

Исследование влияния состава остаточных газов на твердость, адгезионные свойства и элементный состав покрытий SiC-AlN, нанесенных методом магнетронного распыления

И.Ю. Гончаров¹, Д.А. Колесников¹, В.Ю. Новиков¹, М.Г. Ковалева¹, С.В. Литовченко²,
Б.А. Мазилин², Д.В. Горох², В.М. Береснев², David Alejandro Diaz Yanez¹

¹ Белгородский национальный исследовательский университет, ул. Победы, 85, 308015 Белгород, Россия

² Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина пл. Свободы, 4, 61022 Харьков, Украина

(Получено 01.05.2018; опубликовано online 25.06.2018)

Методом шликерного литья из чистых порошков микронного размера SiC и AlN в молярном соотношении 1:1 была изготовлена мишень SiC-AlN для последующего магнетронного распыления в виде диска диаметром 100 мм. Общее количество добавок, активирующих спекание и получение малопористого материала в композите SiC-AlN не превышало 1 %. Методом магнетронного распыления композитной мишени были получены покрытия на поверхности нержавеющей стали и монокристаллического кремния. Представлены результаты исследования влияния соотношения газов рабочей атмосферы аргон-азот, на структуру, состав, механические и адгезионные свойства полученных покрытий. Были изготовлены 2 серии образцов при следующих параметрах: 100%Ar, 44,4% Ar + 55,6% N. Толщина полученных покрытий составила порядка 1,5 мкм. Твердость покрытий определялось из анализа кривых нагрузка-перемещение полученных с помощью ультрамикротвердомера фирмы SHIMADZU. Для покрытий, нанесенных в атмосфере аргона, микротвердость составила около 3320 HV, для покрытий, нанесенных в атмосфере Ar+N – 1600 HV. Также было обнаружено, что добавление азота в атмосферу камеры снижает адгезионную прочность покрытий примерно в 1,5 раза.

Ключевые слова: Магнетронное распыление, Адгезия, Композитная мишень. Микротвердость

DOI: 10.21272/jnep.10(3).03028

PACS numbers: 61.46. – w, 62.20.Qp, 62 – 65. – g

1. ВВЕДЕНИЕ

Разработка покрытий с низким коэффициентом трения, работающих в высоких температурах, является важной прикладной задачей как с точки зрения защиты режущего инструмента, так и с точки зрения защиты деталей механизмов, работающих в условиях высоких нагрузок. В этой связи очень перспективными выглядят покрытия на основе нитридов, боридов и карбидов переходных металлов и кремния [1, 2]. Также внимания заслуживают композиты с нитридами переходных металлов, которые имеют более высокую пластичность по сравнению с карбидами и боридами, и могут положительно влиять на механические свойства покрытия в целом.

Для проведения исследования была выбрана система SiC-AlN, так как SiC и AlN, весьма устойчивы к высокотемпературным, радиационным, химическим и механическим воздействиям [3, 4], а также близость коэффициентов термического расширения (КТР) позволяет создавать на их основе защитные безпористые покрытия, которые могут обеспечить высокий уровень поглощения СВЧ-излучения [5, 6]. Ранее в работах [7, 8] было показано, что композиционный материал AlN-SiC имеет высокие поглощающие характеристики при наличии в материале 50 % мас. SiC, сохраняя при этом теплопроводящие и механические свойства. Данные исследования посвящены изучению закономерностей формирования покрытий, полученных магнетронным распылением керамической мишени на основе AlN 50 % мас. и SiC 50 % мас.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Для изготовления мишени был проведен сов-

местный помол порошков SiC и AlN в равных молярных пропорциях, а также с добавлением около 1% оксидных добавок, активирующих процесс спекания, воды и органических пластификаторов в шаровой мельнице в течение 12 часов. Из полученного шликера были отлиты 3 пластины, которые спекались в пакете (слепленные в одно целое) под нагрузкой около 5-6 кг, что обеспечило общую толщину около 5 мм. Спекание проводилось в вакуумной печи в атмосфере азота при температуре 1850 °С. Давление в камере вакуумной печи было 0,3 атм.

Распыление полученной мишени проводили на установке «Ника 2012» производства «ООО Лаборатория вакуумных технологий (Beams & Plasmas)». В качестве подложек были использованы пластины из нержавеющей стали размером 20x20 мм, а также монокристаллы кремния. Монокристаллы кремния использовались для определения толщины покрытия на поперечном сколе. Перед нанесением покрытий поверхность подложек обрабатывалась пучком аргоновой плазмы с помощью ионного источника при напряжении $U = 2,5$ кВ в течении 10 мин. с вращением 25 обр/мин. Расход аргона составил 1 л/ч.

Было нанесено два типа покрытий. В первом случае нанесение покрытия SiC-AlN осуществлялось магнетроном при стабилизированном токе величиной 2,5 А без вращения. Мощность магнетрона составила 1 кВт. Расход аргона составил 4 л/ч. Давление остаточного газа составило 0,4 Па. Во втором случае, нанесение покрытия SiC-AlN осуществлялось магнетроном при стабилизированном токе величиной 2,5 А без вращения. Мощность магнетрона составила 0,8 кВт. Расход аргона составил 4 л/ч., азота 5 л/ч. Давление остаточного газа составило 0,5 Па.

Время нанесения покрытий для обеих серий образцов составило 60 мин. Расстояние от мишени до образца составило около 85 мм. Толщина полученных покрытий системы SiC-AlN – 1,5 мкм. Изображение поперечного сечения «покрытия–подложка» приведено на рис. 1.

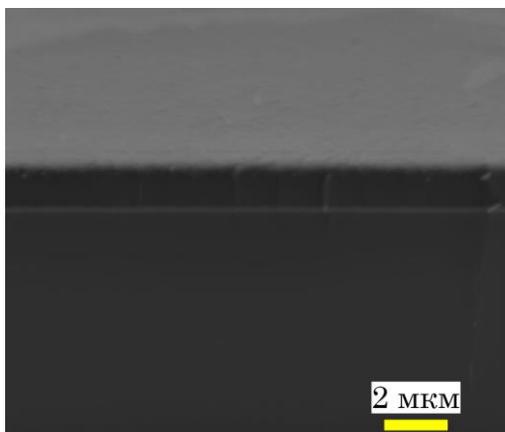


Рис. 1 – Изображение поперечного сечения полученного покрытия SiC – AlN в среде аргона

Элементный состав покрытий определялся путем анализа спектров характеристического рентгеновского излучения с помощью спектрометра встроенного в растровый электронный микроскоп. Спектры

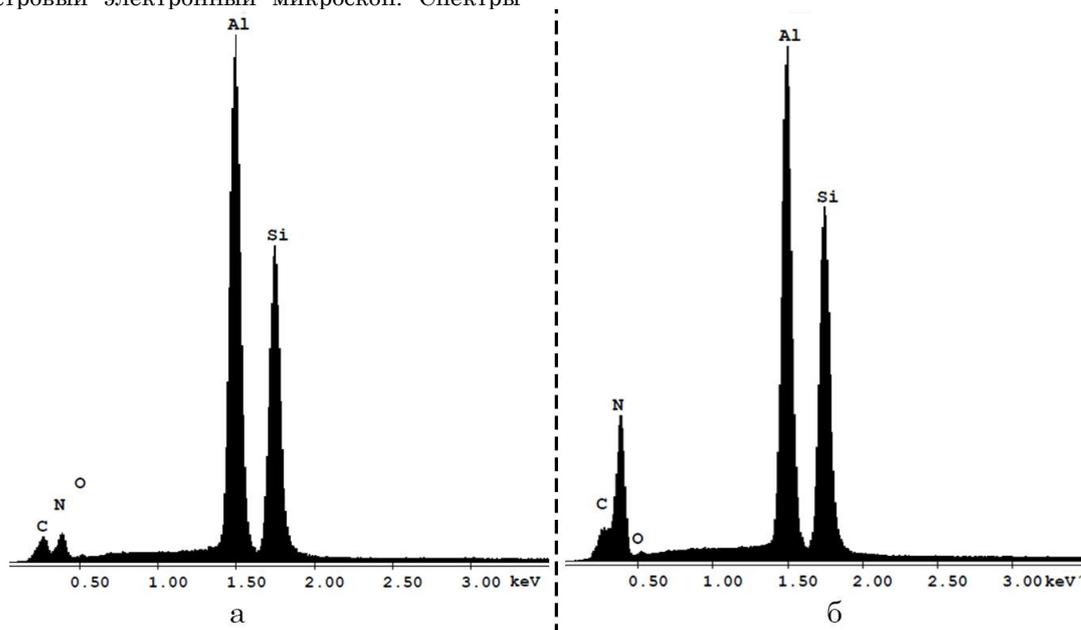


Рис. 2 – Спектры характеристического рентгеновского излучения элементного состава покрытий SiC-AlN

Как видно из результатов исследования при подаче в камеру дополнительного азота концентрация азота в покрытии возрастает с 23 % до 35 %, а содержание углерода падает от 26 % до 11 %. Содержание алюминия и кремния в покрытии не меняется. Необходимо отметить, что соотношение атомов кремния и алюминия в покрытии примерно 1:1, т.е. такое же какое и было заложено в мишени, причем оно не зависит от состава остаточного газа в камере и от мощности магнетрона. Это свидетельствует о том, что скорости эрозии различных компонентов компо-

характеристического рентгеновского излучения и элементный состав покрытий представлены на рис. 2.

Таблица 1 – Состав остаточного газа в камере напыления: Ar

Element	Wt %	At %
C K	15.43	26.09
N K	15.83	22.96
O K	0.38	0.48
Al K	34.03	25.62
Si K	34.34	24.84
Total	100.00	100.00

Таблица 2 – Состав остаточного газа в камере напыления: 44% Ar + 56 % N

Element	Wt %	At %
C K	6.59	11.44
N K	24.10	35.88
O K	0.27	0.35
Al K	35.26	27.25
Si K	33.78	25.08
Total	100.00	100.00

зиционной мишени близки, что дает возможность точного регулирования состава покрытий, меняя состав мишени при необходимости.

Микротвердость полученных покрытий определялась с помощью ультра микротвердомера фирмы Shimadzu. Для измерения использовалась пирамидка Виккерса. Нагрузка на пирамидку была выбрана 50 мН, что обеспечило погружение пирамидки на глубину не более 1/5 от толщины покрытия, что исключило влияние подложки на измерение. Было обнаружено, что при добавлении азота в вакуумную

камеру в процессе напыления микротвердость падает с 3320 HV до 1600 HV.

Износостойкость покрытий определялась по результатам склерометрических испытания с помощью скретч-тестера «REVETEST» фирмы CSM Instruments.

Испытания были проведены при следующих условиях: нагрузка на индентор нарастала от 0,9 до 50 Н, скорость – 1 мм/мин, длина царапины составила 12 мм, скорость нагружения – 4 Н/мин. Для получения достоверных результатов, проведено нанесение трех царапин на каждый образец. Момент адгезионного или когезионного разрушения покрытия фиксировали после испытаний визуально с помощью оптического микроскопа, оборудованного цифровой камерой, а также по изменению акустической эмиссии и коэффициента трения. В результате испытаний определяли минимальную (критическую) нагрузку L_c , которая приводила к разрушению покрытия. Результаты испытаний адгезионной и когезионной прочности экспериментальных образцов приведены на рис. 3-4.

Из результатов склерометрических испытаний видно, что коэффициенты трения для обоих покрытий при низких нагрузках недалеки и достигают значения 0,16 и возрастают для обоих покрытий при появлении трещин и их отслаивании при больших нагрузках. Было обнаружено, что максимальная нагрузка, при которой происходит разрушение покрытия уменьшается при добавлении азота в камеру.

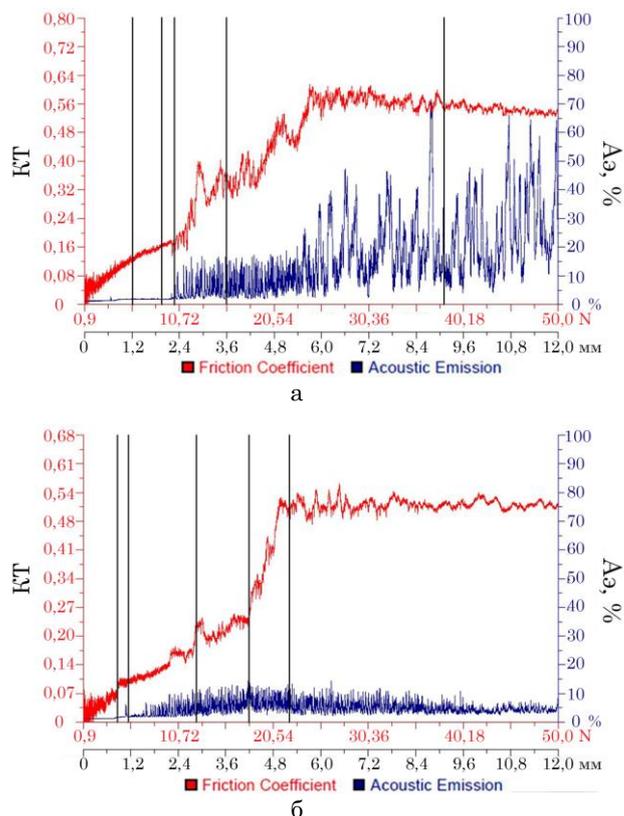


Рис. 3 – Изменение коэффициента трения и акустической эмиссии при нагрузке на образец с покрытием: а – SiC-AlN; б – (SiC-AlN)N

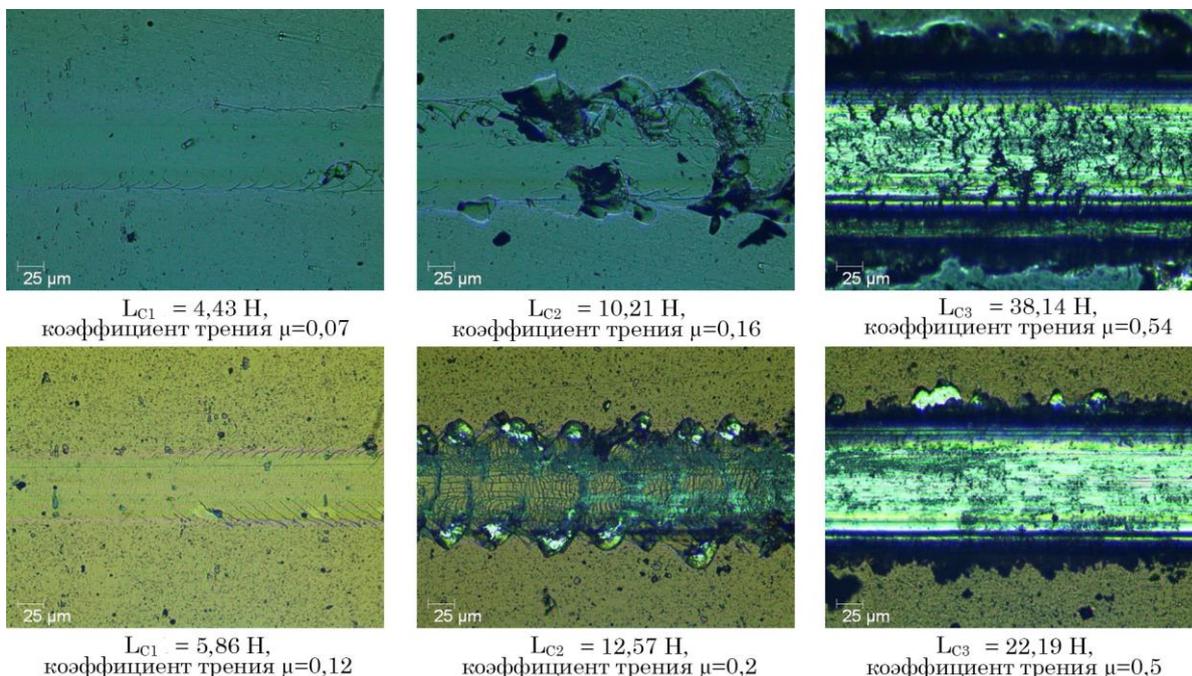


Рис. 4 – Оптическое изображение поверхности структуры покрытий SiCAlN и (SiCAlN)N в зоне разрушения в диапазоне нагрузок 0,9-50 Н

3. ВЫВОДЫ

Методом магнетронного распыления композиционной мишени в атмосфере аргона и газовой смеси Ar+N были получены покрытия SiC-AlN на поверх-

ности нержавеющей стали. Было обнаружено, что добавление азота в камеру увеличивает его содержание в покрытии, а также уменьшает содержание углерода. Соотношение алюминия и кремния при изменении состава остаточного газа не меняется.

Добавление в камеру азота приводит к уменьшению твердости и адгезионной прочности покрытий. Это, вероятнее всего связано с уменьшением содержания карбида в покрытии, который является наиболее

твердым и износостойким компонентом. Это подтверждается результатами исследования элементного состава покрытий.

Investigation of the Effect of the Composition of Residual Gases on the Hardness, Adhesion Properties and the Composition of SiC-AlN Coatings Deposited by the Magnetron Sputtering

I.Yu. Goncharov¹, D.A. Kolesnikov¹, V.Ju. Novikov¹, M.G. Kovaleva¹, S.V. Lytovchenko², B.A. Mazilin², D.V. Horokh², V.M. Beresnev², David Alejandro Diaz Yanez¹

¹ *Belgorod National Research University, 85, Pobedy Str., 308015 Belgorod, Russia*

² *V.N. Karazin Kharkiv National University, 4, Svobody Sq., 61000 Kharkiv, Ukraine*

By means of slip castings from the pure micron-sized powders of SiC and AlN in a molar ratio of 1:1, a SiC-AlN target was produced for subsequent magnetron sputtering in the form of a disk with a diameter of 100 mm. The total number of additives activating the sintering and obtaining a low-porous material in the SiC-AlN composite did not exceed 1 %. The coatings on the surface of stainless steel and monocrystalline silicon were obtained by means of magnetron sputtering of the composite target. The results of the investigation of the effect of argon-nitrogen ration environment on the structure, composition, mechanical and adhesive properties of the coatings are presented. Two series of samples were manufactured with the following parameters: 100 %Ar, 44,4 % Ar + 55,6 % N. The thickness of the coatings obtained was about 1.5 μm. The hardness of the coatings was determined from the analysis of the load-displacement curves obtained with the help of an ultramicro-hardness by SHIMADZU company tester. For coatings deposited in an argon atmosphere, the microhardness was about 3320 HV, and for the coatings deposited in an Ar + N atmosphere was – 1600 HV. It was also found that the injection of nitrogen to the experimental chamber reduces the adhesion strength of the coatings by the factor of 1.5 times.

Keywords: Magnetron sputtering, Adhesion, Composite target, Microhardness.

Дослідження впливу складу залишкових газів на твердість, адгезійні властивості і елементний склад покриттів SiC-AlN, нанесених методом магнетронного розпилення

И.Ю. Гончаров¹, Д.А. Колесніков¹, В.Ю. Новіков¹, М.Г. Ковалева¹, С.В. Литовченко², Б.А. Мазілін², Д.В. Горох², В.М. Береснев², David Alejandro Diaz Yanez¹

¹ *Белгородський національний дослідницький університет, вул. Перемоги, 85, 308015, Белгород, Росія*

² *Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна пл. Свободи, 4, 61022 Харків, Україна*

Методом шликерного лиття з чистих порошоків мікронного розміру SiC і AlN в молярному співвідношенні 1:1 була виготовлена мішень SiC-AlN для подальшого магнетронного розпилення у вигляді диска діаметром 100 мм. Загальна кількість добавок, що активують спікання і отримання матеріалу з низькою пористістю в композиті SiC-AlN не перевищувало 1 %. Методом магнетронного розпилення композитної мішені були отримані покриття на поверхні нержавіючої сталі і монокристалічного кремнію. Представлені результати дослідження впливу співвідношення газів робочої атмосфери аргон-азот, на структуру, склад, механічні та адгезійні властивості отриманих покриттів. Було виготовлено 2 серії зразків при наступних параметрах: 100 % Ar, 44,4 % Ar + 55,6 % N. Товщина отриманих покриттів складала близько 1,5 мкм. Твердість покриттів визначалося з аналізу кривих навантаження-переміщення отриманих за допомогою ультрамікротвердоміра фірми SHIMADZU. Для покриттів, нанесених в атмосфері аргону, мікротвердість складала близько 3320 HV, для покриттів, нанесених в атмосфері Ar + N – 1600 HV. Також було виявлено, що додавання азоту в атмосферу камери знижує адгезійну міцність покриттів приблизно в 1.5 рази.

Ключові слова: Магнетроне розпилення, Адгезія, Композитна мішень. Мікротвердість.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. A.D. Pogrebnyak, A.A. Goncharov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* **38**(9), 1145 (2016).
2. V.M. Beresnev, I.M. Torianyk, O.V. Sobol', A.D. Pogrebnyak, A.Yu. Kropotov, N.G. Stervoedov, U.S. Nyemchenko, D.A. Kolesnikov, S.A. Klimenko, P.V. Turbin, *Tech. Phys.* **59** No 8, 1220 (2014).
3. Sh.M. Ramazanov, M.K. Kurbanov, G.K. Safaraliev, B.A. Bilalov, N.I. Kargin, A.S. Gusev, *Tech. Phys. Lett.* **40** No 4, 300 (2014).
4. M.K. Gusejnov, M.K. Kurbanov, B.A. Bilalov, G.K. Safaraliev, *Semiconductors* **44** No 6, 812 (2010).
5. Ю.К. Ковнеристый, И.Ю. Лазаарева, А.А. Раваев. *Материалы, поглощающие СВЧ-излучения* (М.: Наука: 1982) (Yu.K. Kovneristyuy, I.Yu. Lazareva, A.A. Ravayev, *Mate-*

- rialy, pogloshchayushchiye SVCh- izlucheniya* (M.: Nauka: 1982)) [In Russian].
6. В.А. Мельникова, В.К. Казаков, А.Н. Пилянкевич, *Порошковая металлургия* **6**, 100 (1988) (V.A. Mel'nikova, V.K. Kazakov, A.N. Pilyankevich, *Poroshkovaya metallurgiya* **6**, 100 (1988)) [In Russian].
 7. T.B. Serbenyuk, T.O. Prikhna, V.B. Sverdun, V.I. Chasnyk, V.V. Kovylyayev, J. Dellith, V.E. Moshchil', A.P. Shapovalov, A.A. Marchenko, L.O. Polikarpova, *J. Superhard Mater.* **38** No 4, 241 (2016).
 8. Т.Б. Сербенюк, Л.І. Александрова, М.І. Заїка, В.В. Івженко, Є.Ф. Кузьменко, М.Г. Лошак, А.А. Марченко, Т.О. Прихна, В.Б. Сverdun, С.В. Ткач, О.І. Боримський, І.П. Фесенко, В.І. Часник, М. Вендта, *Сверхтвердые материалы* **6**, 29 (2008) (T.B. Serbenyuk, L.I. Aleksandrova, M.I. Zayika, V.V. Ivzhenko, Ye.F. Kuz'menko, M.H. Loshak, A.A. Marchenko, T.O. Prikhna, V.B. Sverdun, S.V. Tkach, O.I. Boryms'kyu, I.P. Fesenko, V.I. Chasnyk, M. Vendta, *J. Superhard Mater.* **6**, 29 (2008)) [In Russian].