

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ СВЕРХТВЕРДЫХ ПОКРЫТИЙ  
НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА ТИТАНА****В.М. Шулаев***Национальный научный центр**«Харьковский физико-технический институт», г. Харьков*

Из-за своей высокой твердости покрытия нитрида титана нашли широкое применение при изготовлении режущих инструментов и износостойких покрытий. Основным методом синтеза таких покрытий на сегодняшний день это вакуумно-дуговое осаждение [1].

В промышленных и лабораторных установках вакуумно-дуговое нанесение покрытий происходит на подложки, установленные на вращающемся цилиндрическом держателе. Они с определенной скоростью вращения последовательно пересекают осаждаемый плазменный поток, генерируемый вакуумно-дуговым испарителем. Подложка при этом находится под постоянным потенциалом смещения, а синтез покрытий является суперпозицией двух основных одновременно протекающих процессов: осаждение покрытия и распыления фронта осаждения. Покрытие начинает формироваться при постоянном отрицательном потенциале смещения ниже 600В, и чем ниже величина потенциала смещения, тем выше скорость роста покрытия. При таких условиях синтезируется покрытие кубического нитрида титана сильно нестехиометрического состава  $TiN_y$  с большим дефицитом атомов азота. Это явление связано с распылением более легких атомов азота из поверхностного слоя покрытия, фронт осаждения которого подвергается непрерывной интенсивной бомбардировке ионами титана. Это обстоятельство указывает на важную роль концентрации азота и структурных вакансий в сильно нестехиометрическом кубическом нитриде титана  $TiN_y$  при синтезе твердых покрытий. На диаграммах состояния эту фазу с дефицитом азота могут обозначать по-разному:  $TiN$ ,  $\delta$ - $TiN$ ,  $TiN_x$ ,  $TiN_y$ . Все эти обозначения тождественны. В данной работе нестехиометрический кубический нитрид титана будем обозначать  $TiN_y$  согласно [2]. Эта особенность синтеза сильно нестехиометрического  $TiN_y$  с бомбардировкой фронта осаждения характерна для традиционной технологии [1]. Фаза  $TiN_x$  представляет собой ГЦК кристаллическую решетку полностью заполненную атомами титана. Атомы азота входят в октаэдрические пустоты. Дефицит атомов азота компенсируется вводом структурных вакансий. Структурные вакансии в покрытиях нестехиометрического кубического нитрида титана, получаемых вакуумно-дуговым способом распределены хаотически (статистически). Покрытия нестехиометрического кубического нитрида титана имеют твердость не выше твердости массивного (монокристаллического) нитрида титана.

Однако, создав определенные условия, можно получить сверхтвердые покрытия нестехиометрического кубического нитрида титана [3]. Реализация технологии синтеза сверхтвердых покрытий стала возможной после того, как

появилась возможность гибкого управления отрицательным потенциалом смещения, приложенного к подложке. Для решения такой задачи была модернизирована серийная установка «Булат-6» [4]. Суть модернизации состояла в оснащении установки генератором высоковольтных импульсов отрицательного напряжения. Он выдает очень высокую мгновенную мощность, обеспечивает короткие времена нарастания и спада напряжения в пределах микросекунды. В такой установке возможно осаждение TiN-покрытий как методом традиционного вакуумно-дугового осаждения, так и методом плазменной ионной имплантации и осаждения, т.е. осаждение в импульсной плазме. В методе плазменной ионной имплантации и осаждения обрабатываемый объект погружается в плазму. В этом случае трехмерный объект – подложкодержатель с образцами включается непосредственно в схему ускорения ионов вместо обычной экстракции выделенного лучевого пучка ионов из стандартного имплантера. На него подается импульсный отрицательный потенциал. В этом случае обрабатываемое изделие становится как бы частью некоего источника ионов в более общем смысле. Здесь ускорение ионов происходит в динамическом самоорганизующемся пограничном слое, который формируется вокруг поверхности обрабатываемого изделия под импульсным отрицательным потенциалом.

Метод плазменной ионной имплантации и осаждения реализуется при следующей типичной электрической схеме приложения к подложке постоянного отрицательного потенциала и однополярного отрицательного импульсного потенциала с изменяемой частотой и амплитудой (рис. 1). На рис. 2 показана типичная временная зависимость комбинированного потенциала. Потенциал обрабатываемого объекта  $U_s$  является суперпозицией постоянного отрицательного потенциала  $U_g$  и однополярного импульсного напряжения  $U_p$ , т.е.  $U_s = U_g + U_p$ .

Новый способ синтеза покрытий получил название метод плазменной ионной имплантации и осаждения (plasma-based ion implantation and deposition – PVI&D) [5].

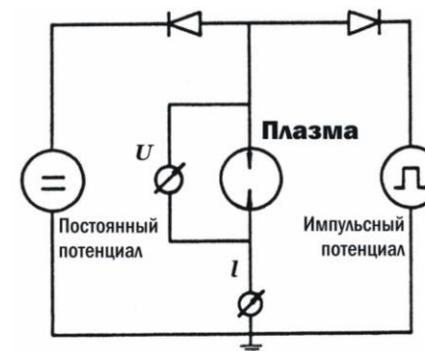


Рис. 1. Электрическая схема включения постоянного отрицательного потенциала и однополярного отрицательного импульсного потенциала с изменяемой частотой и амплитудой.

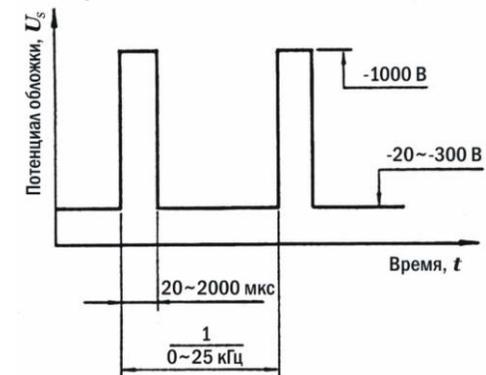


Рис. 2. Типичные временные зависимости суперпозиции постоянного и импульсного потенциалов.

В процессе роста покрытия через определенные промежутки времени на тонкий слой образующейся новой фазы действует интенсивный тепловой импульс. На сегодняшний день технология синтеза сверхтвердых покрытий опережает научное понимание в них природы сверхтвердого состояния. Поэтому, изучение деталей тонкой структуры этих покрытий является основой для создания новых теоретических представлений о физической природе их сверхтвердости.

Для синтеза сверхтвердых покрытий нестехиометрического кубического нитрида титана использовалась модернизированная установка «Булат-6». Покрытия синтезировали в условиях однонаправленного роста по механизму «плазма-твердое тело» в стационарном режиме. Подложки закреплялись неподвижно против одного вакуумно-дугового испарителя.

Испаряемый материал – титан марки ВТ1-0. Ток дуги составлял 85А. Давление азота в камере варьировалось в диапазоне  $10^{-4} \dots 10^{-2}$  Торр. Расстояние от испарителя до подложки – 250мм. Материал подложки – закаленная быстрорежущая сталь Р6М5. В процессе синтеза покрытий на подложку подавали однополярные отрицательные импульсы напряжения с амплитудой 2кВ, длительностью 10мкс, и частотой 2кГц с одновременно приложенным к подложке постоянным отрицательным потенциалом смещения 230 В. Толщина покрытий составляла 7мкм.

Для исследований методами просвечивающей электронной микроскопии изготавливались поперечные срезы образцов с помощью фокусированных ионных пучков. Способы приготовления образцов и методика их исследования в просвечивающем электронном микроскопе Tecnai G230ST TEM/STEM подробно описана [6].

Твердость ( $H_p$ ) покрытий определялась по глубине проникновения индентора в материал покрытия. Автоматическое микроиндентирование проводили

с помощью индентора «Микрон-Гамма» с пирамидой Берковича. Нагрузка в пределах 20г с автоматически выполняемым нагружением и разгрузением на протяжении 30с, а также записью диаграмм нагружения и разгрузки в координатах F-h, где F – нагрузка на индентор, h – глубина проникновения индентора в материал покрытия [7].

Твердость покрытий, полученных традиционным вакуумно-дуговым методом при постоянном потенциале подложки 230В, представлена кривой 1 (рис.1). Имеет место появление двух слабых пиков прироста твердости (около 40 ГПа) при давлениях  $1,5 \cdot 10^{-3}$  и  $6 \cdot 10^{-2}$  Торр.

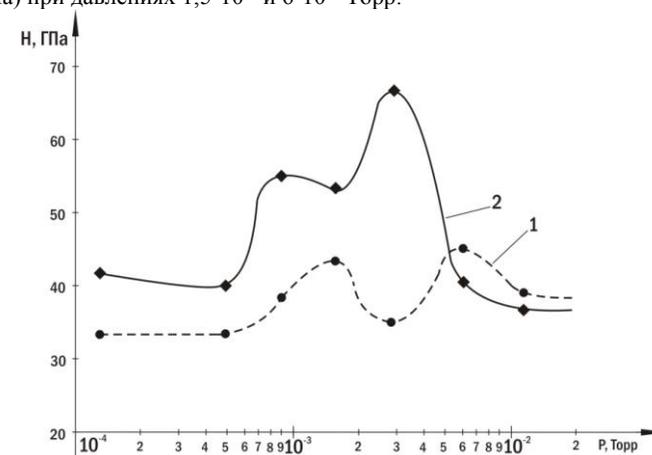


Рис. 3. Твердость TiN-покрытий, полученных при различных давлениях азота:

- 1 – вакуумно-дуговое осаждение с постоянным потенциалом 230 В, приложенным к подложке;
- 2 – вакуумно-дуговое осаждение при подаче на подложку высоковольтных импульсов.

Зависимость изменения твердости TiN-покрытий от давления азота при подаче на подложку высоковольтных импульсов напряжения показана кривой 2 (рис.1). Все покрытия обладают сверхвысокой твердостью, которая изменяется в диапазоне величин 40...69 ГПа. Имеет место также появление двух сильных пиков прироста твердости при давлениях  $7 \cdot 10^{-3}$  и  $2 \cdot 10^{-2}$  Торр. Появление пиков смещено в область более низких давлений азота, чем в первом случае.

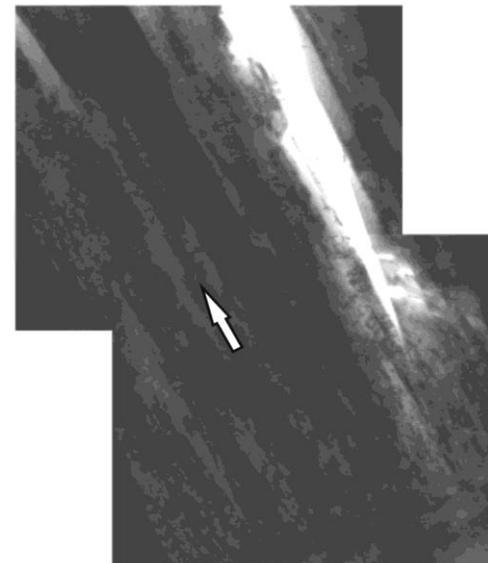


Рис. 4. Светлопольное электронномикроскопическое изображение микро-структуры поперечного среза  $TiN_x$  покрытия, которое было утонено фокусированным ионным пучком. Микроструктура «колоннообразная» «Колонны» прорастают на всю толщину от подложки до поверхности покрытия. Стрелкой указано направление роста покрытия.

Синтез покрытий в условиях однонаправленного роста приводит к сильной анизотропии микроструктуры. Покрытия на микроструктурном уровне имеют «колоннообразное» строение. Один линейный размер «колонн» практически совпадает с толщиной покрытия. Линейные размеры в поперечном сечении соответствуют субмикронному и микронному диапазону. Колоннообразная форма элементов микроструктуры покрытий обнаруживается практически у всех исследователей вакуумно-дуговых покрытий нестехиометрического кубического нитрида титана [1]. Поэтому, эффекты, связанные с сильным приростом твердости, по-видимому, могут быть связаны только с возникновением изменений в наноструктуре покрытий, получаемых при наложении к подложке однополярного импульсного потенциала смещения.

Именно при анализе наноструктуры обнаружились, существенные отличия в покрытиях, получаемых при разных условиях синтеза. В покрытиях, получаемых методом традиционной технологии, матрица покрытий состояла из нестехиометрического кубического нитрида титана, с «колоннообразной» микроструктурой и статистическим распределением структурных вакансий в неметаллической подрешетке. В матрице нестехиометрического кубического нитрида титана  $TiN_x$ , синтезируемого при воздействии на фронт осаждения однополярных импульсов напряжения были выявлены упорядоченные облас-

ти наноразмерного диапазона. Такие упорядоченные области возникают при определенном соотношении азота и структурных вакансий. В нашем случае обнаружены два пика твердости, которые соответствуют, по-видимому, двум упорядоченным субнитридным фазам.

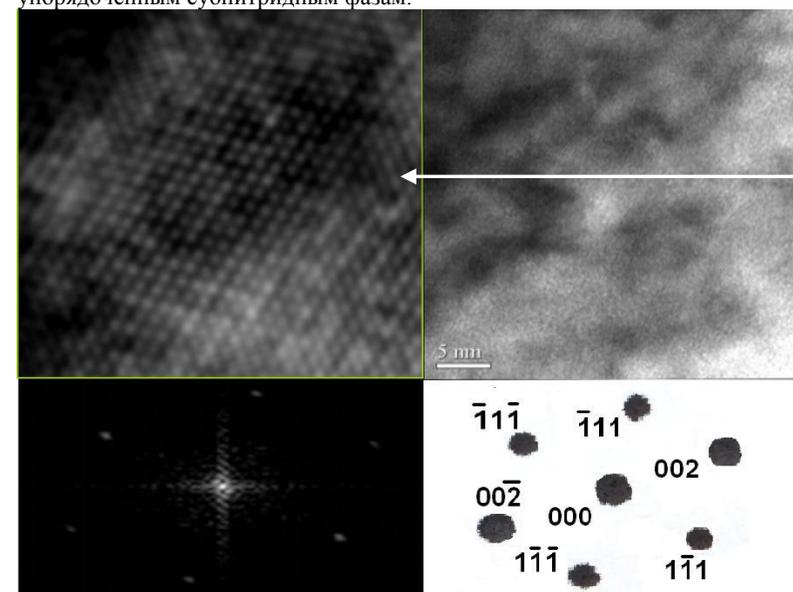


Рис. 5. Светлопольное электронно-микроскопическое изображение образца нестехиометрического кубического нитрида титана. Стрелкой выделена область упорядоченной субнитридной фазы в режиме прямого разрешения. Приведенная микродифракционная картина от исследуемого участка и сечение обратной решетки соответствующие микродифракционной картине.

Под воздействием периодических тепловых импульсов на фронт осаждения покрытия в матрице нестехиометрического кубического нитрида титана, имеющего колоннообразную микроструктуру, возникают бездислокационные монокристаллы наноразмерного диапазона в результате фазового перехода «беспорядок-порядок» за счет перераспределения структурных вакансий в неметаллической подрешетке. Именно формирование такого наноструктурного состояния обеспечивает достижение сверхвысокой твердости. Такой процесс структурообразования в сверхтвердых покрытиях нестехиометрического кубического нитрида титана обнаружен впервые.

#### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия: Монография/ А.А. Андреев, Л.П. Саблев, В.М. Шулаев, С.Н. Григорьев.–Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. – 236 с.
2. А.И.Гусев. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 856 с.
3. Осаждение сверхтвердых вакуумно-дуговых TiN покрытий. А.А. Андреев, В.М. Шулаев, В.Ф. Горбань\*, В.А. Столбовой. Физическая инженерия поверхности, 2006, т. 4, № 3 – 4, с.179-183.
4. Модернизация вакуумно-дуговых установок для синтеза покрытий и азотирования методом ионной имплантации и осаждения. В.М. Шулаев, А.А. Андреев, В.П. Руденко. Физическая инженерия поверхности, 2006, т. 4, № 3 – 4, с.136-142.
5. J. Pelletier, A. Anders. Plasma-based ion implantation and deposition: A review of physics, technology and applications // IEEE Transactions on Plasma Science, 2005, v. 33, N 6, p. 1944-1959.
6. Исследование особенностей нанокристаллического строения сверхтвердых покрытий монокристаллического строения титана. В.М. Шулаев, А.А. Андреев, И.М. Неклюдов, А.Л. Васильев, О.В. Соболев// Вопросы атомной науки и техники, 2009, №6 (64), с. 254- 261.
7. В.Ф. Горбань, Н.А. Мамека, Э.П. Печковский, С.А. Фирстов. Идентификация структурного состояния материалов методом автоматического индентирования//Сб. докл. Харьковской нанотехнологической ассамблеи. Харьков, 2007, т. 1, с. 52-55.