

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ Ti – Al – N ПОКРЫТИЙ СПОСОБОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МИШЕНЕЙ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

<sup>1</sup>Посылкина О.И., <sup>2</sup>Лученок А.Р., <sup>1</sup>Романов И.М., <sup>1</sup>Харлан Ю.А.

<sup>1</sup>Физико-технический институт НАН Беларуси

<sup>2</sup>Обособленное хозрасчетное подразделение НИИ импульсных процессов с опытным производством Государственного научного учреждения Институт порошковой металлургии  
г. Минск, Республика Беларусь

*Приведены результаты исследования формирования многокомпонентных покрытий Ti – Al – N методом магнетронного распыления. Установлены особенности работы магнетронной системы при использовании мишеней Ti + Al и TiN + Al. Определены оптимальные технологические параметры осаждения покрытий Ti – Al – N с высокими значениями микротвердости (34–37 ГПа), низким значением коэффициента трения (0,4–0,45). Показано, что покрытия сохраняют высокую микротвердость при нагреве до 600 °С.*

**Ключевые слова:** магнетронное распыление, мишень, фазовый состав, микротвердость

## INVESTIGATION OF FORMATION FEATURES OF MULTICOMPONENT Ti-AL-N COATINGS BY MAGNETRON SPUTTERING METHOD OF DIFFERENT COMPOSITION TARGETS

<sup>1</sup>Posylkina O.I., <sup>2</sup>Luchenok A.R., <sup>1</sup>Romanov I.M., <sup>1</sup>Harlan Yu.A.

<sup>1</sup>Physical-technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,

<sup>2</sup>Standalone Commercial Unit «Research Institute of impulse process with pilot production»  
of the State Scientific Institute of Powder Metallurgy  
Minsk, Republic of Belarus

*The research results on the formation of multicomponent Ti – Al – N coatings by magnetron sputtering are presented. Specific features of the magnetron system operation are determined when using Ti + Al and TiN + Al targets. Optimal technological parameters of deposition of Ti – Al – N coatings with high microhardness (34–37 GPa), low friction coefficient*

(0.4–0.45) were defined. It is shown that coatings maintain high microhardness when heated to 600 °C.

**Keywords:** magnetron sputtering, target, phase composition, microhardness

Технологические потребности рынка значительно повысили интерес к получению износостойких слоев с высокими механическими, термостойкими и коррозионными свойствами. В настоящее время перспективным направлением в машиностроении является разработка многофункциональных покрытий, позволяющих наиболее полно учитывать сложные условия эксплуатации изделий. Покрытия на основе простых нитридов, давно зарекомендовавшие себя в промышленности, характеризуются недостаточно высокой твердостью и термической стабильностью. Большой интерес в связи с этим представляет введение в состав простых металлических нитридов дополнительных элементов, что позволяет модифицировать их структуру и способствует повышению износостойкости и термостойкости покрытий [1].

Одним из перспективных способов формирования износостойких покрытий является магнетронное распыление [2–3]. Для достижения оптимальной структуры и свойств покрытий, зачастую важно регулировать плотность ионного тока на подложку и энергию бомбардирующих ее ионов. Метод магнетронного распыления обеспечивает контролируемое изменение условий осаждения покрытия, определяющих характеристики наносимого покрытия.

Работа магнетронных распылительных систем основана на генерации газоразрядной плазмы низкого давления в диодном промежутке при наложении скрещенных электрических и магнитных полей. Эта плазма является источником ионов, которые затем ускоряются в прикатодном пространстве и воздействуют на поверхность, как правило, твердотельной мишени. Энергия этих ионов составляет десятки и сотни электронвольт. В результате мишень подвергается распылению. Скорость распыления в магнетронной системе выше по сравнению с обычным ионно-плазменным распылением. Высокая скорость распыления материала определяется высокой плотностью (40–200 мА/см<sup>2</sup>) ионного тока на мишень. Высокая плотность ионного тока достигается за счет локализации плазмы у поверхности мишени с помощью сильного поперечного магнитного поля. Магнетронное распыление по сравнению с другими методами нанесения пленок обладает рядом достоинств, основными из которых являются: высокая скорость роста покрытий, их хорошая адгезия и незначительное загрязнение посторонними газовыми включениями; низкая температура нагрева основы; возможность распыления как проводников, так и диэлектриков и получение сверхтонких (менее 20 нм) покрытий с меньшими радиационными дефектами [4].

**Целью настоящей работы** являлось изучение особенностей формирования и свойств покрытий Ti – Al – N методом магнетронного распыления из различных мишеней.

### Методика эксперимента

Исследуемые покрытия были получены на вакуумной установке с помощью магнетронного распыления мишени. Магнетронное распыление осуществлялось с помощью РС-магнетрона, работающего на постоянном токе, с диаметром 46 мм и толщиной мишени 2,5 мм при расстоянии между мишенью и подложкой 40 мм. При этом рабочие величины напряжения и тока магнетрона составляли 380–400 В и 0,25–0,3 А соответственно, скорость осаждения покрытия составляла 0,5–1 нм/сек.

Для получения пленок Ti – Al – N использовались мишени двух составов: Ti + Al (50:50 ат. %), – TiN + Al (50:50 ат. % по Ti и Al), полученные методом импульсного прес-

сования смеси порошков соответствующих составов с использованием бризантных взрывчатых веществ [5].

Перед нанесением покрытия подложки подвергались очистке и активации поверхности за счет воздействия высокоэнергетических ионов  $Ar^+$  ионного источника Холла (энергия ионов 1,0 кэВ, плотность тока на подложке – 5 мА/см<sup>2</sup>). Все эксперименты по получению покрытий проводились при отсутствии подачи потенциала смещения на подложкодержатель. В качестве подложек использовались пластины твердого сплава ВК-3М, монокристаллического кремния с ориентацией (100).

Магнетронное распыление мишени производилось в газовой смеси ( $Ar + N_2$ ). На первоначальном этапе вакуумная камера откачивалась до давления  $1,2 \cdot 10^{-3}$  Па. Затем в вакуумную камеру напускалась газовая смесь ( $Ar + N_2$ ) в объемном соотношении компонент 10:1 до давления  $P_{Ar + N_2}$ , варьируемого в диапазоне  $(1-2) \cdot 10^{-2}$  Па. После этого вводился чистый  $Ar$  до давления в камере  $3,6 \cdot 10^{-1}$  Па, при котором проводилось распыление мишени. Такая методика напуска газов обеспечивала ввод в камеру азота с точностью, обеспечивающей получение воспроизводимых по составу покрытий.

Исследование морфологии поверхности и фрактограмм покрытий проводилось на растровом микроскопе Hitashi S-480. Рентгеновский микроанализ, выполненный на приставке к растровому микроскопу EDAX Genesis 200, применялся для количественного определения содержания химических элементов покрытий. Данные ОЖЕ-анализа использовались для определения распределения химических элементов по глубине покрытий. Эти измерения проводились на спектрометре Perkin PHI-660.

Фазовый состав покрытий определялся с помощью рентгеноструктурного анализа покрытий на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 в  $Co-K\alpha$  излучении. При интерпретации дифрактограмм значения межплоскостных расстояний и интенсивности дифракционных линий сопоставлялись с соответствующими значениями справочной картотеки PDF.

Фрикционные свойства покрытий исследовались на трибометре с определением коэффициента трения по схеме «сфера – плоскость». В качестве сферического контртела использовался подшипниковый шарик (сталь ШХ15, диаметр 5,5 мм) при нагрузке на контртело 0,4 Н, скорости вращения 120 об/мин, времени испытания 1–8 часов. В качестве подложек для исследуемых покрытий использовались шлифованные твердосплавные резцы с исходной шероховатостью 0,32 мкм.

Испытания на микротвердость проводили на микротвердомере DURAMIN 5 при нагрузке 25 г по пяти отпечаткам со свободным выбором места укола. Время нагружения индентора составляло 10 с.

Термообработка покрытий проводилась при температуре 700 °С в течение 0,5 часа.

## Результаты

Давление реакционного газа в процессе осаждения покрытий методом магнетронного распыления является одним из важных технологических параметров, определяющих их физико-механические свойства [6]. Содержание азота в камере может существенно влиять как на скорость осаждения покрытий, так и на их фазовый состав и механические свойства. В настоящей работе проводились исследования особенностей процесса распыления многокомпонентных мишеней различного состава ( $Ti + Al$ ,  $TiN + Al$ ) для формирования покрытий  $Ti - Al - N$ .

Изменение состава мишени при замене свободного  $Ti$  на соединение  $TiN$  является фактором, влияющим на технологический процесс осаждения покрытий  $Ti - Al - N$ . Если в случае распыления мишени ( $Ti + Al$ ) конденсация на подложке соединения

Ti – Al – N происходит за счет связи каждого распыленного из мишени атома (или иона) Ti и Al с атомом (или ионом) азота, введенным в вакуумную камеру в виде газа N<sub>2</sub>, то при использовании мишени (TiN + Al) ситуация более сложная.

При распылении мишени (TiN + Al) часть молекул TiN непосредственно конденсируется на подложке и взаимодействует с атомом (или ионом) Al, образуя на подложке соединение Ti – Al – N. Вторая часть молекул TiN разлагается на ионы Ti и N, при этом уже на подложке ионы титана ассоциируют с распыленными атомами (или ионами) Al и атомами азота, введенными в камеру. При этом на подложке также образуется соединение Ti – Al – N. Для полного перехода компонентов мишени (TiN + Al) в соединение Ti – Al – N требуется иное количество атомов газа азота N<sub>2</sub>, чем в случае с мишенью (Ti + Al). Таким образом, распыление таких мишеней должно происходить в различных диапазонах изменения парциального давления азота, что необходимо было определить для оптимизации режимов работы магнетрона.

Проведенные исследования позволили установить, что содержание азота в камере оказывает существенное влияние на скорость осаждения покрытий. Как показал анализ полученных результатов, при уменьшении парциального давления азота в газовой смеси, подаваемой в камеру во время распыления мишени, скорость распыления мишени и роста пленки возрастает (рис. 1–2). Причем, в случае покрытий, полученных из мишени (TiN + Al), для осаждения заданной толщины покрытия требуется меньший расход газа N<sub>2</sub>, чем для покрытий из мишени (Ti + Al).

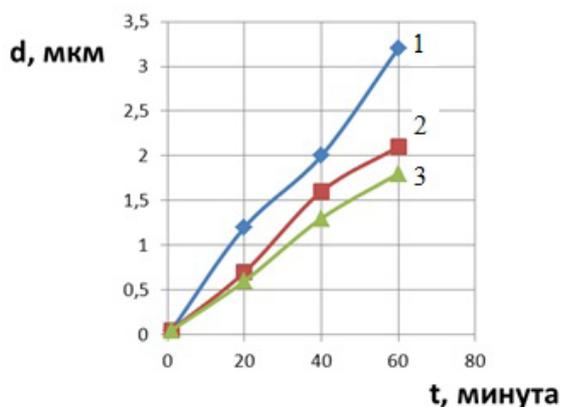


Рис. 1. Зависимость толщины покрытий Ti – Al – N от времени распыления мишени Ti + Al при различных значениях парциального давления азота:  
1 –  $1,2 \cdot 10^{-2}$  Па, 2 –  $1,4 \cdot 10^{-2}$  Па, 3 –  $1,6 \cdot 10^{-2}$  Па

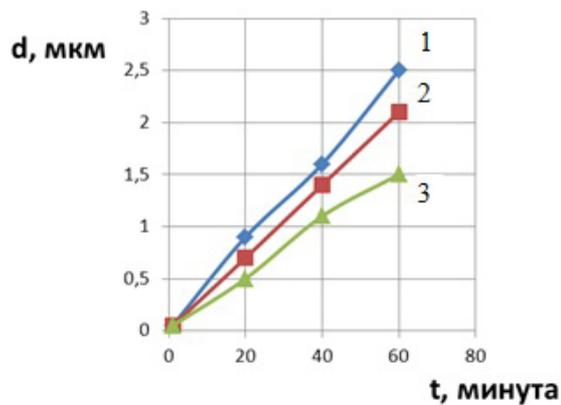


Рис. 2. Зависимость толщины покрытий Ti – Al – N от времени распыления мишени TiN + Al при различных значениях парциального давления азота:  
1 –  $0,8 \cdot 10^{-2}$  Па, 2 –  $1,0 \cdot 10^{-2}$  Па, 3 –  $1,3 \cdot 10^{-2}$  Па

В ходе экспериментов установлено, что с ростом электрической мощности магнетрона происходит увеличение скорости распыления мишени и роста пленки для покрытий, осажденных из обеих мишеней. Однако при одинаковых значениях парциального давления азота  $1,4 \cdot 10^{-2}$  Па в камере скорость осаждения покрытий Ti – Al – N, сформированных из мишени TiN + Al, выше (рис. 3).

Как показали проведенные исследования, вне зависимости от состава распыляемой мишени осажденные покрытия обладают ровной и бездефектной поверхностью (рис. 4).

Согласно данным ОЖЕ-анализа, для покрытий характерно равномерное распределение элементов Ti, Al, и N по глубине (рис. 5).

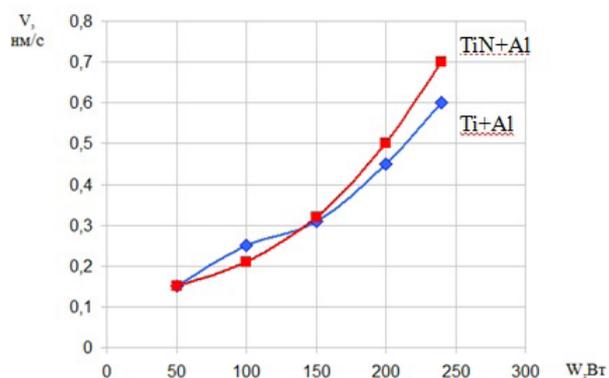


Рис. 3. Зависимость скорости осаждения пленок Ti – Al – N от электрической мощности магнетрона парциальном давлении азота  $1,4 \cdot 10^{-2}$  Па

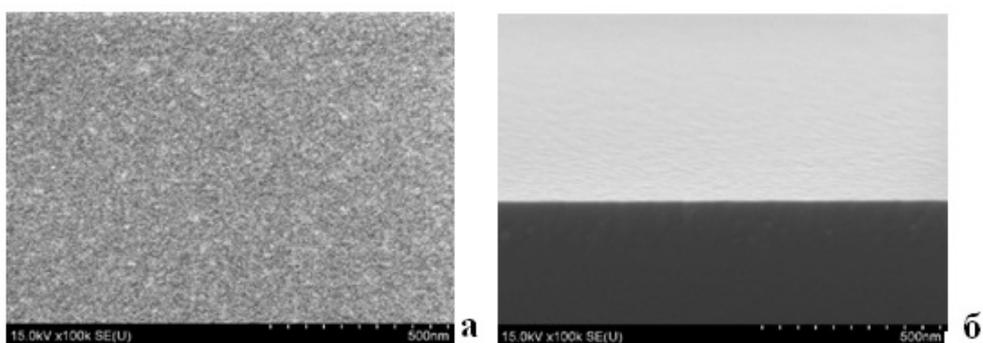


Рис. 4. Морфология поверхности (а) и фрактальная размерность покрытий (б), полученных магнетронным распылением в атмосфере азота

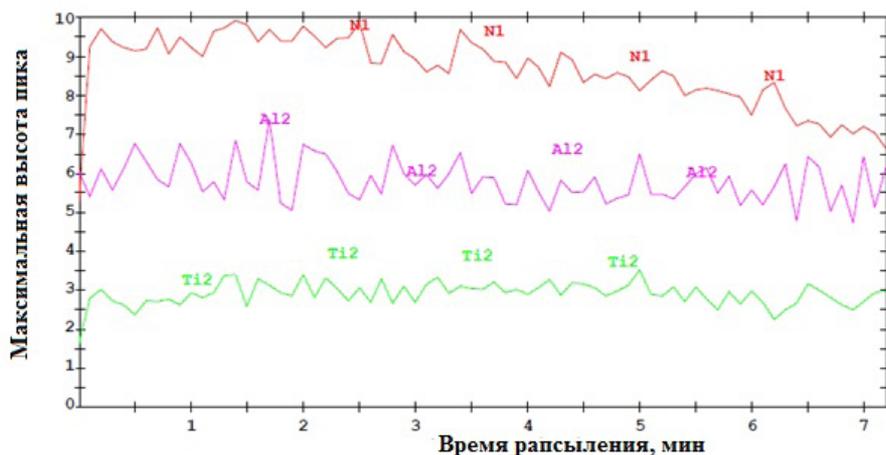


Рис. 5. Распределение элементов по глубине покрытий (Ti,Al)N, полученных магнетронным распылением

Как показали рентгеновские исследования, процесс формирования фазового состава покрытий, осажденных магнетронным методом, кардинально отличается от фазообразования многокомпонентных покрытий Ti – Al – N, сформированных с использованием вакуумно-дугового метода [7]. Так, основными фазами для покрытий Ti – Al – N (рис. 6, 7), осажденных при распылении как мишени TiN + Al, так и мишени Ti + Al при всех значениях давления азота, являются фазы TiN и AlN. Для мишени Ti + Al

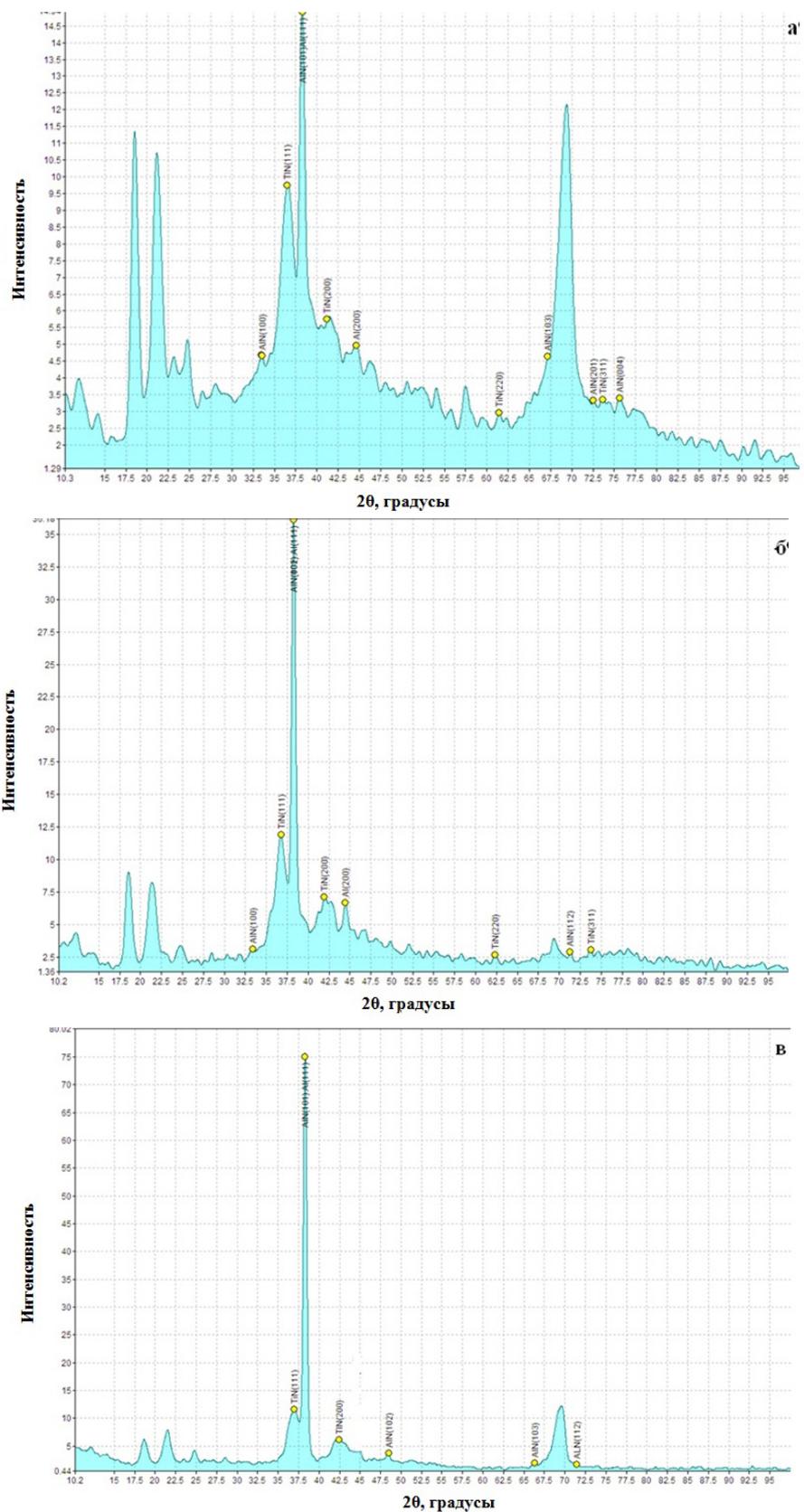


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы покрытия Ti – Al – N, осадженных из мишени Ti + Al при различных давлениях реакционного газа: а  $-1,2 \cdot 10^{-2}$  Па; б  $-1,4 \cdot 10^{-2}$  Па, в  $-1,6 \cdot 10^{-2}$  Па

в составе покрытий, осажденных при давлениях азота  $1,2 \cdot 10^{-2}$  Па и  $1,4 \cdot 10^{-2}$ , зафиксирована фаза несвязанного алюминия, в то время как для мишени TiN + Al, алюминий в составе покрытий наблюдался только при давлении азота в камере  $1,2 \cdot 10^{-2}$  Па. При этом для рентгенограмм покрытий, осажденных при низких давлениях характерны признаки рентгеноаморфности последних. Наблюдаются такие отражения за счет существования ближнего порядка в расположении атомов аморфной фазы. Однако с ростом давления азота рентгеноаморфность материала покрытия существенно снижается.

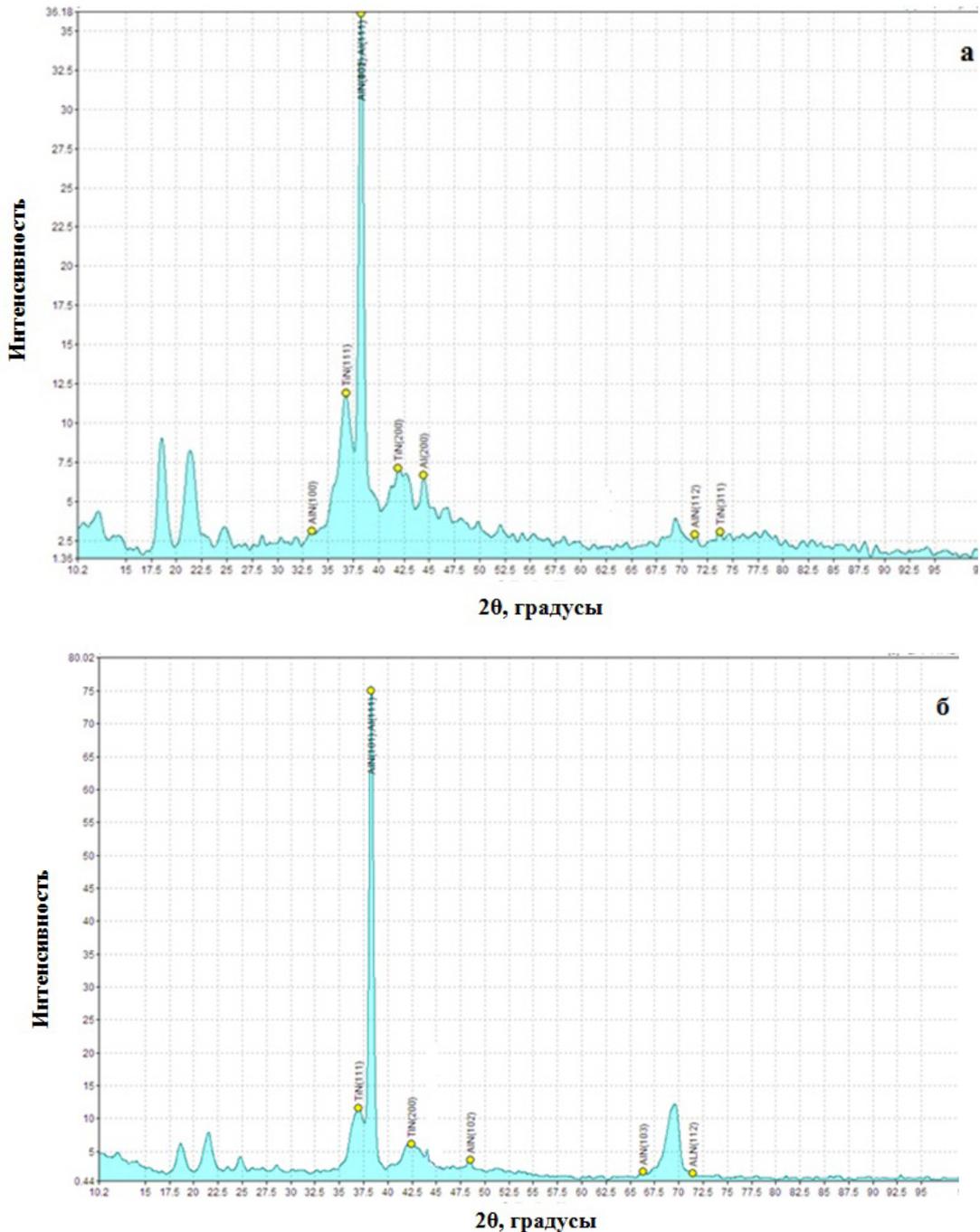


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы покрытия Ti – Al – N, осажденных из мишени TiN + Al при различных давлениях реакционного газа: а  $1,2 \cdot 10^{-2}$  Па, б  $1,4-1,6 \cdot 10^{-2}$  Па

Давление газа в камере оказывает существенное влияние не только на структуру и фазовый состав, но также и на твердость пленок на основе Ti – Al – N, формируемых методом магнетронного распыления. Анализ зависимости влияния давления реакционного газа на микротвердость покрытий, формируемых с использованием различных мишеней, показал, что при оптимальных давлениях, покрытия характеризуются высокой твердостью (рис. 8). Однако, в одном и том же интервале давлений покрытия, осажденные из мишени TiN + Al, имеют более высокие значения микротвердости 35–37 ГПа, чем покрытия, сформированные с использованием мишени Ti + Al (28–34 ГПа).

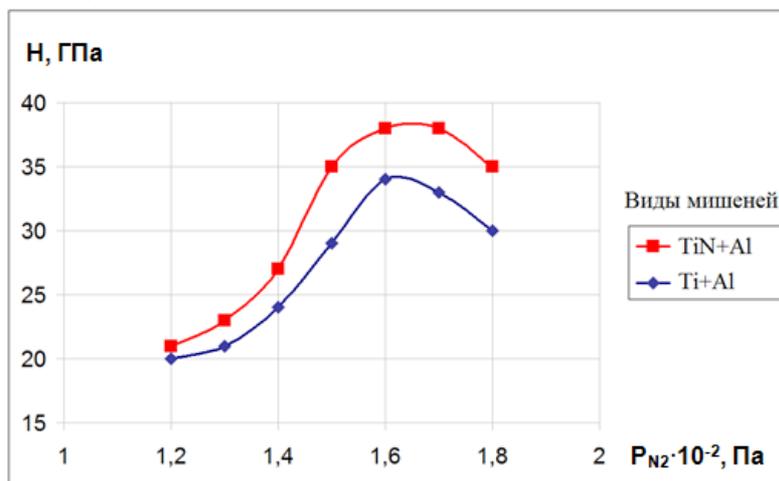


Рис. 8. Зависимость твердости покрытий Ti – Al – N от давления азота, осажденных из различных мишеней

Определение изменения коэффициента трения покрытия во времени дает важную информацию об износостойкости покрытия, его долговечности при эксплуатации в реальных условиях. Так, наименьшее значение стабилизированного коэффициента трения 0,4–0,45 установлено для покрытий, осажденных распылением мишени (TiN + Al), коэффициент трения покрытий Ti – Al – N, полученных распылением мишени (Ti + Al), равен 0,65 (рис. 9).

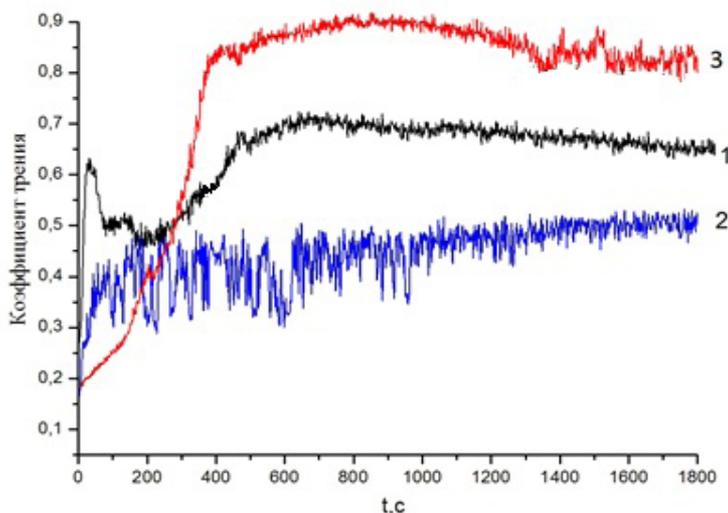


Рис. 9. Зависимость коэффициента трения от времени испытаний для: 1 – покрытий, полученные из мишени (Ti + Al) при  $P_{N_2} = 1,6 \cdot 10^{-2}$  Па; 2 – покрытия, полученные из мишеней (TiN + Al) при  $P_{N_2} = 1,6 \cdot 10^{-2}$  Па; 3 – твердосплавные пластины

Важной характеристикой защитных покрытий является сохранение их свойств при повышенных температурах. В ходе экспериментов установлено, что покрытия Ti – Al – N, осажденные распылением мишени (TiN + Al), характеризуются высокими значениями твердости 35 ГПа вплоть до 600 °С (рис. 10), в то время как для покрытий, осажденных из мишени (Ti + Al), твердость начинает снижаться после термообработки уже после 500 °С.

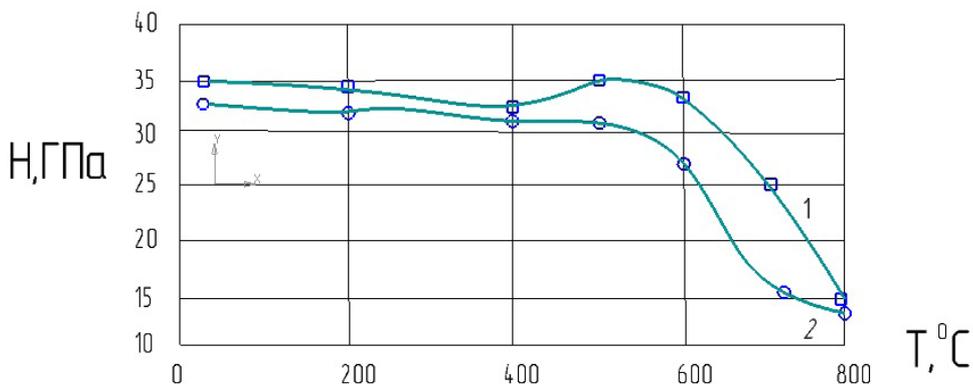


Рис. 10. Зависимость микротвердости покрытий Ti – Al – N, осажденных из различных мишеней, от температуры термообработки:  
1 – мишень TiN + Al; 2 – мишень Ti + Al

По-видимому, такая зависимость микротвердости покрытий от температуры обусловлена эволюцией фазового состава при термообработке. Анализ дифрактограмм покрытий Ti – Al – N после их термообработки при температурах 200–700 °С показал, что их фазовый состав остается неизменным до 600 °С, что и объясняет высокие значения микротвердости покрытий. В то время как после термообработки при 700 °С фазовый состав покрытий претерпевает существенные изменения (рис. 11). Так, основной фазой в составе покрытий является фаза TiN, а также зарегистрирована фаза Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что, по-видимому, и привело к снижению их микротвердости.

### Выводы

Изучены особенности формирования и свойства покрытий Ti – Al – N, осажденных методом магнетронного распыления из мишеней Ti + Al и TiN + Al. Анализ результатов рентгеновских исследований показал, что во всех покрытиях Ti – Al – N зарегистрированы фазы нитрида титана и нитрида алюминия. Причем, при распылении мишени Ti + Al в составе покрытий, осажденных при давлениях азота  $1,2 \cdot 10^{-2}$  Па и  $1,4 \cdot 10^{-2}$  Па, обнаружена фаза несвязанного алюминия, в то время как для мишени TiN + Al, алюминий в составе покрытий обнаруживался только при давлении азота в камере  $1,2 \cdot 10^{-2}$  Па.

Сформированные покрытия Ti – Al – N характеризуются высокими значениями микротвердости 34–37 ГПа при распылении из обеих мишеней, однако наблюдается различие в значениях коэффициента трения: 0,4–0,45 при распылении мишени TiN + Al и 0,6–0,65 при распылении мишени Ti + Al соответственно. Исследование термической стабильности покрытий показало, что покрытия Ti – Al – N, осажденные распылением мишени (TiN + Al), сохраняют высокие значения твердости 35 ГПа при термообработке до 600 °С, в то время как, для покрытий, осажденных из мишени (Ti + Al), твердость начинает снижаться уже после нагрева свыше 500 °С.

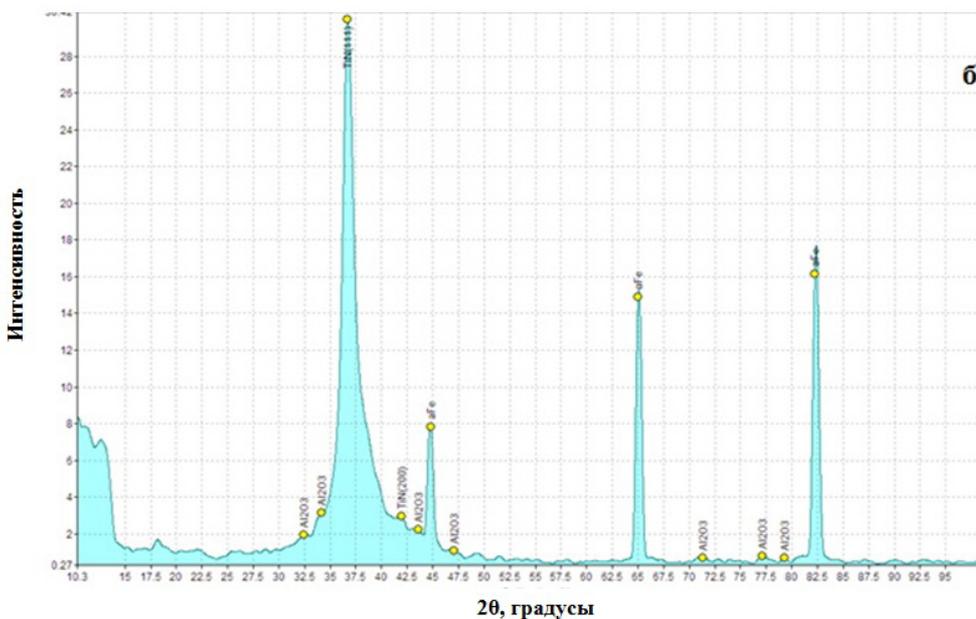
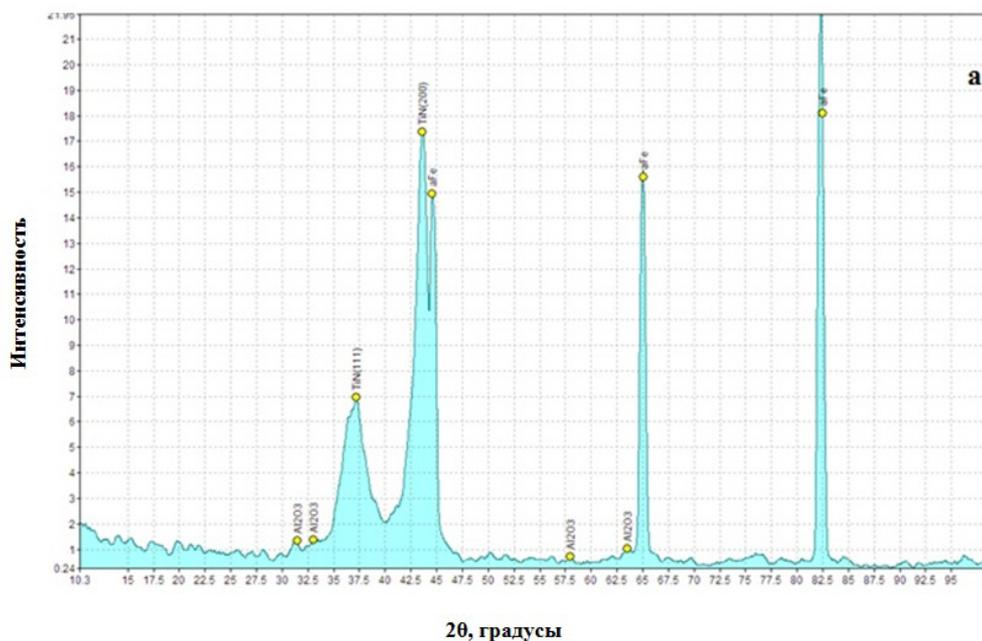


Рис. 11. Рентгеновские дифрактограммы покрытий Ti – Al – N, осажденных из различных мишеней, при давлении реакционного газа в камере  $P = 1,6 \cdot 10^{-2}$  Па после термообработки:  
 а – мишень TiN + Al; б – мишень Ti + Al

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Решетняк, Е.П. Синтез упрочняемых наноструктурных покрытий / Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – №2. – С. 119–130.
2. Komarov, F.F. Formation of Nanostructured TiAlN, TiCrN, and TiSiN Coatings Using Magnetron Sputtering / F.F. Komarov, S.V. Konstantinov, and V.V. Pilko // Journal of Friction and Wear. 2014. – Vol. 35. – N 3. – P. 215–223.
3. On the film density using high power impulse magnetron sputtering / S. Mattias [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2010. – V. 205. – No2. – С. 591–596.
4. Nitride Films Deposited from an Equimolar Al–Cr–Mo–Si–Ti Alloy Target by Reactive Direct Current Magnetron Sputtering. Thin Solid Films / Hui-Wen Chang [et al.]. – 2008, 516. – pp. 6402–6408.
5. Лученок, А.Р. Покрытия Ti – Al – N, полученные магнетронным распылением на постоянном токе/

А.Р. Лученок , И.М. Романов // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: Сб. научных трудов. Кн.2.Технологии и оборудование механической и физико-технической обработки.– Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2014. – С. 313–322.

6. Каменева, А.Л. Изучение влияния технологических условий формирования пленок методом магнетронного распыления на их реальную структуру / А.Л. Каменева // Высокие технологии в промышленности России: матер. XII Межд. научно-техн. конф. - М.: ОАО ЦНИТИ «Техномаш». – 2009. – С. 500–515.

7. Латушкина, С.Д. Особенности структурообразования и защитных свойств многокомпонентных покрытий, осаждаемых из плазмы вакуумно-дугового разряда/ С.Д. Латушкина, О.И. Посылкина // Актуальные проблемы прочности, Витебск, 14–18мая 2018 г. / НАН Беларуси.– Витебск, 2018. – Гл. 4. – С. 63–85.

## REFERENCES

1. Reshetnyak E.N., Strelnitsky V.E. Sintez uprochnyaemyh nanostrukturnyh pokrytij [Synthesis of hardened nanostructured coatings]. Questions of Atomic Science and Technology. 2008, No. 2, pp. 119–130. (in Russian)
2. Komarov F.F., Konstantinov S.V., Pilko V.V. Formation of Nanostructured TiAlN, TiCrN, and TiSiN Coatings Using Magnetron Sputtering / Journal of Friction and Wear. 2014. Vol. 35. N 3, pp. 215–223.
3. Mattias S. et al. On the film density using high power impulse magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology. 2010. V. 205. No 2. pp. 591–596.
4. Hui-Wen Chang, Ping-Kang Huang, Andrew Davison, Jien-Wei Yeh, Chun-Huei Tsau, Chih-Chao Yang. Nitride Films Deposited from an Equimolar Al–Cr–Mo–Si–Ti Alloy Target by Reactive Direct Current Magnetron Sputtering. Thin Solid Films. 2008, 516, 6402–6408.
5. Luchenok A.R., Romanov I.M. Pokrytiya Ti – Al – N, poluchennye magnetronnym raspyleniem na postoyannom toke [Ti – Al – N coatings obtained by direct-current magnetron sputtering]. Modern methods and technologies of creation and processing of materials: Sat. scientific works. Kn.2. Technologies and equipment of mechanical and physico-technical processing. – Minsk: Phys. & Math. National Academy of Sciences of Belarus, 2014, pp. 313–322. (in Russian)
6. Kameneva A.L. Izuchenie vliyaniya tekhnologicheskikh uslovij formirovaniya plenok metodom magnetronnogo raspyleniya na ih real'nyuyu strukturu [Study of the influence of technological conditions on the formation of films by magnetron sputtering on their actual structure] / High technologies in the industry of Russia: mater. XII Int. scientific and technical. Conf. – Moscow: JSC TsNITI “Technomash”. 2009, pp. 500–515. (in Russian)
7. Latushkina S.D., Poshkinina O.I. Osobennosti strukturoobrazovaniya i zashchitnykh svoystv mnogokomponentnykh pokrytij, osazhdaemykh iz plazmy vakuumno-dugovogo razryada [Characteristics of the structure formation and protective properties of multicomponent coatings deposited from a vacuum-arc discharge plasma] / Actual problems of strength, Vitebsk, May 14–18, 2018 / NAS of Belarus. Vitebsk, 2018, Ch. 4, pp. 63–85. (in Russian)

*Статья поступила в редакцию в окончательном варианте 11.06.18*