

THE INFLUENCE OF SUBSTRATE EXPOSURE MODES ON THE PROPERTIES OF CHROMIUM COATINGS DEPOSITED VIA MAGNETRON SPUTTERING*Elvin Elshad ogly Orujov^a, Galina Alekseevna Bleykher*

National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin Avenue 30, 634050, Tomsk, Russia

^a elvin@tpu.ru

ABSTRACT

During magnetron sputtering deposition many factors are present which could potentially influence the properties of coatings. The relative location of a substrate regarding a magnetron target determines the incident angle of the flux and the deposition rate, and the angle can change over time during deposition process. An important issue to address is how these changes caused by the substrate position variation affect the resulting coatings and their properties. To investigate this issue, the series of experiments were carried out. The distance between the substrate and the target, incident angle and rotation modes were the varying parameters during the experiment. The calculation and experimental determination of the deposition rates were carried out, as well as the X-ray diffraction (XRD) analysis of the obtained coatings. It was shown that the decrease in deposition rate leads to formation of (200) and (211) Cr in coatings, whereas high-rate deposition modes show the prevalence of (100) Cr, which can be achieved through axial or planetary rotation.

KEYWORDS

Magnetron sputtering; chromium coatings; substrate rotation; planetary rotation.

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО ПОЛОЖЕНИЯ ПОДЛОЖКИ НА СВОЙСТВА ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ*Эльвин Эльшад оглы Оруджов^a, Галина Алексеевна Блейхер*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина 30, 634050, Томск, Россия

^a elvin@tpu.ru

АННОТАЦИЯ

При магнетронном напылении присутствует множество факторов, которые потенциально могут влиять на свойства покрытий. Относительное расположение подложки относительно мишени магнетрона определяет угол падения потока и скорость осаждения. Этот угол может меняться со временем в процессе осаждения. Важным вопросом, который необходимо решить,

является то, как эти изменения, вызванные положением подложки, влияют на получаемые покрытия и их свойства. Для изучения этого вопроса была проведена серия экспериментов. В ходе эксперимента варьировались расстояние между подложкой и мишенью, угол падения и режимы вращения. Был проведен расчет и экспериментальное определение скоростей осаждения, а также рентгеноструктурный анализ полученных покрытий. Было показано, что снижение скорости осаждения приводит к образованию (200) и (211) Cr в покрытиях, тогда как высокоскоростные режимы осаждения показывают преобладание (100) Cr, что также может быть достигнуто за счет осевого и планетарного вращения.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Магнетронное распыление; хромовые покрытия; вращение подложки; планетарное вращение.

Введение

В настоящее время модифицирование поверхностных свойств различных материалов и твердотельных структур путем осаждения различных пленок и покрытий рассматривается как один из наиболее эффективных подходов к созданию новых материалов и изделий [1–3]. Хромовые покрытия чаще всего применяются для обеспечения коррозионной стойкости и износостойкости обрабатываемых изделий, повышения их твердости, а также в декоративных целях [4–6]. При магнетронном осаждении на планетарно вращающуюся подложку происходит изменение расстояния и углов между подложкой и мишенью магнетрона, что может приводить к изменениям потоков материала и энергии, достигающих подложки, и, как следствие, влиять на функциональные и адгезионные свойства покрытий [7–9]. Планетарное вращение используется в промышленности для получения равномерных покрытий на всей поверхности изделия [10–12].

1. Методика исследования

На рис. 1 представлена схема проведения эксперимента по получению хромовых покрытий. Экспериментальная установка представляет собой вакуумную камеру, оборудованную магнетронной распылительной системой (МРС) с хромовой мишенью, источником ионов для очистки подложек перед

нанесением покрытия, источником плазмы ВЧ разряда для очистки неподвижных подложек, каруселью вращения.

В вакуумной камере было получено остаточное давление $5 \cdot 10^{-3}$ Па. В качестве материала подложки был использован кремний. Перед напылением покрытия подложки очищали с помощью ионного источника в течение 10 минут в экспериментах с движущимися подложками либо плазмой ВЧ разряда при режимах с неподвижными подложками в течение 3 минут. Рабочей атмосферой являлся Ar. Параметры ионного источника: напряжение $U = 3000$ В, рабочий ток $I = 0,05$ А, мощность $P = 150$ Вт, давление $p = 0,12$ Па. Параметры ВЧ источника плазмы: $P = 1,25$ кВт, потенциал смещения на подложке $U = 300$ В.

Напыление производилось МРС с источником питания постоянного тока, мощностью $P = 1,5$ кВт. Рабочее давление 0,1 Па. Время напыления выбиралось исходя из положения и движения подложки для каждого режима.

Первый набор экспериментов исследует влияние расстояния на толщину и свойства хромовых покрытий. Было получено 5 покрытий на различных позициях подложек внутри камеры. Подложки во время эксперимента оставались неподвижными, ориентация подложек к мишени была подобрана так, чтобы угол осаждения γ был равен 0.

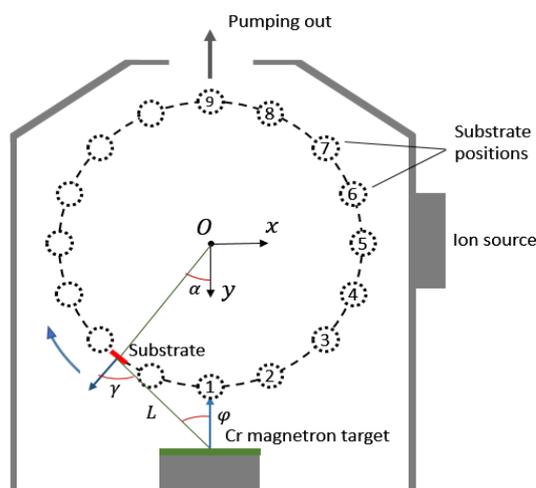


Рис. 1. Схема эксперимента:

L – расстояние между центрами мишени магнетрона и подложки, γ – угол между потоком частиц и подложкой, φ – угол между потоком частиц и мишенью

Fig. 1. Experimental installation:

L – the distance between the centers of a magnetron target and the substrate, γ – the angle between the flux and the substrate, φ – the angle between the flux and the target

Второй набор экспериментов направлен на исследование влияния угла осаждения на толщину и свойства пленок. Угол осаждения менялся от $\gamma=0$ (средний угол осаждения направлен нормально поверхности) до $\gamma=80^\circ$.

Третий эксперимент акцентируется на влиянии на свойства покрытий режимов вращения подложки внутри камеры. Было проведено сравнение двух режимов вращения: аксиального и планетарного. При планетарном вращении, в отличие от аксиального, присутствует вращение подложки вокруг собственной оси. Периоды обращения в обоих случаях составляют 48 с, 5,3 с – период собственного вращения при планетарном режиме.

Толщина полученных покрытий была измерена на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM3000. Рентгеноструктурный анализ был произведен с помощью дифрактометра Shimadzu-XRD 7000S. Было использовано CuK_α -излучение с длиной волны 1,5410 Å, ускоряющее напряжение на дифрактометре – 40 кВ, ток – 30 мА.

Математическая модель, используемая для расчета скоростей осаждения, основывается на втором законе Ламберта-Кнудсена [13–15]. Использование данной модели можно увидеть в работе [16]. Было рассчитано распределение магнитного поля для типового магнетрона с хромовой мишенью, на основе которого получена зависимость скорости распыления с различных участков мишени. Результаты расчетов были нормированы относительно экспериментального значения скорости осаждения на первой позиции (рис. 1) при нормальной ориентации ($\gamma = 0$) подложки к мишени магнетрона.

2. Результаты экспериментов и их обсуждение

Поперечное сечение полученных покрытий было исследовано на сканирующем электронном микроскопе. Полученная толщина с учетом времени напыления была переведена в среднее время осаждения покрытия. Полученные данные были сравнены с данными расчетов и представлены на рис. 2, 3.

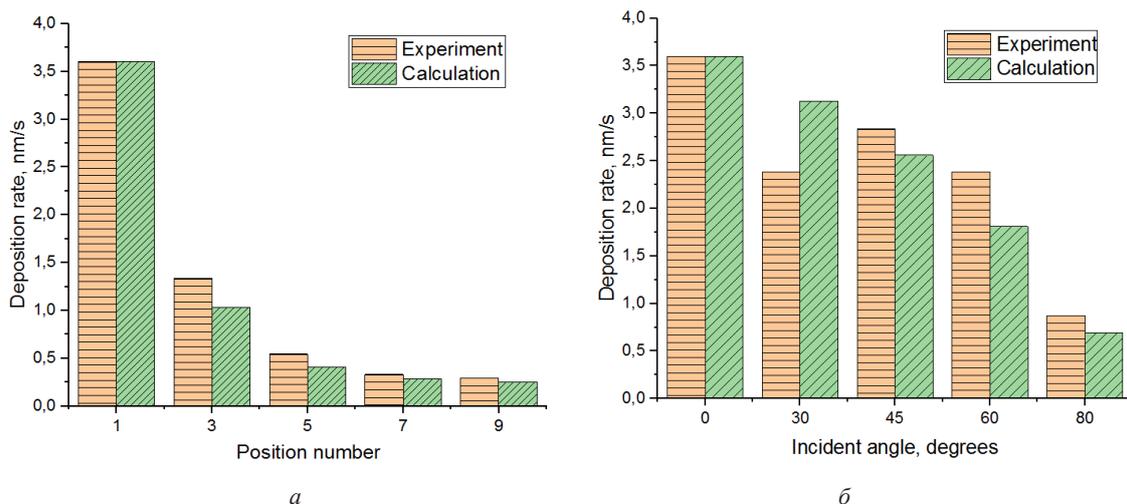


Рис. 2. Скорости осаждения покрытий:
a – в различных позициях при $\gamma = 0$; *б* – в первой позиции при $\gamma = 0..80^\circ$

Fig. 2. Coating deposition rates:
a – in different positions and $\gamma = 0$; *б* – in first position and $\gamma = 0..80^\circ$

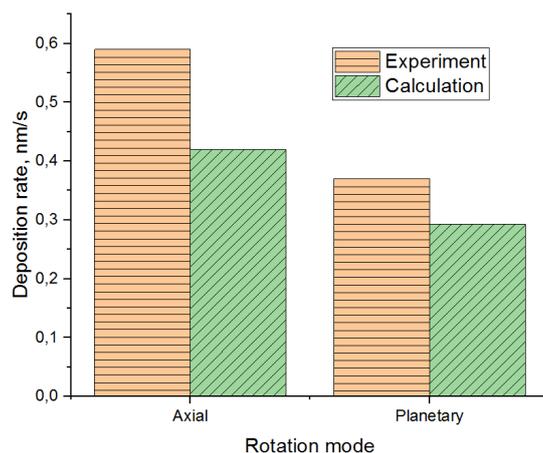


Рис. 3. Скорости осаждения покрытий при различных режимах вращения

Fig. 3. Coating deposition rates in different rotation modes

Из рис. 2, *a* видно, что скорость осаждения падает с увеличением расстояния согласно теоретическим представлениям. Согласно второму закону Ламберта-Кнудсена скорость осаждения обратно пропорциональна квадрату расстояния между подложкой и мишенью. Данные эксперимента несколько выше значений, рассчитанных с использованием математической модели. На рис. 2, *б* наблюдается тенденция уменьшения скорости осаждения за исключением образца, полученного при угле осаждения в 30° .

Скорость осаждения при планетарном и аксиальном вращениях изменяется во времени. Представленные на рис. 3 скорости осаждения были усреднены по полному времени осаждения. Расчетные данные так же, как на рис. 2, *a* и *б*, показывают более низкие значения по сравнению с экспериментальными.

Рентгенограммы, изображенные на рис. 4 и 5, дают представление о наличии в покрытии кристаллографических текстур. Данные рентгеновской дифракции также сгруппированы по экспериментам.

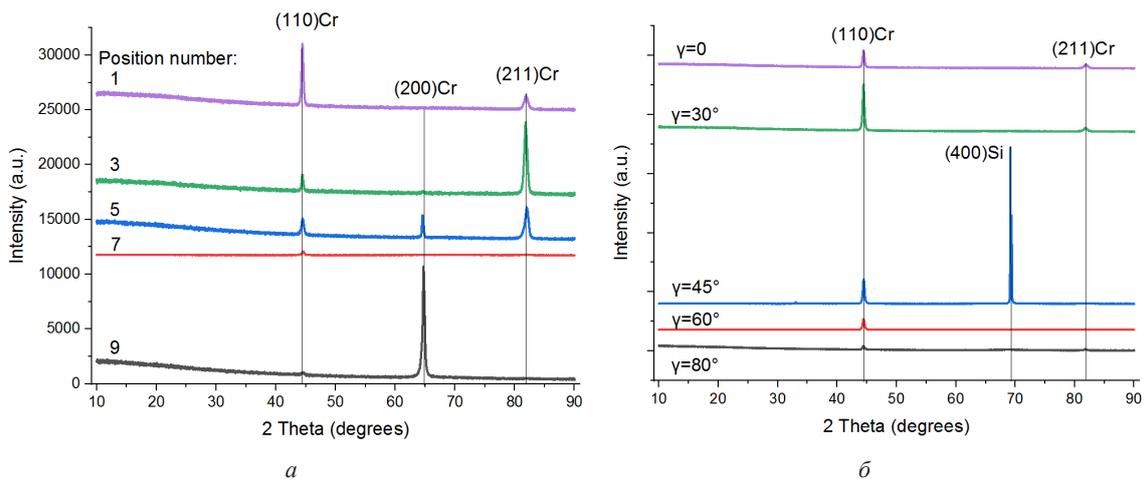


Рис. 4. Рентгенограммы хромовых покрытий:
a – в различных позициях при $\gamma = 0$; *б* – в первой позиции при $\gamma = 0..80^\circ$

Fig. 4. XRD patterns of chromium coatings:
a – in different positions and $\gamma = 0$; *б* – in first position and $\gamma = 0..80^\circ$

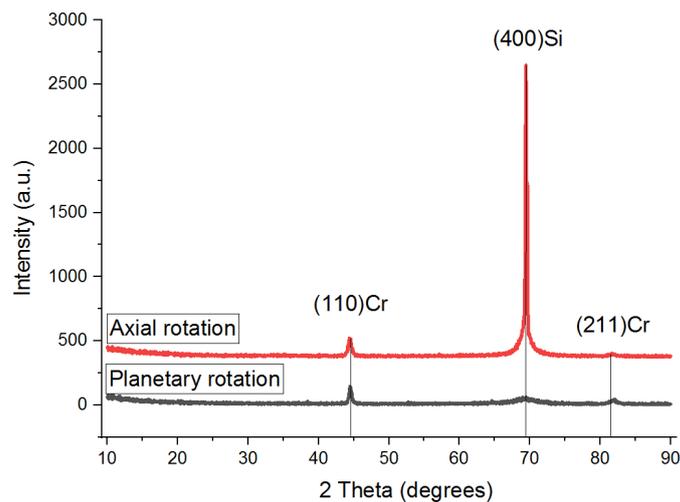


Рис 5. Рентгенограммы хромовых покрытий при различных режимах вращения

Fig. 5. XRD patterns of chromium coatings in different rotation modes

На рис. 4, *a* с увеличением номера позиции уменьшается скорость осаждения пленки. При высокоскоростных режимах наблюдается образование текстуры (110) Cr. При удалении подложки от магнетрона (110) Cr становится менее выраженным и повышается содержание (200) и (211) Cr в покрытии. На рис. 4, *б* расстояние от подложки до мишени остается неизменным. Видно, что при высокой скорости осаждения отсутствует образование (200) Cr, а содержание (211) Cr относительно мало.

При вращательном движении образцов самыми выраженными в покрытии являются (110) и (211) Cr. Несмотря на общую низкую скорость осаждения при планетарном и аксиальном вращениях, основная доля нанесенного покрытия приходится на участки с минимальным расстоянием между подложкой и мишенью и высокой скоростью осаждения. Картина рентгеновской дифракции схожа с образцами, полученными на первой позиции.

Наличие (200) Cr в покрытии является предпочтительным, так как такие покрытия обладают хорошими механическими и антикоррозионными свойствами [17–20]. Наибольшую эффективность в образовании (200) Cr показал образец с наименьшей скоростью осаждения.

Выводы

Было замечено превалирование кристаллографической структуры (110) Cr при малых расстояниях подложка-мишень. При изменении режимов осаждения с увеличением расстояния замечен рост (200) и (211) Cr, что потенциально может привести к улучшению механических и антикоррозионных характеристик. Покрытия, полученные в режимах с использованием вращения подложек структурно схожи с покрытиями, полученными при высоких скоростях осаждения.

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена из средств проекта “Cutting tools regeneration by means of innovative vacuum plasma technologies”, поддержанного Cariplo Foundation (№ 2020.1156).

The work was carried out with funds from the project “Cutting tools regeneration by means of innovative vacuum plasma technologies”, supported by the Cariplo Foundation (No. 2020.1156)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bertrand G., Savall C., Meunier C. Properties of reactively RF magnetron-sputtered chromium nitride coatings // *Surface and Coatings Technology*. 1997. V. 96, Iss. 2–3. P. 323–329. DOI: 10.1016/S0257-8972(97)00184-9.
- Ehiasarian A. P., Hovsepian P. E., Hultman L., Helmersson U. Comparison of microstructure and mechanical properties of chromium nitride-based coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering and by the combined steered cathodic arc/unbalanced magnetron technique // *Thin solid films*. 2004. V. 457, Iss. 2. P. 270–277. DOI: 10.1016/j.tsf.2003.11.113.
- Hirvonen J. K. Ion beam assisted thin film deposition // *Materials Science Reports*. 1991. V. 6, Iss. 6. P. 215–274. DOI: 10.1016/0920-2307(91)90008-B.
- Grudin V. A., Bleykher G. A., Sidelev D. V., Yuriev Yu. N., Lomygin A. D. Magnetron deposition of chromium nitride coatings using a hot chromium target: Influence of magnetron power on the deposition rate and elemental composition // *Surface and Coatings Technology*. 2022. V. 433. Article number 128120. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128120.
- Wang Y., Deng C., Sun Y., Shen X., Zhu Y. The Microstructure and Properties of Nitrided Chromium Coating on 316 Stainless Steels Fabricated by Electrodeposition and Electrolytic Nitriding for PEMFC Bipolar Plate // *International Journal of Electrochemical science*. 2021. V. 16, Iss. 7. Article number 210742. DOI: 10.20964/2021.07.71.
- Vyas A., Aliyu A. Structural and mechanical properties of Si-doped CrN coatings deposited by magnetron sputtering technique // *Heliyon*. 2023. V. 9, Iss. 2. Article number E13461. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e13461.
- Metel A., Volosova M., Grigoriev S., Melnik Yu. Products pre-treatment and beam-assisted deposition of magnetron sputtered coatings using a closed cylindrical grid inside a planetary rotation system // *Surface and Coatings Technology*. 2017. V. 325. P. 327–332. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.06.071.
- Panich N., Sun Y. Effect of substrate rotation on structure, hardness and adhesion of magnetron sputtered TiB₂ coating on high speed steel // *Thin Solid Films*. 2006. V. 500, Iss. 1–2. P. 190–196. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.11.055.
- Hsu T. W., Greczynski G., Christensen B. H., Almqvist K. P., Boyd R., Koložsvári S., Polcik P., Bolz S., Kölker W., Schiffers C., Mesic B., Odén M. Effects of substrate rotation during AlSi-HiPIMS/Ti-DCMS co-sputtering growth of TiAlSiN coatings on phase content, microstructure, and mechanical properties // *Surface and Coatings Technology*. 2023. V. 453. Article number 128986. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128986.
- Vergöhl M., Bruns S., Rademacher D., Bräuer G. Industrial-scale deposition of highly uniform and precise optical interference filters by the use of an improved cylindrical magnetron sputtering system // *Surface and Coatings Technology*. 2015. V. 267. P. 53–58. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.01.051.
- Panjan M. Influence of substrate rotation and target arrangement on the periodicity and uniformity of layered coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2013. V. 235. P. 32–44. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.06.126.
- Adomaitis R. A. Intentionally patterned and spatially non-uniform film profiles in chemical vapor deposition processes // *Surface and Coatings Technology*. 2007. V. 201, Iss. 22–23. P. 9025–9029. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.04.117.

13. Блейхер Г. А., Кривобоков В. П. Эрозия поверхности твердого тела под действием мощных пучков заряженных частиц, Новосибирск: Наука, 2014. 248 с.
14. Belkind A., Gerristead Jr W., Orban Z. Deposition rate distribution in a rotatable cylindrical cathode system // *Thin solid films*. 1992. V. 207, Iss. 1–2. P. 319–323. DOI: 10.1016/0040-6090(92)90144-Z.
15. Depla D., Leroy W. P. Magnetron sputter deposition as visualized by Monte Carlo modeling // *Thin Solid Films*. 2012. V. 520, Iss. 20. P. 6337–6354. DOI: 10.1016/j.tsf.2012.06.032.
16. Мельников С. Н., Голосов Д. А., Кундас С. П. Моделирование процессов магнетронного нанесения пленочных покрытий на стационарные и перемещаемые подложки // 9-ая Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом». 2011. № 2. С. 429–431.
17. Wang W., Zhang G., Wang C., Wang T., Li T. Construction of chromium coatings with (200) preferred orientation and exploration the high-temperature steam oxidation properties // *Journal of Nuclear Materials*. 2022. V. 563. Article number 153660. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2022.153660.
18. Kehal A., Saoula N., Abaidia S.-E.-H., Nouveau C. Effect of Ar/N₂ flow ratio on the microstructure and mechanical properties of Ti-Cr-N coatings deposited by DC magnetron sputtering on AISI D2 tool steels // *Surface and Coatings Technology*. 2021. V. 421. Article number 127444. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127444.
19. Fu Y., Zhou F., Zhang M., Wang Q., Zhou Z. Structural, mechanical and tribocorrosion performances of CrMoSiN coatings with various Mo contents in artificial seawater // *Applied Surface Science*. 2020. V. 525. Article number 146629. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146629.
20. Zhang W., Li Y., Zhu S., Wang F. Influence of argon flow rate on TiO₂ photocatalyst film deposited by dc reactive magnetron sputtering // *Surface and Coatings Technology*. 2004. V. 182, Iss. 2–3. P. 192–198. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2003.08.050.