

05;11;12

## Получение углерод-азотных покрытий, модифицированных нитридом титана

© В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин, Б.Е. Шкуратов

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,  
83114 Донецк, Украина  
e-mail: bs@hpress.dipt.donetsk.ua

(Поступило в Редакцию 28 октября 2003 г.)

Предложен способ получения композитных покрытий на основе углерод-азотных соединений, модифицированных кластерами нитрида титана. Методом просвечивающей электронной микроскопии исследована структура полученного материала. Сопоставлением дифрактограмм от углерод-азотного и модифицированного нитридом титана покрытия выявлено присутствие гексагональной сингонии в углерод-азотном конденсате. Обсуждается механизм влияния модифицирования на структуру и свойства полученного покрытия.

Методы вакуумного ионно-плазменного напыления находят все более широкое применение в промышленности, так как позволяют синтезировать упрочняющие и защитные покрытия на поверхности деталей, работающих в сложных технологических условиях. В этой связи значительный интерес вызывают алмазные, алмазоподобные и родственные им пленки, характеризующиеся высокой твердостью, механической прочностью, химической стойкостью. Получение алмазных и алмазоподобных покрытий на стальных подложках часто связано с определенными сложностями из-за невозможности протекания твердофазной реакции связывания углерода с железом [1], что не позволяет достигать необходимой прочности сцепления. Большое содержание углерода в углерод-азотных пленках сохраняет проблему повышения степени адгезии.

Улучшение адгезионных свойств покрытия и гомогенности его структуры может быть достигнуто модификацией углерод-азотного конденсата путем введения в него нитрида титана. Как известно, нитрид титана обладает хорошей адгезией и достаточно высокой твердостью из-за резко выраженной асимметрии распределения локализованных электронов [2]. Кроме того, для него характерно низкое удельное электросопротивление, уменьшающее эффект накопления зарядов в процессе ионно-стимулируемого напыления. Образование связи титан-углерод [1,3] будет уменьшать вероятность появления графитоподобных структур. При этом бомбардировка поверхности пленки неуглеродными ионами также способствует вытравливанию  $SP^2$ -гибридизированного углерода [4]. Ранее [3] сообщалось о трехкомпонентном покрытии, полученном магнетронным распылением мишени из титана с графитовыми вставками смесью ионов  $Ar^+$  и  $N^+$ , однако никаких сведений о структуре и свойствах данного покрытия не приводилось. Авторами [5] описано композитное покрытие, которое представляет сэндвич-структуру из поочередно напыленных слоев нитрида титана и нитрида углерода, чем принципиально отличается от предлагаемого нами [6].

В данной работе отражена методика получения покрытий на малоуглеродистой стали, представляющих собой

композит на основе углерод-азотных соединений, модифицированных кластерами нитрида титана, и результаты исследования их структуры.

Для нанесения композитных пленок использовался составной катод из графита и титана с соотношением в нем этих элементов 7:3. Это соотношение было выбрано из следующих соображений: при существенно большем содержании титана следовало ожидать доминирования в конденсате его нитридной фазы, при меньшем содержании не достигался бы эффект улучшения адгезионных характеристик покрытия.

Напыление производилось на полированную поверхность образцов из Ст40 на вакуумной установке ВВП-350-02, оснащенной ионно-плазменным дуговым источником. Образцы имели форму цилиндров диаметром 5 и высотой 6 мм. В атмосфере высокоэнергетичной азотной плазмы дугового разряда поверхность катода нитритизировалась и получаемые  $CN_x + TiN$  кластеры, выбиваемые ионами, могли осаждаться на подложку. На нее подавалось дополнительное, отрицательное относительно камеры, напряжение, обеспечивающее режимы а) ионной очистки, б) ионно-стимулируемого осаждения конденсата.

В процессе нанесения покрытия в установке вакуумного дугового напыления важную роль играет способ закрепления графитового катода. Его перегрев увеличивает количество микрокапельной фракции (микрочастиц графита), загрязняющей конденсат и приводящей к образованию проколов, наростов и других дефектов. Одновременно затрудняется поддержание стабильного вакуума в камере. Обычно используются методы жесткого крепления катода к водоохлаждаемому основанию, предусмотренные в серийно выпускаемых установках. Однако ввиду различия температурных коэффициентов расширения материала катода и деталей конструкции они недостаточно эффективны. Нами разработан способ крепления [6], при котором катод имел возможность свободного теплового расширения. Катод был выполнен в виде усеченного конуса, устанавливаемого на торце водоохлаждаемого металлического основания. Центрирующий выступ предотвращал радиальное перемещение.

CN <sub>x</sub> + TiN				CN <sub>x</sub>				
гексагональная сингония		кубическая сингония		<i>d</i> , Å	гексагональная	кубическая		
<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>		<i>hkl</i>	<i>hkl</i>		
4.48	100	2.45	111	2.39	102	111		
2.61	110			2.19				
2.19	102	2.082	200	2.062	210	200		
1.71	210			1.718				
1.516	103	1.483	220	1.452	220	220		
1.322	220			1.305		220	1.21	222

Пружины обеспечивали прижим катода к основанию, что гарантировало стабильность теплоотвода в зоне контакта.

Известно [7], что содержание азота в углерод-азотных конденсатах снижается с повышением температуры подложки. Поэтому предварительный нагрев подложек в работе не применялся. Образцы для изучения структуры отделялись от подложки электрохимическим травлением. Микроструктура композита исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (JEM 200). Измерение микротвердости покрытий осуществлялось прибором ПМТ-3.

Установлено, что электронограммы локальных областей модифицированной нитридом титана пленки состоят из гало и дифракционных колец (рис. 1), что указывает на присутствие аморфной и кристаллической составляющих. Кристаллическая составляющая пленки дает дифракционные картины, соответствующие кубической (рис. 1, *a*) и гексагональной (рис. 1, *b*) сингониям. Сравнение межплоскостных расстояний кубической сингонии полученного композита (см. таблицу) с соответствующими межплоскостными расстояниями для нитрида титана показывает, что они достаточно близки. Для гексагональной сингонии композита были рассчитаны параметры кристаллической решетки:  $a = 5.27 \text{ \AA}$  и  $c = 4.87 \text{ \AA}$ .

Ожидаемое низкое содержание титана в модифицированном конденсате позволяет предположить, что подобные кристаллические структуры могут существовать и в немодифицированных углерод-азотных конденсатах. Ранее нами были получены образцы углерод-азотных пленок в идентичных технологических условиях. Основная часть электронограммы локальной области углерод-азотного конденсата (рис. 2) определяется как кубическая сингония с постоянной решетки  $a = 4.12 \text{ \AA}$ . Ее межплоскостные расстояния (таблица) близки соответствующим межплоскостным расстояниям для структуры модифицированного титаном композита. Некоторое отличие  $d_{hkl}$ , вероятно, обусловлено трехкомпонентностью этого композита. Принадлежность остальных колец

электронограммы нитрида углерода установить было бы сложно, однако оказалось, что их межплоскостные расстояния точно укладываются в таблицу межплоскостных расстояний для гексагональной сингонии композита (см. таблицу). Подобная гексагональная кристаллическая структура была обнаружена в углерод-азотном конденсате ранее в работе [7], где приведен только один параметр решетки  $a = 5.3 \text{ \AA}$ , совпадающий с установленным нами.

Таким образом, модифицирование углерод-азотного соединения кластерами нитрида титана привело к некоторому изменению параметров решетки кристаллической составляющей полученного конденсата. При этом  $d_{111}$  кубической сингонии оказалось в два раза меньше, чем постоянная решетки  $c$  гексагональной сингонии ( $d_{111} = 2.455 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.87 \text{ \AA}$ ). Так как плоскость  $\{111\}$  имеет гексагональную симметрию, между

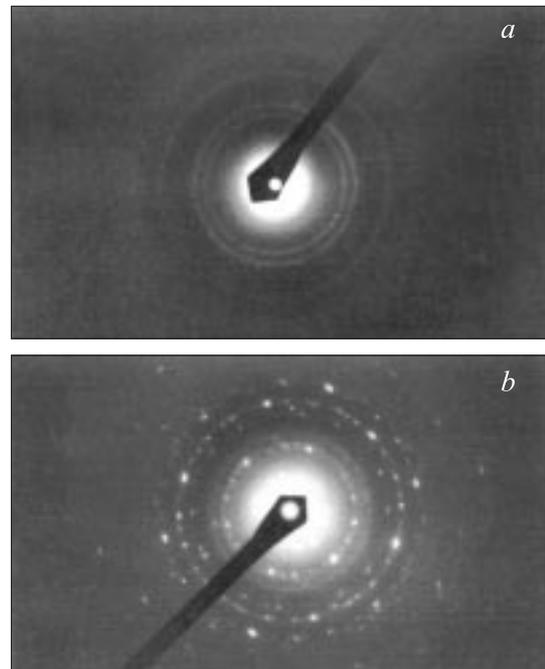


Рис. 1. Покрытие CN<sub>x</sub> + TiN: *a* — электронограмма кубической сингонии композита, *b* — электронограмма гексагональной сингонии композита.

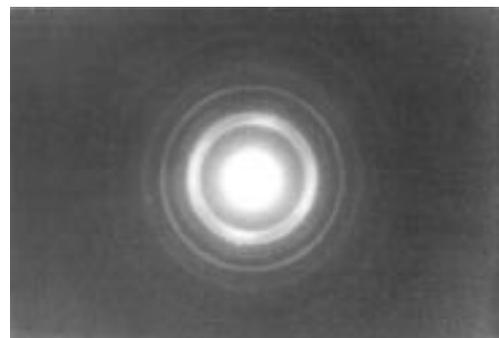


Рис. 2. Покрытие CN<sub>x</sub>: электронограмма локальной области пленки.

гексагональной и кубической сингонией возможно размерное и ориентационное соответствие.

Модифицирование углерод-азотного конденсата кластерами нитрида титана позволило получить покрытия, имеющие толщину более  $1\ \mu\text{m}$ . Поскольку в случае углерод-азотных покрытий нам не удалось превысить толщину  $0.45\ \mu\text{m}$ , данный факт косвенно свидетельствует об улучшении адгезионных свойств этого материала в результате его модифицирования. Измерение микротвердости проводилось на различных участках поверхности пленки. Среднее ее значение составило  $1.73\ \text{GPa}$ . Наблюдались лишь незначительные отклонения от среднего значения, что свидетельствует о высокой гомогенности структуры полученного конденсата. С учетом того, что оптимизация процесса синтеза в настоящей работе не проводилась, полученное достаточно высокое значение микротвердости позволяет считать новый композитный материал перспективным с точки зрения его использования в качестве защитного покрытия.

## Список литературы

- [1] *Алешин В.Г., Смехнов А.А., Богатырева Г.П.* и др. // Химия поверхности алмаза. Киев: Наукова думка, 1990. 200 с.
- [2] *Самсонов Г.В.* // Метод испытания на микротвердость. М.: Наука, 1965. 59 с.
- [3] *Ширяев С.А., Атаманов М.В., Гусева М.И.* и др. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 2. С. 99–104.
- [4] *Spenscer E.G., Schmidt P.H., Joy D.C.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1976. Vol. 29. N 2. P. 118–120.
- [5] *Dong Li, Xi Cui, Snang-Cong Cneng.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 67. N 2. P. 202–205.
- [6] *Шкуратов Б.Е., Белошенко В.А., Варюхин В.Н.* Патент Украины № 60013 А. БИ. № 9. 2003.
- [7] *Гусева М.Б., Бабаев В.Г., Хвостов В.В.* и др. // Материалы VI Международного симпозиума „Тонкие пленки в электронике“. Херсон, 1995. Т. 2. С. 63–69.