

Наноконпозиты - новое поколение материалов, состоящее, по крайней мере, из двух отдельных фаз с нанокристаллической (нк) и/или аморфной (а) структурой, или их комбинации. Наноконпозиты, вследствие структурных особенностей, демонстрируют улучшенные или совершенно новые свойства, отличные от традиционных материалов, состоящих из зерен размером ≥ 100 нм.

Одной из основных особенностей таких наноконпозитов является повышенная твердость по сравнению с материалами, образующими его.

Добавление одного или нескольких элементов в основной материал – эффективный способ получить наноконпозит с высокой твердостью [1]. Именно поэтому, в течение последнего десятилетия ведутся активные исследования наноконпозитов типа нк-MeN/a-Si₃N₄, где Me – металл.

Наноконпозитные покрытия Al-Si-N с низким содержанием кремния (≤ 10 ат.%) обладают высокой твердостью [2], однако, не демонстрируют температурной стабильности и стойкости к окислению при температурах выше 1000°C. Данная проблема может быть решена увеличением содержания Si ≥ 25 ат.%, что приводит к формированию рентгенаморфной структуры, стабильной при температурах более 1000°C [3].

Целью данной работы было исследование механизма деградации поверхности Al-SI-N покрытий при термическом отжиге.

Подложки из монокристаллического кремния с ориентацией (100) диаметром 75 мм проходили предварительную очистку в УЗ-ванне, а затем ионами Ag⁺, генерируемыми ПИНК (плазменным источником с накалимым катодом) в атмосфере Ar (p = 0,4 Па) в течение 5 минут.

После этого на подложки наносились покрытия Al-Si-N методом реактивного магнетронного распыления композиционного катода (Si 75% - Al 25%) в атмосфере Ar и N₂. Для исследования температурной стабильности полученные образцы покрытий отжигались при температурах 800-1100°C на воздухе и в парах воды. Механические характеристики (твердость Н, модуль Юнга E*) покрытий получены при наноиндентировании. Исследование морфологии поверхности и элементного состава покрытий было выполнено на электронном микроскопе ТМ-1000 Hitachi.

На рисунке 1 представлено изображение поверхности образца 139-19, полученное с помощью микроскопа ТМ-1000.

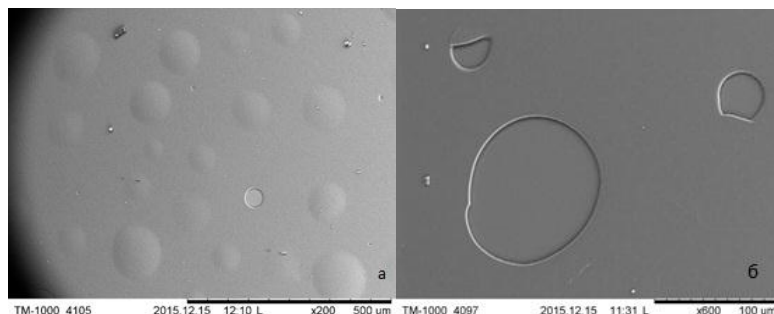


Рисунок 1. Изображение поверхности образца покрытия Al-Si-N, отожжённого в парах воды при 1000°C: а – увеличение в 200 раз; б – увеличение в 600 раз.

Из рис.1 следует, что на поверхности покрытий после отжига образуются «пузыри» и «кратеры». Такие нарушения поверхности характерны для покрытий, прошедших термический отжиг при температурах выше 1100°C – на воздухе и 900°C – в парах воды. Образование наблюдаемых дефектов покрытий Al-S-N сопровождается ухудшением механических характеристик (табл.1).

Таблица 1. Механические характеристики покрытий

Образец	Среда отжига	Температура отжига, °C	Твердость, ГПа	Модуль Юнга, ГПа	Si, ат. %	N ₂ , ат. %	O ₂ , ат. %	Al, ат. %	Др., ат. %
Исходный	-	-	15,48	187,22	22,7	53,8	10,5	9,3	3,7
138-13	Воздух	1100	7,95	132,26	24,2	35,4	9,9	9,2	3,3
139-19	Пары воды	1000	12,07	138,47	31,2	-	58	10,9	-
138-13 (в кратере)	Воздух	1100	-	-	64	0,5	35,5	-	-

Элементный анализ «кратеров» указывает на наличие кремния, кислорода и следовых количеств азота, что свидетельствует о формировании оксида кремния на поверхности подложки в процессе термического отжига. Следует отметить, что повышение температуры отжига, как в парах воды, так на воздухе приводит к снижению содержания азота и росту количества кислорода в покрытиях Al-Si-N (рис. 2). Наблюдаемое снижение содержания азота и увеличение количества кислорода в образцах, по-видимому, может быть обусловлено замещением атомов азота атомами кислорода в нитридах кремния и алюминия.

Таким образом, исходя из приведенных данных, можно предположить, что деградация механических характеристик покрытий Al-Si-N при термическом отжиге на

воздухе и парах воды при T_ж ≥ 1000°C обуславливается замещением атомов азота на атомы кислорода и формированием дефектов типа «пузыри» и «кратеры» в покрытии Al-Si-N. Установление причин и механизмов образования «пузырей» и «кратеров» требует дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- Musil J., Sasek M., Zeman P. Properties of magnetron sputtered Al-Si-N thin films with a low and high Si content // Surface & Coatings Technology. – № 202. – 2008. – p.3485-3493.
- Musil J., Vlcek J. Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties // Surface & Coatings Technology. – № 142. – 2001. – p.557-566.
- Musil J. Properties of hard nanocomposite thin films // Nanocomposite Thin Films and Coatings. – B492. – 2007. – p.281-328.

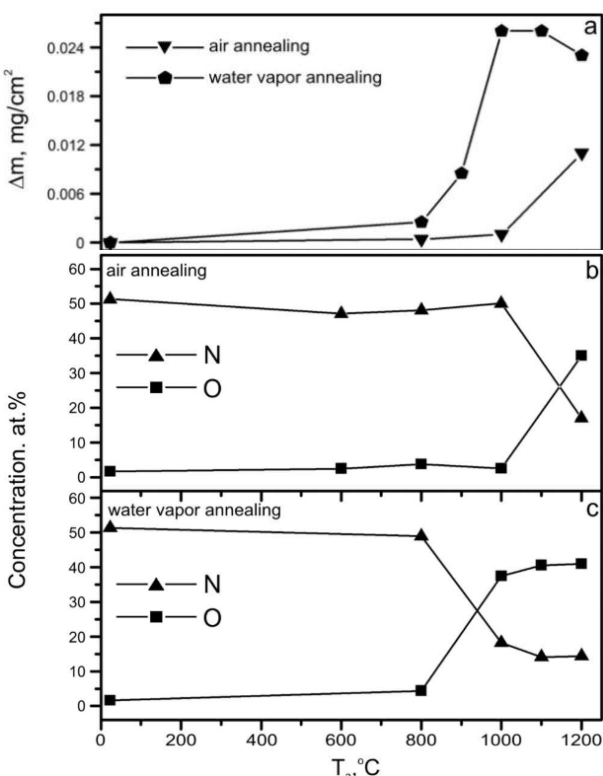


Рисунок 2. Изменение массы и элементного состава покрытий при отжиге: а) изменение массы; б) изменение концентрации O₂ и N₂ при отжиге на воздухе; в) изменение концентрации O₂ и N₂ при отжиге в парах воды.