

3. Богоявленский, К.Н., Семин, М.Т., Лапин, В.В. Оборудование и технология раскатки прецизионных заготовок. – М.: НИИ-Маш, 1981. – 72 с.
4. Изготовление деталей пластическим деформированием./Под ред. К.Н. Богоявленского, П.В. Камнева. – Л.: Машиностроение, 1975. – 424 с.
5. Теория обработки металлов давлением/ под ред. И.Я. Тарковского. – М.: Металлургиздат. 1963. – 672 с.ил.

УДК 621.793

Особенности получения наноматериалов магнетронным распылением

Ковалевский В.Н., Керженцева Л.Ф., Фигурин К.Б.
Белорусский национальный технический университет

Магнетронные распылительные системы позволяют распылять металлы и полупроводниковые материалы в виде атомов, смеси атомов, кластеров. В зависимости от режимов процесса можно получать тонкопленочные покрытия или наноструктурные порошковые материалы. Используя принцип раздельного синтеза, каждый из этапов процесса распыления можно проводить на оптимальных режимах. При этом создаются условия формирования аморфной структуры с последующим образованием керамики за счет реакционного взаимодействия компонентов в покрытии. Свойства керамических покрытий изменяются в зависимости от соотношения фаз. Количество фаз, образующихся в процессе синтеза, определяется давлением, температурой, концентрацией. Соотношение компонентов и получаемых фаз в условиях равновесия подчиняется правилу Гиббса: $k+n-f=C$ где f, k - количество фаз и компонентов системы соответственно; n - давление, температура (концентрация); C - количество степеней свободы устойчивости фаз.

Получение покрытий в неравновесных условиях осуществляется при количестве фаз равно двум (два параметра — давление и температура). Если учесть неравномерность конденсируемого потока, электрическую зарядность ($n>2$), то число фаз будет увеличиваться. Снижение полифазности при сохранении числа реагентов возможно при уменьшении количества термодинамических параметров. Для однофазного состояния изменя-

ют один параметр – температуру. При разгерметизации происходит изменение давления в пределах $10^{-2} \dots 10^5$ Па. Стимулятором процесса синтеза является температура. Она обеспечивает энергию перехода из аморфного состояния в кристаллическое в присутствии электроотрицательного компонента (кислород, азот). Строение аморфных материалов повышает взаимную растворимость компонентов. В условиях равновесия последовательное воздействие термодинамических параметров изменяет фазовый состав и обеспечивает прогнозируемость и управляемость структурой и свойствами покрытий. Раздельный синтез заключается в аморфизации материала с последующим взаимодействием с газом, что позволяет управлять структурой материала. Аморфное состояние характеризуется отсутствием дальнего порядка в расположении атомов и трансляционной симметрии по всем направлениям трехмерного пространства. Структура металла имеет минимум свободной энергии, что выравнивает процессы, обеспечивающие упорядоченное расположение и стремление к беспорядку (увеличение энтропии S). Кластерная модель [1] аморфного состояния рассматривает кластеры как группировки с повышенной упорядоченностью в их расположении с сильными внутренними связями. Кластер имеет переход между группировками через разупорядоченные области. Группа атомов с экстремальными параметрами по напряжениям и местной симметрией образуют кластеры по 10...20 атомов.

Дефекты структуры аморфных тел определены пространственно как атомные кластеры. Предполагается, что имеет место два класса дефектов:

- 1) дефекты, определяемые флуктуациями локальной плотности;
- 2) дефекты, определяемые как области высоких сдвиговых напряжений и значительных отклонений от сферической симметрии.

Размеры этих дефектов составляют несколько атомных расстояний. Аморфные металлы обладают невысокой термической стабильностью. Изменения в расположении атомов, перестройка связей при структурной релаксации увеличивают плотность, твердость, уменьшают, внутреннее трение, электросопротивле-

ние. Релаксационные эффекты носят необратимый характер и не повторяются при повторном нагреве.

Кристаллы, растущие из аморфной матрицы, имеют структурную наследственность. Состав кристалла и аморфной матрицы одинаков. Интенсивность диффузионных процессов в аморфных материалах на 5...6 порядка выше, а энергия активации ниже, чем в кристаллах. Некоторые аморфные сплавы после кристаллизации имеют мелкозернистую структуру, что ускоряет диффузию за счет граничной диффузии. [2]. Насыщенность валентных связей у атомов аморфных материалов меньше, чем у кристаллов, что приводит к росту реакционной способности и образованию прочных синтезированных пленок Синтез керамики путем девитрификации аморфной структуры - заключительный этап структуризации покрытий.

Плотность покрытий регулируется силой тока разряда, давлением газа в камере, расстоянием между подложкой и распыляемым катодом. Влияние силы тока разряда на плотность углеродных покрытий оценивали при давлении аргона 0,5 Па, времени - 300 с, расстоянии 150 мм. Толщина покрытия - 780 Å. Увеличение плотности потока углерода при изменении силы тока разряда от 0,5 до 2,5 А приводит к повышению плотности покрытия от 2,3 до 3,0 г/см³. Дальнейшее возрастание тока до 3 А приводит к резкому падению плотности до значений 1,6...1,7 г/см³ (плотность пиролитического графита) [3]. При повышении тока более 2,5 А поступление атомов углерода на подложку увеличивается. Энергия образования sp^3 гибридизации выше, чем sp^1 и sp^2 , и термодинамически выгодно образование простых связей с меньшей плотностью. Предельная плотность покрытий (3,2 г/см³) достигается при давлении газа 0,5 Па. При низком давлении до 0,5 Па конденсируемый поток имеет широкий спектр скоростей движения атомов и sp^3 гибридизация не образуется. Повышение давления приводит к рассеянию атомов углерода аргоном и снижению энергии конденсации, что приводит преобладанию простых типов связи в аморфном углеродном покрытии. Режимы напыления тонкопленочного покрытия составили: ток $I=2,5$ А, давление $P=0,5$ Па и расстояние от катода до подложки $l=150$ мм

Изменяя кинетические параметры (ток, давление, вид атмосферы), можно регулировать плотность покрытий в диапазоне от 1,5 до 3,3 г/см³.

Исследование влияния силы тока разряда на твердость углеродных покрытий проводили в интервале 0,5...2,5 А, соответствующем возрастающим значениям плотности. Минимальный уровень твердости (10ГПа) получен на расстоянии 50 мм от катода, что соответствует низкой адгезионной прочности покрытия. При удалении подложки от катода до 150мм также, как и с увеличением силы тока, твердость повышается до (80ГПа). Удаление подложки от катода до 150 мм способствует увеличению в конденсированном потоке возбужденных атомов и образованию преимущественно *sp*³ гибридизации. Повышение однородности потока приводит к возрастанию электрического сопротивления. Покрытия имеют высокий порог электрического сопротивления 10⁸ Ом.

Таким образом получены наноструктурные покрытия и порошковые материалы магнетронным распылением мишени – катода на оптимальных для каждого этапа режимах. Показано, что, используя принцип раздельного синтеза, возможно формирование аморфной структуры покрытия. Последующая термообработка плазмой тлеющего разряда позволяет получить керамические или алмазоподобные покрытия, в которых прослеживается наследование дефектов аморфной структуры. Сформированные наноструктурные покрытия обладают высокой плотностью, адгезионной прочностью и твердостью, что открывает перспективы их использования при создании композиционных порошков с наноструктурным покрытием и высоким комплексом свойств.

Литература

1. Бакай, А.С.. Поликластерные аморфные тела. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 191 с.
2. Бокштейн, Б.С., Клиндер, Л.М., Уварова, Е.Н.. Диффузия в аморфных металлических сплавах // Аморфные металлические сплавы.: Научные труды МИСиС. – М.: Металлургия, 1983. – № 147. – С.81-86.
3. Ковалевский, В.Н., Фигурин, Б.Л., Фигурин, К.Б. Влияние режимов напыления на свойства аморфных углеродных покрытий // Вестник БНТУ. – 2003. - № 5. – С. 22 – 24.