. Pogrebnyak A D et al. *Phys. Lett. A* **241** 357 (1998)
181. Pogrebnyak A D, Tolopa A M *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **52** 25 (1990)
182. Васильев М А, Прокопенко Г И, Филатова В С *Успехи физики металлов* (5) 345 (2004)
183. Шевченко С В, Степенко Н Н *Успехи физики металлов* (4) 219 (2004)
184. Лариков Л Н *Металлофизика и новейшие технологии* **17** (9) 56 (1994)
185. Поздняков В А *ФММ* **96** (1) 114 (2003) [Pozdnyakov V A *Phys. Met. Metallogr.* **96** 105 (2003)]
186. Лариков Л Н *Металлофизика и новейшие технологии* **19** (1) 19 (2003)
187. Gautier C, Machet J *Thin Solid Films* **295** 43 (1997)
188. Стрельницкий В Е, Аксенов И И *Пленки алмазоподобного углерода* (Харьков: ННЦ ХФТИ, 2006)
189. Фирстов С А, в сб. *Прогресивні матеріали і технології Т. 2* (Киев: Академперіодика, 2003) с. 610
190. Гончаренко И М и др. "Формирование нанокристаллических Ti–Cu–N-покрытий в плазме дуговых разрядов низкого давления", в сб. *Доклады 7 Международ. конф. "Вакуумные нанотехнологии и оборудование"* (Харьков: ННЦ ХФТИ, ИПП "Контраст", 2006) с. 221
191. Кунченко В В и др. *Вопросы атомной науки и техники Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение* (4) 185 (2006)
192. David A et al. *Mater. Sci. Forum* **255–257** 205 (1997)
193. Krause-Rehberg R, Leipner H S *Positron Annihilation in Semiconductors: Defects Studies* (Berlin: Springer, 1999)
194. Renk T J et al. *Proc. IEEE* **92** 1057 (2004)
195. Zeman P, Musil J, Daniel R *Surf. Coat. Technol.* **200** 4091 (2006)
196. Musil J et al. *Surf. Coat. Technol.* **200** 3886 (2006)
197. Zhang R F, Sheng S H, Veprek S *Appl. Phys. Lett.* **91** 031906 (2007)
198. Zhang R F, Veprek S *Phys. Rev. B* **76** 174105 (2007)
199. Veprek S, Argon S, Zhang R F *Philos. Mag. Lett.* **87** (12) 955 (2007)

200. Mirkin Ch A *MRS Bull.* **25** (1) 43 (2000)
201. Muster D et al. *MRS Bull.* **25** (1) 25 (2000)
202. Murray C B et al. *MRS Bull.* **26** (12) 985 (2001)
203. Lee G R et al. *Surf. Coat. Technol.* **201** 5207 (2007)
204. Рагуля А В, Скороход В В *Консолидированные наноструктурные материалы* (Киев: Наукова Думка, 2007)
205. Береснев В М и др. *Успехи физики металлов* **8** (3) 171 (2007)

Structures and properties of hard and superhard nanocomposite coatings

A.D. Pogrebnjak, A.P. Shpak

G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, National Academy of Sciences of Ukraine,

Sq. Ac. Vernadskogo 36, 252680 Kiev, Ukraine

Tel. + 38(054) 278-39 86, + 38(068) 160-69 89,

E-mail: apogrebnjak@simp.sumy.ua, alexp@i.ua

N.A. Azarenkov, V.M. Beresnev

Karazin Kharkiv National University,

Sq. Svobody 4, 61077 Kharkiv, Ukraine

Tel. + 38(057) 720-32 52, + 38(050) 641-60 35, + 38(057) 706-33 35

E-mail: scpt@bi.com.ua

Various approaches to creating multicomponent nanocomposite coatings of high and superhigh hardness (from ≤ 30 to 100–120 GPa) are reviewed with particular emphasis on mechanisms underlying the increase in hardness in thin ($\leq 10 \mu\text{m}$) coatings. The deposition techniques considered include magnetron, ion-assisted and vacuum arc sputtering. A classification of hard and superhard coatings of high thermal stability is given. Possible applications of such coatings are discussed and prospects for the field are outlined.

PACS numbers: : **61.46. – w**, 62.20.Qp, **62.25. – g**

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200901b.0035

Bibliography — 205 references

Received 14 February 2008, revised 3 July 2008

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **179** (1) 35–64 (2009)

Physics – Uspekhi **52** (1) (2009)