

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Павлов Андрій Володимирович

УДК 539.231:793.72:001.891.573

**СТРУКТУРА, ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ
СИСТЕМИ
ТИТАН-ВУГЛЕЦЬ**

01.04.07 - Фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Суми – 2003

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Сумському державному університеті
Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник – кандидат фізико-математичних наук, доцент
Сумського державного університету **Перекрестов В'ячеслав Іванович**,
доцент кафедри фізичної електроніки

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Харківського Національного технічного університету “ХПІ”
Панчеха Петро Олексійович,
професор кафедри матеріалознавства для електроніки та геліоенергетики

кандидат фізико-математичних наук, доцент Сумського державного
педагогічного університету ім.А.С.Макаренка
Лобода Валерій Борисович,
декан фізико-математичного факультету

Провідна установа Харківський національний університет ім.В.Н.Каразіна, кафедра загальної та
прикладної фізики

Захист відбудеться “25” грудня 2003 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради
К 55.051.02 у Сумському державному університеті за адресою: 40007, м.Суми,
вул.Римського-Корсакова, 2, ауд.216, корпус ЕТ.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Сумського державного університету.

Автореферат розісланий “24” листопада 2003р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради _____ А.С.Опанасюк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Інтенсивний розвиток науки і техніки потребує створення конструкційних матеріалів, захисних покриттів та технологій з якісно новими характеристиками. Основним критерієм оптимізації технологій стає їх низька енергоємність та дешевизна сировини для отримання покриттів. У зв'язку з цим треба відмітити те, що метод магнетронного розпилення при його поглибленому вивченні і модернізації може успішно задовольнити всі раніше поставлені вимоги і тим самим створити належну конкуренцію більш енергоємним технологіям, що широко використовуються. Визначення оптимальних технологічних параметрів розпилення та конденсації, конструювання максимально ефективних робочих установок і вдосконалення їх магнітних систем є необхідними умовами успішного розвитку цього технологічного напрямку.

Покриття на основі системи Ti–C в залежності від хімічного складу мають широкий спектр фізико-механічних та електрофізичних властивостей. Існує багато хімічних складів цієї системи, що потребують детального дослідження і систематизації, що, в свою чергу, дозволить створювати матеріали з необхідними властивостями.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація виконана на кафедрі фізичної електроніки Сумського державного університету Міністерства освіти і науки України в рамках проекту 84.02.04.00-02 – “Вивчення процесів карбідизації титану і вольфраму в залежності від хімічного складу та технологічних параметрів розпилення низькотемпературною плазмою металів та вуглецю”.

Мета і задачі досліджень. Метою роботи є встановлення загальних закономірностей утворення і систематизація інформації про структуру, фазовий склад та фізико-механічні характеристики покриттів на основі системи Ti–C з широким спектром хімічних складів, а також отриманих при конденсації вуглецево-титанових парів із різним ступенем пересичення. При цьому важливим є визначення оптимальних технологічних параметрів конденсації покриттів, отриманих методами роздільного іонного розпилення Ti і C в інертному глибокоочищеному середовищі.

Для досягнення поставленої мети вирішуються такі *основні задачі*:

- побудова математичної моделі, що дозволяє проводити розрахунок хімічного складу шарів у залежності від геометричних характеристик розпилювальної системи і радіального розподілу іонного струму поблизу поверхні мішені;
- створення вакуумних умов, що забезпечують максимальну чистоту процесу осадження покриттів та дозволяють одержувати шари без домішок;
- визначення оптимальних геометричних параметрів розпилювальної системи і потужності, поданої на розпилювач;

- створення вдосконаленої магнетронної розпилювальної системи для отримання шарів зі змінним за товщиною хімічним складом;
 - вивчення структури і фазового складу даних покриттів, одержаних за допомогою конденсації вуглецево-титанових парів з різним ступенем пересичення;
 - вивчення основних фізико-механічних характеристик покриттів, осаджених на різні підкладки.
- Систематизація отриманої інформації;
- одержання та оптимізація перехідних розвантажувальних прошарків між покриттями системи Ti-C і різними типами підкладок;
 - вивчення основних електрофізичних властивостей епітаксialних плівок карбиду титану.

Об'єктом досліджень вибрано структурно-фазовий стан та фізико-механічні властивості, відповідно *предметом* – властивості покриттів системи Ti-C, отриманих магнетронним розпиленням.

Згідно з поставленим завданням використовувалися такі *методи одержання і дослідження* зразків:

- конденсація вуглецево-титанових парів у процесі магнетронного розпилення відповідних компонентів;
- растрова і просвічувальна електронна мікроскопія (ПЕМ і РЕМ) в режимі мікродифракції електронів;
- рентгеноструктурний аналіз;
- мікротвердість визначалась вдавлюванням та дряпанням діамантовим індентором;
- електрофізичні характеристики вивчалися на підставі досліджень електропровідності та коефіцієнта Холла.

Наукова новизна одержаних результатів. Основні отримані результати :

- розроблена математична модель, що дозволяє проводити розрахунок хімічного складу покриттів системи Ti-C та перехідних розвантажувальних композитів в залежності від геометричних характеристик розпилювальної системи і радіального розподілу іонного струму поблизу поверхні мішені;
- створена та впроваджена методика отримання високоефективних термоемісійних шарів на базі системи Ti-C;
- вперше вивчена структура і фазовий склад покриттів, отриманих при низьких, а також високих пересиченнях конденсованих парів;
- визначені фізичні та технологічні умови епітаксії TiC на відколках KCl, синтезована карбідна фаза у вигляді TiC₂, а також виявлені умови утворення діамантових фаз у випадку гранично малої концентрації титану;

- оптимізований хімічний склад перехідних розвантажувальних прошарків на основі Cr, Ti і C, які забезпечують мінімальні критичні напруги на межі поділу шар TiC_{1-x} - підкладка;
- вивчена взаємозалежність фізико-механічних властивостей покриттів системи Ti–C з хімічним складом та структурно-фазовими характеристиками, а також з інтенсивністю відведення теплової енергії від ростової поверхні;
- визначені основні електрофізичні параметри епітаксialьних шарів Ti.

Практичне значення отриманих результатів полягає в можливості використання відповідних оптимальних технологічних параметрів малоенергоємного магнетронного розпилення і даних з фізико-механічних та електрофізичних властивостей покриттів для синтезу високотвердих або ефективних термоемісійних шарів на основі системи титан-вуглець з контрольованим хімічним складом.

Особистий внесок дисертанта. Результати дисертаційної роботи є підсумком досліджень, виконаних автором разом із науковим керівником, і полягають в аналітичній обробці літературних джерел, у виготовленні елементів матеріальної бази, у проведенні експериментів та обробці отриманих при цьому даних, а також у висуванні та реалізації ідей, проведенні аналітичних і комп'ютерних розрахунків, написанні і підготовці до друку ряду статей. Особисто автором підготовлено статті [2,5,7], тези [8], проводилися експерименти, розрахунки та обговорювалися результати за матеріалами робіт [1,3,4,6,9-11].

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися на таких конференціях: Третій Міжнародній конференції “MPSL–1999” (Суми, Україна, 1999); Восьмій Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок “МКФТТП–VIII” (Івано-Франківськ, Україна, 2001); Четвертій Міжнародній конференції “MPSL–2001” (Феодосія, Україна, 2001).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 11 друкованих робіт: 7 – у науково-технічних журналах, що входять до переліку ВАК, 3 – у збірниках тез доповідей, поданих на міжнародних конференціях, один патент.

Структура і зміст роботи. Робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків і списку використаних джерел із 100 найменувань. Повний обсяг дисертації складає 136 сторінок, містить 46 рисунків і 8 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, сформульована мета та визначені основні завдання дослідження, наукова новизна, практична значущість наукових результатів, наведена структура роботи і особистий внесок автора.

У першому розділі “Літературний огляд” проведено аналітичний огляд і аналіз основних літературних даних з механічних, електрофізичних, теплофізичних та емісійних властивостей масивних і плівкових зразків з'єднань на основі системи Ti-C, отриманих різними промисловими способами. Особлива увага приділяється опису процесу магнетронного розпилення, а також проведений аналіз стану проблеми одержання покриттів. Наводиться існуюча математична модель для розрахунку хімічного складу покриттів, що отримані при магнетронному розпиленні, висвітлені основні проблеми, вирішення яких дозволяє вдосконалити наведену модель.

У другому розділі “Методика проведення експериментів” аналізуються об'єкти і методи дослідження, наведений опис приладів для проведення експериментів методами двомагнетронного розпилення і розпилення складових мішеней (рис.1). Наводиться методика проведення експерименту щодо отримання плівок для дослідження структурно-фазового складу і електрофізичних властивостей конденсатів системи Ti-C.

Рис.1. Схеми установок для проведення експериментів:

а - двомагнетронна розпилювальна система; б - система для розпилення складової мішені: 1 - магнетронні розпилювачі; 2 - мас-аналізатор; 3 - клапан, що з'єднує камеру з дифнасосом; 4 - підкладкотримач з нагрівачем; 5 - заслінка; 6 - екран-перегородка

Негативний вплив залишкових хімічно активних газів багаторазово зростає при конденсації слабопересичених парів або, іншими словами, малоінтенсивних парових потоків з метою отримання бездомішкових вуглецево-титанових. У цьому зв'язку вакуумна система, що використовувалась, дозволяла знизити парціальний тиск хімічно активних газів до 10^{-8} Па, а також контролювати їх хімічний склад. Докладно дослідження кінетики зміни складу хімічно активних газів у процесі їх відкачування за допомогою нанесення Ti на внутрішню поверхню вакуумної камери викладені в роботі [1]. Хімічний склад конденсатів визначався як за допомогою розрахунків на підставі конфігурації складової мішені і розподілу в зоні ерозії іонного струму, так і за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Шари конденсувалися на склі і відколках KCl одночасно при температурі 150–500⁰С. Розпилення проводилося в атмосфері Ag при його тиску ~10 Па. Підведена до розпилювача складової мішені потужність складала лише 3÷5 Вт, що і дозволило сформувати досить слабкий паровий потік. Відстань від складової мішені до підкладок складала 4S (S – радіус зони, що розпилюється).

З метою перевірки вакуумних умов осадження був вивчений фазовий склад плівок Ti, осаджених в умовах малих швидкостей нарощування. Отримані в цих умовах конденсати мали ГПУ-гратку титану, що, з обліком гетерних властивостей Ti, підтверджує низькі парціальні тиски хімічно активних газів.

Структура і фазовий склад шарів досліджувалися в просвічувальному електронному мікроскопі з використанням режиму мікродифракції електронів. При цьому структурно-фазовий аналіз проводився в шарах, відокремлених від КСІ, а хімічний аналіз здійснювався в конденсатах, нанесених на скло. Для вивчення мікротвердості шари наносилися на продовгуваті мідні, скляні та сталеві (Р6М5 и 38Х2М10А) підкладки товщиною 2 мм. Дослідження температурних залежностей питомого опору (ρ), коефіцієнта Холла (R_x), а також їх похідних робилися в шарах, осаджених на відколки КСІ.

Перед осадженням шару системи Ті-С готувалися контактні майданчики методом послідовного нанесення на відколки КСІ за один технологічний цикл при $T \sim 500$ К плівок хрому та срібла, товщини яких відповідно складали приблизно ~ 50 та 200 нм. Відтворення розмірів контактних майданчиків досягалося за допомогою спеціальних біметалічних масок, виконаних методом фотолітографії. Приготовлені за такою методикою майданчики мали добру адгезію, теплопровідність й електропровідність, а також були стійкі до окисних процесів. Динамічна вольт-амперна характеристика, знята при проходженні струму через контактні майданчики і плівки з'єднань за допомогою запам'ятовувального осцилографа С8-13 в інтервалі струмів від 0 до 25 мА, мала лінійний характер, що вказує на омичність контакту.

Також наводиться опис запатентованої магнітної системи МРС, що є альтернативною вищенаведеним методам одержання покриттів.

У **третьому розділі** “Розрахунок радіальних розподілів хімічного складу і товщини покриттів системи Ті-С” за допомогою виразу для визначення маси речовини, осадженої на одиницю площі підкладки під кутом θ при розпиленні атомів з нескінченно малої поверхні dA_r під кутом φ :

$$\frac{dM_r(\varphi, \theta)}{dA_r} = \frac{M_e}{\pi r^2} \cos \varphi \cos \theta, \quad (1)$$

де M_e – маса речовини, що розпилюється.

Був отриманий вираз для радіального розподілу товщини конденсовної плівки, що можна подати у такому вигляді:

$$d = \iint_{l,S} \frac{2\Gamma(S) S d S dt}{\rho} \frac{h^2 (h^2 + l^2 + S^2) \cos \psi - S h (h^2 - l^2 + S^2) \sin \psi}{[(h^2 - l^2 + S^2) + (2lh)^2]^{3/2}}, \quad (2)$$

де ρ – густина матеріалу плівки; ψ – кут між нормаллями до площини мішені за відсутності рельєфу та при її виробленні; l – відстань від центра підкладки до розглянутої точки; h – відстань від мішені до підкладки; $\Gamma(S)$ – радіальний розподіл швидкості розпилення мішені; t – час осадження.

Рис.2. Структура і взаємоположення складової мішені (а) та підкладки з покриттям (б)

Вираз (2) враховує зміну швидкості розпилення уздовж профілю мішені і рельєф технологічного вироблення матеріалу, що формується при відносно тривалій експлуатації однієї мішені. Він також дозволяє при елементарному перерахунку одержати розподіл хімічного складу багатоконпонентних покриттів при використанні складових мішеней. Була отримана універсальна функція радіального розподілу швидкості розпилення поверхні мішені у вигляді такого виразу:

$$\Gamma(S) = \Gamma_0(1 + f_2(S)) \cdot (1 + f_1(S)) / 4 + \Gamma_m(1 - f_1(S)) / 2, \quad (3)$$

де Γ_0 і Γ_m відповідно швидкості розпилення в центрі мішені та в центрі зони ерозії; $f_1(S) = \cos(2\pi(S/S_m)^k)$; $f_2(S) = \cos(\pi(S/S_m)^k)$; k – показник, що визначає положення зони ерозії; S_m – максимальний радіус зони розпилення.

Для конкретного випадку Γ_0 і Γ_m можна визначити, розділивши відповідну глибину вироблення на час його утворення (за умови незмінності технологічних параметрів роботи розпилювача), і отримане значення помножити на густину матеріалу, що розпилюється. Комп'ютерний розрахунок з використанням виразів (2) і (3) за допомогою чисельних методів дозволяє одержати розподіл товщини отриманої плівки, хімічного складу нанесених покриттів, оптимальні геометричні характеристики розпилювальної системи та ін.

Побудована математична модель була підтверджена експериментально. На основі даної теорії були проведені розрахунки для елементарного пірамідального елемента мікрорельєфу і зроблений розрахунок коефіцієнта перенесення речовини, що розпилюється, з мішені на підкладку з використанням виразу

$$\delta = \frac{M_{осад.}}{M_e} = \frac{\int_0^{S_m} \Gamma(S) \cos \psi(S) S dS}{\int_0^{S_m} \Gamma(S) S dS}. \quad (4)$$

Четвертий розділ “Структура, фазовий склад та електрофізичні властивості шарів системи Ti–C, отриманих при конденсації слабопересичених вуглецево-титанових парів” містить результати досліджень структури, фазового складу і електрофізичних властивостей шарів системи Ti–C, отриманих при конденсації слабопересичених вуглецево-титанових парів та при концентрації C менше 50 ат.%. Також у цьому розділі містяться результати досліджень структури та фазового складу покриттів системи Ti–C, отриманих при технологічних умовах діамантоутворення і при концентраціях C понад 50ат.%.

При мінімальному вмісті вуглецю в шарах (~4ат.%) на електроннограмах були наявні віддзеркалення тільки від α -Ti. Цей факт підтверджує низький парціальний тиск хімічно активних газів, інакше через підвищені гетерні властивості Ti обов’язковим буде створення його кисневих або азотних сполук. Аналіз міжплощинних відстаней електроннограми від α -Ti і геометрії розміщення рефлексів дозволив виділити основні текстури росту, при яких $(0001)_{\alpha\text{-Ti}} \parallel (001)_{\text{NaCl}}$ та $(03\bar{3}5)_{\alpha\text{-Ti}} \parallel (001)_{\text{NaCl}}$.

При цьому мікроструктура конденсатів являла собою полікристал з середнім розміром зерен ~40 нм. Перехід хімічного складу в евтектичну область $\text{TiC}_{1-x} + \alpha\text{-Ti}$ з концентрацією $C \sim 10$ ат.% супроводжувався зменшенням середніх розмірів зерен до 14 нм та розмитістю їх границь. Поряд з цим на електроннограмах з’явилися рефлекси від епітаксіально орієнтованого TiC_{1-x} . Розрахунок електроннограм та побудова відповідних перетинів зворотних ґраток підтвердили наявність раніше виділених текстур $\alpha\text{-Ti}$, а також наявність ГЦК-ґратки TiC_{1-x} з періодом ~0.43 нм і взаємною орієнтацією $(001)_{\text{TiC}_{1-x}} \parallel (001)_{\text{KCl}}$. Зафіксована при цьому стабілізація електрофізичних властивостей шарів є можливим наслідком наявної зерномежової карбідізації.

Послідовне підвищення концентрації вуглецю до 27 ат.%, як і очікувалось, призводила до послідовного підвищення інтенсивності віддзеркалень від TiC_{1-x} та послаблення дифракційних максимумів від $\alpha\text{-Ti}$. При цьому, як показали мікродифракційні дослідження, мікроструктура містить відносно крупні включення $\alpha\text{-Ti}$ та посилюється розмитість дифракційних максимумів на електроннограмах, яку можна пояснити наявністю неупорядкованого міжзернистого простору. Можливо, в зв’язку з тим, що хімічний склад конденсатів близький до гомогенної області існування TiC_{1-x} , а також через наявність включень $\alpha\text{-Ti}$, створюються передумови з’явлення незв’язаного та неупорядкованого вуглецю на поверхні зерен TiC_{1-x} . Така локальна хімічна неоднорідність, в свою чергу, може пояснюватися підвищеним вкладом в структуроутворення дифузійних процесів адатомів, які проявляють себе більш виражено у випадку конденсації слабопересичених парів.

Слід відмітити, що характер залежності коефіцієнта Холла $R_x(T)$ та чисельне значення R_x добре збігаються з відповідними параметрами $\text{TiC}_{0.96}$, а питомий опір ρ знаходиться в інтервалі

значень від полікристалічного до монокристалічного TiC, що підтверджує високий ступінь структурної упорядкованості даних зразків.

Досліджений методом дифракції електронів фазовий склад плівок системи Ti-C з концентрацією C від 50 до 100ат.%, отриманих методом іонного розпилення C та Ti з подальшим осадженням парів, які мають гранично низьке пересичення. Встановлено утворення з'єднання TiC₂, що має ОЦК-гратку з періодом 0,294 нм. Збільшення вмісту C понад 64ат.% супроводжувалося переходом до діамантової фази. На підставі отриманих експериментальних даних була побудована гратка TiC₂, наведена на рис.3. При цьому враховувалися валентність і взаємна ортогональність зв'язків C. Побудована гратка за своєю суттю є підсумком впровадження в міжвузловину ГЦК-гратки TiC чотирьох атомів C. Перехід від TiC₂ до діамантової фази при зниженні концентрації Ti, мабуть, визначається стиском вуглецевої підгратки до діамантової форми.

Зниження T_к, підвищення швидкості нарощування плівки (тобто зростання пересиченості парів), а також збільшення парціального тиску хімічно активних газів, приводить до посилення дисперсності і появи фази графіту. Мабуть, необхідною умовою утворення діамантової фази і TiC₂ є також наявність у розпиленому іонами потоці атомів із підвищеними енергіями. Можливо, визначальну роль відіграють також розігрів ростової поверхні вторинними електронами та абсолютна стабільність технологічного процесу.

Рис.3. Структура гратки TiC₂

У п'ятому розділі “Фазовий склад, структура та фізико-механічні властивості шарів системи Ti-C, отриманих при конденсації високопересичених вуглецево-титанових пар” викладені результати досліджень фазового складу і структури шарів системи Ti-C, отриманих при конденсації високопересичених вуглецево-титанових парів. Особлива увага приділяється формуванню шарів Ti-C_{1-x} (0<x<0.43) з перехідним підшаром C_г, тому що в усіх випадках після завершення технологічного процесу нанесення покриття товщиною понад 32 мкм його центральна частина, тобто область, прилегла до осі розпилювача, в тому або іншому ступені відшаровувалася від підкладок. При цьому відшаровування, як правило, відбувалося після розгерметизації вакуумної камери.

Описується методика отримання перехідного розвантажувального композита на межі поділу скло-TiC при іонному розпиленні складової мішені. Метою даного експерименту є забезпечення високої адгезії та делокалізація внутрішніх напруг, які виникають через високі значення модулів пружності скла і TiC, а також різниці їх коефіцієнтів температурного розширення (КТР), що

викликає злущування покриття при формуванні відносно товстого ($>20\text{мкм}$) шару TiC на поверхні скла.

При отриманні високоефективних термокатодів вивчені морфологія поверхні, фазовий склад і структура плівок системи Ti-C , що були отримані методом розпилення двома магнетронами Ti і C . Порівнюючи струми емісії з боку плівки системи Ti-C і зі зворотного боку підкладок, що являли собою тонкі пластини W або Mo , були вивчені емісійні властивості в широкому спектрі хімічних складів.

Як показали дослідження, емісійні властивості плівок системи Ti-C багато в чому залежать від початкового режиму нагрівання. Так, при високошвидкісному початковому розігріванні до $1500\text{-}1800\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається тільки короточасне підвищення емісійних властивостей, а отримання ефективних термокатодів можливе при східчастому нагріванні плівок $\text{Ti-C}_{1-x} + \alpha\text{-Ti}$, яке призводить до формування гомогенного карбіду з підвищеним вмістом Ti . При цьому відбувається значне збільшення кристалічних зерен та підвищується шорсткість плівок, що, можливо, також збільшує емісію електронів.

Вимірювання механічних характеристик сформованих покриттів проводилося за стандартними методиками. Результатом цього є ряд механіко-фізичних залежностей для шарів різного хімічного складу.

В області гомогенності TiC_{1-x} ($0 < x < 0,43$) спостерігалось утворення ГЦК-ґратки типу NaCl із періодом $\sim 0,43\text{ нм}$ зі структурами, що слабо відрізняються при різних температурах конденсації, але з істотно більш вираженою текстурою при підвищених T_K . Відмінні риси фазового складу високотемпературних і низькотемпературних конденсатів були встановлені при концентрації C понад 50 ат. \% . Так, в області з концентрацією $\text{C} \sim 60\text{-}80\text{ ат. \%}$ і при $T_K = 1200^\circ\text{C}$, як показують електронографічні дослідження, шари вміщують Ti та незв'язаний аморфний вуглець, наявність якого вказує розвинуте дифузійне гало.

Вивчення закономірності зміни мікроструктури конденсатів зі збільшенням концентрації C в усьому діапазоні досліджених хімічних складів вказує на підвищення їх дисперсності. Більш вираженою є залежність дисперсності від хімічного складу для високотемпературних конденсатів, які мають при концентрації $\text{C} \sim 70\text{ ат. \%}$ менший середній розмір зерен, ніж при $T_K = 1200^\circ\text{C}$. Аномальне підвищення дисперсності зі збільшенням T_K швидше за все пояснюється переходом до утворення нового карбіду у вигляді TiC_2 .

Рис.4. Залежність радіального розподілу мікротвердості шарів, одержаних за допомогою розпилення складової мішені і конденсації на скло при $T_K \approx 420^\circ\text{C}$, потужність розпилювача складала 180Вт (7 - $d = 4S$; Δ - $d = 3S$; \circ - $d = 2S$; \bullet - $d = S$)

Рис.5. Електронограми шару TiC_{1-x} , сконденсованого при $T_K \sim 500^\circ\text{C}$ на відколи КСІ при низьких пересиченнях (концентрація $C \sim 50$ ат.%)

Рис.6 – Електронограми шару TiC_{1-x} , сконденсованого при $T_K \sim 500^\circ\text{C}$ на відколи КСІ при високих пересиченнях (концентрація $C \sim 50$ ат.%)

Була досліджена зміна мікротвердості та отримано ряд залежностей для високотвердих шарів TiC_{1-x} , осаджених на склі і металах (рис.4).

На основі аналізу експериментальних даних було встановлено, що найбільш високі значення мікротвердості можна отримати при вирощуванні шарів TiC_{1-x} на скляних підкладках при $T_K = 380 \div 420^\circ\text{C}$. Основною причиною формування шарів з низькою мікротвердістю (H_μ) є неможливість проходження процесу гомогенізації за умови інтенсивного відведення теплової енергії від ростової поверхні. Цей висновок підтверджується також тим, що при збільшенні часу осадження завжди проходило поступове збільшення H_μ , що є наслідком зниження тепловідведення від поверхні осадження за рахунок збільшення товщини дрібнодисперсного шару системи $Ti-C$ з відносно низькою теплопровідністю.

При збільшенні d (відстань мішень-підкладка) та при осадженні покриттів на скляні підкладки підведена до розпилювача потужність, необхідна для одержання максимального значення H_μ , визначається сталістю оптимальних конденсовних та енергетичних потоків, що доводяться на одиницю площі ростової поверхні, та зростає приблизно $\propto d^2$.

ВИСНОВКИ

1. На основі розрахунків можна зробити висновки:

- технологічне вироблення поверхні мішені веде до зменшення товщини осаджених покриттів;
- вироблення не має суттєвого значення при $H \geq 4S_m$, однак при $H \sim S_m$ різниця товщин в центрі підкладки з використанням виробленої і невиробленої мішеней може складати 5%, а при $H < S_m$ відпрацювання суттєво визначає характер розподілу товщини;

- закономірності товщинного розподілу обумовлюються посиленням фокусування пучка розпиленних атомів у процесі збільшення вироблення;
 - отримані універсальні функції профілю рельєфу мішені та швидкості розпилення можуть ефективно використовуватися для різних типів розпилювальних процесів;
 - оптимальний хімічний склад досягається при $h \geq 4S_m$.
2. Було виявлено, що оптимальний перехідний прошарок на основі Cr, Ti та C можна отримати при $d_1 \sim 50 \div 120$ нм, а пересування критичних напруг від поверхні скла вглиб перехідного шару при збільшенні h_1 та відповідно d_2 пов'язано з формуванням евтектики, що містить крихкий $Cr_{23}C_6$.
3. Використовуючи конденсацію слабопересичених вуглецево-титанових парів в умовах мінімальних парціальних тисків ($\sim 10^{-8}$ Па) хімічно активних газів, можна реалізувати епітаксію стехіометричного карбїду Ti на відколках KCl, а також отримати нову карбїдну сполуку TiC_2 та діамантову фазу, що обумовлюється, на наш погляд, селективним осадженням тільки тих адатомів, які під час термічної акомодатії створили з ростовою поверхнею достатньо міцні зв'язки.
4. Формування високотвердих шарів TiC_{1-x} методом іонного розпилення Ti і C в необхідних співвідношеннях обумовлюється можливістю акумуляції ростовою поверхнею енергії, яка виділяється на ній під впливом вторинних електронів, негативних іонів, а також при фазовому переході пара – конденсат.
5. У результаті дослідження структурно-фазового складу та фізико-механічних властивостей виявлено:
- найбільш ефективно процеси карбїдизації проходять на плоских поверхнях малогабаритних деталей, матеріал яких має відносно низьку теплопровідність;
 - розроблений метод нанесення покриттів завдяки універсальності, високому відтворенню та низькій енергоємності може бути використаний для отримання карбїдних шарів перехідних металів з будь-яким хімічним складом.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Перекрестов В.И., Кравченко С.Н. Изменение состава остаточных газов в камере в процессе осаждения пленки Ti // Приборы и техника эксперимента. – 2002. – №3. – С.123-126.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Перекрестов В.И., Кравченко С.Н., Павлов А.В. Механизмы роста и структура пленок Ti, полученных методом магнетронного распыления на постоянном токе // ФММ. – 1999. – Т.88, №5. – С.72-77.

2. Перекрестов В.И., Хворост В.А., Павлов А.В. Расчет радиального распределения химического состава покрытий системы Ti-C, осажденных при магнетронном распылении составной мишени // Сверхтвердые материалы.– 2000.– №5.– С.10-15.
3. Перекрестов В.И., Павлов А.В. Фазовый состав пленок системы Ti-C, полученных при технологических условиях алмазообразования и содержании углерода свыше 50ат.% // Письма в ЖЭТФ.– 2001.– Т.73, Вып.1.– С.17-21.
4. Перекрестов В.И., Кравченко С.Н., Павлов А.В. Структура и термоэлектронная эмиссия пленок системы Ti-C // ВАНТ.– 1999.– 2(10).– С.82-84.
5. Перекрестов В.И., Хворост В.А., Павлов А.В. Расчет радиального распределения толщины пленки, осажденной при магнетронном распылении дисковой мишени с выработанным рельефом поверхности // Поверхность.– 2001.– №11.– С.30-32.
6. Перекрестов В.И., Павлов А.В., Косминская Ю.А Фазовый состав, структура, а также некоторые физико-механические характеристики слоев системы Ti-C // Вісник СумДУ.– 2002.– №13(46).– С.140-150.
7. Перекрестов В.И., Павлов А.В. Формирование многослойного разгрузочного композита на границе раздела натрий-кальциевое стекло – Ti-C при ионном распылении составной мишени из Cr, C и Ti // Сверхтвердые материалы.– 2002.– №3.– С.58-63.
8. Перекрестов В.И., Павлов А.В., Кравченко С.Н. Расчет распределения толщины пленки, осажденной при магнетронном распылении мишени с выработанным рельефом // Third international conference MPSL-99, May 25-29, Sumy.– 1999.–С.76.
9. Perekrestov V.I., Pogrebnjak A.D., Pavlov A.V. Structure formation of films Ti-C under ion sputtering of composite target. IV international conference MPSL-2001, August 27-30, Feodosiya.– 2001.–С.143.
10. Перекрестов В.И., Хворост В.А., Павлов А.В. Структура, фазовый состав и механические свойства покрытий системы Ti-C, полученных методом составных компонент // VIII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок.– Івано-Франківськ, 2001.–С.123.
11. Магнитная система магнетронного распылительного устройства: А.с. 33751А UA, МКИ⁶ 7Н01J25/55, С23 С 14/35 / В.И.Перекрестов, А.В.Павлов, С.Н.Кравченко (Украина).– №99031772; Заявл.30.03.99. Опубл.15.02.01. Бюлл.№1.–1с.

АНОТАЦІЯ

Павлов А.В. Структура, фазовий склад та механічні властивості покриттів на основі системи титан-вуглець.– Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.– Сумський державний університет, Суми, 2003.

Дисертаційна робота присвячена вивченню загальних закономірностей та систематизації інформації про структуру, фазовий склад, фізико-механічні характеристики покриттів на основі системи Ti–C, отриманих при конденсації вуглецево-титанових парів з різним ступенем пересичення та співвідношенням компонентів. В роботі наведена математична модель розрахунку хімічного складу з урахуванням радіального розподілу швидкості розпилення речовини та геометричних параметрів розпилювальної системи. Особлива увага приділена опису та отриманню перехідних розвантажувальних шарів на межі поділу TiC-скло.

Ключові слова: магнетронне розпилення, мікротвердість, розвантажувальний композит, фазовий склад, мікроструктура, електрофізичні властивості, пересичення, хімічний склад.

SUMMARY

Pavlov A.V. Structure, phase condition and mechanical properties of layers deposited in base titanium-carbon system.– Manuscript.

Thesis for the candidate of physical and mathematical sciences on speciality 01.04.07 - Solid State Physics.– Sumy State University, Sumy, 2003.

The dissertation is devoted to the investigation of conformities and systematization information about structure, phase condition, physical and mechanical characteristics of the titanium-carbon system layers obtained by magnetron sputtering with different deposition parameters. Thin films of different compositions have been studied. The mathematical model for calculations of the chemical composition is developed to account geometrical parameters and radial dependence of sputtering system current. The method of growth distension composite on boundary between TiC and glass is proposed.

Key words: magnetron sputtering, microhardness, phase condition, microstructure, distension composite, electrophysical properties, chemical condition.

АННОТАЦИЯ

Павлов А.В. Структура, фазовый состав и механические свойства покрытий на основе системы титан-углерод.– Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела.– Сумский государственный университет, Сумы, 2003.

Диссертационная работа посвящена изучению общих закономерностей и систематизации информации о структуре, фазовом составе, физико-механических характеристиках покрытий на основе системы Ti–C, полученных при конденсации углеродно-титановых паров с различной

степенью пересыщения и соотношением компонентов. Особое внимание уделено описанию и получению переходных разгрузочных слоев на границе раздела TiC-стекло.

При помощи разработанной математической модели, учитывающей геометрические характеристики распылительной системы и радиальное распределение ионного тока вблизи поверхности мишени, проведен расчет химического состава, толщины покрытий системы Ti-C и переходных разгрузочных композитов. Был проведен сопоставительный анализ структур и фазовых составов покрытий системы Ti-C, полученных при низких и высоких пересыщениях конденсируемых паров. Была создана и реализована методика получения высокоэффективных термоэмиссионных слоев на базе системы Ti-C, определены технологические условия эпитаксии TiC и основные электрофизические параметры данных эпитаксиальных слоев на сколах KCl, синтезирована карбидная фаза TiC₂ и выявлены условия образования алмазной фазы.

С учетом оптимизированных технологических параметров получения слоев исследован физический механизм влияния интенсивности отвода тепловой энергии от ростовой поверхности на физико-механические свойства покрытий системы Ti-C.

Ключевые слова: магнетронное распыление, микротвердость, разгрузочный композит, фазовый состав, микроструктура, электрофизические свойства, пересыщение, химический состав.