

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК ТИТАНА И СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Получение керамических тонкопленочных покрытий методом прямого синтеза затруднено ввиду неравновесности процесса плазмохимической реакции [1]. Структура покрытия двухфазная и состоит из керамической матрицы с избыточной металлической фазой. Однофазная структура может быть получена отдельным синтезом керамических покрытий путем перевода базового материала в аморфное состояние с последующей кристаллизацией синтезируемого материала.

Для обеспечения активации диффузии в процессе синтеза необходимо замедлить процесс кристаллизации аморфных пленок титана. Термокинетические особенности кристаллизации исследовали прямым и ступенчатым пропусканием тока, а также путем обработки в плазме тлеющего разряда. При кристаллизации наблюдаются изменения электрического сопротивления, что позволяет установить зависимость процесса кристаллизации от технологических параметров. На рис. 1 показано влияние прикладываемой мощности на электрическое сопротивление. Процесс кристаллизации реализуется в узком интервале мощности. В аморфном состоянии пленки титана имеют сопротивление 2000 Ом, а в кристаллическом — 300 Ом в интервале прикладываемой мощности от 1 до 90 МВт. Кристаллизация, не являясь автокаталитической, поддерживается повышением электрической мощности. После завершения процесса электрическое сопротивление линейно возрастает, что характерно для металлов в кристаллическом состоянии. Наличие минимума обусловлено структурной релаксацией.

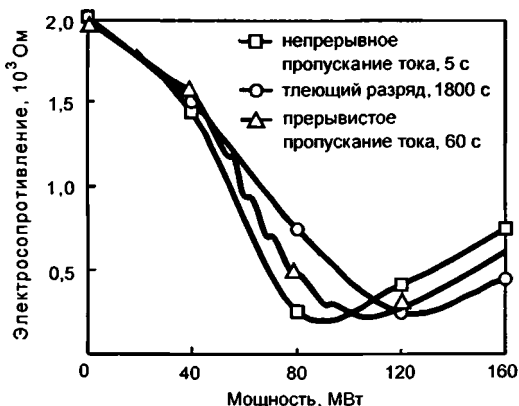


Рис. 1. Зависимость электросопротивления покрытий титана при кристаллизации от мощности и вида обработки

При прямом пропускании тока теряется прочность покрытий. Рост кристаллической фазы происходит быстро. Возникающие напряжения не успевают релаксировать по диффузионному механизму или путем пластической деформации. Компенсация удельных объемов фаз протекает за счет механического разрушения пленок. Аналогичные результаты получены в работе [2].

При ступенчатом пропускании тока кристаллизация носит прерывистый характер и возобновляется после остановки при температурах, превышающих предшествующую температуру кристаллизации. Это связано с релаксацией напряжений, возникающих вследствие объемного несоответствия аморфной и кристаллической фаз, что приводит к увеличению продолжительности процесса кристаллизации и возможности его совмещения с процессом синтеза. Совмещение кристаллизации и синтеза способствует снижению пористости, которая может возникнуть при уплотнении материала покрытия в процессе кристаллизации его из аморфного состояния. Диффундирующие атомы реакционных газов, образующие химические соединения, компенсируют разрыхление материала покрытия.

Обработка в плазме тлеющего разряда в среде инертных газов также увеличивает продолжительность процесса кристаллизации. При бомбардировке ионами выделение теплоты происходит не по всему объему покрытия, а локально в местах соударения ионов, что приводит к последующему частичному охлаждению покрытия. Обнаруженный эффект был использован в технологии раздельного синтеза при обработке в кислородной плазме тлеющего разряда. Это позволяет удлинить процесс и увеличить глубину и качество обработки. При умеренных скоростях нагрева основные релаксационные процессы, связанные с компенсацией объемов кристаллической и аморфной фаз, происходят, по-видимому, на границе фаз или в аморфной матрице [3].

Процесс синтеза оксидной керамики осуществляли обработкой титановых покрытий, полученных в зонах скрецающихся, нормальных и расходящихся потоков. Режим обработки в кислородной плазме тлеющего разряда: $U = 1500$ В, $I = 0,05$ А, $p = 8...10$ Па, $\tau = 1,0...1,5$ ч. Подложки располагали на расстоянии 100 мм от катода в области низких температур (70...100 °С) во избежание процесса кристаллизации в плазме тлеющего разряда. Распределение температуры подложки в зависимости от расстояния до катода мишени показано на рис. 2. Интервал температур лежит в пределах 80...170 °С при максимальном напряжении 1600 В. По площади подложки температура распределена равномерно и совпадает в центре и на периферии фарадеева пространства. На подложке, удаленной на 25...30 мм, при обработке в плазме тлеющего разряда температура максимальная. При удалении подложки на 70...250 мм разница в значениях температур составляет около 30 °С. Максимальные значения температур соответствуют катодным областям разряда. Активация подложки в этой зоне объясняется взаимодействием плазмы и поверхности подложки. Полученные зависимости позволяют рационально располагать подложки при их активации или синтезе покрытий.

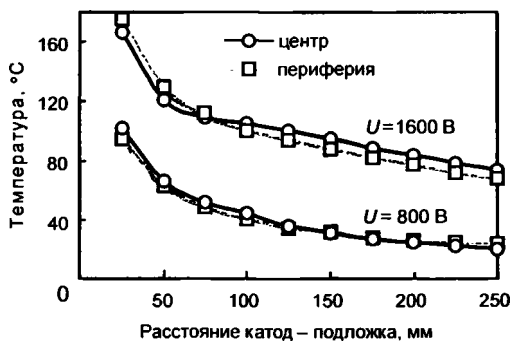


Рис. 2. Распределение температуры подложки в плазме темного фарадеева пространства (катод – Ni, $p = 7$ Па, $I = 0,11...0,12$ А. Ar

Результаты исследования процессов структурообразования показали, что тлеющий разряд не вносит изменений в кристаллическое строение. На подложках, покрытых титаном, на минимальном расстоянии ($l = 50$ мм и $r = 0$ мм) образуются оксиды с кристаллической структурой, характеризующейся наличием точечных рефлексов и колец, полученных от большого количества произвольно ориентированных дисперсных кристаллов. Дифракционная и структурная картина в радиальном направлении подобна таковой в случае титанового покрытия. Различия обусловлены разной природой титана и его оксидов, а также небольшим тепловым воздействием плазмы тлеющего разряда (темное фарадеево пространство) в процессе оксидирования.

По мере удаления от катода при напылении титана количество колец уменьшается, они размываются, яркость центрального пятна сохраняется и формируются промежуточные структуры оксидов. На больших расстояниях ($l = 220$ мм) наблюдается полное размытие колец, исчезновение точечных рефлексов, что свидетельствует о преобладании аморфной фазы (рис. 3). Несмотря на то что титановое покрытие трансформировано в оксидное путем длительной обработки ($\tau = 1,0...1,5$ ч) в плазме тлеющего разряда, аморфная структура сохраняется при максимальном удалении от катода при напылении.

Кристаллическая структура оксидов титана представлена соединениями монокристаллического TiO (23-1078 ASTM) ($a = 5,85 \text{ \AA}$, $b = 9,34 \text{ \AA}$, $c = 4,14 \text{ \AA}$) и тетрагонального TiO_2 (21-1276 ASTM) ($a = 4,5933 \text{ \AA}$, $b = 2,9592 \text{ \AA}$) в зависимости от времени обработки. Основное влияние на формирование структуры оксидного покрытия оказывает расположение подложек при металлизации. Электрическое сопротивление возрастает до значений 5 кОм, что характерно для окислительных процессов. Твердость покрытия увеличивается до 1500...1600 МПа. Повышение энергетических параметров процесса ($U > 1500$ В, $I > 0,05$ А, $p > 10$ Па) сопровождается переходом аморфной структуры в кристаллическую.

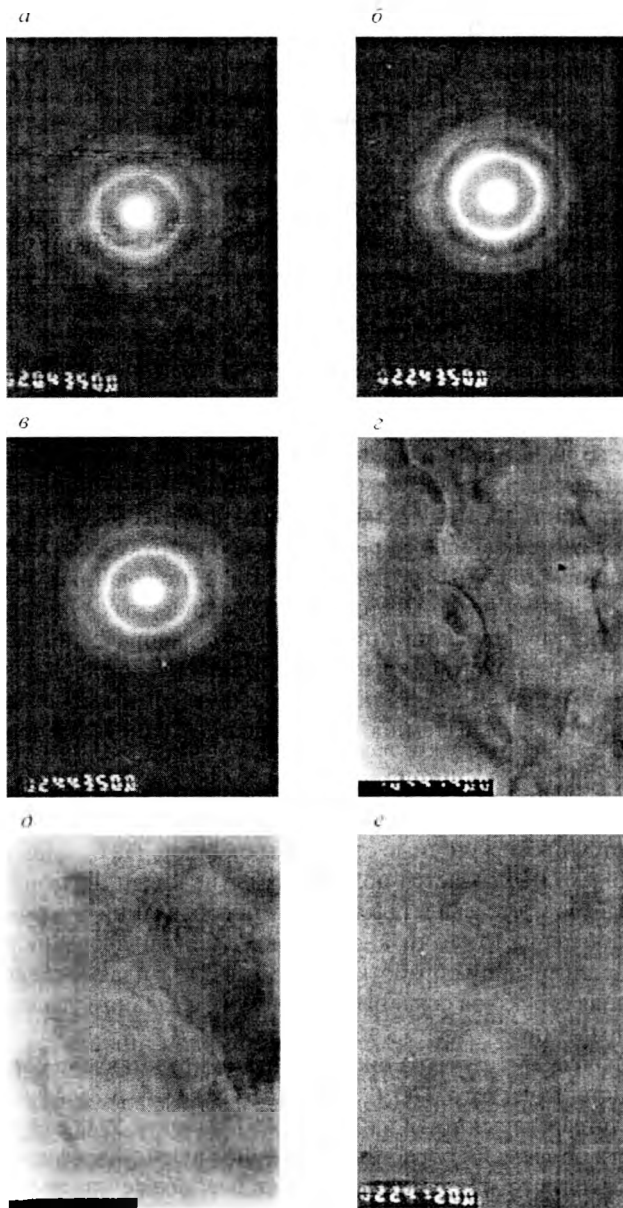


Рис. 3. Микродифрактограммы (*а–в*) и структуры (*z–e*) TiO_2 , полученные окислением титановых покрытий, расположенных в различных зонах при напылении ($\times 30\,000$) при радиальном удалении от центра подложки:

а, z – 0 мм; *б, d* – 36 мм; *в, e* – 110 мм. Расстояние подложка – катод 220 мм

Наибольший эффект достигается при стимулировании химического взаимодействия плазмой тлеющего разряда с контролируемыми параметрами. Синтез оксидной керамики аморфной металлической матрицы в атмосфере окисляющих газов является заключительным этапом структуризации покрытий.

Таким образом, при синтезе возможно получение как аморфной, так и кристаллической структуры керамики. Синтез керамики с аморфной структурой позволяет управлять полнотой и скоростью протекания реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агеев В.А., Фигурин Б.Л., Фигурин К.Б. Плазмоактивированный синтез однофазных аморфных керамических пленок в условиях реактивного магнетронного разряда // Прогрессивные технологии обработки материалов: Мат-лы междунар. конф. Мн., 1998. С. 167–168.
2. Дураченко А.М., Кахнаишвили М.В. Кристаллизация аморфных пленок // Аморфные металлические материалы. М.: Наука, 1984. С. 87–90.
3. Фигурин К.Б. Исследование процессов девитрификации аморфных пленок титанов // Технич. вузы – республике. Мат-лы междунар. науч.-техн. конф. Мн., БГПА, 1997. С. 168.

УДК 666.3

Е.С. ГОЛУБЦОВА, канд. техн. наук,
Б.А. КАЛЕДИН, канд. техн. наук (БНТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОЙ SiC-КЕРАМИКИ

Уровень электропроводности SiC-керамики, закон ее изменения с ростом температуры, тип проводимости зависят от концентрации электрически активных (донорных или акцепторных) примесей, растворенных в решетке, от других фазовых составляющих, их содержания и характера распределения (микроструктуры).

В работе [1] высказано мнение, что если материалы представляют собой зерна карбида кремния (SiC), цементированные оксидными связками, то электропроводность определяется в основном свойствами связки.

Для проверки этого суждения был проведен двухфакторный эксперимент типа 4×4, где 4 – четыре уровня вида связки (1 – глинистая, 2 – муллитовая, 3 – муллито-корундовая, 4 – корундовая) и четыре уровня температуры (600, 900, 1000 и 1100 °С).

В качестве параметра оптимизации было выбрано электросопротивление ρ , Ом·м, а в качестве факторов – связка (x_1) и температура.

Матрица плана и результаты эксперимента приведены в табл. 1. Здесь y – параметр оптимизации (ρ); x_1 и x_2 – кодированные уровни факторов (–1;