

ИОННО-ПЛАЗМЕННОЕ ПОКРЫТИЕ СИСТЕМЫ $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$, ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

*Н.А. Азаренков¹, В.М. Береснев^{1,5}, И.С. Торяник¹, А.Д. Погребняк², О.В. Соболев³,
А.А. Дробышевская⁴, А.Ю. Кропотков⁵, Г.Н. Толмачева⁴, С.А. Клименко⁶, П.В. Турбин⁵,
С.В. Литовченко¹, Д.А. Колесников⁷*

¹*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина;*

²*Сумской государственный университет, Сумы, Украина;*

³*Национальный технический университет*

«Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина;

⁴*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина;*

⁵*Научный физико-технологический центр МОН молодежи спорта и НАН Украины,
Харьков, Украина*

E-mail: turbin-scpt@yandex.ru;

⁶*Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины,
Киев, Украина;*

⁷*Белгородский государственный университет, Белгород, Россия*

Методом магнетронного распыления мишени, состоящей из $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$, получены покрытия со значением индекса вязкопластичности 0,07 при твердости $H = 15,3$ ГПа, что обеспечивает высокие демпфирующие свойства такого покрытия, при этом аморфноподобная структура представляет перспективным использование таких покрытий в качестве диффузионных барьеров как в виде самостоятельных элементов, так и в качестве контактирующего слоя в многослойных износостойких покрытиях.

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1–3], что в ионно-плазменных процессах путем изменения энергии осаждаемых частиц, участвующих в формировании пленок, можно управлять структурой и субструктурой создаваемых материалов, с одной стороны, а, с другой стороны, путем добавления одного или нескольких элементов к основному материалу препятствовать росту зерен основной фазы покрытия, формируя, тем самым, покрытия с нанокристаллическим или аморфноподобным структурными состояниями. Для формирования нанокристаллических пленок и покрытий необходимо научиться управлять размером и кристаллографической ориентацией зерен в растущей пленке. Этого можно достигнуть следующими путями [4]: изменением энергии осаждаемых частиц растущего конденсата; внедрением дополнительных элементов в основной материал, ограничивающих рост размеров зерен; осаждением многослойных пленок со слоями нанометровой толщины; формированием нанокompозитных покрытий.

Основными параметрами, которые могут использоваться для контроля структуры пленки, являются температура подложки T_s , энергия E_{bi} , доставленная растущей пленке бомбардирующими ионами и быстрыми нейтралами, а также количество и тип добавленных элементов [5, 6]. Другие факторы, однако, также играют существенную роль в формировании нанокристаллических пленок: взаимная смешиваемость или несмешиваемость элементов пленки; способность элементов формировать твердые растворы или интерметаллические соединения; энтальпия формирования сплава ΔH_f (отрицательная или

положительная). Структура пленки сильно зависит от различных факторов и их взаимной комбинации [7, 8]. В связи с этим изучение фазового состояния, структуры, физико-механических свойств многокомпонентных покрытий, состоящих из неметаллической матрицы и нанокристаллических выделений металлов на основе нитридов, карбидов, боридов и силицидов, представляет научный интерес.

Целью данной работы является проведение комплексного исследования структуры, фазового состава, морфологии поверхности и физико-механических характеристик покрытий, полученных магнетронным распылением многокомпонентной мишени $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве подложек использовались полированные образцы в виде цилиндров диаметром 20 мм и высотой 3 мм. Материалом подложки была нержавеющая сталь 12X18H10T. В качестве испаряемого материала использовались разработанные в ИПМ НАНУ высокотемпературные композиционные системы AlN-TiB_2 с добавкой TiSi_2 (ТВСАН). Методом магнетронного распыления мишени формировались исследуемые в работе покрытия. В качестве реакционного газа использовался аргон.

Толщина покрытий, состояние границ между основной и покрытием определялись с помощью растрового электронно-сканирующего микроскопа Quanta 600D по фрактограммам излома при ускоряющем напряжении 20 кВ. Кроме того, с помощью растровой электронной микроскопии изучалась морфология поверхности образцов.

Рентгеноструктурные исследования образцов проводились с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 в Cu-k-излучении.

Исследование механических характеристик слоев покрытия проведено методом наноиндентирования на приборе Nanoindenter G200 (MES System, USA) с использованием трехгранной пирамидки Берковича с радиусом затупления при вершине около 20 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение рельефа поверхности образцов с покрытиями проводилось на растровом электронном-сканирующем микроскопе Quanta 600 D. На рис. 1,а,б представлены электронно-микроскопические изображения топографии поверхности $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$, а также элементный состав покрытий.

Из микроанализа, проведенного с поверхности покрытия, концентрация: В – 62,48 ат. %; N – 20,65 ат. %; O_2 – 3,04 ат. %; Ti – 1,61 ат. %; Al – 10,40 ат. %; Si – 1,44 ат. %; Ar – 0,39 ат. %.

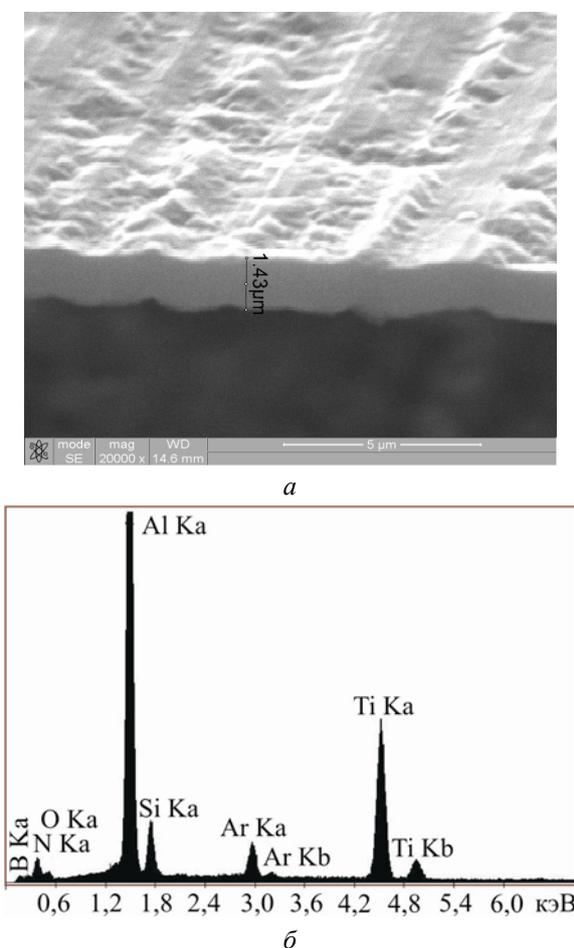


Рис. 1. Топография поверхности покрытия $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$: а – фрактограмма излома; б – энергодисперсионный спектр

Дополнительно проводился анализ топографии поверхности покрытия на воздухе с помощью атомно-силового микроскопа производства компании NT-MDT, Россия. Применялись Si-кантилеверы марки NSG10/W2C с твердым токопроводящим покрытием W_2C толщиной 30 нм. На рис. 2,а приведе-

но АСМ-изображение исходной поверхности с покрытием, на котором проявляется наличие межзеренных границ и нанорельефа. Дополнительную и более точную информацию о полученном рельефе дают профиль АСМ-изображения и статистический анализ распределения высот, приведенные на рис. 2,б. Статистический анализ показал, что средняя высота выступов – 400 нм. Латеральные размеры выступов у основания составили ~ 25 нм, а ширина выступа на половине высоты – приблизительно 200 нм.

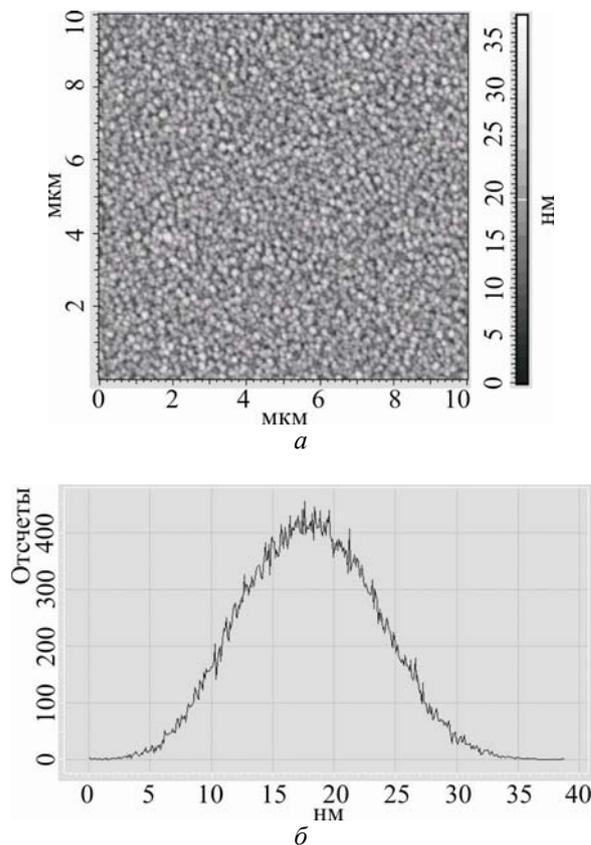


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности многокомпонентного покрытия $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$, размер поля 10×10 мкм: а – 2D-изображение поверхности покрытия; б – статистическое распределение высоты рельефа на участке поверхности «покрытие-подложка»

В ряде работ, посвященных исследованию результатов энергетического воздействия на поверхность конденсированных сред [9, 10], показано возникновение дефектно-деформационной неустойчивости. Это обуславливает реализацию критических условий для проявления синергетического эффекта, приводящего, в том числе, к развитию поверхностных структур рельефа.

В нашем случае влияние энергии частиц, входящих в многокомпонентное покрытие, на эволюцию формирования рельефа поверхности характеризуется процессами изменения фазового состава приповерхностных слоев, рекристаллизации, появлением участков с пониженным уровнем напряжений, что приводит к модификации рельефа в виде системы наноструктурированных выступов.

На рис. 3 приведены два дифракционных спектра от подложки с покрытием (1) и чистой подложки (2), а также результирующий спектр, полученный вычитанием из первого спектра второго (кривая 3), соответствующий дифракционному спектру покрытия.

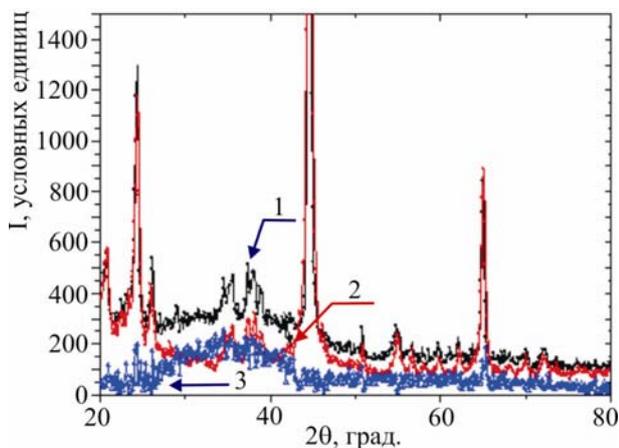


Рис. 3. Дифракционные спектры от системы «покрытие–стальная подложка» (кривая 1), «стальная подложка» (кривая 2) и результирующий спектр, соответствующий «покрытию» (кривая 3)

Выделенный результирующий дифракционный спектр покрытия, приведенный на рис. 4, не имеет острых дифракционных максимумов от кристаллической составляющей и характеризуется «галообразным» характером спектра.

Галообразная результирующая кривая (на рис. 4 стрелками показаны положения 1-го и 2-го максимума ближнего упорядочения) свидетельствует о сильном разупорядочении блоков-кристаллитов образца, что соответствует размерам упорядоченных областей около 2 нм [11] с определенной по положению первого максимума корреляционной длиной упорядочения 0,259 нм.

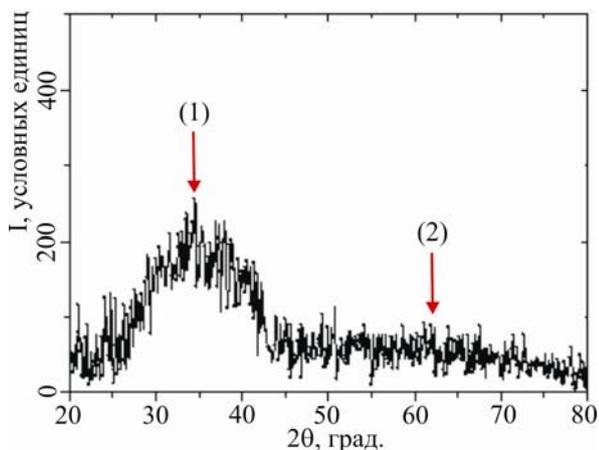


Рис. 4. Результирующий дифракционный спектр покрытия

Измерения нанотвердости, проведенные с помощью трехгранной пирамидки Берковича, позволили установить, что нанотвердость $H = 15,3$ ГПа (рис. 5,а), модуль упругости $E = 206$ ГПа (см. рис. 5,б).

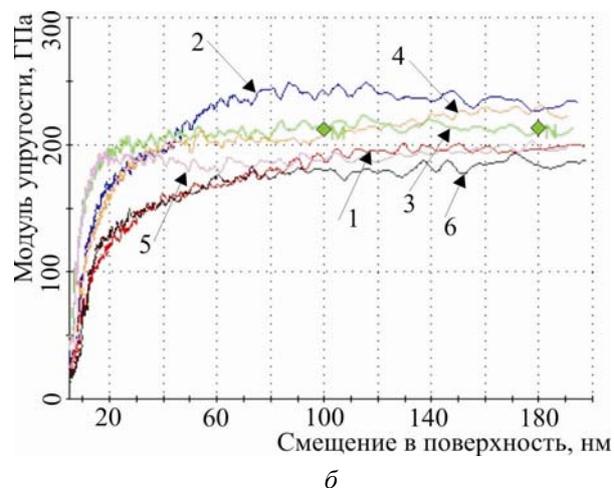
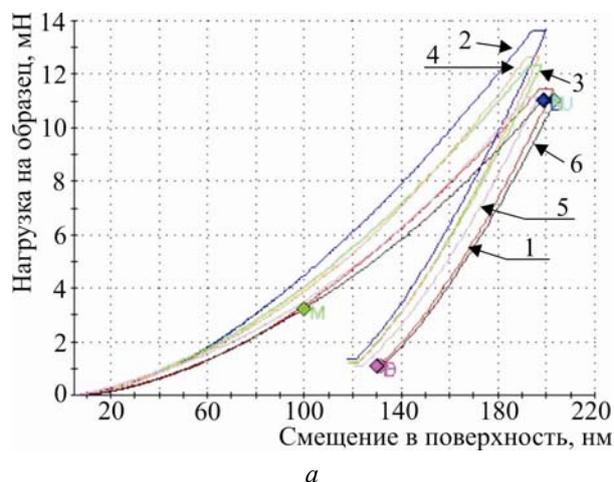


Рис. 5. Кривые «нагрузка–перемещение» по глубине при наноиндентировании образца. Измерение твердости (а) и модуля упругости (б)

Значение индекса вязкопластичности для полученной нами системы составило $\sim 0,07$, приближаясь, тем самым, к аморфному состоянию материала.

Работа выполнялась авторами в рамках госбюджетных НИР 0110U001257 и 0110U001259, финансируемых Министерством образования и науки, молодежи и спорта Украины. Часть работы выполнена на диагностическом оборудовании в Центре коллективного пользования научным оборудованием БелГУ «Диагностика структуры и свойства наноматериалов» (г. Белгород) в рамках госконтракта №16 55211 7087 при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. Авторы признательны сотрудникам кафедры материалов реакторостроения и физических технологий физико-технического факультета Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина за критические замечания и пожелания.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в случае ионно-плазменного покрытия (магнетронная схема), получаемого распылением мишени состава $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$, формируется аморфноподобное структурное состояние.

Высокая дисперсность обусловлена содержанием бора как сильного аморфизирующего элемента.

2. Статистический анализ топографии поверхности показал, что средняя высота выступов составляет 90 нм. Латеральные размеры выступов у основания составили ~200 нм, а ширина выступа на половине высоты – приблизительно 70 нм.

3. Полученные значения индекса вязкопластичности 0,07 при твердости $H = 15,3$ ГПа обеспечивают высокие демпфирующие свойства такого покрытия, а аморфноподобная структура делает перспективным использование таких покрытий в качестве диффузионных барьеров как в виде самостоятельных элементов, так и в качестве контактирующего слоя в многослойных износостойких покрытиях.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Наноструктурные покрытия* / Под ред. А. Кавалейро и Д. де Хоссона. М.: «Техносфера», 2011, с. 792.

2. Е.В. Берлин, Л.А. Сейдман. *Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии*. М.: «Техносфера», 2010, 528 с.

3. И.И. Аксенов, А.А. Андреев, В.А. Белоус, В.Е. Стрельницкий, В.М. Хороших. *Вакуумная дуга: источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование*. Киев: «Наукова думка», 2012, 727 с.

4. Н.А. Азаренков, О.В. Соболев, А.Д. Погребняк, В.М. Береснев, С.В. Литовченко, О.Н. Иванов. *Ма-*

териаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности. Сумы: «Сумской государственной университет», 2012, 683 с.

5. A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev. Hard Nanocomposite Coatings, Their Structure and Properties // *Books "Nanocomposites-New Trends and Developments"*. 2012, Ch. 6, p. 123-160.

6. J. Musil. Hard and superhard nanocomposite coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2000, v. 125, p. 322-330.

7. J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, et al. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends // *Thin Solid Films*. 2005, v. 475, issues 1-2, p. 208-218.

8. К. Коч, И. Овилько, С. Сил, С. Вепрек. *Конструкционные нанокристаллические материалы. Научные основы и приложения*. М.: «Физматлит», 2012, 448 с.

9. В.И. Емельянов, Н.Я. Рухляда. Дефектно-индуцированная неустойчивость и образование поверхностных структур с двумя масштабами при обработке поверхности плазмой // *Научные труды*. 2009, т. 10, №6, с. 3-13.

10. И.А. Зельцер, А.С. Карабанов, Е.Н. Моос. Образование диссипативных структур в кристаллах при термо- и электропереносе // *ФТТ*. 2005, т. 47, в. 11, с. 1921-1926.

11. Н.А. Азаренков, О.В. Соболев, А.Д. Погребняк, В.М. Береснев. *Инженерия вакуумно-плазменных покрытий*. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2011, 344 с.

Статья поступила в редакцию 24.12.2012 г.

ІОННО-ПЛАЗМОВЕ ПОКРИТТЯ СИСТЕМИ $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$, ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ

М.О. Азаренков, В.М. Береснев, І.С. Торяник, О.Д. Погребняк, О.В. Соболев, А.О. Дробішевська, О.Ю. Кропотов, Г.М. Толмачева, С.О. Клименко, П.В. Турбін, С.В. Литовченко, Д.А. Колесніков

Методом магнетронного розпилення мішені, що складається з $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$, отримані покриття зі значенням індексу в'язкопластичності 0,07 при твердості $H = 15,3$ ГПа, що забезпечує високі демпфуючі властивості такого покриття, при цьому аморфноподібна структура представляє перспективним застосування таких покриттів в якості дифузійних бар'єрів як самостійних елементів, так і в якості контактуючого шару в багатошарових зносостійких покриттях.

ION-PLASMA COATING $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$ SYSTEMS, OBTAINING AND PROPERTIES

N.A. Azarenkov, V.M. Beresnev, I.S. Toryanik, A.D. Pogrebnyak, O.V. Sobol, A.A. Drobyshevskaya, A.Yu. Kropotov, G.N. Tolmacheva, S.A. Klymenko, P.V. Turbin, S.V. Lytovchenko, D.A. Kolesnikov

By magnetron sputtering of target consisting of $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$ the coatings with value of the index viscoplastic 0,07 at a hardness of $H = 15,3$ GPa were obtained that provides high damping properties of the coating, and amorphous like structure makes promising the use of these coatings as diffusion barriers in the form of independent elements, and as a contacting layer in multilayer wear resistant coatings.