

УДК 539.231

**ВЛИЯНИЕ ПОТОКА АЗОТА НА СВОЙСТВА CrAlN ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ
МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ С ПЛАЗМЕННЫМ АССИСТИРОВАНИЕМ**

Е.С. Осипова, Д.В. Сиделёв

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Д.В. Сиделёв

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: eso8@tpu.ru

**INFLUENCE OF NITROGEN FLOW ON PROPERTIES OF CrAlN COATINGS OBTAINED BY
MAGNETRON SPUTTERING WITH PLASMA ASSISTED**

E.S. Osipova, D.V. Sidelev

Scientific Supervisor: Ass. Prof., PhD. D.V. Sidelev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: eso8@tpu.ru

Abstract. *The article describes influence of flow rate of reactive gas (nitrogen) on deposition rate of CrAlN coatings and its structural properties in the case of magnetron sputtering of "hot" Cr and Al targets using a radio-frequency plasma source (RF-ICP). It is shown that the increase in the flow rate of nitrogen leads to the increase in hardness of deposited coatings due to formation of the nitride phases of CrN and AlN.*

Введение. Покрытия CrAlN имеют широкое применение в качестве защитных за счёт того, что они обладают высокой микротвёрдостью, термостойкостью до 1000 °С, повышенной износостойкостью, высокой адгезией и коррозионной стойкостью. Для получения CrAlN покрытий обычно применяют реактивное магнетронное распыление, однако существуют значительные трудности, связанные с низкой скоростью осаждения сложных по составу покрытий на подложку и ввиду недостаточной стабильности процесса осаждения плёнки соединений металлов в атмосфере реактивных газов [1]. Они вызваны взаимодействием реактивного газа с атомами материала мишени, вследствие чего происходит образование плёнки химического соединения не только на поверхности подложки, но и на мишени, аноде магнетрона и стенках камеры. Это приводит к появлению электрических пробоев на поверхности мишени и снижению скорости распыления мишени [2]. Решение этих проблем состоит в поиске условий для обеспечения высокоскоростного осаждения покрытий на примере CrAlN. В настоящей работе предлагается использовать распыление горячей металлической мишени Cr и радиочастотного плазменного генератора (РПГ). Нагрев хромовой мишени ионами из плазмы до температуры ~1500 К позволит избежать образование слоя соединения (CrN) на её поверхности, потому как при такой температуре образование соединения нитрида хрома невозможно [3]. Использование РПГ позволяет активировать реактивный газ с целью его хемосорбции с материалом, конденсирующимся на подложке. В этом случае образование плёнки химического соединения на поверхностях мишеней может быть минимизировано.

Цель настоящей работы – определить влияние потока азота на скорость осаждения CrAlN покрытий и их структурные свойства при магнетронном распылении «горячей» Cr и Al мишеней с использованием РПГ.

Экспериментальная часть. Осаждение покрытий CrAlN происходило с помощью магнетронного распыления «горячей» хромовой и двух алюминиевых мишеней в смеси аргона и азота. Поток аргона был постоянным ($Q_{Ar} = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$), а поток азота изменялся ($Q_{N_2} = 0, 15, 30 \text{ и } 45 \text{ см}^3/\text{мин}$). Покрытия CrAlN осаждались на подложки из стали 12X18H10T ($25 \times 25 \times 2 \text{ мм}^3$). Перед осаждением покрытий производилась ионная очистка поверхности образцов в течении 20 мин при ускоряющем напряжении 2,5 кВ (среда – аргон, ток пучка – 35 мА). В процессе осаждения покрытий CrAlN использовался радиочастотный плазменный генератор (РПГ-128 [4]). Мощность РПГ составляло 1,25 кВт в течение всего процесса осаждения покрытий.

Для получения покрытий АЕ-1 ($0 \text{ см}^3/\text{мин}$ азота) и АЕ-2 ($15 \text{ см}^3/\text{мин}$ азота) одновременно на Cr и Al мишени подавалась мощность, равная 1,2 и 2 кВт, соответственно, а на образце изменялся потенциал смещения от -300 до -100 В с шагом 100 В каждую минуту. Время осаждения этих образцов составляло 1 час.

Для образцов АЕ-6 ($30 \text{ см}^3/\text{мин}$ азота) и АЕ-7 ($45 \text{ см}^3/\text{мин}$ азота) была применена следующая трёхэтапная схема осаждения. Первым этапом было необходимо создать металлический подслои из хрома. При этом на Cr мишень подавалась мощность, равная 1,2 кВт, а на образец потенциал смещения, который менялся от -300 до -50 В с шагом 50 В каждые 2,5 мин. Вторым этапом необходимо было создать переходный слой с постепенным увеличением потока N_2 с шагом $3,75 \text{ см}^3/\text{мин}$ каждые 2,5 мин. Третьим этапом на Al мишень подавалась мощность, которая плавно менялась от 0 до 2 кВт с шагом 0,5 кВт каждые 2 мин. Затем время осаждения покрытия CrAlN составляет 1 час.

Полученные образцы были изучены методами рентгеновской дифракции (Shimadzu XRD 7000S с Cu-K α излучением (40 кВ, 30 мА) в диапазоне от 10 до 90° с шагом сканирования $0,0143^\circ$), сканирующей электронной микроскопии (Hitachi S-3400N) и индентированием (NHT² твердомер с индентором ВТ-59).

Результаты. При исследовании кристаллической структуры образцов методом рентгеновской дифракции (рис. 1) в образце АЕ-1 обнаружены фазы хром-алюминия ($Al_{45}Cr_7$), а также металлического хрома (Cr). Во втором образце АЕ-2 присутствуют фазы хром-алюминия (Al_3Cr_7), нитрида алюминия (AlN) и хрома (Cr). В образцах АЕ-6 и АЕ-7 были обнаружены фазы нитридов хрома (CrN) и алюминия (AlN). Также во всех образцах видны фазы материала подложки – α - и γ -Fe. Таким образом, при увеличении потока реактивного газа фазовый состав покрытий изменяется от смеси металлических фаз до смеси нитридных фаз.

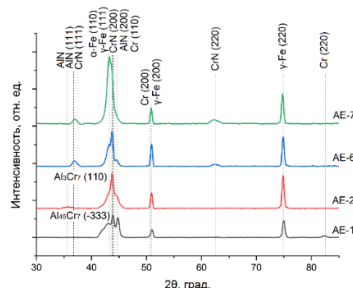


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов из стали 12X18H10T с покрытиями CrAlN, полученными при различных потоках азота: АЕ-1 – 0, АЕ-2 – 15, АЕ-6 – 30 и АЕ-7 – $45 \text{ см}^3/\text{мин}$

Измерения твёрдости поверхности (рис. 2) образцов АЕ-1 и АЕ-2 показали, что их твёрдости соответствуют твёрдости металлических материалов (Cr – 7 ГПа, Al – 2 ГПа [5, 6]). Твёрдость образцов АЕ-6 и АЕ-7 равна $24,6 \pm 3,5$ и $23,5 \pm 4,5$ ГПа, соответственно. При увеличении потока реактивного газа

прослеживается повышение твердости покрытий CrAlN ввиду того, что фазовый состав покрытий изменяется от смеси металлических фаз к смеси нитридных фаз.

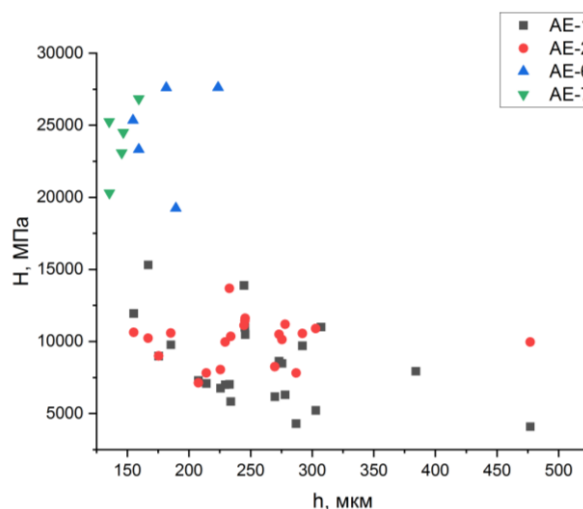


Рис. 2. Зависимость твёрдости поверхности образцов (H) от глубины проникновения индентора (h)

Закключение. В результате исследования влияния потока азота на свойства покрытий CrAlN установлено, что с увеличением потока реактивного газа фазовый состав покрытия изменяется от металлического к нитриднему и, поэтому, увеличивается твёрдость образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии – Москва: Техносфера, 2010. – 528 с.
2. Минайчев В.Е. Нанесение плёнок в вакууме – Москва: Издательство Высшая школа, 1989. – 111 с.
3. Лякишева Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем – Москва: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
4. Пат. RU 2503079 C1. МПК H01J 37/00. МПК H05P 1/24. Генератор плазмы / Е.В. Берлин, В.Ю. Григорьев. Заявлено 24.04.2012; Оpubл. 27.12.2013, Бюл. №36. – 15 с.
5. Grudin V.A., Bleykher, G.A., Sidelev D.V., Krivobokov V.P., Bestetti M., Vincenzo A., Franz S. Chromium films deposition by hot target high power pulsed magnetron sputtering: Deposition conditions and film properties. // Journal of Surface and Coatings Technology. 2019. – Vol. 375. – P 352-362.
6. Savvides N., Hoffman M. Characterisation of nanolayered aluminium/palladium thin films using nanoindentation. // Journal of Thin Solid Films. – 2009. – Vol. 517, Issue 13 – P. 3698-3703.