

УДК 621.793.182, 621.893

## **Исследование процесса нанесения нанокompозитных тонкопленочных покрытий методом распыления прессованных мишеней**

*Калинин В.Н., аспирант*

*Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н. Э. Баумана,  
кафедра «Электронные технологии в машиностроении»*

*Попова М.Г., студент*

*Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н. Э. Баумана,  
кафедра «Электронные технологии в машиностроении»*

*Научный руководитель: Беликов А.И., к.т.н.*

*доцент кафедры «Электронные технологии в машиностроении»  
Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана*

*[belikov@bmstu.ru](mailto:belikov@bmstu.ru)*

### **ВВЕДЕНИЕ**

Современные тонкопленочные покрытия, формируемые методами осаждения различных материалов в вакууме, получили широкое распространение в различных областях, в том числе, и в многочисленных отраслях машиностроения. Всплеск работ, направленных на разработку и исследования технологий формирования вакуумных покрытий, обеспечивающих повышение износостойкости деталей и снижение трения в узлах механизмов, инициирован возникновением таких направлений, как нанотехнологии и наноинженерия поверхности. Появление современных методов исследования наноразмерной структуры материалов способствовало развитию технологий в направлении создания наноструктурированных и нанокompозитных тонкопленочных покрытий. Последние три десятилетия знаменательны большим количеством работ в области создания и развития вакуумных технологий нанесения твердосмазочных покрытий на основе слоистых анизотропных материалов, таких, как дисульфиды и диселениды тугоплавких металлов (ДТМ) ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  и др.). Перспективы применения этих покрытий связаны с уникальными трибологическими характеристиками, открытием аномально низкого трения, а также высокими вакуумными характеристиками покрытий (низкий поток газовой выделенной и отсутствие в спектре сернистых соединений), получаемых методом катодного распыления. Последняя особенность определяет применимость этих покрытий для прецизионных узлов трения вакуумного технологического оборудования. Фактически, являясь своеобразным антиподом графиту,

который обладает низким внутренним трением в атмосферных условиях, рассматриваемые материалы проявляют свои лучшие свойства в условиях вакуума и инертных сред, не теряют функциональные свойства при более высоких температурах.

Основным недостатком покрытий на основе ДТМ является низкая стойкость к абразивному изнашиванию, что сужает области применения этих материалов. Поэтому одним из перспективных направлений повышения эксплуатационных характеристик перспективных твердосмазочных покрытий на основе тонкопленочных слоистых материалов, стало развитие технологий создания композитных покрытий на основе ДТМ путем их применения в композитных структурах совместно с твердыми износостойкими материалами. Один из вариантов реализации технологии – одновременное осаждение на поверхность изделия распыленных потоков твердого и твердосмазочного материалов, в результате которого формируется 3D-нанокompозитная структура покрытия, обеспечивающая повышенную износостойкость твердосмазочного покрытия.

В настоящее время реализация такой технологии осуществляется путем одновременного осаждения из нескольких источников нанесения компонентов покрытия, например Ti и MoS<sub>2</sub>, Ti+Al и MoS<sub>2</sub> и т.п. Качество получаемого покрытия в существенной степени определяется соотношением компонентов и обеспечением постоянства этого соотношения по всей рабочей поверхности изделия. На результат влияет согласованная работа источников и пространственное распределение потоков распыленных материалов в области обрабатываемых поверхностей изделия. Вследствие наличия косинусоидального закона распределения потока распыляемого материала по различным направлениям относительно источника, скорость осаждения потока материала в различных, пространственно разнесенных точках поверхности изделия может отличаться существенно и достигать отличия в несколько крат [1].

Анализ литературных источников показывает, что даже менее существенные отклонения в стехиометрическом составе покрытия приводит к значительному изменению их свойств. Так, в работе [2] исследования влияния состава композитных покрытий Au–MoS<sub>2</sub> на электрические и триботехнические свойства свидетельствуют о том, что изменение содержания золота с 32 ат.% до 59 ат.% оказывает существенное влияние как на электрическое сопротивление, которое уменьшается при этом на порядок, так и на коэффициент трения и его стабильность. В работе [3] результаты исследований свидетельствуют о том, что изменение процентного содержания титана с 5 ат.% до 14 ат.% в нанокompозитных покрытиях Ti–WS<sub>2</sub> приводит к изменению износостойкости в 1,5 раза. Следовательно, разработка технологии формирования на поверхности изделий

однородных, воспроизводимых по составу нанокompозитных твердосмазочных покрытий является актуальной задачей.

Предлагаемая в настоящей работе технология является альтернативой рассмотренному выше варианту реализации, и позволяет повысить однородность стехиометрического состава покрытия, особенно для крупных деталей. Реализуется такая технология путем распыления из одного магнетронного источника единой прессованной композитной мишени, содержащей все компоненты будущего покрытия, что обеспечивает не только повышение однородности состава покрытия, но также и снижение сложности и стоимости технологической системы оборудования (уменьшение количества источников и упрощение технологической оснастки).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментальных исследований предварительно была осуществлена подготовка распыляемых композитных мишеней на основе нескольких компонентов, включая дисульфид молибдена. В работе использовалась распыляемая мишень, полученная перемешиванием смеси порошков Ti+Al+MoS<sub>2</sub> с последующим холодным прессованием [4]. Внешний вид экземпляра готовой мишени диаметром 78 мм, представлен на рис. 1.

Работы по распылению изготовленных мишеней и нанесению покрытий на их основе проводились в лаборатории кафедры МТ-11 «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им.Н.Э. Баумана. Для этих целей использовалась вакуумная технологическая установка, оснащенная автономным источником ионов и сбалансированными магнетронными распылительными системами под планарные мишени диаметром 78 мм (рис. 3). Вакуумная система установки состоит из механического форвакуумного и паромасляного насосов и обеспечивает достижение остаточного вакуума в технологической камере на уровне  $10^{-3}$  Па. Двухканальная газовая система с компьютерным управлением обеспечивает формирование газовой смеси требуемом соотношении на основе рабочего (аргон) и реактивного (азот) газов. Нанесение покрытий осуществлялось при давлении аргона порядка  $10^{-1}$  Па. Покрытия наносились одновременно на полированные ситалловые подложки и на пластинки из стали X18H10T, шероховатость поверхности которых составляла порядка  $0,4 R_a$ . Перед нанесением покрытий предварительно выполнялась обработка поверхности потоком ионов аргона из автономного источника ионов типа «Радикал» с холодным катодом.

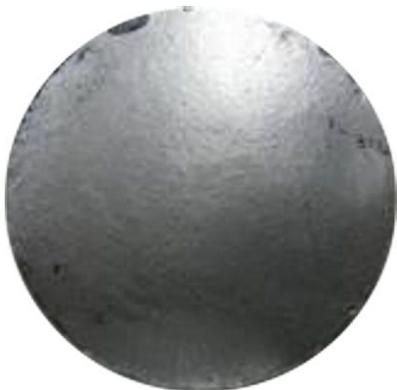


Рис. 1. Внешний вид прессованной мишени и вакуумной установки, используемой для нанесения покрытий методом магнетронного распыления

Целью проводимых исследований являлось изучение особенностей распыления многокомпонентной прессованной мишени на основе металлов (титан и алюминий) и дисульфида молибдена, обладающего анизотропной структурой слоистого типа, и являющегося полупроводниковым материалом, исследование химического состава покрытий, синтезируемых распылением такой мишени.

Сущность методов нанесения тонких пленок путем распыления в вакууме, бомбардируемой ионами инертного газа, мишени заключается в кинетическом воздействии ускоренных тяжелых ионов инертного газа, как правило, аргона, на поверхность мишени из распыляемого материала, в результате чего образуется поток пленкообразующих частиц, осаждаемых на поверхность изделия. Метод обеспечивает формирование качественных покрытий на основе самых разнообразных материалов, включая тугоплавкие металлы, практически любые неорганические материалы, используемые в современной технике, поддаются распылению ускоренными ионами и на их базе могут быть сформированы покрытия сложного состава и структуры, включая оксиды и нитриды металлов.

Среди методов распыления широкое промышленное распространение получил метод магнетронного распыления, обеспечивающий процесс при более низких давлениях и более высокие скорости роста пленок. В магнетронной распылительной системе повышенные характеристики достигаются за счет применения скрещенного магнитного и

электрического поля, что приводит к возникновению аномального тлеющего разряда и увеличению плотности плазмы. Применение в магнетронных распылительных системах современных источников питания дает возможность стабилизировать процесс по различным параметрам: току, напряжению, мощности, что обеспечивает высокую управляемость процессом напыления и качество получаемых покрытий.

Особенностью метода нанесения тонких пленок путем распыления является различие коэффициентов распыления (количество распыленных атомов, приходящихся на один бомбардирующий поверхность ион) для разных материалов и его зависимость от энергии ионов. Данное обстоятельство приводит к тому, что на различных временных стадиях распыления мишеней сложного состава, могут возникать флуктуации в пропорциях, распыляемых с поверхности различных элементов, результатом чего может стать отклонение от требуемого состава элементов в покрытии. Этому может также способствовать наличие возможных неоднородностей в составе мишени. Поэтому изучение особенностей распыления мишеней сложного состава при формировании нанокompозитных покрытий является важной задачей в плане повышения качества покрытий, формируемых по такой технологии.

Для изучения микроструктурных особенностей и состава поверхности распыляемых мишеней на различных временных стадиях процесса распыления и выявления связи состава поверхности с составом полученных покрытий, для исследований были выбраны следующие образцы:

1. Мишень состава  $Ti+Al+MoS_2$ , которая использовалась для отработки режимов нанесения покрытий  $TiAl+MoS_2$ , с частично выработанной (распыленной) поверхностью
2. Три комплекта образцов покрытий, полученных на разных стадиях использования мишени  $Ti+Al+MoS_2$ .

Изучение поверхности мишени и образцов выполнялось на растровом электронном микроскопе "VEGA II" Tescan, оснащенного рентгеноспектральным микроанализатором "INCA 350" фирмы «Oxford Instruments», который использовался при измерении химического состава поверхности мишеней и полученных покрытий.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ**

### **Мишень состава $Ti+Al+MoS_2$**

На поверхности мишени состава  $Ti+Al+MoS_2$  были определены три зоны (рис. 2), в различных областях которых изучались поверхностные микроструктуры,

образовавшиеся после распыления, и проводились измерения процентного состава химических элементов в приповерхностных областях. Распыленная на поверхности мишени зона эрозии (кратер распыления) образуется в соответствии с конфигурацией магнитного и электрического полей магнетрона и представляет собой кольцевую канавку с поперечным профилем, как показано на рис. 2. В пределах поперечного профиля этой канавки исследуемые зоны были выбраны следующим образом:

1. "**I зона** (не расп.обл.)" – располагается на краю поверхности мишени. Поскольку эта часть поверхности практически не подвергается распылению, представляет собой исходное состояние мишени после прессования.
2. "**II зона**, 7мм от края" – располагается в 7 мм от края кратера распыленной области мишени и находится примерно по центру половины образующей профиля распыления, между краем кратера и его самой глубокой точкой.
3. "**III зона**, 12мм от края" – располагается примерно в 12 мм от края кратера распыленной области мишени и находится в самой глубокой точке кратера профиля распыления.

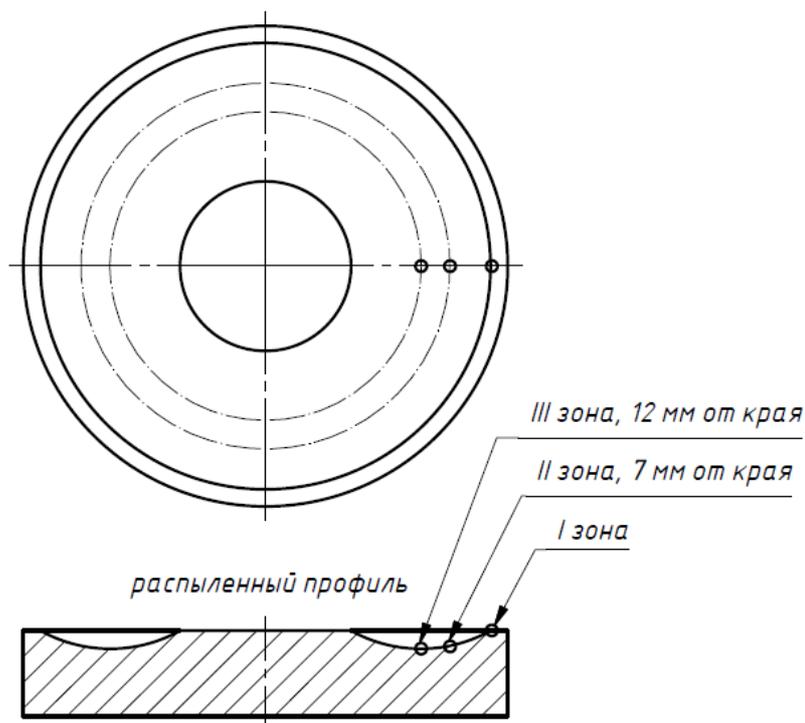


Рис. 2. Схема расположения исследуемых зон на поверхности мишени  $Ti+Al+MoS_2$

В рассматриваемых зонах изучение поверхности осуществлялось в относительно крупных областях, для определения усредненного химического состава элементов, а также в мелких областях, имеющих характерные геометрические особенности и

поверхностные микроструктуры, для определения локального химического состава. Примерное расположение исследованных областей, в пределах выбранных зон, показано на рис. 3.

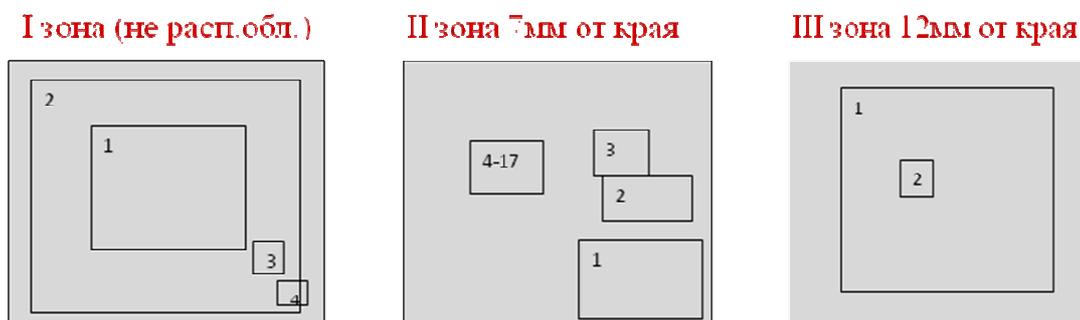


Рис. 3. Схема расположения областей в исследуемых зонах на поверхности мишени Ti+Al+MoS<sub>2</sub>, в которых проводились измерения и изучались поверхностные структуры

Измерения химического состава элементов, полученные для указанных на рисунке 3 областей, были обработаны и приведены к атомному процентному соотношению основных компонентов мишени. Полученные для характерных областей поверхности результаты отражены в таблице 1, номера областей на рис. 3 соответствуют номерам, указанным в таблице.

На основании полученных данных, для исходной поверхности мишени, зоны "I" (области № 1-4 из таблицы 1), определен состав MoS<sub>2</sub> со средним содержанием порядка 89 ат.% (по данным для большей области, № 2) и отклонением (неоднородностью) для разных областей зоны "I" на уровне 3 %.

Для металлов, содержание которых в мишени существенно меньше, удельная неоднородность состава в рассматриваемых областях существенно выше и достигает 50 % для алюминия и 20 % для титана, при этом их доля в общем составе примерно одинакова.

Отличия в среднем содержании компонентов для исследуемых зон "II" и "III" составляет 25 % для дисульфида молибдена, порядка 1 % - для алюминия, а для титана, - примерно, 2,5 %. Сравнение составов не распыленной зоны с зонами, которые находятся на разных участках профиля распыления и были распылены с разной интенсивностью, свидетельствует о существенной, кардинальной разнице в составах, причем, соотношение между дисульфидом молибдена и металлами меняется, практически, на противоположное. При этом между распыленными зонами "II" и "III" нет такой существенной разницы в

составах. Можно предположить, что такое распределение компонентов в не распыленной зоне "I" (с существенным преобладанием в составе дисульфида молибдена) сформировалось в процессе прессования мишени, и вследствие особенностей кристаллического строения MoS<sub>2</sub>, низкого внутреннего трения, он был выдавлен в тонкий приповерхностный слой. После распыления этого приповерхностного слоя соотношение компонентов выравнивается.

Таблица 1

Химический состав областей мишени Ti+Al+MoS<sub>2</sub> (атомные проценты)

№ области	Al,%	Ti,%	MoS <sub>2</sub> ,%	Площадь области, мкм <sup>2</sup>
I Зона (не расп.обл.)				
1	2,74	5,68	91,59	111000
<b>2</b>	<b>5,3</b>	<b>5,8</b>	<b>88,9</b>	<b>260000</b>
3	5,34	7,1	87,55	1200
4	2,63	5,62	91,75	500
II Зона, 7 мм от края				
<b>1</b>	<b>57,45</b>	<b>36,11</b>	<b>6,44</b>	<b>286000</b>
2	1,85	5,01	93,05	49000
3	2,63	5,42	91,95	20000
4	96,33	0,66	3,01	20,4
5	92,08	7,2	0,73	20,4
6	98,79	0,7	0,51	20,4
7	53,26	4,44	42,3	48
8	8,07	7,05	84,87	15,7
9	18,09	10,1	71,81	4,6
10	15,78	12,1	72,12	18,7
11	26,44	10,35	63,2	0,7
12	20,64	8,5	70,89	4
III Зона, 12 мм от края				
<b>1</b>	<b>58,09</b>	<b>37,07</b>	<b>4,83</b>	<b>714000</b>
2	92,42	1,36	6,23	4900

На рисунке 4, а показан участок исследуемой поверхности (области анализа для спектров 1-3 соответствуют областям №№ 1-3 из зоны "II" таблицы 1). Участок содержит

явно просматривающееся на изображении пятно какого-то одного компонента и, как показывают данные (области № 2 и № 3 из табл. 1) это пятно преимущественно состоит из дисульфида молибдена.

Дальнейшее изучение локальных участков поверхности, имеющих площади в несколько или десятки квадратных микрометров, позволило обнаружить следующие особенности структуры поверхности, образовавшейся в результате распыления. На рисунке 4,б показан увеличенный участок поверхности (области спектров 1-5 соответствуют областям №№ 4-8 из табл. 1), содержащий частицы алюминия (спектры 1-3, области №№ 4-6), которые расположены ниже уровня частиц дисульфида молибдена (спектр 5, область № 8). Это свидетельствует о формировании разноуровневой поверхностной структуры вследствие различия коэффициентов распыления разных компонентов мишени.

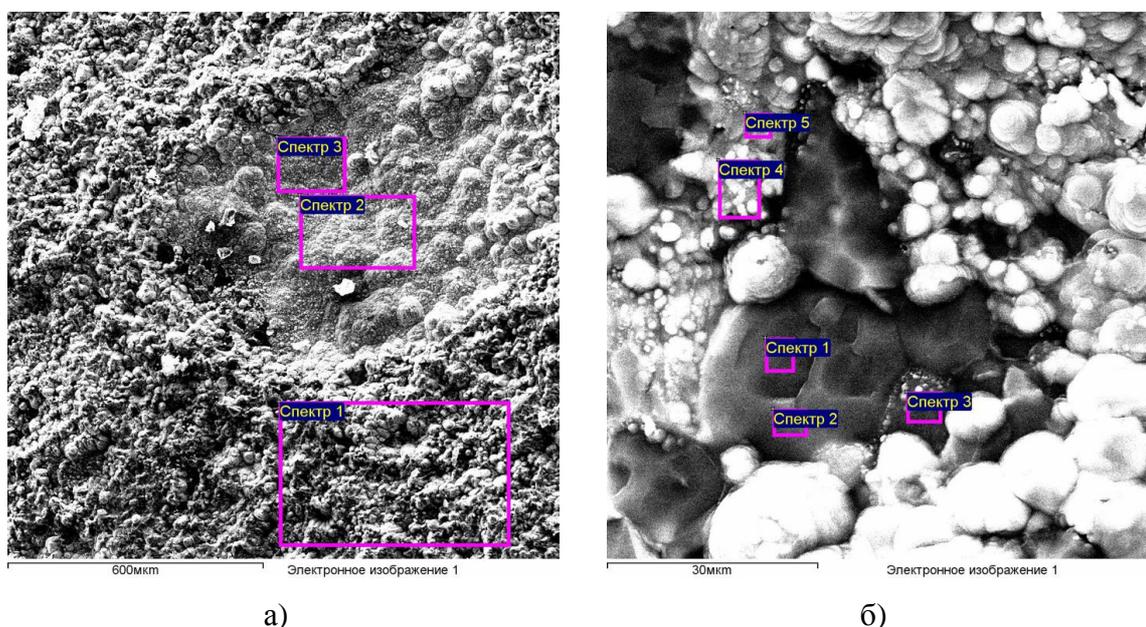


Рис. 4. Электронная микроскопия участков поверхности мишени Ti+Al+MoS<sub>2</sub>: а) с локальным пятном MoS<sub>2</sub> (спектр 2,3), б) частицы Al на участке (спектр 1-4)

Еще одна из характерных областей поверхности приведена на рис. 5. Основное содержимое областей спектров 1-4 (области №№ 9-12 из табл. 1) на рис. 5 составляет дисульфид молибдена (примерно 70 атомных процентов), который распыляется более медленно и в результате его распыления образуются слоистые пирамидальные структуры округлой формы, зауженные к вершине. На снимке явно просматриваются пустоты вокруг пирамидальных структур, образовавшиеся за счет распыления окружающих элементов с более высоким коэффициентом распыления.

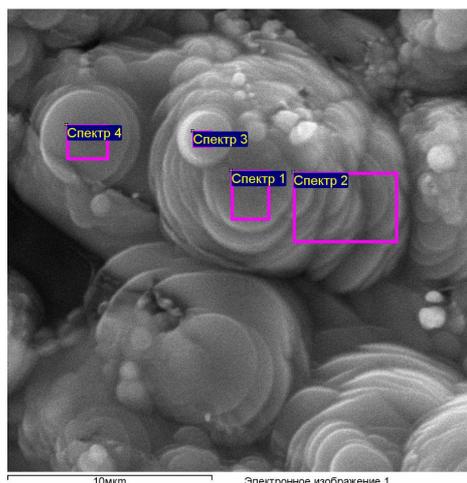


Рис. 5. Электронная микроскопия участка поверхности мишени Ti+Al+MoS<sub>2</sub> с пирамидальными образованиями слоистой структуры

### Покрyтия, полученные распылением мишени состава Ti+Al+MoS<sub>2</sub>

Для изучения химического состава покpытий, сформированных при распылении изучаемой мишени, были подготовлены три группы образцов с покpытиями, наносимыми одновременно на плоские подложки из стали и ситалла:

1. Покpытие № 1. Формировалось на промежуточной стадии распыления мишени Ti+Al+MoS<sub>2</sub>.
2. Покpытия № 2 и № 3. Наносились в двух последовательных, отдельных вакуумных циклах, одно за другим, после чего мишень была снята с магнетрона и передана на электронно-микроскопические исследования.

Таблица 2

Химический состав покpытий (данные в атомных процентах), нанесенных распылением мишени Ti+Al+MoS<sub>2</sub>

№ покpытия	Al,%	Ti,%	MoS <sub>2</sub> ,%
Подложка - сталь			
№1. Образец 15.04	52,98	32,5	14,53
№2. Образец 03.06	53,53	33,23	13,24
№3. Образец 04.06	53,04	34,7	12,25
Подложка - ситалл			
№1. Образец 15.04	51,94	33,61	14,45
№2. Образец 03.06	51,85	34,95	13,2
№3. Образец 04.06	51,52	36,07	12,41

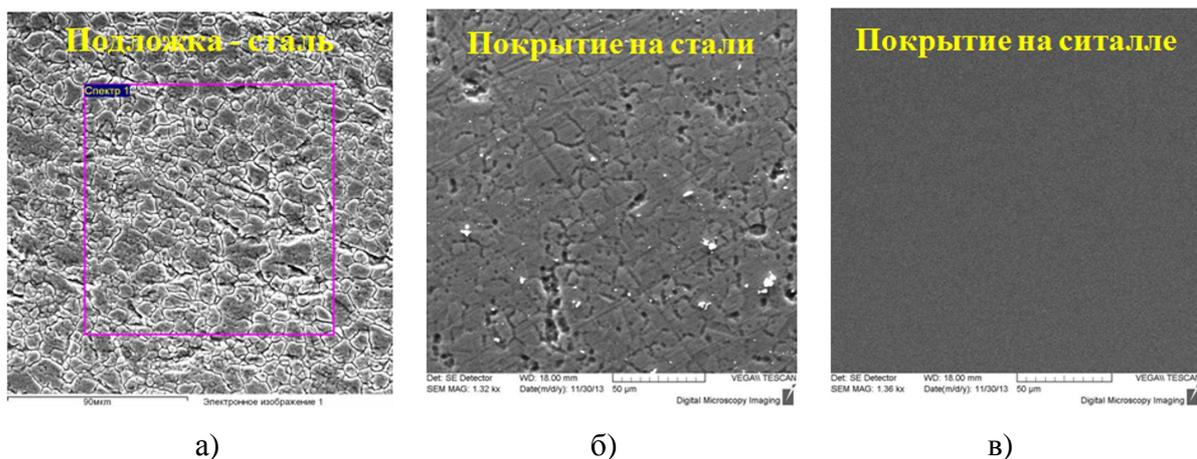


Рис. 6. Электронная микроскопия поверхности: а) подложка из стали; б) покрытие №1 на подложке из стали; в) покрытие №1 на подложке из ситалла

Полученные результаты анализа химического состава покрытий, сформированных на различных подложках, представлены в таблице 2. Внешний вид поверхности подложки из стали X18H10T представлен на рис.6, а. Поверхность образца на основе подложки из стали с нанесенным покрытием представлена на рис. 6, б. Поверхность покрытия на подложке из ситалла изображена на рис. 6, в.

Полученные данные (табл. 2) свидетельствуют о некотором изменении соотношения титана и дисульфида молибдена в составе покрытий в процессе выработки мишени, при практически постоянном содержании алюминия. Так, с увеличением времени использования мишени происходит нарастание доли титана в составе покрытия и одновременное снижение доли дисульфида молибдена.

## ВЫВОДЫ

На основании выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

1. В процессе холодного прессования многокомпонентной мишени  $Ti+Al+MoS_2$  возможно вытеснение дисульфида молибдена в поверхностные слои, что проявляется в повышенном содержании дисульфида молибдена на поверхности мишени.
2. По мере распыления мишени, вследствие различия коэффициентов распыления различных материалов, на локальных участках поверхности возникают неоднородности состава, которые могут быть существенными. В исследовании были обнаружены области с локальным отклонением состава на десятки процентов.

3. Измерения химического состава на относительно больших участках (около квадратного миллиметра) свидетельствуют о примерно равных средних составах элементов с различием в несколько процентов. Однако для исследуемого профиля распыленного кратера обнаружено некоторое снижение доли дисульфида молибдена с увеличением глубины.
4. По мере распыления мишени и увеличении ее выработки происходят изменения в соотношения титана и дисульфида молибдена в составе покрытий, при этом содержание алюминия практически не меняется. Так, с увеличением времени использования мишени наблюдается увеличение доли титана и одновременно снижается доля дисульфида молибдена.

#### **Список литературы**

1. Беликов А.И., Калинин В.Н., Никонов И.И. Вакуумная технология формирования нанокompозитных твердосмазочных покрытий методом магнетронного распыления композитной мишени // XX Научно-техническая конференция с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника»: материалы. М.: Российское научно-техническое общество Вакуумное общество, 2013. С. 194-198.
2. Lince J.R., Kim H.I., Adams P.M., Dickrell D.J., Dugger M.T. Nanostructural, electrical, and tribological properties of composite Au–MoS<sub>2</sub> coatings // Thin Solid Films. 2009. № 517. P. 5516–5522.
3. Scharf T.W., Rajendran A., Banerjee R., Sequeda F. Growth, structure and friction behavior of titanium doped tungsten disulphide (Ti-WS<sub>2</sub>) nanocomposite thin films // Thin Solid Films. 2009. № 517. P. 5666–5675.
4. Беликов А.И., Коробова Н.В., Никонов И.И., Берстнев М.В. Формирование комбинированных упрочняющих покрытий вакуумными ионными методами // 8-я Международная конференция «Пленки и покрытия – 2007» (Санкт-Петербург, 22 марта 2007 г.): материалы. Санкт-Петербург, 2007. С. 81-87.