

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

Н.А. Азаренков<sup>1)</sup>, В.М. Береснев<sup>1,5)</sup>, А.Д. Погребняк<sup>2)</sup>, О.В. Соболев<sup>3)</sup>, А.В. Пшик<sup>2)</sup>, П.В. Турбин<sup>4)</sup>,  
С.В. Литовченко<sup>1)</sup>, Д.А. Колесников<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup>Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, майдан Свободы 4, 61022,  
Харьков, Украина;

<sup>2)</sup>Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007, Сумы, Украина;  
e-mail: a.v.pshyk@gmail.com;

<sup>3)</sup>Национальный технический университет

«Харьковский политехнический институт», ул. Фрунзе, 21, 61002, Харьков, Украина;

<sup>4)</sup>Научный физико-технологический центр МОНмолодежспорта и НАН Украины,  
пл. Свободы, 6, 61022, Харьков, Украина;

<sup>5)</sup>Белгородский государственный университет, ул. Победы, 85, 308015, Белгород, Россия

Исследуемые в работе покрытия, получали методом магнетронного распыления мишени, состоящей из  $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$ . Распыление проводили в атмосфере Ar. Проводился анализ структуро-фазового состава, элементного состава, морфологии, а также механических свойств покрытий до и после отжига при высоких температурах до 1350 °С. Получены покрытия со значением индекса вязкопластичности 0,07. Значение твердости покрытия  $H = 15,3$  ГПа изменилось после отжига и составило (22-23,5) ГПа. Это 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 следующим путем [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 нанокомпозитных 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  $\Delta H_f$  (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 исследования

В качестве подложек использовались полированные образцы в виде цилиндров диаметром 20 мм и высотой 3 мм.

Материалом подложек была нержавеющая сталь 12X18H10T и монокристаллы кремния. В качестве испаряемого материала использовались разработанные в ИПМ НАНУ высокотемпературные композиционные системы  $\text{AlN-TiB}_2$  с добавкой  $\text{TiSi}_2$  (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 Qunta 600D и JEOL-700F (Japan) по фрактограммам излома при ускоряющем напряжении 20 кВ. Кроме того, с помощью растровой электронной микроскопии изучалась морфология поверхности образцов. Химический состав покрытия исследовали с помощью энергодисперсионного анализа (EDX).

Рентгеноструктурные исследования образцов проводились с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 и Bruker - 8 Advance в  $\text{Cu-K}_\alpha$  излучении.

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 W2C толщиной 30 нм.

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 электронно-сканирующем микроскопе Quanta 600 D. На рис. 1 представлены электронно-микроскопическое изображение топографии поверхности  $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$ .

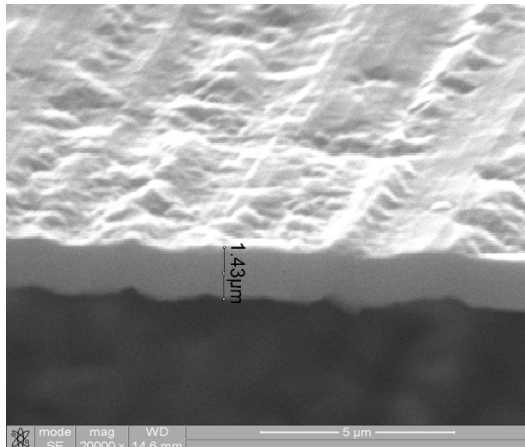


Рис. 1. Топография поверхности покрытия  $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$ : фрактограмма излома

Стоит отметить, что после отжига покрытия при температуре 900 °С и 1350 °С наблюдалось значительное изменение концентрации элементов согласно результатам энергодисперсионного анализа (табл. 1)

Таблица 1 - Результаты энергодисперсионного анализа покрытия  $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$  до и после отжига при температурах 900°С и 1350°С

| Элемент | Ат. %              |        |        |
|---------|--------------------|--------|--------|
|         | Температура отжига |        |        |
|         | После осаждения    | 900°С  | 1350°С |
| B       | 30.25              | 33.92  | 5.45   |
| C       | 4.92               | 2.93   | 15.44  |
| N       | 21.80              | 16.67  | 20.33  |
| O       | 8.23               | 20.20  | 7.5    |
| Al      | 14.18              | 9.80   | 1.7    |
| Si      | 11.26              | 11.52  | 47.8   |
| Ar      | 2.03               | 0.17   | –      |
| Ti      | 3.32               | 4.64   | 1.57   |
| Mo      | –                  | 0.16   | –      |
| Re      | –                  | –      | 0.22   |
| Сумма   | 100.00             | 100.00 | 100.00 |

На рис. 2 приведено АСМ изображение исходной поверхности с покрытием, на котором проявляется наличие межзеренных границ и нанорельефа. Статистический анализ распределения высот показал, что наибольшее количество выступов имели высоты в диапазоне 15-20 нм. Латеральные размеры выступов у основания составили ~200 нм, а ширина выступа на половине высоты – приблизительно 70 нм. Установлено, что шероховатость покрытия изменилась с (30-35) нм до (70-90) нм после высокотемпературного отжига.

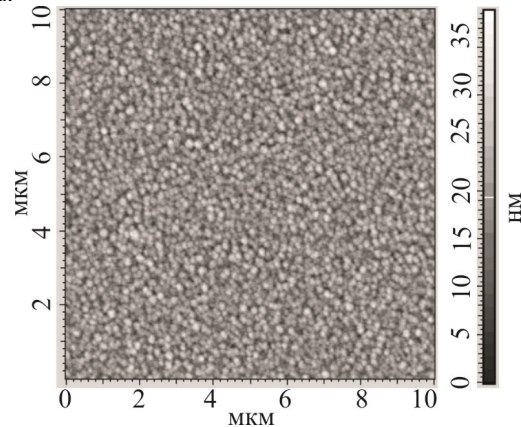


Рис. 2. АСМ 2D изображение поверхности многокомпонентного покрытия  $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$ , размер поля 10×10 мкм

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.

Получив результирующий дифракционный спектр покрытия, было определено, что на спектре нет острых дифракционных максимумов от кристаллической составляющей, а также он имел «галообразный» характер.

Галообразная результирующая кривая свидетельствует о сильном разупорядочении бловок-кристаллитов образца, что соответствует размерам упорядоченных областей около 2 нм [11] с определенной по положению первого максимума корреляционной длиной упорядочения 0,259 нм.

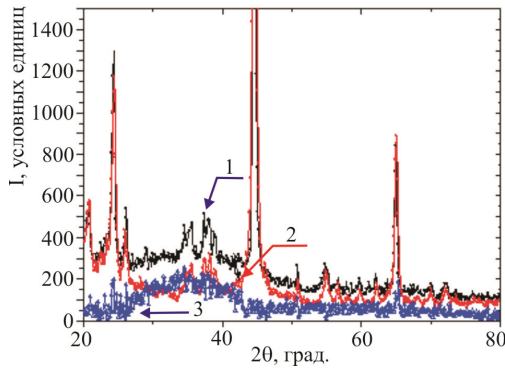


Рис. 3. Дифракционные спектры от системы «покрытие – стальная подложка» (кривая 1), «стальная подложка» (кривая 2) и результирующий спектр, соответствующий «покрытию» (кривая 3)

Измерения нанотвердости, проведенные с помощью трехгранной пирамидки Берковича, позволили установить, что нанотвердость составила  $H = 15,3$  ГПа, модуль упругости  $E = 206$  ГПа. После высокотемпературного отжига при температуре  $1350$  °C значение твердости увеличилось до  $(22-23,5)$  ГПа, а модуль упругости практически не изменился  $E = 218 \pm 6$  ГПа.

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

## 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. Показано изменение химического состава покрытия после отжига при высоких температурах до  $1350$  °C.

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

Шероховатость покрытия увеличилась после высокотемпературного отжига.

3. Полученные значения индекса вязкопластичности  $0,07$  при твердости  $H = 15,3$  ГПа. Значение твердости покрытия увеличилось до  $(22-23,5)$  ГПа после отжига покрытия до температуры  $1350$  °C. Это обеспечивает 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.

## Список литературы

1. Наноструктурные покрытия // под ред. А. Кавалейро и Д. де Хоссона. М.: Техносфера, 2011. – 792 с.
2. Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии. – М.: Техносфера. – 2010. – 528 с.
3. Аксенов И.И., Андреев А.А., Белоус В.А., Стрельников В.Е., Хороших В.М. Вакуумная дуга: источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование. – К.: Наукова думка, 2012. – 727 с.
4. Азаренков Н.А., Соболев О.В., Погребняк А.Д., Береснев В.М., Литовченко С.В., Иванов О.Н. Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности. – С.: Сумской государственный университет, 2012. – 683 с.
5. Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M. Hard Nanocomposite Coatings, Their Structure and Properties. Books "Nanocomposites-New Trends and Developments"// edited by Farzad Ebrahimi, – InTech, 2012. – p. 123-160, Ch. 6.
6. Musil J.// Surf. Coat. Technol. – 2000. – 125. – P. 322-330.
7. Musil J., Baroch P., Vlček J. et al.// Thin Solid Films. – 2005. – 475. – iss. 1-2. – P. 208-218.
8. Коч К., Овилько И., Сил С., Вепрек С. Конструкционные нанокристаллические материалы. Научные основы и приложения. – М.: Физматлит, 2012. – 448 с.
9. Емельянов В.И., Рухляда Н.Я. //Научное приложение. –2009. – 10, № 6. – С. 3-13.
10. Зельцер И.А., Карабанов А.С., Моос Е.Н. // ФТТ. – 2005. – 47, вып. 11. – С. 1921-1926.
11. Азаренков Н.А., Соболев О.В., Погребняк А.Д., Береснев В.М.. Инженерия вакуумно-плазменных покрытий. – Х.: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2011. – 344с.

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

Nikolay Azarenkov<sup>1)</sup>, Vyacheslav Beresnev<sup>1,5)</sup>, Aleksander Pogrebnyak<sup>2)</sup>, Oleg Sobol<sup>3)</sup>, Aleksandr Pshyk<sup>2)</sup>, Petr Turbin<sup>4)</sup>, Sergey Lytovchenko, Dmytro Kolesnikov<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup>V.N. Karazin Kharkiv National University, Svobody Sq. 4, 61022, Kharkiv, Ukraine

<sup>2)</sup>Sumy State University, 2, Rymskogo-Korsakova st., 40007 Sumy, Ukraine, e-mail: a.v.pshyk@gmail.com

<sup>3)</sup>National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», 21, Frunze str., 61002, Kharkiv, Ukraine

<sup>4)</sup>Scientific Center of Physical Technologies (SCPT) of Ministry of Education and Science and National Academy of Science of Ukraine, Svobody sq. 6, 61022 Kharkiv, Ukraine

<sup>5)</sup>Belgorod State University, Pobeda 85, Belgorod, 308015, Russia

The coatings investigated in this paper were deposited via the magnetron sputtering of  $\text{AlN-TiB}_2\text{-Ti-Si}_2$  target in Ar atmosphere. The investigation of structural-phase composition, element composition, morphology and mechanical properties before and after annealing up to  $1350$  °C were carried out. The concentration of elements in the coating were changed after annealing under  $900$  °C and further annealing under  $1350$  °C (especially after annealing under  $1350$  °C). The hardness of as-deposited coatings was  $15$  GPa, but after the annealing under  $1350$  °C the value of hardness was increased up to  $(22 \pm 23.5)$  GPa. The value of the index viscoplastic was  $0,07$ . All this provide 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.