

## Диагностика плазмы методом оптической эмиссионной спектроскопии при осаждении покрытий Mo-Hf-Si-B с помощью технологии HIPIMS

*Ф.В. Кирюханцев-Корнеев\*, А.Д. Сытченко*

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия*

*\*kiruhancev-korneev@yandex.ru*

**Аннотация.** В данной работе проведена диагностика плазмы при осаждении покрытий Mo-Hf-Si-B методом HIPIMS, исследованы структурные характеристики, элементный и фазовый состав, а также скорости роста полученных покрытий; выявлены закономерности влияния расхода рабочего газа на состав плазмы. Установлено, что увеличение расхода аргона приводит к росту эффективности ионизации металлических элементов в режиме HIPIMS. При использовании метода DCMS наблюдается преимущественно аргоновая плазма, в то время как при HIPIMS плазма характеризуется большим количеством ионов  $\text{Mo}^{n+}$ ,  $\text{Si}^{n+}$  и  $\text{B}^{n+}$ . Результаты показали, что покрытие Mo-Hf-Si-B, осажденное при постоянном токе, содержит столбчатые кристаллиты  $\text{h-MoSi}_2$  размером порядка 70 нм, текстурированные в направлении [100]. Переход к режиму HIPIMS привел к подавлению столбчатого роста зерен и измельчению структуры.

**Ключевые слова:** высокомоощное импульсное магнетронное распыление, покрытия,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ , анализ плазмы методом оптической эмиссионной спектроскопии.

### 1. Введение

Для защиты деталей, подверженных воздействию высоких температур, перспективно используются покрытия на основе дисилицида молибдена, который обладает высокой температурой плавления (2030 °C), высокой теплопроводностью (51.0 Вт·м<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>), низким коэффициентом теплового расширения (7.0×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>), отличной стойкостью к окислению и коррозии [1, 2]. Известно, что жаростойкость защитных покрытий может быть повышена за счёт увеличения концентрации кремния [3], являющегося источником атомов кремния, которые при нагреве на воздухе способствуют образованию диффузионно-барьерного слоя из боросиликатного стекла [4]. Легирование  $\text{MoSi}_2$  бором способствует увеличению жаростойкости при высоких температурах благодаря снижению вязкости боросиликатного стекла и залечиванию дефектов на поверхности. Высокий уровень жаростойкости до 1700°C был отмечен в работе [3] для покрытия Mo-Si-B с высоким содержанием кремния. Введение азота в состав боридных и силицидных покрытий позволяет сформировать нанокпозиционную структуру, состоящую из наноразмерных кристаллитов борида или силицида переходного металла и аморфных прослоек на основе нитрида бора или нитрида кремния, и обычно характеризующуюся уникальным сочетанием свойств: твёрдостью свыше 40 ГПа, упругим восстановлением 70–90%, высокими термической стабильностью и жаростойкостью [5, 6].

Наиболее распространенным методом получения покрытий на основе Mo-Si-B является магнетронное напыление постоянного тока (DCMS). Основным недостатком таких покрытий является их низкая адгезионная прочность. Использование метода мощного импульсного магнетронного напыления (HIPIMS) позволяет повысить адгезионную прочность покрытий за счет увеличения плотности плазмы, приводящего к ионизации атомов напыляемого материала и увеличению энергии ионов в потоке [7]. В случае HIPIMS распыленные атомы интенсивно ионизируются во время прохождения через плазму, и поток состоит преимущественно из ионов, а не атомов, как в случае обычного DCMS [8]. Применение технологии HIPIMS приводит к увеличению плотности покрытий, в результате чего повышаются механические и трибологические характеристики, а также коррозионная стойкость [9]. Большое внимание уделяется изучению состава и степени ионизации плазмы при осаждении покрытий методом HIPIMS [10].

Целью данной работы является исследование плазмы в процессе осаждения покрытий Mo-Hf-Si-B методом HIPIMS, исследование состава и структуры полученных покрытий.

## 2. Материалы и методы

Для осаждения покрытий Mo-Hf-Si-B методом высокомоощного импульсного магнетронного распыления (HIPIMS) использовалась установка на базе откачивающей системы УВН-2М. Мишень для распыления (90%MoSi<sub>2</sub> + 10%MoB) + 5%HfB<sub>2</sub> была получена методом горячего прессования продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Диаметр мишени составлял 120 мм, толщина 10 мм. Осаждение покрытий проводилось в атмосфере Ar (99.9995%) при общем давлении на уровне 0.1 Па. В качестве подложек использовались пластины из поликора марки ВОК-100-1. В случае HIPIMS частота следования импульсов составляла 200 Гц, пиковая мощность – 35 кВт. Для удаления загрязнений поверхности подложек перед напылением проводилась очистка ионами Ar с энергией 2 кэВ в течение 10 минут с помощью ионного источника. Время осаждения покрытий составляло 40 мин.

Для диагностики плазмы использовался оптический спектрометр PlasmaScope Horiba JY. Расшифровка спектров проводилась с использованием базы данных программ PlasmaScope и Quantum XP от Horiba JY. Структуру и элементный состав покрытий исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии с помощью микроскопа S-3400 Hitachi с приставкой Noran 7 Thermo. Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществлялся на дифрактометре Phaser D2 Bruker с использованием CuK $\alpha$  излучения.

## 3. Результаты и их обсуждение

Спектры плазмы, полученные при осаждении покрытий Mo-Hf-Si-B методом HIPIMS при варьировании расхода газа Ar, показаны на Рис.1.

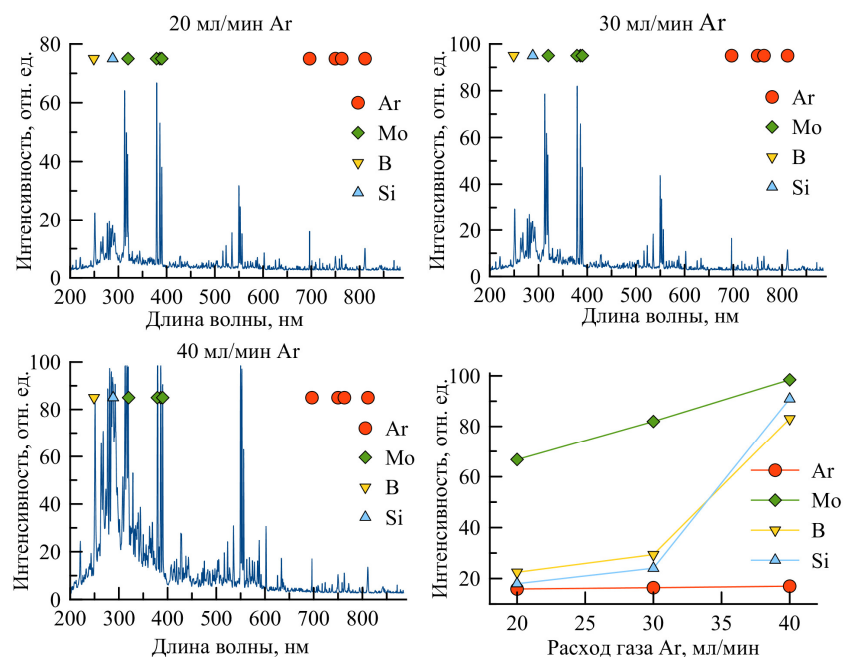


Рис.1. Спектры плазмы, снятые при осаждении покрытий методом HIPIMS.

Видно, что самые интенсивные линии на спектрах, наблюдаемые в положениях 320, 379 и 390 нм, соответствуют Mo. Отметим, что для HIPIMS характерна высокая доля ионизация частиц металла [11]. Согласно базовым данным, линии бора и кремния первого порядка наблюдались при длине волны 249 и 288 нм, соответственно. В диапазоне 650–850 нм выявлялись пики Ar. При увеличении расхода аргона с 20 до 30 мл/мин общая интенсивность линий Mo, B и Si на спектрах увеличивается на 24%, 31% и 33% соответственно. Дальнейшее увеличение расхода газа до 40 мл/мин привело к резкому росту интенсивности Mo, B и Si в 1.2, 2.9 и 3.8 раза, что говорит о высоком содержании данных элементов в плазме при максимальном расходе аргона. При этом интенсивность линий аргона практически не изменялась при увеличении расхода газа, что может быть связано с нейтрализацией и отражением ионов газа, достигающих мишени в процессе распыления [12]. Можно сделать вывод, что увеличение расхода аргона приводит к росту эффективности ионизации элементов мишени.

Также было проведено сравнение плазмы при осаждении покрытий Mo-Hf-Si-B методами DCMS и HIPIMS (Рис.2).

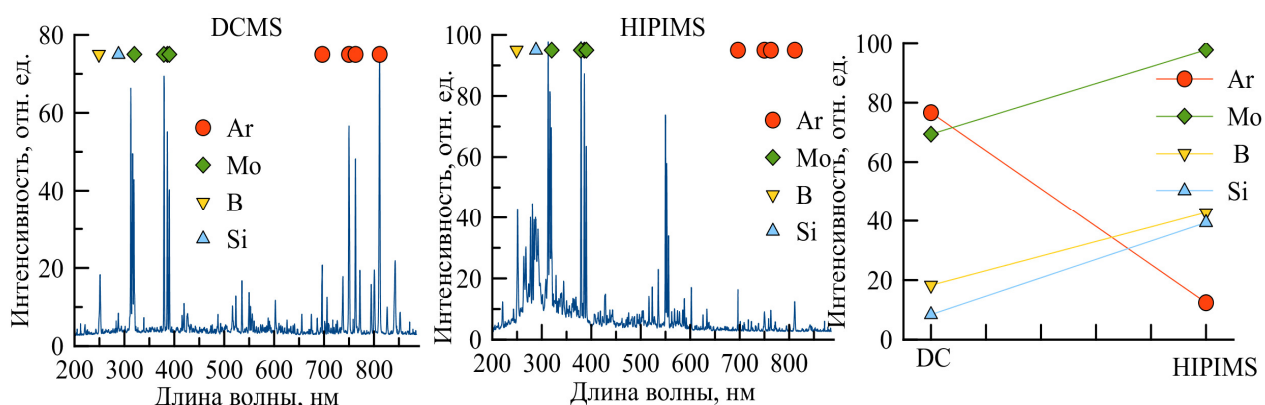


Рис.2. Спектры плазмы, снятые при осаждении покрытий методами DCMS и HIPIMS.

При использовании данных методов осаждения были выявлены существенные различия в составе плазмы. При DCMS максимальной интенсивностью пиков обладает Ar. Тогда как при использовании метода HIPIMS металлические элементы (Mo) имеют максимальную интенсивность. Отметим, что при переходе от DCMS к HIPIMS эмиссия электронов значительно увеличивается, что указывает на высокую ионизацию атомов Mo, B и Si [13].

Согласно данным ЭДС, покрытия, осажденные методами DCMS и HIPIMS, имели состав (ат.%)  $\text{Mo}_{34}\text{Hf}_2\text{B}_2\text{Si}_{62}$  и  $\text{Mo}_{28}\text{Hf}_1\text{B}_{26}\text{Si}_{45}$  соответственно. Покрытия DCMS и HIPIMS характеризовались плотной однородной структурой (Рис.3). Толщины, определенный по СЭМ микрофотографиям поперечных изломов покрытий DCMS и HIPIMS, составили 7.3 и 2.2 мкм. Скорость роста покрытий, осажденных при постоянном токе, составила 182.5 нм/мин. Переход к высокомоощному импульсному режиму привел к снижению скорости роста до 55 нм/мин. Уменьшение скорости роста при переходе от DCMS к HIPIMS может быть связано с эффектом самораспыления, а также с уменьшением общего времени распыления в импульсном режиме HIPIMS [11].

На рентгенограмме покрытия, полученного методом DCMS (Рис.3в), выявлялись пики высокой интенсивности  $\text{h-MoSi}_2$  (ICDD 80-4771). Наблюдалась текстура в направлении [100], что свидетельствует о столбчатой структуре покрытия DCMS. Размер кристаллитов  $\text{h-MoSi}_2$ , определенный по формуле Шеррера по линии (100), составил ~70 нм. Для покрытия HIPIMS были обнаружены пики от подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ICDD 46-1212), а также выявлялись пики  $\text{h-}$

MoSi<sub>2</sub> в положениях 22.3, 39.1, 41.5 и 45.1°. Размер кристаллитов h-MoSi<sub>2</sub> (100), определенный по формуле Шеррера, составил ~50 нм.

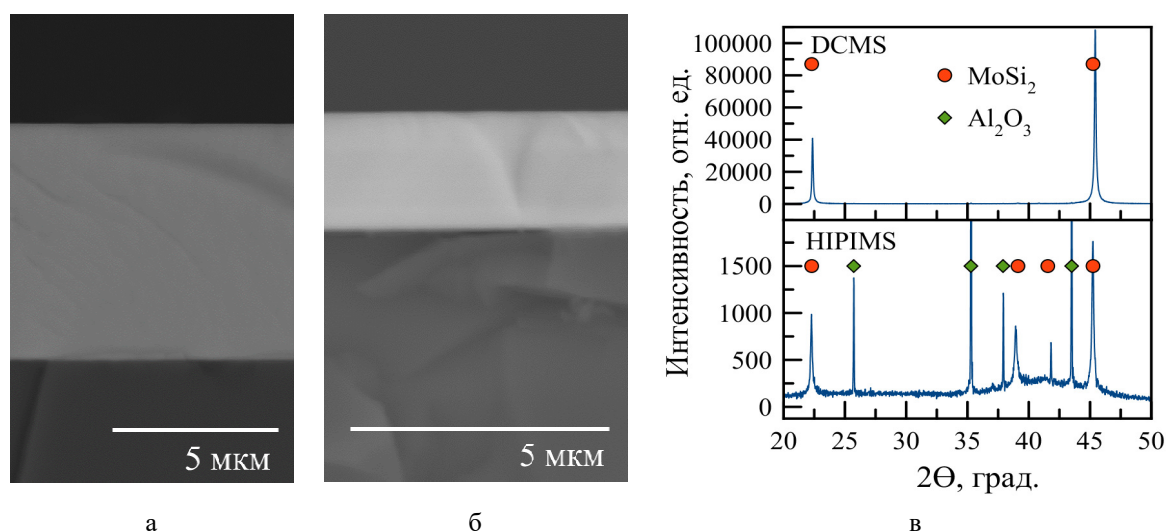


Рис.3. СЭМ-изображения поперечного излома покрытий Mo-Hf-Si-B DCMS (а) и HIPIMS (б) рентгенограммы покрытий Mo-Hf-Si-B (в).

#### 4. Заключение

Покрyтия Mo-Hf-Si-B были получены методом HIPIMS в среде Ar. Спектры плазмы регистрировались в процессе нанесения покрытий при изменении расхода аргона с 20 до 40 мл/мин. Полученные покрытия были исследованы с точки зрения их состава и структуры. Результаты спектроскопии плазмы показали, что при увеличении расхода газа с 20 до 40 мл/мин содержание ионов Mo, Si и B возрастают в 1.5–5 раз, что в свою очередь свидетельствует о росте эффективности ионизации атомов Mo, B и Si. Сравнение плазмы при осаждении покрытий методами DCMS и HIPIMS показало, что при постоянном токе в плазме преобладают в основном ионы Ar<sup>+</sup>. В то время как при HIPIMS в плазме преобладают ионы Mo<sup>n+</sup>, Si<sup>n+</sup> и B<sup>n+</sup>. Покрытия, полученные методом DCMS, показали плотную столбчатую структуру с размером кристаллитов фазы h-MoSi<sub>2</sub> 70 нм. Переход к высокомоушному импульсному режиму приводил к подавлению столбчатого роста зерен и уменьшению размера кристаллитов на ~30%.

#### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект No 19-19-00117-П).

#### 5. Список литературы

- [1] Feng P., Wu J., Islam S.H., Liu W., Niu J., Wang X. and Qiang Y., *Journal of Alloys and Compounds*, **494**, 161, 2010; doi: 0.1016/j.jallcom.2010.01.080.
- [2] Kim Y., Shin T. and Myung J., *Ceramics International*, **46**, 23636, 2020; doi: 10.1016/j.ceramint.2020.06.136.
- [3] Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Iatsyuk I.V., Shvindina N.V., Levashov E.A. and Shtansky D.V., *Corrosion Science*, **123**, 319, 2017; doi: 10.1016/j.corsci.2017.04.023
- [4] Ren X., Lin H., Chu Y., Li K. and Fun Q., *Ceramics International*, **40**, 7171, 2014; doi: 10.1016/j.ceramint.2013.12.055

- [5] Kiryukhantsev-Korneev F.V., Novikov A.V., Sagalova T.B., Petrzhik M.I., Levashov E.A., and Shtansky D.V., *Physics of Metals and Metallography*, **118**, 1136, 2017; doi: 10.1134/S0031918X17110059
- [6] Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Sviridova T.A., Sidorenko D.A., Andreev N.V., Klechkovskaya V.V., Polčak J. and Levashov E.A., *Surface and Coatings Technology*, 128141, 2022; doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128141.
- [7] Sarakinos K., Alami J. and Konstantinidis S., *Surface and Coatings Technology*, **204**, 1661, 2010; doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.11.013
- [8] Gudmundsson J.T. and Lundin D., *1 – Introduction to magnetron sputtering, High Power Impulse Magnetron Sputtering*, Elsevier, 2020; doi: 10.1016/B978-0-12-812454-3.00006-1
- [9] Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Vorotilo S.A. and Levashov E.A., *Ceramics International*, **46**, 1775, 2020; doi: 10.1016/j.ceramint.2019.09.152
- [10] Lundin D., Hecimovic A., Minea T., Anders A., Brenning N., Gudmundsson J.T., *Elsevier*, 265, 2020; doi: 10.1016/B978-0-12-812454-3.00012-7
- [11] Sarakinos K., Alami J., Klever C., Wuttig M., *Reviews on Advanced Materials Science*, **15**(1), 44, 2007; doi: 10.1088/0022-3727/42/11/115204
- [12] Lundin D., Brenning N., Jädernäs D., Larsson P., Wallin E., Lattemann M., Raadu M.A., and Helmersson U., *Plasma Sources Sci. Technol.*, **18**, 045008, 2009; doi: 10.1088/0963-0252/17/3/035021
- [13] Minea T.M., Costin C., Revel A., Lundin D., Caillault L., *Surface and Coatings Technology*, **255**, 52, 2014; doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.11.050