

перечном направлении несколько выше, чем коэффициенты в продольном направлении, параллельно поверхностям слоя.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Termentzidis, K. Nonequilibrium molecular dynamics simulation of the in-plane thermal conductivity of superlattices with rough interfaces / K. Termentzidis, P. Chantrenne, P. Keblinski // *Physical Review*. 2009. — Vol.79B. — P.214307.
2. Srinivasan, S. On Parallel Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulations of Heat Conduction in Heterogeneous Materials with Three Body Potentials: Si/Ge Superlattice / S. Srinivasan, R.S. Miller // *Numerical Heat Transfer Part B: Fundamentals*.— 2007. — Vol.52. — P.297-321.
3. Schelling, P. K. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity / P.K. Schelling, S.R. Phillpot, P. Keblinski // *Phys. Rev. B*. — 2002. — Vol. 65.— P. 14–17.
4. In plane and out of plane thermal conductivity of Si thin films predicted by molecular dynamics / C. Gomes [et al.] // *J. Heat Transfer*. — 2006. — Vol.128. — P.1114–1121.

МОРФОЛОГИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Cr-TiN ПОКРЫТИЙ ОСАЖДЕННЫХ, ПРИ РАЗЛИЧНОМ ДАВЛЕНИИ АЗОТА

А. Г. Бердиев¹, Н. Н. Федосенко¹, Е. А. Кулеш¹, В. А. Емельянов²

¹) УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»,
ул. Советская 102, 246003, Гомель, Беларусь,
e-mail: katrinamillers29@mail.ru; fedosenko@gsu.by

²) НПО «Интеграл», ул. Казинца И.П., 121А, 220108, Минск, Беларусь

В работе установлены особенности формирования поверхностной морфологии композиционных покрытий на основе нитрида титана, легированного хромом, а также определена их твердость и модуль упругости в зависимости от расхода рабочих газов. Методами атомно-силовой и электронной микроскопии показано изменение параметров поверхностной морфологии (шероховатости RMS, размера зерна) покрытий в зависимости от состава рабочей газовой смеси. Полученные результаты определяются особенностями осаждения и роста покрытий, а также протеканием процессов химического взаимодействия между элементами в покрытии.

Ключевые слова: композиционные покрытия; нитрид титана; хром; морфология; твердость; модуль упругости.

MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES OF Cr-TiN COATINGS DEPOSITED AT DIFFERENT NITROGEN PRESSURES

A. G. Berdiev¹, N. N. Fedosenko¹, E. A. Kulesh¹, V. A. Emelyanov²

¹) EI "Francysk Skorina Gomel State University", st. Sovetskaya 102, 246003, Gomel, Belarus,
²) RPA "Integral", st. Kazintsa I.P., 121A, 220108, Minsk, Belarus
Corresponding author: E. A. Kulesh (katrinamillers29@mail.ru)

The paper establishes the features of the formation of the surface morphology of composite coatings based on titanium nitride alloyed with chromium and determines their hardness and modulus of elasticity depending on the consumption of working gases.

Atomic force and electron microscopy methods show the change in surface morphology parameters (RMS roughness, grain size) of coatings depending on the composition of the working gas mixture. The results obtained are determined by the features of the deposition and growth of coatings, as well as the course of chemical interaction processes between the elements in the coating.

Key words: composite coatings; titanium nitride; chromium; morphology; hardness; elastic modulus.

ВВЕДЕНИЕ

Твердые износостойкие покрытия, содержащие соединения на основе нитридов, карбидов и боридов переходных металлов, находят широкое применение в машиностроении, металлообработке для повышения износостойкости деталей и инструмента. Как правило, разрабатываемые нитридные покрытия должны соответствовать следующим критериям для обеспечения их высокой износостойкости: высокой твердостью и адгезионной прочностью, а также обладать химической инертностью по отношению к обрабатываемому материалу. Однако их значительная хрупкость снижает практическую ценность применения таких покрытий в узлах трения на деталях, имеющих сравнительно мягкую поверхность. Поэтому разработка технологических основ вакуумного синтеза износостойких покрытий на основе нитридов, карбидов и боридов переходных металлов носит актуальный характер и представляет большой научный и практический интерес.

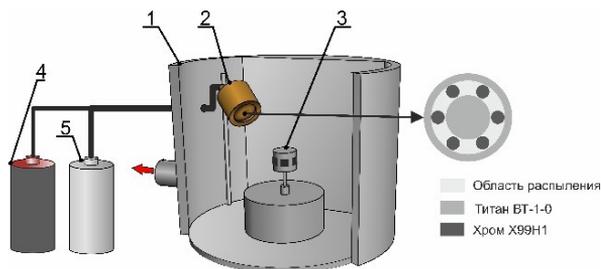
Как известно, вводя в структуру нитридного покрытия легирующие элементы возможно направленно регулировать их структуру и механические свойства [1-2]. Легирование CrN покрытия алюминием приводит к формированию $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ покрытия с кубической структурой типа NaCl, изменение свойств полученного покрытия определяется концентрацией алюминия, и при превышении содержания алюминия (7,5 ат. %), соответствующего пределу растворимости Al в CrN, формируются композитные покрытия со структурой, представляющей смесь кубической и гексагональной фаз. Известно, что изменение механических свойств связано, главным образом, с уменьшением размера зерна и образованием твердых интерметаллических и кристаллических фаз. Трибологические свойства CrTi/CrTiN покрытий, свидетельствуют о том, что при определённой концентрации азота в покрытии происходит формирование столбчатой структуры, которая приводит к увеличению критической нагрузки разрушения до значений 1,261 Н. При этом установлено, что износ CrTi/CrTiN покрытия происходит за счет абразивного разрушения и окисления его под действием температуры в зоне трения [3]. Структура и механические свойства покрытий CrAlN, CrTiN и CrTiAlN, представленные в работах [4-6], не содержат данных о влиянии концентрации азота на изменение поверхностной морфологии и механических свойств таких покрытий. Данные о природе элемента, оказывающего преимущественное влияние на изменение механических свойств указанных покрытий, также отсутствуют. При этом известно, что введение титана в объём CrN покрытия увеличивает пластичность и определяет рост критической нагрузки разрушения, приводящей к высокой износостойкости инструмента с покрытием, а также незначительно сказывается на твердости и упругости самих покрытий.

Целью работы является изучение влияния режимов вакуумного синтеза композиционных покрытий на основе нитридов титана, легированного хромом, на их меха-

нические свойства и поверхностную морфологию, а также определение твердости и модуля упругости в зависимости от параметров осаждения.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ

Композиционные Cr-TiN покрытия были синтезированы с использованием метода магнетронного распыления. Распыление композиционной хром-титановой мишени осуществляли магнетроном постоянного тока ($I_{\text{разряда}} = 0,5 \text{ А}$, $U_{\text{разряда}} = 500 \text{ В}$) при парциальном давлении смеси рабочих газов (Ar+N₂) равном $4 \times 10^{-2} \text{ Па}$. Покрытия были получены при различном отношении Ar/N₂ в рабочей смеси газов. За счет изменения расхода рабочих



1 – вакуумная камера, 2 – катод магнетронной системы,
3 – подложки, 4 – система подачи аргона,
5 – система подачи азота

Рисунок 1. Схема осаждения Cr-TiN покрытий

расхода рабочих газов (табл. 1), подаваемых в вакуумную камеру, при распылении композиционной хром-титановой мишени, осуществлялись различные условия осаждения, что определяло изменение фазового состава покрытий и их поверхностной морфологии.

Схема эксперимента приведена на рис. 1.

В качестве подложек использовали полированные пластины монокристалла кремния, предварительно очищенные в ультразвуковой ванне, в ацетоне и непосредственно перед осаждением в аргоновой плазме тлеющего разряда. Структуру поверхности исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме (Solver-PRO P47 (NT-MDT, Россия)), а также с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Толщину покрытий определяли с использованием профилометра Surtronic 25 (Taylor Hobson, Англия). Измерение твердости H и модуля упругости E проводили с использованием наноиндентора «НаноСкан 4D» производства ФГБНУ «ТИСНУМ» (г. Троицк, РФ). В качестве индентора использовали алмазную трехгранную пирамидку Берковича. Измерения проводили в режиме однократного нагружения и разгружения в 15 разных точках на поверхности образца, при максимальной нагрузке на индентор 40 мН. Полученные результаты подвергали статистической обработке.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

Толщина и элементный состав покрытий в зависимости от отношения расходов рабочего (аргон) и реактивного (азот) газов приведены в табл. 1. Как видно из данных табл. 1, при равном времени осаждения толщина полученных покрытий одинакова.

Установлено, что, регулируя отношения рабочих газов, возможно менять элементный состав покрытий, при этом в покрытии изменяется не только концентрация азота, но и концентрация металлических компонент (хрома и титана), что определяется различной скоростью распыления каждой из компонент композиционной хром-титановой мишени, а также различной скоростью образования нитридных соединений на поверхности титана и хрома, что изменяет элементный состав плазменного потока.

На рис. 2 приведены изображения поверхности покрытий, полученные методом СЭМ. Как видно из рисунка, поверхность покрытия достаточно гладкая, с высокой степенью однородности. Стоит отметить, что при отношении расходов рабочих газов Ar/N₂, равном 60/0 и 55/5 мл/мин, на поверхности покрытий наблюдаются единичные макрочастицы. Этот факт можно объяснить возможным образованием микродут на поверхности мишени, при высокой концентрации аргона в плазме магнетронного разряда.

Таблица 1

Параметры Cr-TiN покрытий

Покрытие	Расход Ar, мл/мин	Расход N ₂ , мл/мин	Толщина d, мкм	Cr, масс. %	Ti, масс. %	N, масс. %	O, масс. %
Cr-TiN	60	0	0,5	21,2	63,1	1,2	14,5
Cr-TiN	55	5	0,4	27,7	59,6	7,9	4,8
Cr-TiN	50	10	0,6	29,6	51,2	13,6	5,6
Cr-TiN	45	15	0,5	29,2	48,6	18,4	3,8

Согласно изображениям СЭМ (рис. 2), на поверхности покрытий отсутствуют сколы, поры и другие разрушения, что указывает на возможность применения таких покрытий не только в узлах трения, но и в качестве защитных, коррозионностойких покрытий элементов, работающих в химически агрессивных средах.

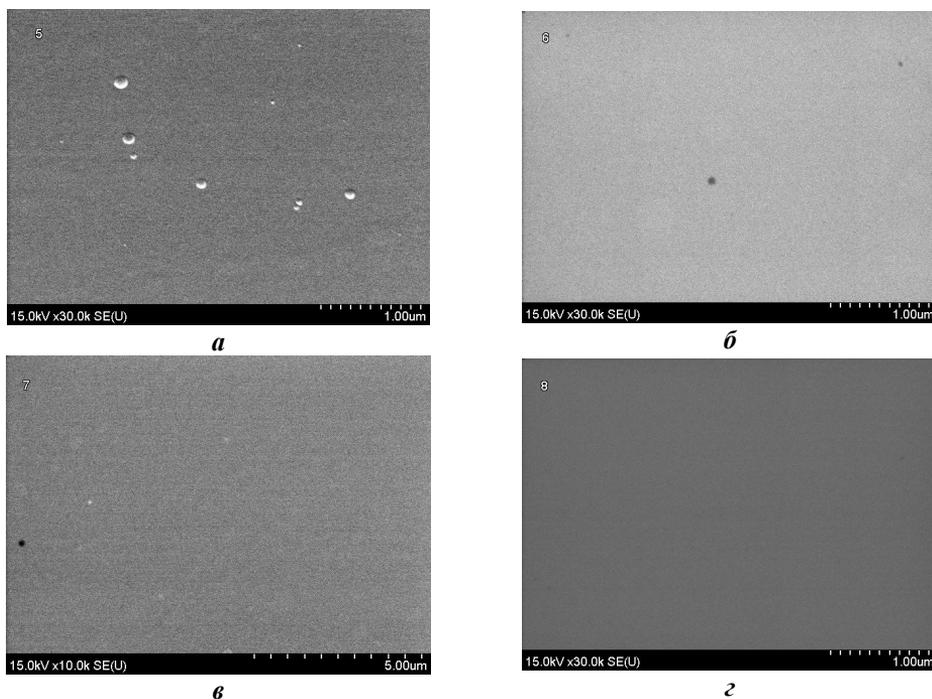


Рисунок 2. СЭМ изображения поверхности Cr-TiN покрытий с различным отношением Ar/N₂, где а – 60/0; б – 55/5; в – 50/10; з – 45/15

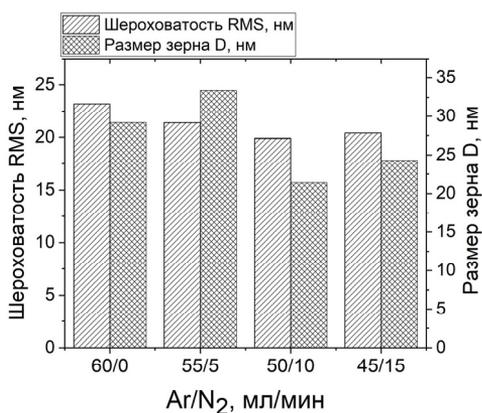


Рисунок 3. Параметры поверхностной морфологии Cr-TiN покрытий

На рис. 3 приведены результаты обработки данных АСМ. Были определены такие параметры поверхностной морфологии, как шероховатость RMS и размер зерна D.

Стоит отметить, что поверхностная шероховатость RMS, полученная в результате анализа данных АСМ находится в диапазоне от 19,9 нм до 23,3 нм (рис. 3). При этом количество азота оказывает незначительное влияние на изменение размера зерна на поверхности покрытия.

Зависимость механических свойств Cr-TiN покрытий, осаждённых при различном отношении рабочего и реактивного газов приведена в табл. 2.

Таблица 2

Механические свойства покрытий

Покрытие	Расход Ar, мл/мин	Расход N ₂ , мл/мин	Твёрдость H, ГПа	Модуль упругости E, ГПа
CrTiN	60	0	11,3	248,3
CrTiN	55	5	9,3	164,9
CrTiN	50	10	10,2	188,2
CrTiN	45	15	14,3	284,3

Увеличение твердости композиционных CrTiN покрытий, осажденных при высоких расходах азота (10 и 15 мл/мин), происходит за счет протекания на подложке двух конкурирующих процессов, приводящих к формированию в объеме покрытия фаз TiN и CrN. При низких расходах азота наблюдается дефицит ионов азота, способных вступить в химическое взаимодействие с титаном и хромом.

Более высокая твердость и модуль упругости для покрытий, полученных при высоких расходах азота, и, соответственно, при его высокой концентрации в покрытии, определяют протекания процессов формирования структуры покрытия, состоящей из зерен CrN и TiN, а также минимальным содержанием хрома и титана в виде металлических включений. Как правило, фазовый состав таких покрытий представляет собой не только нитридные соединения хрома и титана, но и тернарные системы типа Cr-N-Ti. Также, согласно данным АСМ, для Cr-TiN покрытий, полученных при высоких расходах азота (15 мл/мин), характерно образование на поверхности покрытий зерна меньшего размера (табл. 2), что, согласно закону Холл-Петча, приводит к увеличению твердости [5–7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами реактивного магнетронного распыления сформированы Cr-TiN покрытия. Методами АСМ показано изменение параметров поверхностной морфологии (шероховатости RMS, размера зерна) покрытий в зависимости от состава рабочей газовой смеси. Полученные результаты определяются особенностями осаждения и

роста покрытий, а также протеканием процессов химического взаимодействия между элементами в покрытии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Wang, Q. Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests / Q. Wang, F. Zhou, J. Yan // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – Vol. 285. – P. 203–213.
2. Нанокomпозиционные покрытия и технологии в микроэлектронике / В.А. Емельянов, А.В. Рогачев, Н.Н. Федосенко, Д.Г. Пилипцов. – Мн.: Беларуская навука, 2014. – 450 с.
3. Effect of the alloying elements in TiN sublayer on the structure and mechanical properties of carbon coatings / J. Fang [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2022. – Vol. 755. – P. 139324.
4. Structure, hardness and thermal stability of TiAlN and nanolayered TiAlN/CrN multilayer films / H.C. Barshilia [et al.] // *Vacuum*. – 2005. – Vol. 77. – P. 169–179.
5. Comparative investigation of TiAlC(N), TiCrAlC(N), and CrAlC(N) coatings deposited by sputtering of MAX-phase Ti_{2-x}Cr_xAlC targets / D.V. Shtansky [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2009. – Vol. 203. – P. 3595–3609.
6. Li, X. Microstructural characterization of carbon doped CrAlTiN nanoscale multilayer coatings / X. Li, W. Wu, H. Dong // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 205. – P. 3251–3259.
7. Oliver, W.C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.C. Oliver, G.M. Pharr // *J. of Materials Research*. – 1992. – Vol. 7. – P. 1564–1583.

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ БУФЕРНЫХ СЛОЕВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ ГЕТЕРОЭПИТАКСИИ НИТРИДА ГАЛЛИЯ

Н. Л. Гревцов, У. П. Лопато, В. П. Бондаренко

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь,
e-mail: hrautsou@gmail.com*

Исследованы закономерности формирования пористого кремния для использования в качестве буферных слоев для гетероэпитаксии нитрида галлия. Установлено влияние режимов обработки (продолжительности и плотности тока анодирования) на пористость, плотность пор и геометрические размеры пор. Отмечено, что двухслойные буферные слои на основе пористого кремния обеспечивают лучшее структурное совершенство эпитаксиальных пленок нитрида галлия по сравнению с их однослойными аналогами.

Ключевые слова: пористый кремний; электрохимическое анодирование; нитрид галлия.

STUDYING THE MORPHOLOGY OF POROUS SILICON BUFFER LAYERS FOR GALLIUM NITRIDE HETEROEPITAX

N. L. Grevtsov, U.P. Lopato, V.P. Bondarenko

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki 6, 220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: N. L. Grevtsov (hrautsou@gmail.com)*