

КОМПОЗИТНЫЕ TiC-aC:H-ПОКРЫТИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ ПРИ СОВМЕСТНОМ ОСАЖДЕНИИ ИЗ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ИСТОЧНИКА ТИТАНОВОЙ ПЛАЗМЫ И ПЛАЗМЫ ВЧ-РАЗРЯДА В ПАРАХ БЕНЗОЛА

*А.А. Лучанинов, А.О. Омаров, В.Е. Стрельницкий, Р.Л. Василенко
Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина;*

*Ю.Н. Насека, В.Н. Насека, Н.И. Бойко
Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины,
Киев, Украина*

E-mail: strelnitskij@kipt.kharkov.ua

Разработан процесс синтеза композитных TiC-aC:H-покрытий методом совместного осаждения из плазмы вакуумно-дугового источника с титановым катодом и плазмы ВЧ-разряда в парах бензола. В рамановских спектрах покрытий присутствуют пики, соответствующие карбиду титана TiC, а также пики D- и G-алмазоподобной aC:H-фазы. SEM-исследования показали, что морфология поверхности TiC-aC:H-покрытий либо ячеистая, либо напоминает «цветную капусту», размеры структурных элементов варьируются от десятков до сотен нанометров в зависимости от режима осаждения. Покрытия, осажденные при давлении паров бензола в рабочей камере $6 \cdot 10^{-3}$ Торр и ВЧ-потенциале на подложке 200...500 В, обладают наилучшими механическими свойствами – твердостью 32...37 ГПа и модулем упругости 350...400 ГПа.

PACS: 81.15.-z; 81.05.uj

ВВЕДЕНИЕ

Композитные TiC-aC:H-покрытия, состоящие из твердых нанокристаллов TiC, внедренных в относительно более гибкую aC:H-матрицу, обладают повышенной прочностью, сохраняя присущие составляющим их фазам высокую твердость и абразивную стойкость. Согласно литературным данным, в зависимости от относительного количества этих двух фаз свойства пс-TiC-aC:H могут варьироваться от очень твердых пленок с твердостью, достигающей более 40 ГПа, а модуль Юнга выше 300 ГПа, до пленок с коэффициентом трения менее 0,1 и скоростью износа менее $2 \cdot 10^{-7}$ мм³·Н⁻¹·м⁻¹ [1]. Варьируя параметры процесса, такого типа покрытия, как правило, получают методом магнетронного осаждения в ВЧ-разряде в смеси аргона с газообразными углеводородами, в частности, ацетиленом [2].

В данной работе TiC-aC:H-покрытия синтезированы при осаждении из вакуумно-дугового источника титановой плазмы в ВЧ-разряде в парах бензола. Повышенная скорость осаждения при вакуумно-дуговом методе в сравнении с магнетронным позволяет значительно повысить производительность процесса. TiC-aC:H-покрытия, синтезированные при различных давлениях паров бензола в рабочей камере и различных значениях ВЧ-потенциала на подложке, исследованы методом рамановской спектроскопии, результаты которой подтверждают композитный состав покрытий. Проведен элементный анализ осажденных покрытий, измерены твердость и модуль упругости, величины которых в зависимости от параметров процесса варьируются в широких пределах, что

значительно расширяет возможные области применения разработанных TiC-aC:H-покрытий.

1. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Осаждение TiC-aC:H-покрытий осуществлялось при совместной работе вакуумно-дугового источника плазмы с титановым катодом и ВЧ-разряда в парах бензола. Схема установки представлена на рис. 1.

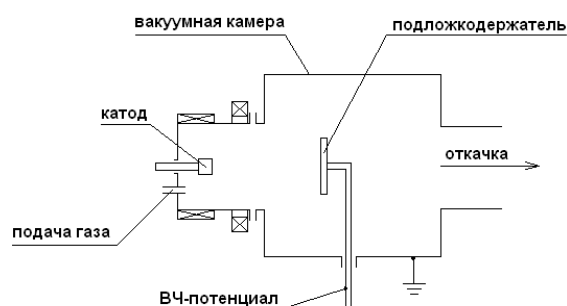


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Образцы из нержавеющей стали 12Х18Н10Т и монокристаллического кремния закреплялись на водоохлаждаемом поворотном подложкодержателе диаметром 180 мм. Перед осаждением TiC-aC:H-покрытий производилась очистка поверхностей в атмосфере аргона при ВЧ-потенциале $U = 1200$ В в течение 10 мин. Затем производилась настройка параметров дугового разряда, настраивался ВЧ-генератор на заданный потенциал. Ток дугового разряда в процессе осаждения TiC-aC:H-покрытий составлял 100 А. Давление паров бензола $P_{C_6H_6}$ в различных сериях процессов составляло $2 \cdot 10^{-3}$; $4 \cdot 10^{-3}$ или $6 \cdot 10^{-3}$ Торр. На подложку подавался ВЧ-потенциал от генератора с частотой 7 МГц,

подключенного через разделительный конденсатор. В процессе осаждения ВЧ-потенциал подложки составлял 200, 500 и 1000 В при каждом из трех значений давления паров бензола в рабочей камере. Толщина покрытий составляла 1...3,2 мкм за время осаждения 15...20 мин.

Толщину покрытий определяли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4. Твердость и модуль Юнга измерялись наноиндентором G200 в режиме непрерывного измерения жесткости (CSM). Рамановские измерения проводили на спектрометре HORIBA Jobin-Yvon T64000, укомплектованном конфокальным микроскопом UV-Visible-NIR Olympus BX4 и CCD детектором TE-1024x256 Andor с термоэлектрическим охлаждением. Для возбуждения колебательных спектров использовался газовый Ar-Kr-лазер ($\lambda_{ex} = 488$ нм, интегральная выходная мощность 100 мВт). Морфология поверхности и состав покрытий исследовались на сканирующем электронном микроскопе JSM 7001F, оснащенный рентгеноспектральным анализатором INCA ENERGY 350.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Эксперименты показали, что характеристики TiC-аС:Н-покрытий, осажденных в исследованных диапазонах параметров процесса, существенно различаются. Скорость осаждения покрытий в различных режимах приведена в табл. 1.

Таблица 1

Скорость осаждения TiC-аС:Н-покрытий в зависимости от давления паров бензола и ВЧ-потенциала подложки

ВЧ-потенциал, В	Давление паров бензола, $\times 10^{-3}$ Торр		
	2	4	6
	Скорость осаждения, мкм/ч		
200	7.6	9.6	9.8
500	5.6	8.6	9
1000	4.2	6	6.5

Как видно из приведенных в табл. 1 значений, скорость осаждения покрытий достаточно высокая, значительно выше, чем в магнетронном методе (до 1 мкм/ч), она зависит как от давления бензола, так и от потенциала на подложке. Скорость растет с увеличением давления бензола при фиксированном потенциале, аналогично скорость осаждения возрастает при уменьшении ВЧ-потенциала с 1000 до 200 В при фиксированном давлении бензола.

Методом рамановской спектроскопии были исследованы образцы различных серий процессов с фиксированным давлением паров бензола. На рис. 2 приведены колебательные спектры (и их разложение на элементарные компоненты, гауссианы) покрытий, осажденных при давлении паров бензола $6 \cdot 10^{-3}$ Торр и ВЧ-потенциалах: 200, 500 и 1000 В, характеризующихся наибольшими скоростями осаждения (и соответственно наибольшей толщиной). Синие кривые – экспериментальные спектры, заштрихованные площади – компоненты

разложения, точки – сумма компонентов разложения.

Анализ показывает, что в спектре покрытий, осажденных при ВЧ-потенциале 200 В, присутствуют пики 354 и 635 см^{-1} , характерные для нанокристаллического (или нестехиометрического) TiC, а также D- и G-пики алмазоподобной аС:Н-фазы (1400 и 1600 см^{-1}) [5], что свидетельствует в пользу того, что эти покрытия являются композитными. Рамановская полоса при 900 см^{-1} достоверно не идентифицирована.

При обработке данных EDX-анализа элементного состава покрытий была использована база данных SEM JEOL JSM7001F (с начальной калибровкой по Ti-эталону). Согласно результатам EDX-анализа, отношение C:Ti составляет 0,6 при $U = 500$ В и 0,2 при $U = 1000$ В, т. е. меньше единицы во всех синтезированных покрытиях. Причем, возможна также систематическая погрешность, связанная с осаждением углерода на исследуемую поверхность из рабочей среды микроскопа вследствие паромасляной откачки.

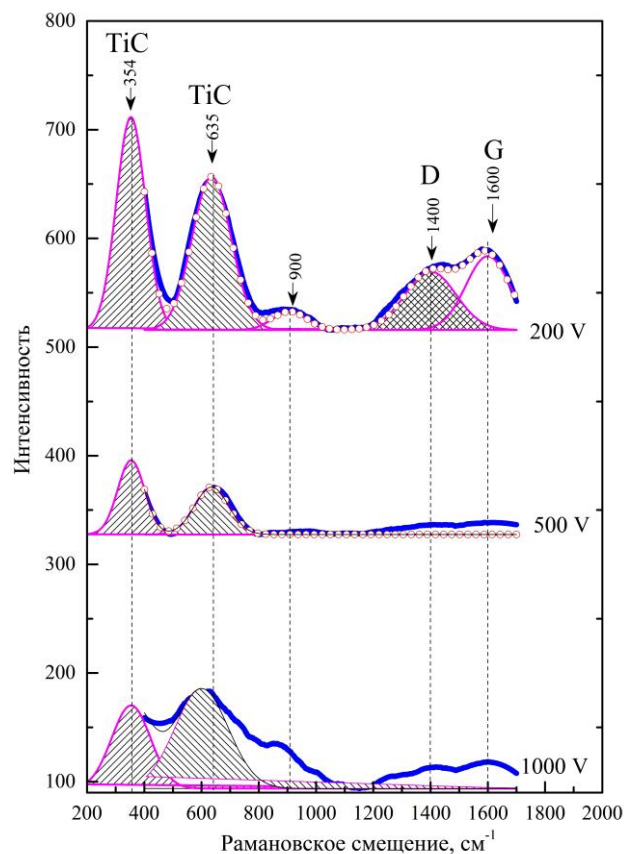


Рис. 2. Рамановские спектры покрытий, осажденных при $P_{C_6H_6} = 6 \cdot 10^{-3}$ Торр

Исходя же из данных рамановской спектроскопии, в некоторых образцах это отношение превышает 1. По этой причине мы полагаем, что результаты EDX-измерений занижены, и их следует рассматривать как оценочные, указывающие лишь на тенденцию изменения соотношения C:Ti при изменении параметров процесса синтеза покрытий.

Термодинамически равновесная фазовая диаграмма [4] показывает, что при концентрации углерода менее 1...2% (предел растворимости) в системе Ti-C может образоваться монофазный твердый раствор углерода в титане. При повышении концентрации углерода до 40% – система двухфазна и состоит из α -титана и карбида титана. В диапазоне 40...97% возможно существование монофазы – карбида титана. При дальнейшем повышении концентрации углерода – система двухфазна и состоит из карбида титана и углерода.

Известно, что легирование титана углеродом (в диапазоне растворимости, т.е. существование твердого раствора) приводит к повышению твердости с 1 до 2 ГПа. Измеренные же значения твердости (свыше 30 ГПа) в покрытиях, осажденных при ВЧ-потенциалах 200 и 500 В, указывают на присутствие большого количества твердой фазы карбида титана (с формулой от $TiC_{0,4}$ до $TiC_{0,97}$ [4]) наряду с другой фазой, имеющей заметно меньшую твердость. Косвенно на тип этой второй фазы указывают рамановские спектры образцов. В покрытии, осажденном при 200 В, присутствует алмазоподобная aC:H-фаза (которая характеризуется пиками 1400 и 1600 cm^{-1}). В покрытиях, осажденных при потенциале 500 и 1000 В, эти пики практически не выявляются, что дает основания полагать: содержание углерода в этих покрытиях меньше или равно стехиометрическому, и второй фазой в них является α -титан.

Такие изменения фазового состава покрытий в зависимости от ВЧ-потенциала подложки можно объяснить в свете известного экспериментального факта уменьшения содержания легких атомов (в данном случае углерода) в покрытии при увеличении энергии осаждаемых ионов за счет их преимущественного распыления. Скорость осаждения при этом снижается, что наблюдалось в эксперименте.

Морфология поверхности покрытий, осажденных в различных режимах, показана на рис. 3. Поверхность покрытий, синтезированных при низком давлении рабочего газа $P = 2 \cdot 10^{-3}$ Торр и низком потенциале подложки $U = 200$ В (см. рис. 3,а), имеет мелкоячеистую структуру, характерную для кристаллических материалов, осаждаемых PVD-методами в условиях столчатого роста, в частности, нитридов [6].

Покрытия, осажденные при высоком давлении $P = 6 \cdot 10^{-3}$ Торр и повышенном потенциале $U = 1000$ В (см. рис. 3,б), имеют развитую поверхность со структурными элементами размером от десятков до сотен нанометров. Аналогичные изменения картины поверхности TiC-aC:H-покрытий с увеличением отношения атомных концентраций элементов C:Ti наблюдались в работе [1]. При малых C:Ti (менее 1) поверхность фасетирована, что трактовалось авторами как свидетельство столчатой структуры покрытия, а при больших значениях этого параметра (6 и более) – напоминает «цветную капусту».

Механические свойства покрытий измерялись методом наноиндентирования. Твердость покрытий,

синтезированных при давлении $6 \cdot 10^{-3}$ Торр и различных значениях ВЧ-потенциала, составляла 8...37 ГПа, модуль упругости – 220...400 ГПа (табл. 2). Столь большой разброс механических свойств указывает на определяющую роль энергии осаждаемых ионов в процессе формирования покрытия, что отмечали также и авторы работ [1, 3].

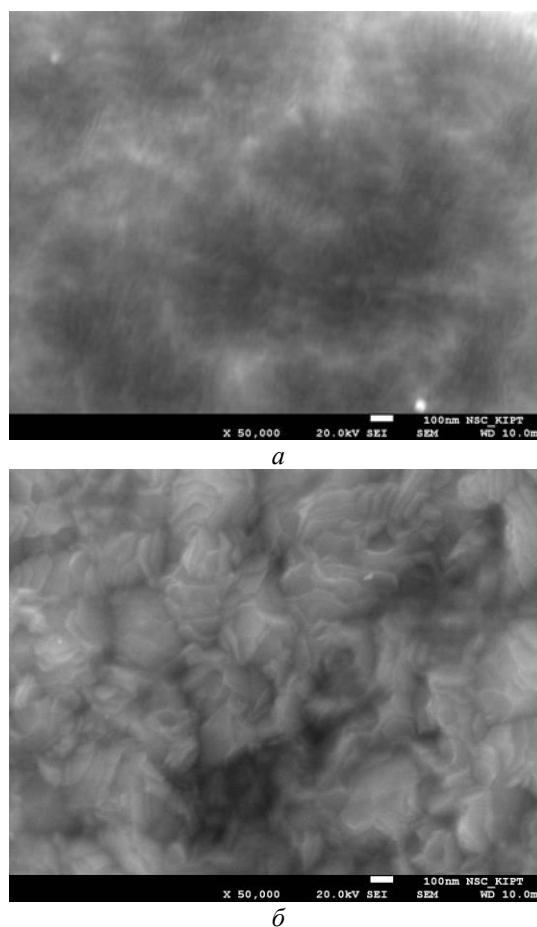


Рис. 3. SEM-изображение поверхности TiC-aC:H-покрытий, осажденных при $P_{C_6H_6} = 2 \cdot 10^{-3}$ Торр и $U = 200$ В (а); при $P_{C_6H_6} = 6 \cdot 10^{-3}$ Торр и $U = 1000$ В (б)

Таблица 2
Механические характеристики TiC-aC:H-покрытий, осажденных при $P_{C_6H_6} = 6 \cdot 10^{-3}$ Торр

ВЧ-потенциал, В	Твердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа
100	22	250
200	37	400
500	32	350
1000	8	220

Из корреляции результатов наноиндентирования и измерений рамановских спектров следует, что наиболее высокими механическими свойствами обладают композитные покрытия с повышенным содержанием фазы карбида титана.

ВЫВОДЫ

Экспериментально показана возможность синтеза композитных TiC-aC:H-покрытий при совместном осаждении из плазмы вакуумно-дугового источника с титановым катодом и плазмы

ВЧ-разряда в парах бензола. В зависимости от режима осаждения одной из фаз композита является нанокристаллический карбид титана, а второй фазой – алмазоподобный углерод либо α -титан.

Наиболее существенное влияние на структуру и фазовый состав TiC-aC:H-покрытий (а также на их свойства) оказывает величина ВЧ-потенциала подложки при осаждении.

Лучшими механическими характеристиками обладают покрытия, осажденные при ВЧ-потенциале подложки в диапазоне 200...500 В. Более детальное исследование режимов осаждения при варьировании величины ВЧ-потенциала в пределах этого диапазона позволит уточнить параметры процесса, при которых синтезированные TiC-aC:H-покрытия обладают наибольшей твердостью.

Авторы выражают благодарность Г.Н. Толмачевой за измерения механических характеристик покрытий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. P. Soucek, T. Schmidtova, V. Bursikova, P. Vasina, Y.T. Pei, J.Th.M. De Hosson, et al.

Tribological properties of nc-TiC/a-C:H coatings prepared by magnetron sputtering at low and high ion bombardment of the growing film // *Surf. Coat. Technol.* 2014, v. 241, p. 64-73.

2. T. Zehnder, J. Patscheider. Nanocomposite TiC-aC:H hard coatings deposited by reactive PVD // *Surf. Coat. Technol.* 2000, v. 133-134, p.138-144.

3. Peng Wang, Xia Wang, Youming Chen, Guangan Zhan, Weimin Liu, Junyan Zhang. The effect of applied negative bias voltage on the structure of Ti-doped a-C:H films deposited by FCVA // *Applied Surface Science.* 2007, v. 253, p. 3722-3726.

4. Ulf Jansson, Erik Lewin. Sputter deposition of transition-metal carbide films // *Thin Solid Films.* 2013, v. 536, p. 1-24.

5. C. Casiraghi, A.C. Ferrari, and J. Robertson. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons // *Physical Review B.* 2005, v. 72, p. 085401.

6. V.A. Belous, V.V. Vasyliiev, V.S. Goltvyanytsya, S.K. Goltvyanytsya, A.A. Luchaninov, E.N. Reshetnyak, et al. Structure and properties of Ti-Al-Y-N coatings deposited from filtered vacuum-arc plasma // *Surf. Coat. Technol.* 2011, v. 206, p. 1720-1726.

Статья поступила в редакцию 16.11.2017 г.

КОМПОЗИТНІ TiC-aC:H-ПОКРИТТЯ, СИНТЕЗОВАНІ ЗА УМОВ СУМІСНОГО ОСАДЖЕННЯ З ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ДЖЕРЕЛА ТИТАНОВОЇ ПЛАЗМИ ТА ПЛАЗМИ ВЧ-РОЗРЯДУ В ПАРАХ БЕНЗОЛУ

*О.А. Лучанінов, А.О. Омаров, В.Є. Стрельницький, Р.Л. Василенко,
Ю.М. Насека, В.М. Насека, М.І. Бойко*

Розроблено процес синтезу композитних TiC-aC:H-покрыттів методом спільного осадження з плазми вакуумно-дугового джерела з титановим катодом та плазми ВЧ-розряду в парах бензолу. У раманівських спектрах TiC-aC:H-покрыттів присутні піки карбиду титану та піки D- і G-алмазоподібної aC:H-фази. SEM-дослідження морфології поверхні покрыттів виявили структури у вигляді комірок або «кольорової капусти», розміри структурних елементів варіюються від десятків до сотень нанометрів залежно від режиму осадження. Покрыття, осажені при тиску парів бензолу $6 \cdot 10^{-3}$ Торр і ВЧ-потенціалі на підкладці 200...500 В, мають найкращі механічні властивості – твердість 32...37 ГПа і модуль пружності 350...400 ГПа.

COMPOSITE TiC-aC:H COATINGS SYNTHESIZED BY CO-DEPOSITION FROM THE PLASMA OF VACUUM ARC SOURCE WITH TITANIUM CATHODE AND PLASMA OF HIGH-FREQUENCY DISCHARGE IN BENZENE VAPOURS

*A.A. Luchaninov, A.O. Omarov, V.E. Strel'nitskij, R.L. Vasilenko,
Yu.N. Nasieka, V.N. Naseka, N.I. Boiko*

Composite TiC-aC:H coatings had been synthesized by co-deposition from the plasma of vacuum arc source with titanium cathode and plasma of high-frequency discharge in benzene vapours. Raman spectra of coatings contain TiC carbide peaks, as well as D and G peaks of diamond-like aC:H phase. SEM studies have shown that surface of the coatings is cellular or look like "cauliflower", the dimensions of structural elements vary from tens to hundreds nanometers. At the benzene vapor pressure $6 \cdot 10^{-3}$ Torr and HF potential 200...500 V the coatings deposited have the best mechanical properties – hardness 32...37 GPa and Young modulus 350...400 GPa.