

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОКСИДНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО - ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

А.М. Назаров, А.И. Камардин, Ш.У. Пулатов, А.Х. Шарипов

*Ташкентский государственный технический университет*

*ул. Университетская 2, Ташкент, Узбекистан,*

*nazarov\_58@rambler.ru, kadmon@bk.ru, shpulatov@mail.ru, Shasadulla1959@gmail.com*

Разработана технология изготовления двухслойных металлических оксидных покрытий на подложках из стекла, ситалла и кремния с использованием ионно-плазменной обработки в вакууме. Использовался метод магнетронного распыления тугоплавких металлов в среде реактивного газа и электрохимической обработки. Проведены эллипсометрические измерения спектра отражения оксидного покрытия циркония для различных углов отражения на пластинах кремния и ситалла. Проведено электронно-микроскопическое исследование рельефа поверхности покрытий в зависимости от предварительной механической и химической обработки. Исследована также устойчивость полученных покрытий к химическому и механическому воздействию.

**Ключевые слова:** оксидное покрытие; толщина; магнетрон; распыление; плазма; кислород; аргон.

## RESEARCH OF THE PARAMETERS OF OXIDE METAL COATINGS PRODUCED BY THE ION-PLASMA METHOD

A.M. Nazarov, A.I. Kamardin, Sh.U. Pulatov, A.Kh. Sharipov

*Tashkent State Technical University,*

*2 University Str., Tashkent, Uzbekistan,*

*nazarov\_58@rambler.ru, kadmon@bk.ru, shpulatov@mail.ru, Shasadulla1959@gmail.com*

A technology has been developed for the manufacture of two-layer metal oxide coatings on glass, glass-ceramic and silicon substrates using ion-plasma treatment in vacuum. For the formation of two-layer coatings on glass, ceramic glass and silicon, the method of magnetron sputtering of refractory metals with the addition of reactive gas at the final stage of coating deposition and the method of magnetron sputtering followed by electrochemical processing were used. In the first case, when forming two-layer coatings using reactive sputtering, the coating deposition process was implemented in the variant of applying an oxide coating on a pre-deposited coating of a selected material (for example, aluminum, brass, steels and alloys) or in the variant of metal sputtering followed by the deposition of an oxide of the same metal. In any case, for the deposition of metal oxide, it is necessary to ensure a reproducible supply of a mixture of atomizing and reactive gases (argon and oxygen) into the vacuum working chamber. For the second option, coatings of refractory metals up to 1  $\mu\text{m}$  thick are used, after which electrochemical treatment is carried out, as a result of which the surface layer of the metal coating is oxidized. Ellipsometric measurements of the reflection spectrum of a zirconium oxide coating for various reflection angles on silicon and glass-ceramic wafers have been carried out. An electron microscopic study of the surface relief of the coatings was carried out depending on the preliminary mechanical and chemical treatment. The stability of the resulting coatings to chemical and mechanical impact was also studied.

**Keywords:** oxide coating; thickness; magnetron; spraying; plasma; oxygen; argon.

### Введение

Производство многих изделий невозможно представить без нанесения функциональных покрытий, то есть относительно тонких поверхностных слоев определенного состава. Говоря о функциональности, обычно имеется ввиду полезное использование различных физико-химических свойств покрытий - механических, оптических, каталитических, де-

коративных и других, или их комбинаций в совокупности с материалом подложки.

В этой связи актуально создание вакуумных технологических устройств, позволяющих формировать функциональные покрытия заданного состава и структуры, в том числе многокомпонентные и многослойные покрытия на основе вакуумно-плазменных процессов. Это важно с точки зрения решения актуальных прикладных

задач в промышленности по использованию слоев, наносимых на различные изделия. Применение разрабатываемых устройств и плазменных технологий позволит наносить функциональные покрытия сложного состава и применять вакуумную обработку для улучшения параметров материалов.

Среди множества различных методов нанесения покрытий особое место занимают ионно-плазменные процессы, процессы ионной и лучевой обработки поверхности, а также сочетание нескольких видов вакуумной обработки поверхности материалов. Их эффективность обусловлена возможностью получения покрытий высокой чистоты и однородности по толщине, формированием покрытий различного стехиометрического состава, сплавов, многослойных покрытий, соединений типа оксидов, нитридов и карбидов металлов [1].

### Методы исследования

Для формирования двухслойных металло-оксидных покрытий, в том числе покрытий Zr-ZrO<sub>2</sub>, Ta-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ti-TiO<sub>2</sub> на стекле, ситалле, кремнии и слюде были использованы 2 метода:

- метод магнетронного распыления катодов-мишеней Zr, Ta, Ti с добавлением реактивного газа на конечной стадии осаждения покрытий;
- метод магнетронного распыления катодов-мишеней Zr, Ta, Ti с последующей электрохимической обработкой (анодным оксидированием) [2].

В первом случае при формировании двухслойных покрытий с использованием реактивного распыления процесс осаждения покрытий может быть реализован в варианте нанесения оксидного покрытия на заранее осажденное покрытие из выбранного материала (например, алюминия, латуни, сталей и сплавов) или в варианте распыления металла с последующим осаждением оксида этого же металла. В любом случае для осаждения оксида металла (например, титана, циркония, танта-

ла, цинка) необходимо обеспечить воспроизводимую подачу в вакуумную рабочую камеру смеси распыляющего и реактивного газа (аргона и кислорода).

Исследуемые образцы на вращающейся оснастке предварительно обрабатывались потоком плазмы аргона при давлении рабочего газа порядка  $10^{-1}$  Па, напряжениях на аноде до 5 кВ токами до 50 мА в течение 5-10 мин. При этом плоские образцы нагревались до температур 350-380 К. Затем включался источник магнетронного распыления и проводилось осаждение покрытий при напряжениях минус 440-550 В и токах разряда 2.0 А. При этом обработка источником плазмы может продолжаться. Для осаждения оксидных покрытий проводилось натекание кислорода от отдельного натекаателя для получения газовой смеси Ar-O<sub>2</sub> в соотношении давлений (10:1-10:2) по вакуумметру. Скорость осаждения металлических покрытий Ti, Ta, Zr составляла примерно 1-2 нм/с, при осаждении оксидных покрытий скорость осаждения падала до значений 0.5 нм/с. Толщина покрытий, измеряемая микроинтерферометром варьировалась от 0.1 до 1.0 мкм, толщина оксидных покрытий не превышала 0.6 мкм.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры отражения оксидного покрытия циркония для различных углов отражения.

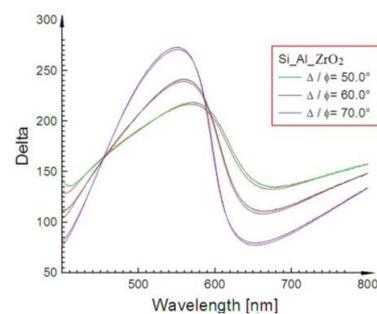


Рис. 1. Спектры отражения покрытия оксида циркония

Двухслойные покрытия могут быть использованы для получения ряда декоративных эффектов на поверхности ряда материалов, в частности, стекла, фарфора,

искусственных и природных камнях. В частности, могут быть сформированы рисунки с заданной топологией поверхности и цветовым оттенком. Также такие покрытия обеспечивают возможность создания зеркал с селективным отражением, например, для автомобильных зеркал заднего вида с эффектом снижения ослепления в ночное время.

Как показали исследования, пористость формируемых оксидных покрытий зависит от предварительной подготовки поверхности материала, его шероховатости и толщины оксидного покрытия. Для полированных поверхностей, предварительно очищенных химически (в кипящей перекисно-аммиачной смеси) и с использованием гидромеханической обработки поверхности пористость оксидных покрытий толщиной более 0.4 мкм не превышает 50-200 пор/см<sup>2</sup> (измерения по количеству пузырьков на поверхности в дистиллированной воде и напряжении 10-30 В между металлическим подслоем и внешним электродом).

Исследования показали высокую устойчивость оксидных покрытий тантала и циркония толщиной 0.3-0.6 мкм к растворителям, кислотам и щелочам. Так, если слой циркония и тантала легко разрушается в 2-3% растворе плавиковой кислоты или смеси азотной и плавиковой кислот, то слой оксида остается устойчивым к этому воздействию. Кислотостойкость в целом увеличивается в сотни раз и более. Разрушение происходит только в области пор в покрытии. Это позволяет при необходимости увеличить коррозионную стойкость изделий из сталей и сплавов за счет вакуумного нанесения таких слоев.

Большой интерес представляют механические свойства исследуемых покрытий, которые определяются комплексом предварительной химической обработки поверхности материалов, вакуумной пучково-плазменной обработкой и параметрами формируемого покрытия. Механическая стойкость покрытий (адгезионная

прочность) оценивалась методом нормального отрыва приклеенных стальных стержней с площадью контакта 1 мм<sup>2</sup>.

Испытания на царапание твердым индентором покрытий толщиной около 0.6 мкм также показывают значения адгезионной прочности свыше 100 МПа. При абразивном износе покрытий наблюдается постепенное изменение цвета покрытия и отслоение покрытия в отдельных зонах с пониженной адгезией (не более 1-5% от общей площади).

В целом такие покрытия на твердых полированных материалах, в частности, стеклоподобных подложках, представляют интерес для ряда практических применений, в частности, в качестве защитно-декоративных покрытий и химически устойчивых слоев.

### Заклучение

Проведены исследования по формированию многослойных покрытий и их плазменной обработке в условиях вакуума. Исследованы спектры отражения, поверхностная топология, стойкость полученных оксидных покрытий на щелочно-кислотное и механическое воздействие, результаты которых показали их практическую применимость в качестве защитных и декоративных слоев.

### Библиографические ссылки

1. Раджабов Т.Д., Назаров А.М., Камардин А.И., Симонов А.А., Пулатов Ш.У. Вакуумные и фотонные технологии создания рельефных, композиционных и экранирующих покрытий. Ташкент: Тафаккур; 2019.135с.
2. Камардин А.И., Симонов А.А., Игамов Б.Д., Овчаренко А.Г. Формирование и применение вакуумных двухслойных метало-оксидных покрытий. Материалы XIII Международной научно-практической конференции «ИнМаш-2022». Барнаул: АлтГТУ; 2022. С. 235-241.