

Структурные особенности и функциональное поведение вакуумных покрытий, полученных реактивным магнетронным распылением кремния

В. М. Авдюхина^{1,*}, М. М. Хрушов^{2,†}, И. С. Левин², Е. В. Кашуркин², Д. А. Суляндзига^{1,2}

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра физики твердого тела
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

²Институт машиноведения имени А. А. Благонравова РАН
Россия, 101990, Москва, Малый Харитоньевский переулок, д. 4
(Статья поступила 10.09.2020; подписана в печать 31.10.2020)

Представлены результаты комплексного исследования структурного состояния, химического состава, микромеханических и трибологических свойств вакуумных покрытий, полученных реактивным магнетронным распылением кремниевых мишеней.

PACS: 61.10, 62.20P, 68.60, 78.30, 81.15G УДК: 621.891:546.26

Ключевые слова: функциональные покрытия, реактивное магнетронное распыление, кремний, рентгендифракционное определение структуры и фазового состава, спектроскопия комбинационного рассеяния, алмазоподобный углерод, механические свойства, трибологическое поведение.

ВВЕДЕНИЕ

Использование кремния для легирования алмазоподобных покрытий (АПП) получило широкое распространение вследствие его способности снижать внутренние напряжения, вызывающие появление микротрещин и поврежденных участков на дорожках трения, улучшать температурную стабильность свойств, коррозионную и износостойкость [1, 2]. Наличие кремния также позволяет снизить влияние влажности окружающей среды на коэффициент трения, что связывают с образованием гидроокислов кремния при трении [3]. Проведенное в [4] исследование легированных кремнием и сочетанием кремний–молибден алмазоподобных покрытий, полученных методом химического осаждения из газовой фазы (PACVD) с использованием кремнийорганических газообразных прекурсоров, показало, однако, что такие покрытия характеризуются низкими антифрикционными свойствами (коэффициент трения $f > 0.5$).

Значительный интерес представляет вопрос об особенностях структурно–фазового состояния, формирующегося при синтезе легированных кремнием АПП и его зависимости от типа используемой вакуумной ионно–плазменной технологии. Структуру твердых углеродных и алмазоподобных покрытий традиционно принято исследовать методами рентгеновской (РФЭС) и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) и спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР). Число работ, выполненных электронно–микроскопическими и рентгендифракционными методами, позволяющими установить наличие наноразмерных включений и областей с повышенной кристаллическостью, относительно невелико. В алмазоподоб-

ных покрытиях, легированных только кремнием или кремнием–кислородом, подобные включения по данным [2], как правило, не наблюдались. Исключение составили покрытия, полученные по технологии химического осаждения из газовой фазы с источником индукционно–связанной плазмы (ICP-CVD) [5, 6]. Кластеры различных кремниевых фаз наблюдали методом электронной микроскопии высокого разрешения в покрытиях, синтезированных при комнатной температуре. Природа включений размером $\sim (5 - 30)$ нм в зависимости от типа применяемого прекурсора была различной. Когда использовали гексаметилдисилан (HMDS), это был гексагональный α -SiC (полые образования сферической формы), в случае гексаметилдисилозана (HMDSN) — нанокристаллические включения фазы Si₃N₄, а в случае гексаметилдисилоксана (HMDSO) — области SiO₂ с аморфной структурой [6]. Для покрытий, полученных с использованием HMDSO, методами РФЭС было установлено наличие межатомных связей только C–C и Si–O типов [5].

В [7] были исследованы особенности функции радиального распределения атомной плотности (ФРПА), характеризующие ближний порядок в тонких пленках a -C:H:Si, полученных реактивным распылением углерода в смеси тетраметилсилана (TMS) и аргона и содержавших различные концентрации кремния и водорода. Исследования проводились методами спектроскопии развитой тонкой структуры потерь энергии электронов (EXELFS) и дифракции энергетически отфильтрованных электронов в сходящемся пучке (EFCBED), причем оба метода позволили получить сходные результаты. Авторы на основе анализа вида полученных кривых ФРПА сделали вывод, что структура покрытий является «переходной» между структурами графита и алмаза. Было установлено наличие значительного уровня сжимающих напряжений. Особенности ФРПА показали искаженную форму углеродных колец в структуре графита (sp^2 -связи), причем уровень искажений был выше в образцах с малым Si/C

*E-mail: vm_avdyukhina@physics.msu.ru

†E-mail: michel_x@mail.ru

(< 0.06). Также были обнаружены области ближнего порядка с расположением атомов по типу кубического β -SiC и тетраэдрические межатомные связи Si-C, характерные для β -SiC. Таким образом, по крайней мере в алмазоподобных углеродных, содержащих кремний, покрытиях, синтезированных с использованием различных газообразных кремнийорганических прекурсоров, возможно образование наноразмерных выделений карбидных, оксидных, нитридных фаз кремния или областей ближнего порядка, наличие которых может существенно влиять на свойства, в том числе трибологические [8].

Цель работы — проведение комплексных исследований структурно-фазовых характеристик и трибологических свойств покрытий, полученных магнетронным распылением кремния в смеси реактивных газов, и изучение влияния на них состава рабочей среды, используемой при напылении.

1. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

Покрытия наносились на подложки из стали марки 12X18H10T в виде шайб диаметром 30 мм, толщиной 3.5 мм. Технология реактивного магнетронного распыления, использованная авторами, описана ранее в [9]. В качестве рабочего газа использовали аргон; в качестве реактивной атмосферы — как чистые ацетилен или азот, так и их смеси с 20, 40, 60 и 80 об.% азота; материалом распыляемой мишени служил кремний. При этом из числа полученных механически стабильными оказались только покрытия, нанесенные при 40, 80 и 100 об.% азота (другие покрытия через короткое время после извлечения из вакуумной камеры разрушились из-за высокого уровня внутренних напряжений).

Образцы покрытий и материал исходных подложек исследовали с помощью симметричной съемки на рентгеновском дифрактометре Thermo ARL X'TRA с вертикальным гониометром и энергодисперсионным детектором Пельтье на Си $K\alpha$ -излучении. Исследовались угловые диапазоны $(15 \div 100)^\circ$ (по 2θ) с шагом 0.05° и со временем измерения 3 с в каждой точке. В асимметричной геометрии съемка образцов проводилась на рентгеновском дифрактометре Empyrean (Malvern Panalytical) с гибридным монохроматором (параболоидным зеркалом и щелевым монохроматором) на Си $K\alpha$ -излучении при углах падения рентгеновского пучка $\sim 0.5 \div 3^\circ$. Перед началом обработки полученных дифрактограмм производилось вычитание фона. Для вычисления вклада фона были использованы кубические сплайны с учетом того, что фон монотонно убывает при увеличении угла дифракции [6]. Заметим, что обработка дифрактограмм, полученных в асимметричной геометрии съемки, заметно сложнее обработки обычных дифрактограмм из-за смещения дифракционных пиков, вызванных асимметрией съемки [10, 11].

Все полученные дифрактограммы обрабатывались

с помощью компьютерных программ «Origin-8.5.1» и «Fituk-0.9.4»; фазовый состав покрытий определялся с помощью программы «MDI Jade 6.5». В качестве источника референсных рентгеноструктурных данных использовалась база данных порошковой дифракции PDF-2 Международного центра дифракционных данных ICDD.

Исходные дифракционные спектры были зашумлены, поэтому к ним применялся метод сглаживания по Савицкому–Голаю [12], который сохраняет все особенности рентгеновских экспериментальных спектров, делая их более пригодными к дальнейшей обработке. Преимущество данного метода сглаживания состоит в том, что он имеет тенденцию сохранять особенности динамического ряда, такие, как локальные максимумы и минимумы, ширину и форму кривой.

По данным элементного химического анализа материала исследованных покрытий вначале проводилась выборка фаз, которые могли присутствовать в покрытиях. Затем путем наложения на экспериментальную дифракционную картину штрих-рентгенограммы, отображающей угловые положения дифракционных пиков для той или иной фазы (рассчитанные по данным из картотеки PDF-2 для этой фазы), из списка возможных фаз выбирались наиболее вероятные варианты. Критерием выборки служило соответствие углового положения пиков фазы особенностям формы экспериментальной кривой. Функционал программы «MDI Jade 6.5» позволял синтезировать суммарную расчетную дифрактограмму для выбранного набора фаз, наличие которых предполагалось в образце покрытия. Данная синтезированная кривая представляла собой сумму пиков, смоделированных функциями псевдо-Войта:

$$y = y_0 + A \cdot \left\{ s \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \frac{w}{4 \cdot (x - x_c)^2 + w^2} + (1 - s) \cdot \frac{2}{w} \cdot \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \cdot \exp \left[-4 \cdot \ln 2 \cdot \left(\frac{x - x_c}{w} \right)^2 \right] \right\}. \quad (1)$$

Это в дальнейшем позволило провести процедуру подгонки расчетной кривой к экспериментальной путем вариации интенсивностей, интегральных ширин и удельных долей функций Лоренца и Гаусса в их линейной комбинации. Критерием успешности этой подгонки служил параметр несоответствия (R_p):

$$R_p = \left(\sum_{i=1}^N |I_i^{\text{Э}} - I_i^{\text{Р}}| \right) / \sum_{i=1}^N I_i^{\text{Э}} \cdot 100\%. \quad (2)$$

В (2) $I_i^{\text{Э}}$ и $I_i^{\text{Р}}$ — экспериментальная и расчетная интенсивности.

Процедура проведения фазового анализа образца покрытия считалась завершенной, когда удавалось добиться значения параметра несоответствия $R_p \approx 3 \div 9\%$, что соответствовало точности определения экспериментальной интенсивности при проведении рентгендифракционных исследований.

Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) (субзерен) D в покрытиях определяли на основе данных по уширению дифракционных линий по формуле Селякова–Шерпера [13]:

$$D = \frac{n\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (3)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, θ — угол дифракции, β — уширение дифракционного максимума, $n \approx 0.9$.

Уширение дифракционного максимума при описании формы кривой функцией псевдо-Войта β равно:

$$\beta = B - b, \quad (4)$$

где B — интегральная ширина дифракционного максимума, b — интегральная ширина дифракционного пика эталона. В качестве эталона использовался образец отожженной меди.

Спектры КР исследованных образцов были получены с использованием спектрометра Horiba LabRam (возбуждающее излучение 532 нм). Спектроскопия КР (рамановская) позволяет получить информацию о структуре, типе химических связей и фазовом составе углеродных покрытий и пленок. Исследование проводилось в 10 различных точках каждого покрытия. Спектры КР обрабатывались с помощью компьютерной программы «Origin-8.5.1».

Известно [14], что углерод с sp^2 - и sp^3 -возможными типами гибридизации, соответствующими слоистой гексагональной (графит) и тетраэдрической (алмазной) координации углеродных атомов, имеет соответствующие этим структурам характерные спектры. Спектр монокристаллического алмаза имеет одну узкую полосу при 1332 см^{-1} , спектр монокристаллического графита имеет полосу в области 1600 см^{-1} , тогда как аморфный алмазоподобный углерод имеет сложные спектры, представляющие собой суперпозицию нескольких полос поглощения. Таким образом, сам факт существования нескольких (двух и более) полос поглощения указывает на присутствие в покрытиях углеродных кластеров с различной структурой.

Для оценки трибологических характеристик полученных покрытий проводили испытания в условиях сухого трения на воздухе на шариковом трибометре, конструкция которого описана в [15]. Контртелом служила неподвижно закрепленная сфера из керамики Si_3N_4 диаметром 6 мм. Испытания проводили при нагрузках от 0.02 до 0.2 Н при частоте вращения подвижного образца с покрытием 100 об/мин в течение часа (максимальное число циклов — 6000).

Микромеханические испытания покрытий проводились с помощью метода инструментального наноиндентирования. Нанотвердость определялась с помощью нанотвердомера Nano-hardness Tester (ННТ) фирмы CSM International (Швейцария). Значения нанотвердости H определяли методом Оливера–Фарра по 9 точкам.

Данные химического состава исследованных покрытий были получены с помощью растрового электронного микроскопа Tescan Mira с приставкой для энергодисперсионного микроанализа INCA фирмы Oxford Instruments (Великобритания). Интегральные характеристики элементного состава были получены путем усреднения данных, полученных с 10 разных участков поверхности образца.

Характеристики исследованных в работе кремниевых покрытий приведены в табл. 1. Для сравнения приводятся также данные PACVD покрытий, исследованных в [4].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из покрытий, представленных в табл. 1, только покрытие 1 по данным химического анализа имеет состав, близкий к SiC, с небольшой примесью кислорода; покрытие 2 содержит почти 90 ат.% кремния; состав покрытия 3, близкий Si_4N_3 , указывает на возможную двухфазную структуру ($\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Si}$).

Номерами 4 и 5 в табл. 1 обозначены покрытия $a\text{-C:H:Si:O}$ и $a\text{-C:H:Si:Mo:O}$, ранее изученные в [4]. Значения нанотвердости H и модуля упругости E покрытий 1, 2, 4 и 5 были измерены экспериментально; для покрытия 3 измерение H и E не проводили, а в качестве оценки были взяты значения из работы [16].

Данные трибологических испытаний покрытий 1–4 приведены на рис. 1. На рис. 2 представлены электронные микрофотографии, показывающие вид дорожек трения в покрытиях 1 и 3. Видно, что эти покрытия отличаются достаточно большей пористостью. В покрытии 1, как следует из рис. 2,а, значительных следов поверхностного разрушения не наблюдается для всего диапазона используемых нагрузок ($P = 0.02 \div 0.2 \text{ Н}$), тогда как в покрытии 3 признаки поверхностного разрушения видны уже при минимальных нагрузках (рис. 2,б).

Из рис. 1 и 2 видно, что поведение коэффициента трения коррелирует с характером и степенью повреждений, наблюдаемых при трении. Так, в покрытии 3 разрушение, начиная с $P = 0.05 \text{ Н}$, носит хрупкий характер: появляются участки, развитый рельеф которых может быть объяснен многочисленными сколами при поверхностного слоя покрытия. На отдельных участках небольшие сколы отмечаются уже при $P = 0.02 \text{ Н}$ (рис. 2,г). Одновременно с началом разрушения наблюдается резкий рост величины f образца 3 (рис. 1,а). В отличие от него при трении образца 1 наблюдается преимущественно пластическая деформация поверхностного слоя (рис. 2,б). С ростом нагрузки ширина наблюдаемых дорожек трения возрастает, что объясняется увеличением размеров пятна контакта. При этом при $P > 0.1 \text{ Н}$ отмечается размазывание материала покрытия, а размер пор, первоначально существовавших в покрытии и расположенных в средней части

Таблица 1: Состав смеси реактивных газов, химический состав, толщина, нанотвердость и модуль упругости покрытий, полученных магнетронным распылением кремния в смесях ацетилена и азота

№ обр.	Состав смеси, об. %		Концентрация, ат. %				Химическая формула и тип структуры (указан в скобках) (указан в скобках)	Толщина покрытий*, мкм	H, ГПа	E, ГПа
	C ₂ H ₂	N ₂	[Si]	[C]	[N]	[O]				
Магнетронное распыление										
1	60	40	42	51	—	7	Si _{0.42} C _{0.51} O _{0.07} (SiC)	4.0	18	190
2	20	80	88	—	—	12	Si _{0.88} O _{0.12} (Si)	2.5	28	216
3	—	100	57.5	1.5	41	—	Si _{0.58} N _{0.41} (Si ₃ N ₄)	4.4	17.6**	304**
Химическое осаждение из кремнийорганических прекурсоров [4]										
4	a-C:H:Si:O		14	66	2	17	Si _{0.14} C _{0.66} O _{0.17} N _{0.02}	0.5-1.0	8	70
5	a-C:H:Si:Mo:O		36	40	—	8	Si _{0.36} Mo _{0.16} C _{0.4} O _{0.08}	0.5-1.0	15.4	147

Примечания: * — толщина покрытий 1–3 рассчитана по привесу образцов в процессе напыления

на основе плотности соответствующих кристаллических фаз;

** — в качестве оценки использовали данные [16]

дорожки трения, уменьшается, и поверхность становится более гладкой. При этом часть пор, имеющих выход на поверхность, оказалась заполнена продуктами износа, имеющими тот же состав, что и основное покрытие. Коэффициент трения покрытия 1 при росте нагрузки меняется мало, оставаясь близким 0.35, что вдвое ниже, чем у образца 4. При этом покрытие 1, при испытаниях на фрикционную усталость показало высокую работоспособность во всем диапазоне нагрузок P (рис. 1, б). Достаточно высокое значение величины $f \sim 0.4$, наблюдаемое при этом, скорее всего, объясняется составом покрытия, близким к SiC. Это согласуется с данными по коэффициенту трения PACVD покрытий с содержанием Si более 40 ат.%, полученных в смеси SiCl₄–метан [17]. При этом, как отмечают эти авторы, минимальный коэффициент трения ($f \leq 0.1$) должен наблюдаться в покрытиях с (15 ÷ 25) ат.% Si.

Рентгендифракционные исследования структурно-фазового состояния изучаемых покрытий первоначально были проведены в симметричной $\theta - \theta$ геометрии на дифрактометре ARL X'TRA. Было установлено, что для образцов 1 и 2 на дифрактограммах полностью отсутствуют структурные линии или диффузные максимумы, указывающие возможное образование выделений или зародышей каких-либо фаз (наблюдались только линии подложки). В то же время, в покрытии 3 наблюдается широкий диффузный максимум в области углов дифракции $2\theta \sim 30^\circ$, свидетельствующей о возможном возникновении областей ближнего порядка или наноразмерных выделений фазы Si₃N₄ (рис. 3).

В целом, полученные при симметричной съемке, кривые интенсивности рассеяния рентгеновский лучей оказались мало информативными для решения задач, связанных с определением фазового состава покрытий. В этой связи решено было использовать съемку в асимметричной геометрии, при которой путь падаю-

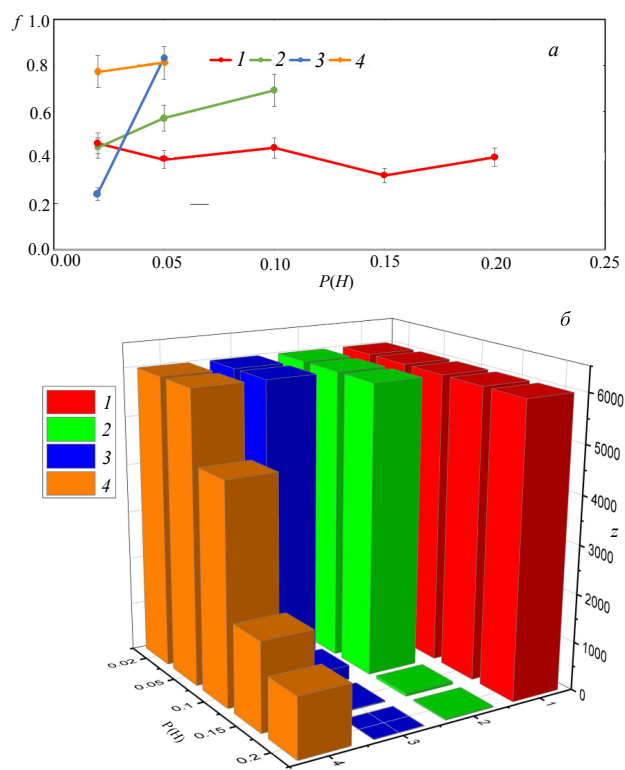


Рис. 1: Зависимости: а — коэффициента трения f и б — числа циклов до разрушения N от нагрузки P в процессе трибологических испытаний (нумерация образцов согласно табл. 1)

щего пучка рентгеновских лучей в материале покрытия и объем материала, участвующего в формировании дифракционной картины, оказывается значительно увеличенным.

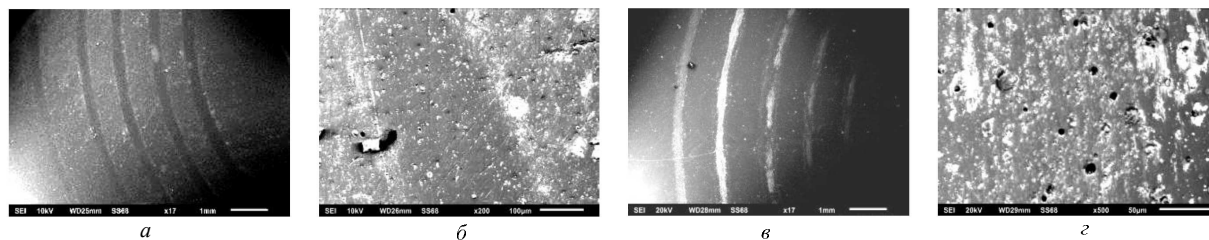


Рис. 2: Микрофотографии дорожек трения покрытий 1 (а, б) и 3 (в, г) (нагрузка P возрастает от 0.02 до 0.2 Н от периферии к центру): а, в — общий вид; б, г — дорожки трения, наблюдаемые при $P = 0.02$ Н

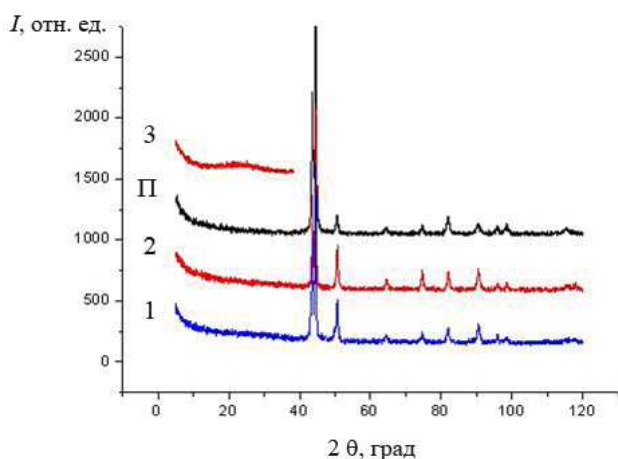


Рис. 3: Рентгеновские дифрактограммы покрытий 1–3, нанесенных на стальную (12Х18Н10Т) подложку и П — материала подложки; съемка в симметричной геометрии на $\text{Cu K}\alpha$ -излучении

При использовании асимметричной геометрии угол падения первичного пучка на образец α изменялся от 0.5 до 3° в зависимости от толщины покрытия. Дифрактограммы регистрировались в угловом диапазоне $2\theta = (12 \div 105)^\circ$. Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния, снятые в асимметричной геометрии, оказались более информативными, и это позволило с большей надежностью определить фазовый анализ исследуемых покрытий и их структурные характеристики.

На рис. 4 представлены дифрактограммы покрытий, снятые в пучке, падающем под углом α к поверхности образца.

Приведенные на рис. 4 дифрактограммы были обработаны в программном комплексе MDI Jade 6.5 (проведено сглаживание, вычтен фон, проведена деконволюция и индентификация пиков).

Положения вертикальных линий, приведенных под дифрактограммами, соответствуют угловому положению характерных для обнаруженных фаз дифракционным пикам, а их высоты — относительным интенсивностям (согласно PDF-2).

На дифрактограмме образца с покрытием 1 (рис. 4, а) после ее обработки программным комплексом MDI Jade 6.5 наблюдаются пики кремния (номер карточки — 27-1402, решетка кубическая, $a = 0.543$ нм), а также фазы SiC (49-1623, решетка кубическая, $a = 0.408$ нм). Также присутствует пик от подложки (вблизи 46°).

На дифрактограмме покрытия 2 (рис. 4, б) присутствуют линии оксидной фазы SiO_2 со структурой стишовита (45-1374, тетрагональная решетка, $a = 0.418$; $c = 0.267$ нм) и кремния (27-1402). Небольшой пик вблизи угла дифракции 45° связан с материалом подложки.

Дифрактограмма образца 3, который был получен в атмосфере чистого азота (без ацетилена), приведена на рис. 4, в. В нем наблюдается фаза Si_3N_4 (51-1334, кубическая решетка, $a = 0.774$ нм), хорошо описывающая оба диффузных гало, присутствующих на дифрактограмме, а также следы фазы SiC (49-1623, кубическая решетка, $a = 0.408$ нм) во втором диффузном гало и вблизи дифракционного пика от подложки (при $2\theta \sim 45^\circ$). Также видны дифракционные линии кремния.

Отметим, что в покрытии 3, исходя из его химического состава, объемное содержание фазы SiC должно быть крайне малым. Поскольку съемку проводили в асимметричной геометрии, когда вклад приповерхностных слоев материала в суммарную интенсивность рассеяния выше, чем при съемке в стандартных условиях, результат, полученный нами при его фазовом анализе, означает, что обнаруженный карбид кремния, скорее всего, представляет собой поверхностную фазу. По формуле Селякова–Шеррера (3) были рассчитаны размеры ОКР наблюдаемых фаз. Результаты фазового анализа представлены в табл. 2.

Видно, что размеры ОКР выделений кремния и его карбида становятся меньше с уменьшением содержания ацетилена в реактивной атмосфере напыления. Их размер позволяет говорить о нанокompозитной структуре исследованных покрытий. Кроме того, из приведенных результатов следует, что размер ОКР кремния ($\sim 40 - 50$ нм), значительно превышает размер других наблюдаемых его фаз ($\sim 10 - 15$ нм).

Для дальнейшего изучения особенностей нанокompозитной структуры и поиска аморфного углерода, ко-

Таблица 2: Фазовый состав покрытий, доли установленных фаз и размер ОКР (± 0.4 нм)

№ обр.	Состав смеси, об. %		Хим. состав, ат. %				Фазовый состав	Доли сосуществующих фаз**	Размер ОКР, нм
	C ₂ H ₂	N ₂	Si	C	N	O			
1	60	40	42	51	—	7	Si, SiC	1 : 1.6	52 / 15
2	20	80	88	—	—	12	Si, SiO ₂ *	5.8 : 1	46 / 20
3	0	100	57	1.5	41	—	Si, SiC, Si ₃ N ₄	2.3 : 1 : 6	42 / 12 / 11

Примечание: * — стшовит; ** — доли фаз определяли по отношению интегральных интенсивностей.

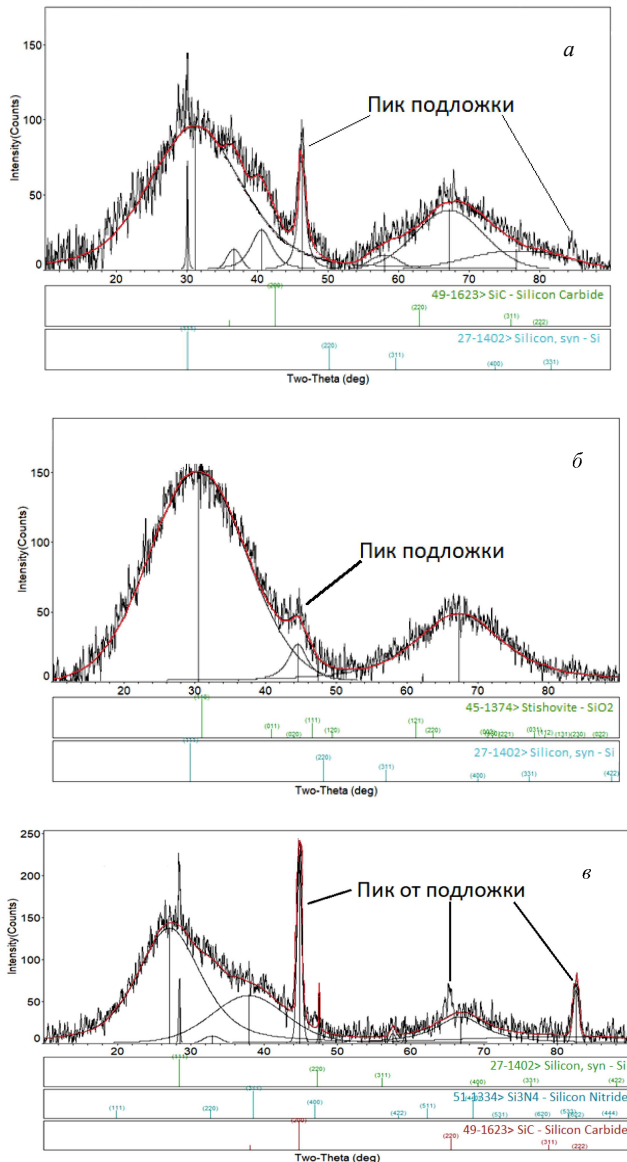


Рис. 4: Дифрактограммы покрытий, полученные при асимметричной съемке: *a* — образец 1 ($\alpha = 0.5^\circ$); *b* — 2 ($\alpha = 1^\circ$); *c* — 3 ($\alpha = 3^\circ$), где α — угол падения рентгеновского пучка на поверхность покрытия

торый, по-видимому, мог образоваться при разложении ацетилена, используемого при напылении, было решено привлечь КР-спектроскопию.

При этом исследовании пик аморфного углерода вблизи 1500 см^{-1} , характерный для алмазоподобного состояния углерода, наблюдали только в покрытии 1, состав которого близок SiC (рис. 5, *a*). Одновременно в нем наблюдалась сильная фоновая флуоресценция от фазы SiO₂, присутствующей, по-видимому, в тонком приповерхностном слое покрытия (общий вид спектра представлен на вставке к данному рисунку). Такой вывод можно сделать на том основании, что подобная же интенсивная фоновая флуоресценция в широком диапазоне волновых чисел наблюдалась в покрытии 2, для которого присутствие кислорода и фазы SiO₂ было подтверждено экспериментально (см. табл. 1, 2).

Максимум интенсивности КР, наблюдаемый в аморфном углероде, на самом деле представляет собой суперпозицию двух пиков, обусловленных наличием атомов в sp^2 - и sp^3 -гибризованном состоянии, максимумы которых расположены на частотах $\sim 1310\text{ см}^{-1}$ (D-линия) и $\sim 1520\text{ см}^{-1}$ (G-линия), характерных для большинства углеродных структур. D-линия («disorder») свидетельствует о наличии дефектов или оборванных связей в исследуемой структуре, а G-линия («graphite») является признаком sp^2 -гибризованных атомов [13]. Положение, интенсивность и ширина данных линий могут использоваться для определения фазового состава образцов аморфного углерода, содержащих sp^2 - и sp^3 -связи (см, например, [18]). Результаты разложения наблюдаемого в спектре образца 1 пика представлены в табл. 3.

Полученные результаты (значительное смещение линии G в коротковолновую область и величина отношения I_D/I_G указывают на высокую степень графитизации алмазоподобного углерода, образующегося в процессе напыления покрытия 1.

КР-спектр покрытия 3 представлен на рис. 5, *b*. В отличие от двух предыдущих образцов, в нем отчетливо были видны две размытых спектральных линии при волновых числах, близких 480 и 950 см^{-1} . Согласно [19, 20], спектр с такими особенностями при $\sim (400 \div 500)$ и $\sim (900 \div 1000)\text{ см}^{-1}$ должен быть характерен для аморфного нитрида кремния.

Таблица 3: Результаты разложения линии аморфного углерода, наблюдаемой в КР-спектре покрытия 1

Тип полосы	Положение пика, см^{-1}	Интегральная интенсивность I , отн. ед.	I_D/I_G
D	1347	13641	0,61
G	1463	21873	

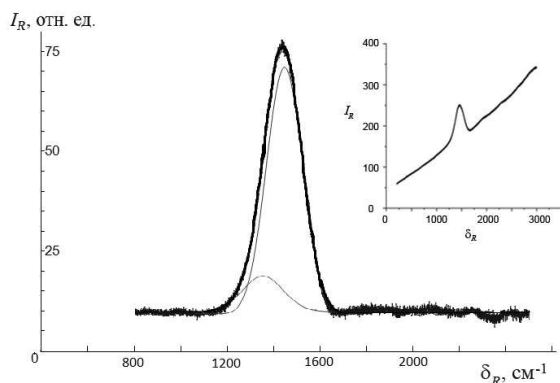


Рис. 5: Спектры КР покрытий: *a* — покрытие 1 (представлен обработанный спектр после вычитания фона и разложения на D- и G-компоненты; спектр до обработки представлен на вставке); *b* — покрытие 3

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате комплексного исследования структурно-фазового состояния и функциональных свойств покрытий на основе кремния, полученных реактивным магнетронным распылением в смеси ацетилен-азот, установлено, что:

1. все изученные покрытия обладают нанокompозитной структурой на основе кремния и его карбидных (SiC), оксидных (SiO_2 со структурой стишовита) и нитридных (Si_3N_4) фаз, преобладающий тип которых определяется конкретным составом

смеси реактивных газов;

2. области когерентного рассеяния кремния и его фаз отличаются характерным размером, который составляет $\sim (10 - 20)$ нм для соответствующих соединений кремния и $\sim (40 - 50)$ для чистого кремния;
3. трибологические свойства покрытий, полученных реактивным магнетронным распылением, оказались существенно выше, чем у PACVD покрытий, легированных кремнием и кислородом. В частности, покрытия, полученные магнетронным распылением в смеси ацетилен-азот, содержащие 60 об.% C_2H_2 , обладали высоким сопротивлением фрикционной усталости в условиях тяжело нагруженного контакта, что можно объяснить как близостью их состава к стехиометрии (SiC), а также тем, что углерод, присутствующий в них в свободном виде, имеет алмазоподобную структуру;
4. фаза нитрида кремния, образующаяся в нанокompозитных покрытиях, полученных реактивным магнетронным распылением кремния в чистом азоте, имеет аморфную структуру.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-08-01011). Авторы благодарят М. В. Атаманова за нанесение покрытий, а также Е. Д. Образцову за предоставленную возможность проведения измерений спектров комбинационного рассеяния.

- [1] Хрущов М. М. // Современные технологии модифицирования поверхностей деталей машин / Под ред. Г. В. Москвитина. М.: ЛЕНАНД, 2013.
- [2] Meškiniš S., Tamulevičienė A. // Materials Science (Medžiagotyra). 2011. **17**. P. 358.
- [3] Oguri K., Arai T. // J. Surf. Coat. Technol. 1991. **47**. P. 710.
- [4] Левин И. С., Хрущов М. М., Марченко Е. А., Авдюхина В. М. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2016. № 2. С. 46. (Levin I. S., Khrushchov M. M., Marchenko E. A., Avdyukhina V. M. // Mosc. Univ. Phys. Bull. 2016. **71**, N 2. P. 186).
- [5] Chen L. Y., Hong F. C. N. // Diamond Rel. Mat. 2001. **10**. P. 1058.
- [6] Chen L. Y., Hong F. C. N. // Appl. Phys. Lett. 2003. **82**. P. 3526.
- [7] Evans R. D., Bentley J., More K. L., Doll G. L., Glass J. T. // J. Appl. Phys. 2004. **96**. P. 273.
- [8] Evans R. D., Doll G. L., Glass J. T. // J. Mat. Res. 2002. **17**. P. 2888.
- [9] Хрущов М. М., Атаманов М. В., Марченко Е. А., Петржик М. И., Левин И. С. // Изв. РАН. Сер. Физ. 2014. **78**. С. 1257.
- [10] Cong Q. Z., Yu D. Y., Weng L. J., Zhang F. Q. // Thin Solid Films. 1992. **213**. P. 13.
- [11] Simeone D., Baldinozzi G., Gosset D., Le Caer S., Bézar J. F. // Thin Solid Films 2013. **530**. P. 9.
- [12] Savitzky A., Golay M. J. E. // Analytical Chemistry 1964.

- 36.** № 8. P. 1627.
- [13] *Иверонова В. И., Ревкевич Г. П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: МГУ, 1978.
- [14] *Ferrari A. C., Robertson J.* // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2004. **362**. P. 2477.
- [15] *Комбалов В. С.* Методы и средства испытаний на трение и износ конструкционных и смазочных материалов: Справочник. М.: Машиностроение, 2008.
- [16] *Gong J., Miao H., Peng Z., Qi L.* // Mat. Sci. Eng. A. 2003. **354**. P. 140.
- [17] *Oguri K., Arai T.* // Thin Solid Films. 1992. **208**. P. L 58.
- [18] *Завидовский И. А., Стрелецкий О. А., Нищак О. Ю., Хайдаров А. А., Павликов А. В.* // ЖТФ. 2020. **90**. № 1. С. 149.
- [19] *Wada N., Solin S. A., Wong J., Prochazka S.* // J. Non-Cryst. Sol. 1981. **43**. P. 7.
- [20] *Beshkov G., Shi L., Lazarova V., Nedev N., Georgiev S. S.* // Vacuum. 2003. **69**. P. 301.

Structural features and functional characteristics of titanium-based coatings obtained via reactive magnetron sputtering

V. M. Avdukhina^{1,a}, M. M. Khrushchov^{2,b}, I. S. Levin², E. V. Kashurkin¹, D. A. Suliandziga^{1,2}

¹*Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University
Moscow 119991, Russia*

²*Blagonravov Mechanical Engineering Research Institute, Russian Academy of Sciences. Moscow 101990, Russia
E-mail: ^avm_avdyukhina@physics.msu.ru, ^bmichel_x@mail.ru*

The results have been presented of a comprehensive study of the structural state, chemical and phase composition, micromechanical and tribological properties of the vacuum-deposited coatings obtained via reactive magnetron sputtering of silicon targets.

PACS: 61.10, 62.20P, 68.60, 78.30, 81.15G.

Keywords: functional coatings, reactive magnetron sputtering, silicon, X-ray diffraction determination of structure and phase composition, Raman spectroscopy, diamond-like carbon, mechanical properties, tribological behavior.

Received 10 September 2020.

Сведения об авторах

1. Авдюхина Валентина Михайловна — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-46-10, e-mail: vm_avdyukhina@physics.msu.ru.
 2. Хрущов Михаил Михайлович — канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник, тел.: (499) 135-43-29, e-mail: michel_x@mail.ru.
 3. Левин Иван Сергеевич — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; тел.: (499) 135-43-29, e-mail: is.levin@physics.msu.ru.
 4. Кашуркин Евгений Вячеславович — студент; тел.: (495) 939-46-10, e-mail: ev.kashurkin@physics.msu.ru.
 5. Суляндзига Донат Андреевич — аспирант; тел.: (495) 939-46-10, e-mail: suliandziga.d.a.14@physics.msu.ru.
-