

УДК 537.534.539.12.04

СТОЙКОСТЬ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСЛЕНИЮ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x , СФОРМИРОВАННЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

© 2020 г. И. А. Солодухин^{a, *}, Г. Абади^{b, **}, В. В. Углов^{a, c, ***},
С. В. Злоцкий^{a, ***}, А. А. Малашевич^{a, ***}

^aБелорусский государственный университет, Минск, 220030 Беларусь

^bPrime Institute, University of Poitiers, Poitiers, 186000 France

^cЮжно-Уральский государственный университет, Челябинск, 454080 Россия

*e-mail: solodukhin@bsu.by

**e-mail: Gregory.Abadias@univ-poitiers.fr

***e-mail: Uglov@bsu.by

Поступила в редакцию 27.07.2019 г.

После доработки 30.08.2019 г.

Принята к публикации 30.08.2019 г.

Многослойные покрытия ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x были сформированы методом магнетронного осаждения последовательным распылением мишеней Zr (Cr) и Si_3N_4 при варьировании толщины индивидуального слоя от 2 до 10 нм при температуре подложки 300°C (система ZrN/SiN_x) и 450°C (система CrN/SiN_x). Методом рентгеновской дифрактометрии было выявлено, что многослойные покрытия ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x состоят из нанокристаллических слоев ZrN (CrN) с преимущественной ориентацией (002) и аморфных слоев SiN_x . Параметр решетки фазы нитрида металла для пленок ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x больше, чем для слоев монослоев ZrN и CrN. В случае пленок ZrN/SiN_x он увеличивается при уменьшении отношения толщины индивидуального слоя ZrN к толщине индивидуального слоя SiN_x , что может быть связано с ростом сжимающих напряжений. Как показали рентгеноспектральный микроанализ состава пленки и растровая электронная микроскопия поверхности, многослойные покрытия ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x обладают большей стойкостью к высокотемпературному окислению (в интервале температур 400–950°C) по сравнению с покрытиями ZrN и CrN. В случае системы ZrN/SiN_x эта стойкость повышается при уменьшении отношения толщины индивидуального слоя ZrN к толщине индивидуального слоя SiN_x , однако указанный фактор не является предопределяющим для системы CrN/SiN_x . В целом, покрытия CrN/SiN_x более стабильны в условиях высокотемпературного окисления, чем покрытия ZrN/SiN_x .

Ключевые слова: многослойные покрытия, нитрид переходного металла, отжиг на воздухе, стойкость к окислению.

DOI: 10.31857/S1028096020040123

ВВЕДЕНИЕ

Пленки на основе нитридов переходных металлов (ПМ), такие как TiN, CrN, ZrN и др., получили широкое распространение в качестве твердых защитных покрытий. Одним из важнейших свойств этих покрытий для их практического применения во многих областях промышленности является стойкость к воздействию агрессивных сред, в частности, к высокотемпературному окислению, воздействию химически агрессивных сред (например, растворов солей или кислот), а также ионному облучению. В таких условиях монослойные пленки зачастую уже перестают выполнять свою защитную функцию. Так, они

интенсивно окисляются при достижении температуры 550°C и выше [1, 2].

Повышению стойкости покрытий к окислению способствует добавление как металлических компонент (Al, Zr, Ta и др.) [1, 3–6], так и неметаллических элементов, таких как C или Si [2, 7–11].

Другим вариантом, способствующим повышению стойкости к высокотемпературному окислению (наряду с улучшением механических свойств), является создание многослойных пленочных структур [5, 12–15]. Одной их особенностей данного подхода является возможность получения уникальных механических свойств, отличных от свойств покрытий, представляющих собой один слой. Так, авторы работы [16] пока-

зали, что в случае многослойных покрытий CrN/AlN образование и движение дислокаций не является определяющим фактором пластической деформации. Наблюдаемая пластическая деформация главным образом обусловлена вращением нанокристаллитов и зернограничным проскальзыванием для кристаллитов большего размера. Такой неупругий эффект способствует предотвращению либо ослаблению деформации и трещинообразования, что делает многослойную структуру CrN/AlN перспективной в качестве защитного покрытия, в том числе, для подложек из пластичной стали. В работах [17, 18] отмечается, что многослойные покрытия CrVN/TiN и AlCrN/TiVN характеризуются большей износостойкостью по сравнению с покрытиями CrVN и TiN или AlCrN и TiVN. При этом в случае пленки AlCrN/TiVN слои AlCrN эффективно подавляют диффузию кислорода в пленку при высокотемпературном отжиге, что препятствует окислению ванадия [18].

Как показывают исследования, важным фактором, оказывающим влияние на физико-механические свойства многослойных покрытий, является степень взаимодиффузии компонент отдельных монослоев через границу раздела между слоями. Так, отмечается большое отличие свойств многослойных систем PM_1/PM_2 от систем M_1/M_2 [19, 20]. Еще меньшее взаимопроникновение компонент характерно для многослойных покрытий, где слои нитридов переходных металлов чередуются со слоями SiN_x , что обусловлено взаимной нерастворимостью этих двух фаз [14, 21, 22]. За счет этого возможно достижение высокой термической стабильности многослойной структуры. Помимо этого, наличие большого количества границ раздела между слоями подавляет формирование столбчатой структуры покрытия [21], что, в свою очередь, препятствует образованию сплошных пор. Указанные выше факторы позволяют рассматривать такие многослойные покрытия в качестве перспективных материалов для применения в условиях высокотемпературной коррозии. Однако, до настоящего времени вопрос окислительной стойкости таких покрытий недостаточно изучен.

В данной работе проводится сравнительный анализ стабильности многослойных покрытий ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x с различным соотношением толщин индивидуальных слоев при отжиге на воздухе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки монослоев ZrN, CrN, Si₃N₄, как и многослойные пленки ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x, были сформированы методом реактивного магнетронного распыления в высоковакуумной камере

(начальное давление $<10^{-5}$ Па), оборудованной тремя конфокальными мишенями и криогенным насосом [23]. Покрытия осаждались на подложки Si с тонким поверхностным слоем SiO₂ толщиной 10 нм (для предотвращения диффузии компонент покрытия в подложку). С целью проведения элементного анализа пленок в исходном состоянии монослоев ZrN, CrN, Si₃N₄ осаждались также на подложки углерода. В ходе осаждения к подложке прикладывалось постоянное напряжение смещения, равное -60 В, при этом подложка вращалась со скоростью 15 об./мин для обеспечения равномерной скорости осаждения по всей площади подложки.

Мишени Zr (99.2% чистоты), Cr (99.95% чистоты) и Si₃N₄ (99.99% чистоты) диаметром 7.62 см, расположенные на расстоянии 18 см от держателя подложки, распылялись плазмой Ar + N₂ в режиме постоянной мощности. Мишени Zr и Cr были задействованы в конфигурации несбалансированного магнетронного распыления с использованием источника постоянного тока, в то время как для мишени Si₃N₄ использовался высокочастотный источник в режиме сбалансированного магнетронного распыления. Рабочее давление в камере составляло 0.20 Па при осаждении слоев ZrN и CrN и 0.22 Па для слоев SiN_x (табл. 1), при этом измерения проводились емкостным датчиком Varatron®. На основе проведенных ранее экспериментов [24, 25] оптимизировалось отношение плотностей потоков газов Ar/N₂ в камеру с целью получения близкого к стехиометрическому содержанию азота в составе покрытия. Парциальное давление N₂ контролировалось в ходе осаждения с помощью масс-спектрометра MKS Microvision.

Рост пленок монослоев ZrN и многослойных пленок ZrN/SiN_x осуществлялся при температуре подложки 300°C, в то время как для пленок монослоев CrN и многослойных пленок CrN/SiN_x температура подложки составляла 450°C. Пленки Si₃N₄ были получены при обеих температурах.

В случае многослойных пленок периодический рост слоев контролировался управляемыми с компьютера пневматическими затворами, расположенными на расстоянии 2 см от каждой из мишеней. При этом осаждение начиналось со слоя ZrN (CrN). Более детальное описание процедуры и особенностей формирования многослойных покрытий дано в работе [22]. В табл. 1 приведены условия осаждения покрытий монослоев, те же самые условия были использованы при формировании отдельных слоев структур ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x, за исключением времени осаждения, которое подбиралось для получения необходимых толщин слоев. Суммарная толщина

Таблица 1. Параметры осаждения и состав покрытий моонитридов ZrN, CrN и Si₃N₄

| Пленка | $T_{oc}, ^\circ C$ | Zr Мощ- ность, Вт | Cr Мощ- ность, Вт | Si ₃ N ₄ Мощ- ность, Вт | Рабочее давление, Па | Давление азота, Па | Толщина пленки, нм | Zr, ат. % | Cr, ат. % | Si, ат. % | N, ат. % |
|--------------------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|---|-------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| ZrN | 300 | 300 | — | — | 0.20 | 4.6×10^{-3} | 249 | 46.6 | — | — | 53.4 |
| CrN | 450 | — | 200 | — | 0.20 | 6.3×10^{-2} | 259 | — | 54.6 | — | 45.4 |
| Si ₃ N ₄ | 300 | — | — | 176 | 0.22 | 2.4×10^{-2} | 287 | — | — | 43.3 | 56.7 |

пленок всех типов составляла около 300 нм. Соотношение толщин отдельных слоев в многослойных пленках ZrN/SiN_x составляло: 2 нм/5 нм, 5 нм/5 нм, 5 нм/10 нм, 10 нм/10 нм, 10 нм/5 нм. Для пленок CrN/SiN_x — 2 нм/5 нм, 5 нм/5 нм, 5 нм/10 нм, 10 нм/5 нм.

Элементный состав осажденных пленок, а также пленок, подвергнутых отжигу на воздухе, определялся методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). РСМА проводился с использованием спектрометра Oxford Instruments, сопряженного с растровым электронным микроскопом (РЭМ) JEOL 7001F-TTLS. Спектры РСМА были получены при напряжении 10 кВ и токе зонда 10 нА. В случае пленок Si₃N₄, отличающихся меньшей плотностью, использовались напряжение 5 кВ и ток зонда 5 нА. Пониженные значения напряжения и тока зонда выбирались с целью исключения вклада подложки (сигнал элемента подложки практически не превышал уровня фона). Количественные расчеты производились с использованием программного обеспечения INCA Energy+. При использовании этого же микроскопа анализировали топографию поверхности пленок после отжига на воздухе.

Для анализа структурно-фазового состояния пленок применялся рентгеноструктурный анализ (РСА). РСА проводился с помощью дифрактометра D8 Bruker, действующего в конфигурации Брэгга-Брентано с использованием излучения CuK_α (длина волны 0.15418 нм, детектор Lynx Eye).

Отжиг образцов на воздухе осуществлялся последовательно при различных температурах в интервале 400–950 °С. Процесс окисления анализировался путем проведения эксперимента *in situ*. Образцы размещались на предметном столике, снабженном резистивным нагревателем и помещенном в дифрактометр Bruker D8. Столик представлял собой изготовленный из AlN держатель образца и полусферический графитовый купол, подвергаемый воздушному обдуву. Время съемки в ходе изотермического отжига при каждой из температур составляло 40–60 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурно-фазовый состав исходных многослойных пленок ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x

Элементный состав отдельных слоев в многослойных системах соответствует составу пленок моонитридов ZrN, CrN и Si₃N₄, приведенному в табл. 1. При исследовании методом РСМА покрытий, осажденных на подложки Si, регистрировался кислород (в пределах 1.5–2.0 ат. %), что может быть обусловлено наличием тонкого оксидного слоя как на поверхности пленки, так и слоя SiO₂ толщиной 10 нм на поверхности подложки.

Как было показано методом просвечивающей электронной микроскопии в работе [22], в результате последовательного осаждения отдельных слоев ZrN и SiN_x имеет место образование сплошных слоев с плоскопараллельными и четко различимыми границами. При этом даже тонкие слои толщиной 1 нм были достаточно четко различимы, что наглядно демонстрирует отсутствие перемешивания слоев ZrN и SiN_x между собой.

На рис. 1, 2 приведены фрагменты рентгенограмм для многослойных пленок ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x. В приведенном интервале углов присутствуют два наиболее интенсивных пика кубической фазы ZrN (111) и (200) и лишь один пик кубической фазы CrN (200). Следует отметить, что во всем исследованном интервале углов отражения ($2\theta = 20^\circ - 65^\circ$) не регистрировалось других линий, за исключением моонитрида ZrN, для которого фиксировался слабый рефлекс, соответствующий углу 2θ , равному 56.38° (линия (220)). Поэтому, судить об эволюции структурного состояния фазы ZrN оказывается возможным лишь по линиям (111) и (200), а фазы CrN — по линии (200).

Из рис. 1 следует, что при добавлении промежуточного слоя SiN_x между слоями ZrN в них происходит переход от преимущественной ориентации (111) кристаллитов нитрида циркония к ориентации (200). При достижении соотношения толщин слоев ZrN и SiN_x, равного 5 нм/5 нм, наблюдается увеличение полной ширины на полувысоте максимума дифракционного пика, а также уменьшение его интенсивности. При соотно-

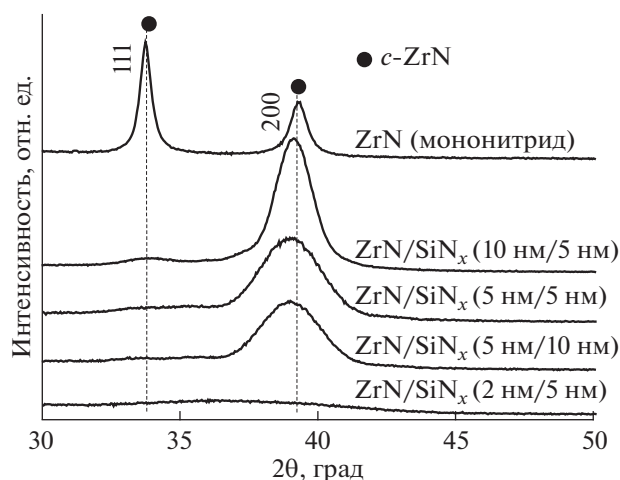


Рис. 1. Рентгенограммы покрытий мононитрида ZrN и многослойных покрытий ZrN/SiN_x с различным отношением толщины слоя ZrN к толщине слоя SiN_x в исходном состоянии.

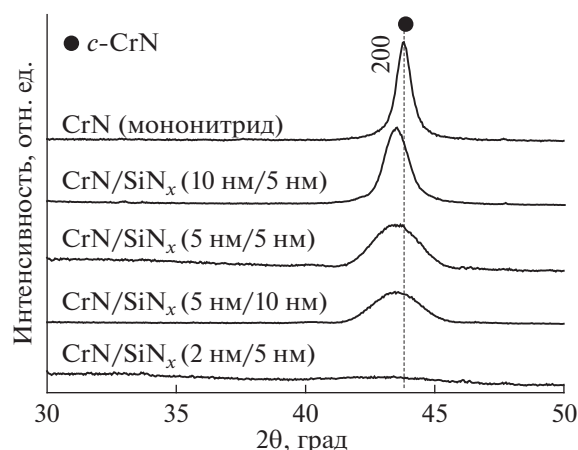


Рис. 2. Рентгенограммы покрытий мононитрида CrN и многослойных покрытий CrN/SiN_x с различным отношением толщины слоя CrN к толщине слоя SiN_x в исходном состоянии.

шении толщин 2 нм/5 нм пленка становится практически рентгеноаморфной.

Наблюдаемая эволюция пиков (111) и (200) фазы ZrN для многослойных пленок может быть связана со следующими изменениями их структуры. Для пленок ZrN/SiN_x добавление слоя SiN_x приводит к подавлению столбчатого роста зерен фазы ZrN с преимущественной ориентацией (111) и заметному увеличению параметра решетки по сравнению с пленкой мононитрида ZrN (табл. 2). Рост параметра решетки (как правило) сопровождается ростом сжимающих напряжений. В нашем

случае, наибольшее увеличение параметра решетки фазы ZrN для многослойных покрытий ZrN/SiN_x происходит при уменьшении толщины слоя ZrN до 5 нм и менее. Как отмечалось, при этом имеет место увеличение полной ширины на полувысоте максимума дифракционного пика: от 1.6° для соотношения толщины слоя ZrN к толщине слоя SiN_x, равного 10 нм/5 нм, до 3.1° для случая 5 нм/5 нм. Последний факт может свидетельствовать о существенном уменьшении размера кристаллитов в слоях ZrN по мере уменьшения их толщины.

Таблица 2. Значение параметра решетки фазы нитрида переходного металла: ZrN, либо CrN, в зависимости от вида покрытия

| Вид покрытия | Параметр решетки a , Å |
|--|--------------------------|
| Мононитриды | |
| ZrN | 4.590 |
| CrN | 4.133 |
| Многослойные покрытия ZrN/SiN _x | |
| ZrN/SiN _x (10 нм/5 нм) | 4.611 |
| ZrN/SiN _x (10 нм/10 нм) | 4.613 |
| ZrN/SiN _x (5 нм/5 нм) | 4.628 |
| ZrN/SiN _x (5 нм/10 нм) | 4.629 |
| ZrN/SiN _x (2 нм/5 нм) | — |
| Многослойные покрытия CrN/SiN _x | |
| CrN/SiN _x (10 нм/5 нм) | 4.159 |
| CrN/SiN _x (5 нм/5 нм) | 4.162 |
| CrN/SiN _x (5 нм/10 нм) | 4.159 |
| CrN/SiN _x (2 нм/5 нм) | — |

Как уже отмечалось, для покрытия мононитрида CrN регистрируется только дифракционный максимум, соответствующий линии (200). Для многослойных покрытий CrN/SiN_x также наблюдается только один пик (рис. 2). При этом значение параметра решетки фазы CrN для многослойных покрытий также существенно больше, чем для пленки мононитрида CrN (табл. 2). Как и в случае пленок ZrN/SiN_x, имеет место уширение дифракционного пика по мере уменьшения отношения толщины слоя CrN к толщине слоя SiN_x, что может свидетельствовать об уменьшении размера кристаллитов. Однако, угловое положение дифракционного пика существенно не изменяется. Последнее означает, что для рассмотренных соотношений толщин отдельных слоев величина сжимающих напряжений остается на одном уровне.

Таким образом, основными закономерностями изменения структуры фазы ZrN и CrN в многослойных пленках ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x являются:

- 1) наличие преимущественной ориентации (200);
- 2) превышение значения параметра решетки по сравнению с параметром решетки для покры-

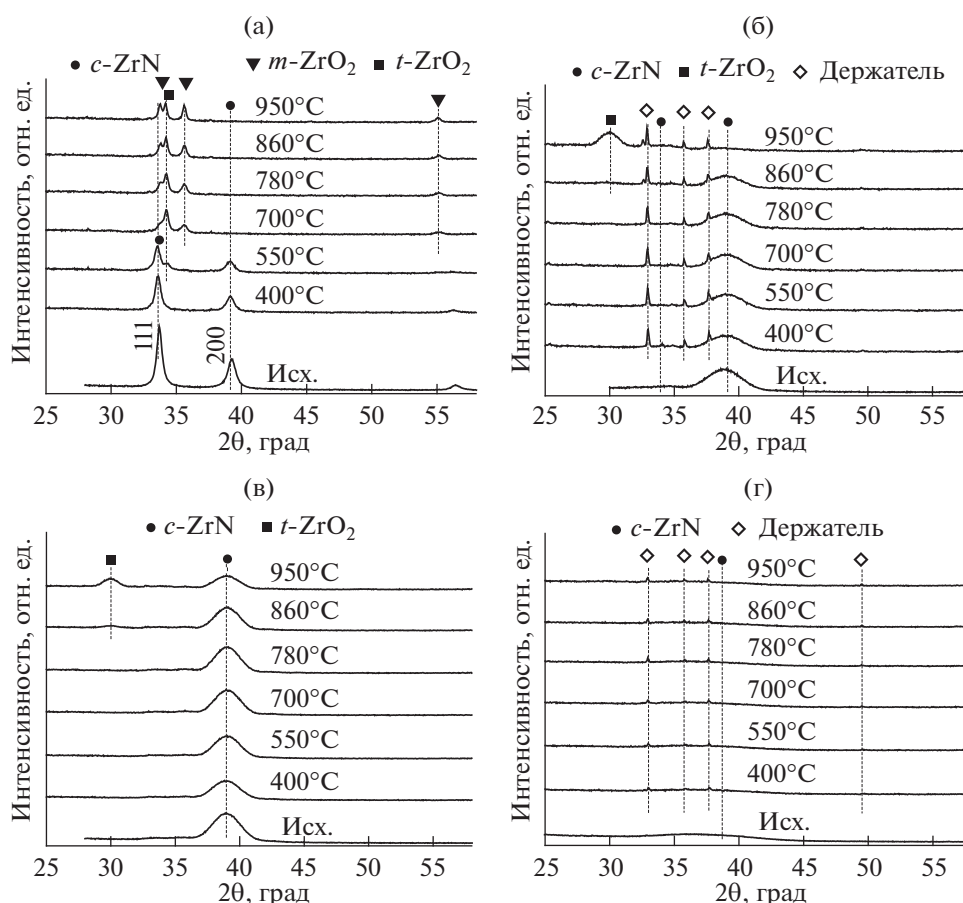


Рис. 3. Рентгенограммы подвергнутых отжигу на воздухе в интервале температур 400–950°C покрытий моонитрида ZrN (а) и многослойных покрытий ZrN/SiN_x с различным отношением толщины слоя ZrN к толщине слоя SiN_x: 5 нм/5 нм (б), 5 нм/10 нм (в), 2 нм/5 нм (г).

тий моонитридов ZrN и CrN, что указывает на наличие сжимающих напряжений;

3) уменьшение размеров кристаллитов при уменьшении толщины слоя ZrN (либо CrN) при постоянной толщине слоя SiN_x;

4) многослойные пленки ZrN/SiN_x (либо CrN/SiN_x) становятся рентгеноаморфными (как и в случае пленки моонитрида Si₃N₄) при уменьшении толщины слоя ZrN (либо CrN) до 2 нм.

Стойкость к окислению многослойных пленок ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x при отжиге на воздухе

Результаты РСА пленок моонитридов ZrN и CrN в сравнении с многослойными пленками ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x в ходе отжига на воздухе в интервале температур 400–950°C представлены на рис. 3, 4. Из рисунков видно, что окисление пленки ZrN начинается уже при достижении температуры 550°C, и при температуре 700°C дифракционный максимум, соответствующий фазе нитрида циркония, не регистрируется, зато про-

являются пики оксидов m-ZrO₂ и t-ZrO₂ (рис. 3а). В то же время, пленка CrN начинает окисляться при температуре 700°C, и исчезновение пика фазы CrN происходит при температуре 860°C (рис. 4а). При этом появляются пики оксида t-Cr₂O₃.

Окисление многослойных структур ZrN/SiN_x начинается при температурах 860–950°C (рис. 3б, 3в), и пик оксидной фазы t-ZrO₂ начинает заметно проявляться только при 950°C. Для покрытия с отношением толщины слоя ZrN к толщине слоя SiN_x равном 5 нм/5 нм, пик фазы ZrN исчезает лишь при температуре 950°C (рис. 3б). По мере уменьшения отношения толщины слоя ZrN к толщине слоя SiN_x стойкость пленки к окислению возрастает, т.е. для покрытий ZrN/SiN_x (5 нм/10 нм) пик фазы нитрида циркония регистрируется вплоть до температуры 950°C (рис. 3в). Примечательным является тот факт, что пленка ZrN/SiN_x (2 нм/5 нм), являясь рентгеноаморфной в исходном состоянии, остается таковой и после отжига. При этом оксидные фазы в ее со-

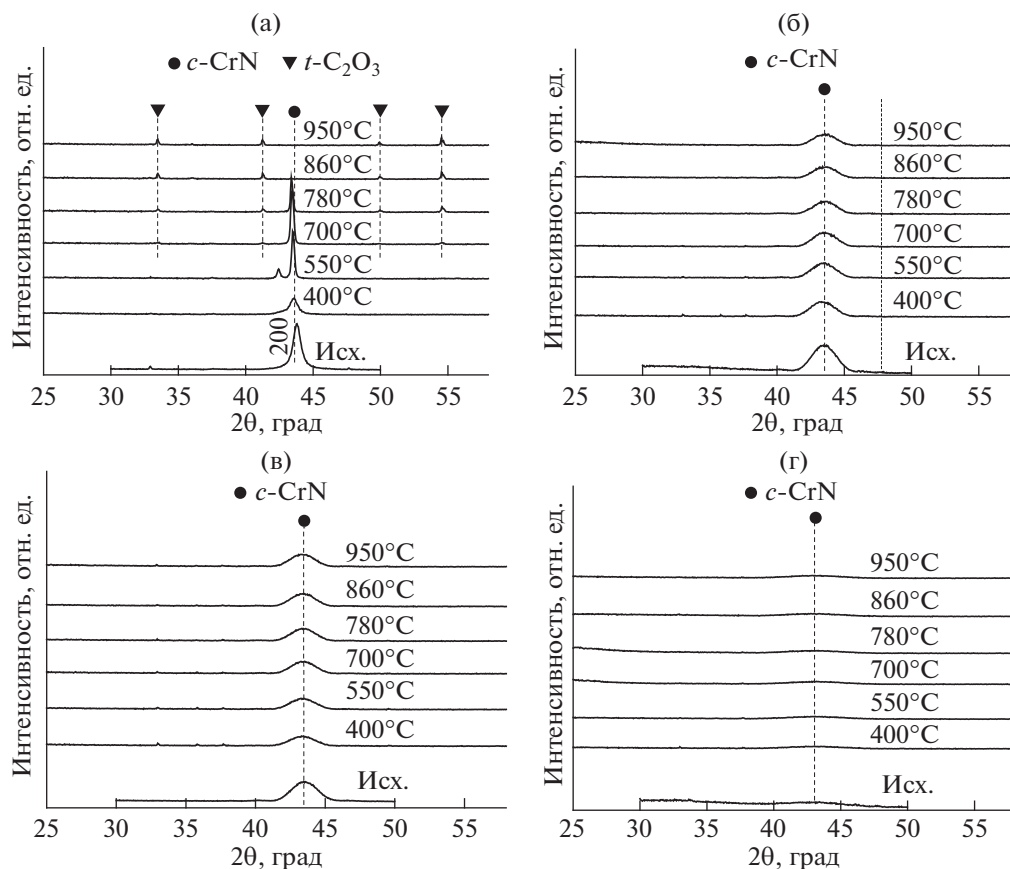


Рис. 4. Рентгенограммы подвергнутых отжигу на воздухе в интервале температур 400–950°C покрытий мононитрида CrN (а) и многослойных покрытий CrN/SiN_x с различным отношением толщины слоя CrN к толщине слоя SiN_x: 5 нм/5 нм (б), 5 нм/10 нм (в), 2 нм/5 нм (г).

ставе не обнаруживаются. Последний факт может быть связан с тем, что при той же самой суммарной толщине (~300 нм) данная пленка состоит из большего количества индивидуальных слоев. Это может способствовать повышению ее стабильности при окислении за счет увеличения плотности границ между слоями, что служит фактором, препятствующим диффузии кислорода вглубь пленки. Близкое к аморфному состояние слоев ZrN в данной пленке, связанное с крайне малым размером зерен, также способствует подавлению диффузии кислорода вдоль границ зерен.

Анализ стойкости к окислению многослойных покрытий CrN/SiN_x в ходе отжига на воздухе в интервале температур 400–950°C (рис. 4) свидетельствует об их существенно более высокой стабильности по сравнению с многослойными покрытиями ZrN/SiN_x. Для всех рассматриваемых отношений толщин слоя CrN к толщине слоя SiN_x, а именно, 5 нм/5 нм, 5 нм/10 нм, 2 нм/5 нм, методом PCA не обнаруживается появления оксидной фазы, и вплоть до температуры 950°C пик фазы CrN практически сохраняет свою интенсив-

ность (рис. 4б, 4в). Структура многослойной пленки CrN/SiN_x с отношением толщин индивидуальных слоев 2 нм/5 нм остается рентгеноаморфной при всех температурах отжига (рис. 4г), как и в случае системы ZrN/SiN_x (рис. 3г).

Анализ содержания элементов в составе пленок мононитридов ZrN, CrN и многослойных пленок ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x после отжига на воздухе представлен в табл. 3. Из таблицы следует, что, в случае системы ZrN/SiN_x наибольшей стойкостью к высокотемпературному окислению обладает пленка с отношением толщины слоя ZrN к толщине слоя SiN_x, равном 2 нм/5 нм. Среднее по всей толщине пленки содержание азота для этой пленки после отжига составляет 33.1 ат. %, что значительно выше по сравнению с другими многослойными покрытиями ZrN/SiN_x. Следует отметить, что в табл. 3 приводится интегральное содержание элементов, соответствующее всей толщине покрытия. В связи с этим, полученные данные позволяют проводить прежде всего относительное сравнение стойкости к окислению многослойных пленок двух систем –

ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x – с одинаковыми соотношениями толщин индивидуальных слоев.

Обращает на себя внимание факт значительно меньшего содержания кислорода в многослойных пленках CrN/SiN_x, подвергнутых отжигу на воздухе (табл. 3). В отличие от пленки мононитрида CrN, окислившейся полностью, в многослойных пленках CrN/SiN_x содержание кислорода после проведения процедуры отжига составляет 14–19 ат. %. Следует отметить, что в отличие от системы ZrN/SiN_x, для пленок CrN/SiN_x с соотношениями толщин индивидуальных слоев CrN к SiN_x, равным 10 нм/5 нм, 5 нм/5 нм, 5 нм/10 нм, 2 нм/5 нм, степень окисления существенно не изменяется при варьировании указанного соотношения толщин. Тем не менее, наименьшее содержание кислорода в пленке CrN/SiN_x с соотношением толщин индивидуальных слоев CrN к SiN_x, равным 10 нм/5 нм, связано, по-видимому, с преобладающей ролью оксида хрома как пассивирующей пленки в условиях высокотемпературного отжига. В этом наблюдается явное отличие системы CrN/SiN_x от системы ZrN/SiN_x, для которой преобладание отношения толщины слоя SiN_x к толщине слоя ZrN является фактором, способствующим повышению стойкости покрытия к высокотемпературному окислению.

На рис. 5–7 показана топография поверхности пленок мононитридов ZrN, CrN и Si₃N₄ (рис. 5), а также многослойных покрытий ZrN/SiN_x (рис. 6) и CrN/SiN_x (рис. 7), подвергнутых процедуре отжига в интервале температур 400–950°C. Сразу обращает на себя внимание факт высокой степени повреждения в ходе отжига покрытий мононитридов ZrN и CrN (рис. 5а, 5б). В первом случае наблюдается высокая плотность очагов коррозии, приводящих к вспучиванию покрытия (рис. 5а). Во втором случае происходит интенсивное растрескивание и отшелушивание покрытия (рис. 5б). Интенсивное отслаивание в результате отжига наблюдается и для пленок Si₃N₄ (рис. 5в).

Таблица 3. Результаты элементного анализа покрытий мононитридов ZrN, CrN и SiN_x, а также многослойных покрытий ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x после отжига на воздухе в интервале температур 400–950°C

| Пленка | Zr, ат. % | Cr ат. % | Si ат. % | N ат. % | O ат. % |
|--|--------------|-------------|-------------|------------|------------|
| Мононитриды | | | | | |
| ZrN | 27.8 | – | – | – | 72.2 |
| CrN | – | 37.3 | – | – | 62.7 |
| Si ₃ N ₄ | – | – | 32.0 | 40.0 | 28.0 |
| Многослойные покрытия ZrN/SiN _x | | | | | |
| ZrN/SiN _x (10 нм/5 нм) | 17.4 | – | 14.0 | 1.0 | 67.6 |
| ZrN/SiN _x (5 нм/5 нм) | 12.0 | – | 20.1 | 3.6 | 64.3 |
| ZrN/SiN _x (5 нм/10 нм) | 10.4 | – | 25.7 | 17.8 | 46.1 |
| ZrN/SiN _x (2 нм/5 нм) | 9.1 | – | 30.3 | 33.1 | 27.5 |
| Многослойные покрытия CrN/SiN _x | | | | | |
| CrN/SiN _x (10 нм/5 нм) | – | 32.6 | 13.8 | 39.3 | 14.3 |
| CrN/SiN _x (5 нм/5 нм) | – | 20.2 | 21.2 | 41.0 | 17.6 |
| CrN/SiN _x (5 нм/10 нм) | – | 13.1 | 26.0 | 43.7 | 17.2 |
| CrN/SiN _x (2 нм/5 нм) | – | 12.2 | 28.5 | 40.2 | 19.1 |

Для покрытий ZrN/SiN_x степень повреждения поверхности высокотемпературной коррозией заметно уменьшается по мере уменьшения отношения толщины слоя ZrN к толщине слоя SiN_x (рис. 6а–6в).

В случае пленок CrN/SiN_x для всех соотношений толщин имеет место возникновение точечных очагов высокотемпературной коррозии (рис. 7а–7в). Однако, эти очаги в большинстве своем не перерастают в комплексы, следствием чего является отсутствие областей отслаивания покрытия, приводящих к нарушению его целостности.

Таким образом, проведенный методами РСА, РСМА и СЭМ анализ многослойных покрытий ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x позволяет сделать вывод об их большей стойкости к высокотемпературному

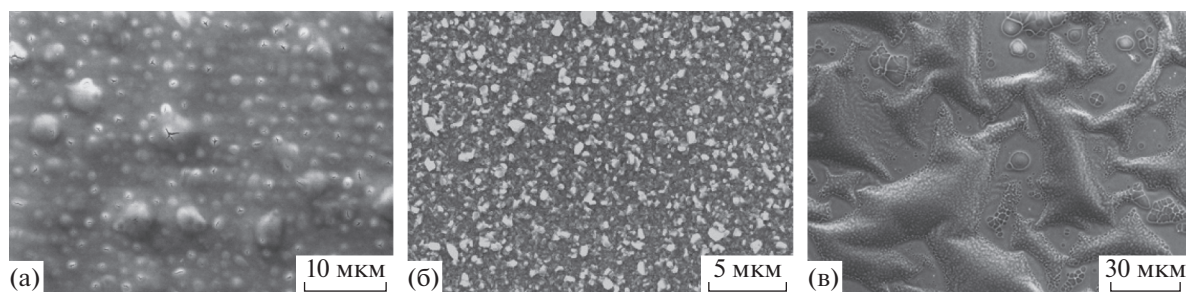


Рис. 5. Топография поверхности отожженных на воздухе покрытий мононитридов ZrN (а), CrN (б) и Si₃N₄ (в).

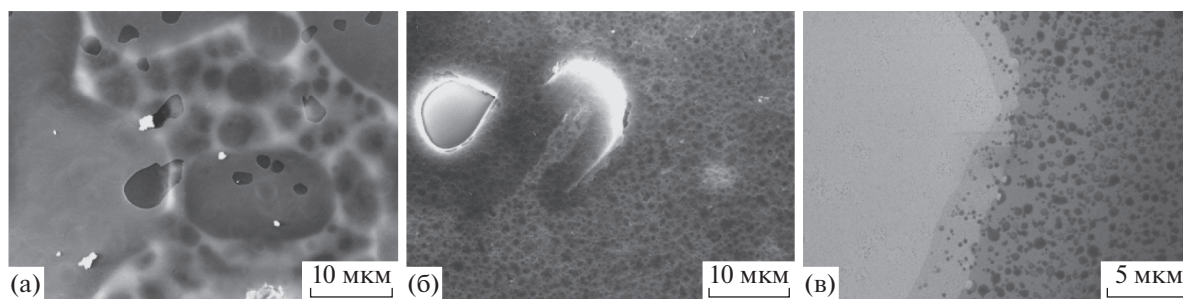


Рис. 6. Топография поверхности отожженных на воздухе многослойных покрытий ZrN/SiN_x с различным отношением толщины слоя ZrN к толщине слоя SiN_x: 5 нм/5 нм (а), 5 нм/10 нм (б), 2 нм/5 нм (в).

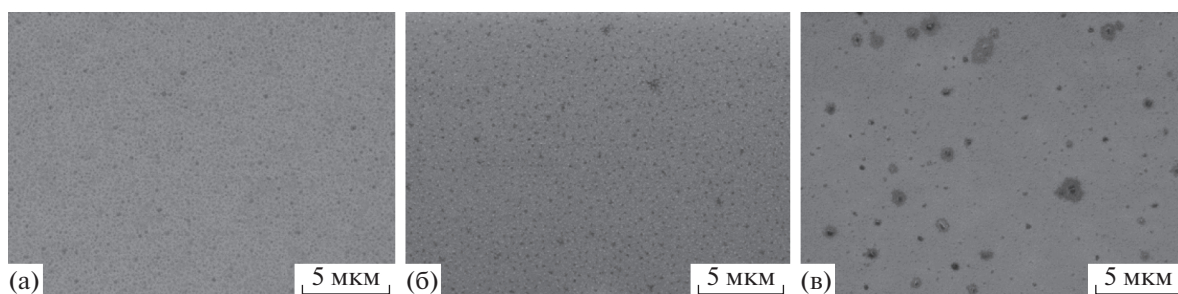


Рис. 7. Топография поверхности отожженных на воздухе многослойных покрытий CrN/SiN_x с различным отношением толщины слоя CrN к толщине слоя SiN_x: 5 нм/5 нм (а), 5 нм/10 нм (б), 2 нм/5 нм (в).

окислению по сравнению с покрытиями монослойных ZrN и CrN. При этом наибольший эффект дает система CrN/SiN_x.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформированные магнетронным распылением многослойные покрытия ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x представляют собой последовательное чередование нанокристаллических слоев фазы ZrN (CrN), обладающей преимущественной ориентацией (002), и аморфных слоев SiN_x. Параметр решетки фазы нитрида металла для многослойных структур превышает параметр решетки, соответствующий пленкам монослойных ZrN и CrN, что свидетельствует о наличии сжимающих напряжений. При формировании многослойных структур ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x уменьшение отношения толщины слоя ZrN (CrN) к толщине слоя SiN_x приводит к уменьшению размера кристаллитов фазы нитрида металла.

Анализ многослойных пленок ZrN/SiN_x и CrN/SiN_x позволяет сделать вывод об их более высокой стойкости к высокотемпературному окислению по сравнению с пленками монослойных ZrN, CrN и Si₃N₄.

Стойкость пленок ZrN/SiN_x к окислению повышается при уменьшении отношения толщины

индивидуального слоя ZrN к толщине индивидуального слоя SiN_x, а также при увеличении количества слоев в пленке.

Пленки CrN/SiN_x обладают существенно большей стойкостью к высокотемпературному окислению по сравнению с пленками ZrN/SiN_x. Соотношение индивидуальных слоев CrN и SiN_x при этом не является определяющим фактором.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант № Ф18МС-027.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abadias G., Koutsokeras L.E., Siozios A., Patsalas P.* // Thin Solid Films. 2013. V. 538. P. 56. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.10.119>
2. *Barshilia H.C., Deepthi B., Arun Prabhu A.S., Rajam K.S.* // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 201. P. 329. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.124>
3. *Harris S.G., Doyle E.D., Vlasveld A.C. et al.* // Wear. 2003. V. 254. P. 723. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00258-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00258-8)
4. *Chen L., He L., Xu Y. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2014. V. 244. P. 87. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.063>
5. *Koller C.M., Hollerweger R., Sabitzer C. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2014. V. 259. P. 599. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.024>

6. Pfeiler M., Fontalvo G.A., Wagner J. et al. // Tribol. Lett. 2008. V. 30. P. 91.
<https://doi.org/10.1007/s11249-008-9313-6>
7. Stueber M., Albers U., Leiste H. et al. // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 200. P. 6162.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.012>
8. Wei R., Rincon C., Langa E. // J. Vac. Sci. Technol., A. 2010. V. 28. No. 5. P. 1126.
<https://doi.org/10.1116/1.3463709>
9. Barshilia H.C., Deepthi B., Rajam K.S. // Surf. Coat. Technol. 2007. V. 201. P. 9468.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.04.002>
10. Cheng Y.H., Browne T., Heckerman B., Meletis E.I. // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 204. P. 2123.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.11.034>
11. Chena Y.-I., Gao Y.-X., Chang L.-C. // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 332. P. 72.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.09.087>
12. Yalamanchili K., Schramm I.C., Jiménez-Piqué E. et al. // Acta Mater. 2015. V. 89. P. 22.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.01.066>
13. Weirather T., Chladil K., Sartory B. et al. // Surf. Coat. Technol. 2014. V. 257. P. 48.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.018>
14. Bai X., Zheng W., An T., Jiang Q. // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 6405.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/41/011>
15. Saladukhin I.A., Abadias G., Uglov V.V. et al. // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 332. P. 428.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.08.076>
16. Bobzin K., Brögelmann T., Kruppe N.C. et al. // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 332. P. 253.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.092>
17. Contreras E., Galindez Y., Rodas M.A. // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 332. P. 214.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.086>
18. Changa Y.-Y., Wenga S.-Y., Chena C.-H., Fu F.-X. // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 332. P. 494.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.080>
19. Peruško D., Webb M.J., Milinović V. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 2008. V. 266. P. 1749.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.02.034>
20. Kim I., Jiao L., Khatkhatay F. et al. // J. Nucl. Mater. 2013. V. 441. P. 47.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.05.035>
21. Soares T.P., Aguzzoli C., Soares G.V. et al. // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 237. P. 170.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.09.061>
22. Abadias G., Uglov V.V., Saladukhin I.A. et al. // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 308. P. 158.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.099>
23. Colin J.J., Diot Y., Guerin P. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2016. V. 87. P. 023902.
<https://doi.org/10.1063/1.4940933>
24. Abadias G., Koutsokeras L.E., Dub S.N. et al. // J. Vac. Sci. Technol. 2010. V. A28. P. 541.
<https://doi.org/10.1116/1.3426296>
25. Simonot L., Babonneau D., Camelio S. et al. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 2637.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.08.005>

Stability to High-Temperature Oxidation of Multilayered ZrN/SiN_x and CrN/SiN_x Coatings Formed by Magnetron Sputtering

I. A. Saladukhin^{1, *}, G. Abadias^{2, **}, V. V. Uglov^{1, 3, ***}, S. V. Zlotski^{1, ***}, A. A. Malashevich^{1, ***}

¹Belarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, Minsk, 220030 Belarus

²Prime Institute, University of Poitiers, Poitiers, 186000 France

³South Ural State University, Lenin prospect, 76, Chelyabinsk, 454080 Russia

*e-mail: solodukhin@bsu.by

**e-mail: Gregory.Abadias@univ-poitiers.fr

***e-mail: Uglov@bsu.by

Multilayered ZrN/SiN_x and CrN/SiN_x coatings were formed using a method of magnetron sputtering by consecutive sputtering of Zr (Cr) and Si₃N₄ targets at the variation of thickness of an individual layer from 2 to 10 nm at the substrate temperature of 300°C (ZrN/SiN_x system) and 450°C (CrN/SiN_x system). The X-ray diffraction analysis demonstrates that multilayered ZrN/SiN_x and CrN/SiN_x coatings consist of nanocrystalline ZrN (CrN) layers with preferred orientation (002) and amorphous SiN_x layers. The lattice parameters of metal nitride phase for ZrN/SiN_x and CrN/SiN_x films are greater than for monolytic ZrN and CrN layers, respectively, and, in the case of ZrN/SiN_x films, the lattice parameter increases at the reduction of the ratio of ZrN to SiN_x elementary layer thicknesses that can be connected with the growth of the compressive stress. As the wavelength dispersive X-ray spectrometry of the film composition and scanning electron microscopy of the surface have shown, the multilayered ZrN/SiN_x and CrN/SiN_x coatings more resistant to high-temperature oxidation (in the temperature range of 400–950°C) in comparison with ZrN and CrN coatings. This resistance rises at the decrease of the ratio of thickness of ZrN individual layer to thickness of SiN_x individual layer as well as at the increase in quantity of layers in a film. However, these factors are not predetermining in the case of CrN/SiN_x system. In general, CrN/SiN_x coatings are more stable than ZrN/SiN_x coatings under the conditions of high-temperature oxidation.

Keywords: multilayered coatings, nitride of transitional metal, air annealing, stability to oxidation.