

**ИЗСЛЕДВАНЕ НА ПОКРИТИЯ ОТ ALN, ПОЛУЧЕНИ ЧРЕЗ  
ПОСТОЯННОТОКОВО РЕАКТИВНО МАГНЕТРОННО РАЗПРАШВАНЕ****A RESEARCH OF ALN COATINGS OBTAINED FROM DIRECT CURRENT  
REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING****NIKOLAY IVANOV***Institute of Electronics  
Bulgarian Academy of Science  
72 Tzarigradsko Chausse  
1784 Sofia  
BULGARIA***DIMITAR DECHEV***Institute of Electronics  
Bulgarian Academy of Science  
72 Tzarigradsko Chausse  
1784 Sofia  
BULGARIA***PETAR PETROV***Institute of Electronics  
Bulgarian Academy of Science  
72 Tzarigradsko Chausse  
1784 Sofia  
BULGARIA***MARIA ORMANOVA***Institute of Electronics  
Bulgarian Academy of Science  
72 Tzarigradsko Chausse  
1784 Sofia  
BULGARIA***Abstract**

*An AlN coating obtained from DC reactive magnetron sputtering has been applied over preliminary surface cathode-ray modified and plasma nitrated samples made of tool steel W320. The resulting layers have been examined through X-ray diffraction, microhardness measurement and CALOTEST regarding respectively microstructure, microhardness and endurance.*

**Keywords:** Direct Current magnetron sputtering, microhardness, X-ray diffraction, CALOTEST

**ВЪВЕДЕНИЕ**

С нарастването на технологичните приложения на тънки слоеве от нитриди се увеличава и изследователския интерес към тези материали. В частност AlN е атрактивен материал благодарение на високата си температура на топене (~2400°C), топлопроводност ( $260 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), много висока твърдост ( $2.10^3 \text{ kgf.mm}^{-2}$ ), химическа и топлоустойчивост, високо специфично електрическо съпротивление ( $\rho = 10^9 - 10^{11} \Omega.m$ ) и др. [1,2,3].

Благодарение на много добрите си оптични и електроизолационни свойства AlN намира приложение в оптиката и микроелектрониката [4,5], както и като антикорозионно покритие върху Al и неговите сплави [6,7,8].

Алуминиевият нитрид може да бъде получен като тънкослойно покритие чрез различни методи: молекулярна лъчева епитаксия (MBE), химическо парно отлагане (CVD), реактивно разпрашване и др. А най-

често използваният метод е постояннотоково реактивно магнетронно разпръскване, поради своята простота, относително ниски разходи и възможността за получаване на покрития с добро качество.

В настоящата работа чрез DC- реактивно магнетронно разпръскване са получени слоеве от AlN върху инструментална стомана W320 с предварително извършени обработки електроннолъчева повърхностна модификация и плазмено нитриране. Чрез прилагане на електроннолъчева обработка върху образец от W320 се постига подобряване на механичните му свойства в резултат на високотемпературно нагряване и охлаждане при много високи скорости. Това довежда до издребняване структурата на материала, както и до повишаване на твърдостта. С помощта на метода „плазмено нитриране“ се нанася втори слой обогатен с азот. По този начин се получава двуслойна структура с подобрени експлоатационни свойства.

Получените експериментални образци от инструментална стомана W320 с обработки ЕЛО+ ПН + AlN са изследвани по отношение на микроструктура, микротвърдост и износостойчивост.

## ИЗЛОЖЕНИЕ

Експериментите са извършени върху образци от инструментална стомана W320 (0,31%С, 0,34%Si, 0,35%Mn, 2,9%Cr, 0,016%P, 0,013%S, 2,8%Mo, 0,5%V) с размери 20x20x4mm. Преди отлагане на слоевете от AlN са приложени последователно две повърхостни обработки: електроннолъчева модификация и плазмено нитриране.

Електроннолъчева модификация се извършва със сканиращ електронен лъч върху инсталация ESW 300/15-16 – Leybold Heraeus. Технологичните параметри на процеса са: ускоряващо напрежение - 55kV, ток на електронния лъч – 40mA, скорост на преместване на образца – 40mm/s, честота на електронния лъч – 1kHz.

Обработката плазмено нитриране е осъществена върху инсталация Йон50 в газова среда от 70%N<sub>2</sub> + 30%H<sub>2</sub> при температура 600°C и време на третиране 8-24 часа.

Покритията от AlN са получени чрез реактивно постояннотоково магнетронно разпръскване на Al – мишена с диаметър 100mm и чистота 99,95. Подложките се загряват до температура T=290°C.

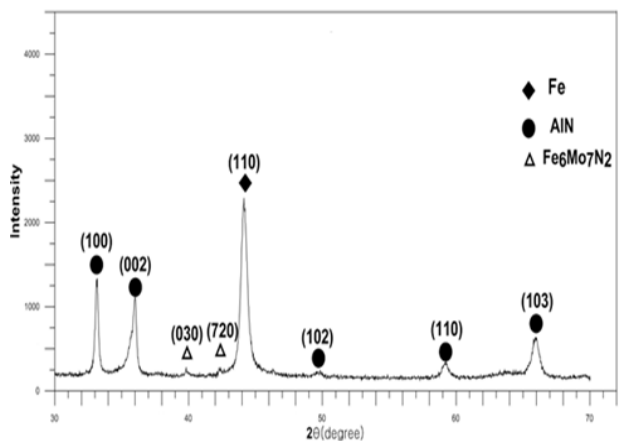
За предотвратяване на термичен шок, както и на големи вътрешни напрежения в слоя от AlN, образците се изваждат от вакуумната камера след като се охладят до стайна температура.

Структурата на експерименталните образци е изследвана с помощта на дифрактометър D8 Advance с меден анод и Lynx Eye – детектор. Измерванията са направени в обхват на ъгъл 2θ от 30° до 70° със стъпка 0,1°.

За изследване на микротвърдост (HV), модул на еластичност (E) и енергия на пластична деформация (W<sub>T</sub>) е използвана методика за измерване с нанотестер FISHERSCOPE H100.

Методът CALOTEST се използва за оценка на износостойчивост.

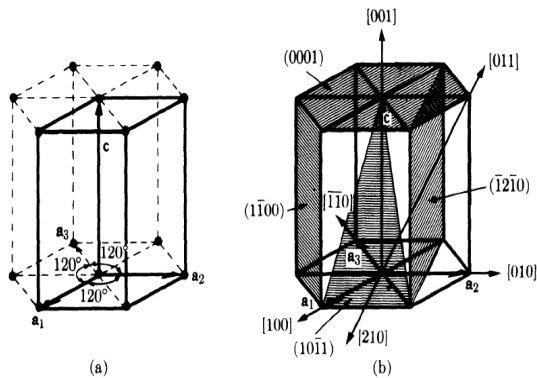
На фиг. 1 е показана рентгенова дифрактограма на инструментална стомана W320, предварително обработена с ЕЛО+ПН и след това нанесено покритие от AlN.



Фиг.1 Рентгенова дифрактограма на образец от W320 с обработки ЕЛО+ПН+AlN

След направения анализ се виждат дифракционни максимуми, съответстващи на чист AlN с хексагонална кристална решетка (Фиг.2) и пространствена група R<sub>3</sub>mc (186). Наблюдават се и пикове, съответстващи на желязо, произлизащо от стоманената подложка, както и такива на фазата Fe<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>N<sub>2</sub>. Наличието на последното съеди-

нение е в резултат от предварителната електронлъчева обработка и последващото плазмено нитриране. Експериментално получените параметри на елементарната клетка на AlN са както следва:  $a=3,119\text{\AA}$  и  $c=4,989\text{\AA}$ . Важно е да се отбележи, че така получените стойности са в добро съгласие с обявените в кристалографската база данни ICDD (International center for diffraction data)  $a=3,111\text{\AA}$  и  $c=4,979\text{\AA}$ , което означава, че наличието на остатъчни напрежения, характерни за покрития получени чрез DC магнетронно разпръскване, е незначително. Следователно, така установените технологични параметри са подходящо избрани за получаване на дискутираните покрития.



**Фиг. 2.** а) схема на хексагонална елементарна клетка; б)индекси на равнини и направления в хексагонална елементарна клетка[9]

За изследване на микротвърдост(HU), модул на еластичност(E), енергия на пластична деформация( $W_r$ ) е използвана методика за измерване с нанотестер. Избрана е натоварваща сила на измерване  $F=5\text{mN}$ . Тя осигурява проникване на индентора до една четвърт от дебелината на покритието без да го разрушава.Получените резултати са представени както следва:

1)образец от стомана W320 с обработки ЕЛО+ПН+AlN

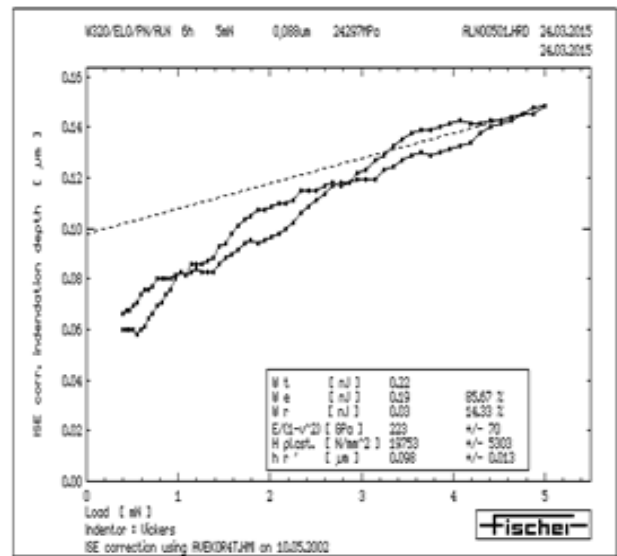
- HU = 24297 MPa ;E= 223 GPa ;  $W_r = 14,33\% W_t$   
 $h_r = 0,098\mu\text{m}$

2) образец от стомана W320 без обработки

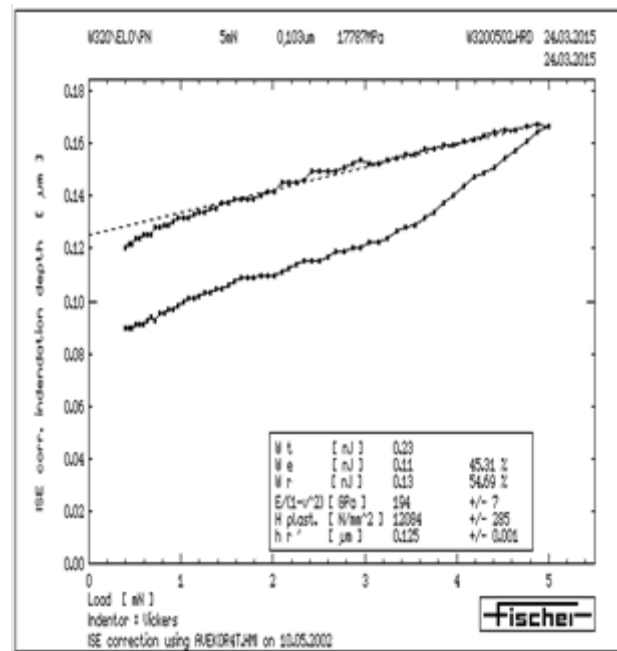
- HU = 17787 MPa; E = 194 GPa ;  $W_r = 54,69\% W_t$ ;  $h_r = 0,125\mu\text{m}$ ,

където  $W_r$  е пълната енергия на натоварване,  $h_r$  е дълбочина на проникване на индентора.

Анализът показва, че в резултат на приложените обработки твърдостта на образеца се е повишила 1,4 пъти, а модулът на еластичност е нарастнал от 194GPa на 223GPa.



а) ЕЛО+ПН+AlN



б) страна без обработки

**Фиг. 3.** Зависимост на дълбочината на проникване на индентора на твърдомера от нарастване на натоварващата сила до  $F_{max} = 5\text{ mN}$

На фиг. 3 а), б) в графичен вид са представени резултатите от направеното изследване на образец от стомана W320 с

извършени обработки ЕЛО+ПН+AlN, както и на образец без обработки. Получените стойности от наноиндентация на експерименталните образци са близки до тези, съобщавани от други автори [10,11].

Експерименталните образци от инструментална стомана W320 с последователно извършени обработки електроннолъчева модификация, плазмено нитриране и покритие от AlN са изследвани на износване с прилагане метода CALOTEST. Резултатите са поместени в Таблица 1. За сравнение в същата таблица са поместени резултати от изследване на износване на образци от инструментална стомана W320 с предварителни обработки електроннолъчева модификация и плазмено нитриране и последващо нанасяне на покритие от CrN, съответно TiN. Технологичните параметри на обработките електроннолъчева модификация и плазмено нитриране за тези образци са идентични на образците със следващо покритие от AlN.

**Таблица 1.** Технологични параметри при определяне коефициента на износване за образци с обработки ЕЛО/ПН/AlN, ЕЛО/ПН/CrN, ЕЛО/ПН/TiN и без обработки

Обр. №	Горен слой	d, $\mu\text{m}$	t, min	Vu, $\mu\text{m}^3$
14	ЕЛО/ПН/AlN	0.125	30	698.43
14	Гръб	0.435	5	102439.1
30	ЕЛО/ПН/CrN	0.23	30	8005.8
24	ЕЛО/ПН/TiN	0.2825	5	18220.9

Обр. №	Lu, mm	F <sub>n</sub> , N	K, ( $\mu\text{m}^2/\text{N}$ )*1000
14	861616	0.624	0.0013
14	143602.7	0.624	1.1431
30	861616	0.624	0.0149
24	143602.7	0.624	0.2033

където:

- d,  $\mu\text{m}$  – диаметър на износения участък
- t, min – време на износване
- Vu,  $\mu\text{m}^3$  – обем на износения участък
- Lu, mm – изминат път в процеса на износване
- F<sub>n</sub>, N – натоварваща сила
- K, ( $\mu\text{m}^2/\text{N}$ ) – коефициент на износване

Коефициентът на износване K,  $\mu\text{m}^2/\text{N}$  се определя като отношение на обема на износения участък V<sub>u</sub>,  $\mu\text{m}^3$  и произведението от изминатия път L<sub>u</sub>, mm и натоварващата сила F<sub>n</sub>, N.

Определеният коефициент на износване на повърхнината с покритие от AlN - K = 0,0013.10<sup>3</sup>  $\mu\text{m}^2/\text{N}$  е на порядък по-нисък от коефициента на износване на модифицираната повърхнина с отложено покритие от CrN, т.е. ЕЛО+ПН+CrN - K = 0,0149.10<sup>3</sup>  $\mu\text{m}^2/\text{N}$  и 156 пъти по-нисък от коефициента на износване на повърхнина с покритие от TiN - ЕЛО+ПН+TiN - K = 0,2033.10<sup>3</sup>  $\mu\text{m}^2/\text{N}$ .

За повърхнина на образец от инструментална стомана W320 без повърхностна обработка определеният коефициент на износване е K = 1,1431.10<sup>3</sup>  $\mu\text{m}^2/\text{N}$ , т. е. 879 пъти по-висок от коефициента на износване при повърхнина с обработки ЕЛО+ПН+AlN

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Върху подложки от инструментална стомана W320 с предварително извършени електроннолъчева обработка и плазмено нитриране е нанесено покритие от AlN с дебелина 2  $\mu\text{m}$  чрез постоянно-токово реактивно магнетронно разпрашване. В резултат от проведените изследвания експерименталните резултати могат да се обобщят както следва:

1) Получените слоеве от AlN са с хексагонална кристална решетка с експериментално получени параметри a = 3,119 Å и c = 4,989 Å, които са в добро съгласие със стойностите, обявени в кристалографската база данни ICDD (International center for diffraction data) a = 3,111 Å и c = 4,979 Å. Това означава, че получената структура е с незначителни вътрешни напрежения, а технологичните параметри на отлагане на покритията от AlN чрез постоянно-токово магнетронно разпрашване са много точно определени.

2) Физико-механичните характеристики на експерименталните образци от инструментална стомана W320 с извършени обработки електроннолъчева модификация, плазмено нитриране и отлагане на покритие от

AlN, са определени чрез наноиндентация и CALOTEST.

Получени са стойности на микротвърдост  $HU = 24297$  МПа и модул на еластичност  $E = 223$  GPa, които са по-високи 1,4 и съответно 1,15 пъти от същите показатели за изходния материал стомана W320.

С прилагане на метода CALOTEST на експерименталните образци от стомана W320 с обработки ЕЛО+ПН+AlN е определен коефициент на износване  $K = 0,0013 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2/\text{N}$ , който е с един порядък по-нисък от коефициента на износване на образец от стомана W320 с обработки ЕЛО+ПН+CrN и съответно 156 пъти по-нисък от коефициента на износване на образец от стомана W320 с обработки ЕЛО+ПН+TiN.

Получените в настоящата работа резултати дават основание за продължаване изследванията върху покрития от AlN в посочена твърди и износоустойчиви приложения.

## REFERENCE

[1] Stride, S. and Morkos, H., (1992), J. Vac. Sci. Technol., B10, 1237

- [2] Milehaum, J.R., Pearton, S.J., Abernathy, C.R., MacKenzie, J.D., Shul, R.J., and Kilcoyne, S.P., (1995), Appl. Phys. Lett., 67, 1119
- [3] Okano, H., Tanaka, N., Takahashi, Y., Tanaka, T., Shibata, K. and Nakano, S., (1992), Appl. Lett., 64, 166
- [4] Fahtimula, A. and Lakhani, A.A., (1983) J. Appl. Phys., 54, 4586
- [5] Okamura, S., Nishi, H., Imada, T. and Hashimoto, H., (1982), Appl. Phys. Lett., 40, 689
- [6] Monz, K.H., Dunh, N.Q., Huter, M., Raile, E.P. and Pulker, H.K., (1995), Vacuum in Forshung und Praxis, 3, 221
- [7] Pauleau, Y., Hantzpergue, I.I. and Remy, I.C., (1979), Bull. Soc. Chim. Fr., I, 199
- [8] Aita, C.R. and Tait, W.S., (1992), Nanostructured Mater., 1, 269
- [9] Cllity, B.D., (1956), Elements of x-ray diffraction, p.156, ADISSON-WESLEY PUBLISHING COMPANY. INC. READING, MASSACHUSETTS
- [10] Park, J.K. and Baik, Y.J., (2005), The crystalline structure, hardness and thermal stability of AlN/CrN superlattice coating prepared by D.C. magnetron sputtering, Surf. & Coat. Technol., 200, 1521
- [11] Barshilia, H.C., Deepthi, B., Rajam, K.S., (2008), Growth and characterization of AlN-coatings prepared by pulsed-direct current reactive unbalanced magnetron sputtering, Thin Solid Films, 516, 4173