

Получаване и приложения на едно-, и многослойни тънки покрития отложени във вакуум

д-р инж. Ваня Захариева

Deposition and applications of singlelayered and multilayered thin coatings deposited in vacuum: In this work a review of different nitrides, carbides, carbonitrides and oxygens coatings is made. Both singlelayered and multilayered coatings show properties other than and often superior to bulk materials. A short description of different type of coatings deposition and relevant applications is done.
Key words: multilayered thin coatings, physical vapor deposition (PVD), chemical vapor deposition, (CVD), plasma.

ВЪВЕДЕНИЕ

Към съвременните материали и изделия се предявяват повишени изисквания по отношение на редица механични, физични, химични и други свойства. В много от случаите условията за работа се характеризират с екстремни постоянни и циклични механични, температурни, радиационни и др. натоварвания, понякога в химически агресивни или абразивни среди.

Еднослойните покрития осигуряват различни свойства, но комбинирането им в многослойни покрития води до получаване на уникални по свойства и поведение структури. Покритията с многослойна архитектура са съвременна тенденция във вакуумните технологии. Получаването на многослойни наноструктури допълнително съществено подобрява функционалните характеристики на повърхностните слоеве. Отлагането им върху разнородни конструкционни и други видове материали води не само до модификация на материала на повърхностния слой, но и до образуване на принципно нов вид **композиционен материал**.

Покритията, отложени чрез PVD методи в голяма степен отговарят на посочените по-горе характеристики и се налагат все повече през последните десетилетия. Разработените технологии в тази област позволяват в най-голяма степен успешното управление на структурата и свойствата на покритията.

Цел на настоящата разработка е ретроспекция на различните видове едно-, и многослойни тънки покрития, методите за тяхното получаване и някои техни приложения в светлината на световните достижения и тези в условията на НЦ ВТС при РУ "А.Кънчев". Това би дало възможност да се очертаят бъдещите насоки за работа у нас.

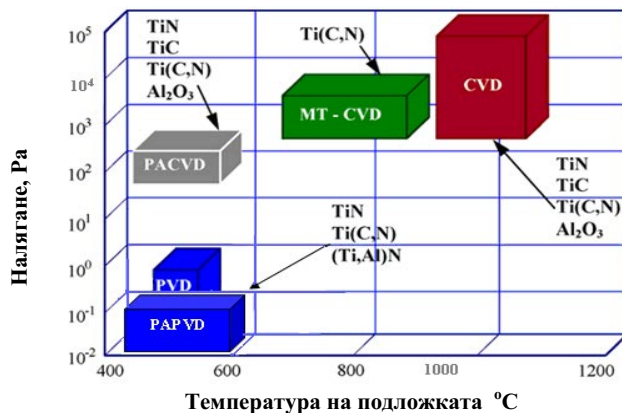
Методи за нанасяне на покрития във вакуум

Вакуумните методи за отлагане на покрития **PVD** и **CVD** с техните разновидности: **PA-PVD** - физично парно отлагане с плазмено подпомагане и **PA-CVD** - химично парно отлагане с плазмено подпомагане имат различни възможности произтичащи от областите на вариране на основните технологични параметри (фиг.1).

PVD методите разрешават получаването на едно-, и многослойни наноструктурирани и градиентно ориентирани защитно-декоративни, износоустойчиви покрития от типа нитриди, карбиди и карбонитриди на основата на елементите от преходната група, като в условията на НЦ ВТС са развивани основно на Ti и Cr основа чрез магнетронно разпръскване. PVD методите са: разпръскване, йонно платиране с различни източници на пари, електронно лъчево или вакуумно електродепозитивно изпаряване и др. [2, 3, 4, 6].

CVD методите също се използват широко за получаване на същите покрития върху различни метали, стомани и дори графит [12]. Нитридни покрития на Ti основа се отлагат в производствени условия главно върху режещи инструменти,

[4] като химичните процеси протичат при температури над 950°C . Предвид здравословните и екологични изисквания, в последното десетилетие се налага преминаване от CVD към PVD технологии [5, 6].



Фиг. 1. Основни параметри на методите за нанасяне на покрития във вакуум

Видовете покрития според качествата и областите на приложение могат да се класифицират както следва:

- **В електротехниката**
 - **електрично проводими**

Металните покрития могат да се използват като повърхностен слой във фотополиграфията и в микрокосмическите изследвания. Често електрическите проводници се състоят от многослойни покрития, където всеки слой има своя роля, например полупроводник със състав стъкло-Ti-Pd-Cu-Au. Мекият титанов слой играе роля на основа, върху който е нанесен Pd слой-подобряващ корозионната устойчивост, следва Cu като отличен проводник и Au отново за подобряване на корозионната защита.

В сферата на полупроводниците се използват за стабилизиране на електрическите контакти между отделните подслоеве. Успешно се прилагат и срещу радиочестотна интерференция при клетъчните телефони и за покриване на радарни мрежи.

Металните нитриди подобни на TaN се използват във вид на тънки покрития при резисторите. Непрозрачните електрически проводими оксиди, като Cr_2O_3 , PbO и RuO се използват като електроди при оксидация във високо температурни атмосфери.

Оксидната смес на YBCO – по своята същност е супер проводимо покритие (така се наричат материалите които имат нулево електрично съпротивление). Супер проводимите тънки покрития се отлагат най-често с аблативен лазер и във вакуум [8]. Металните нитридни, карбидни покрития (AlN и др.) и тези на силициева основа (Si_3N_4), също са електропроводими. Еднослойни тънки проводими покрития се използват при направата на печатни платки.

- **електрични изолатори**

Този тип покрития се използват като изолатори за проводящите компоненти в полупроводниковите устройства и като диелектрици при

кондензаторите. Най-често срещани са еднослойни покрития от вида SiO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 , Si_3N_4 и AlN . Смесването между тънките оксидни слоеве, металните покрития и полупроводниците формират технологично важното **МОС** (метал-окис-силиций) приспособление. То се използва за направата на интегрални схеми, транзистори и микрорезистори за нуждите на електронните калкулатори. Дебелите изолационни покрития от SiO_2 и Si_2N_3 с техният нисък коефициент на термично разширение се отлагат и върху стъкло чрез PE-CVD с помощта на високочестотно разпрашване [7].

• електрично активни

Такива са например различните видове силициеви покрития, използвани в полупроводниковите приспособления. Други са така наречените МВЕ-молекулно лъчеви епитаксиални и CVD-VPE (паро-фазово епитаксиални). За производство на клетки за слънчеви батерии се използват и аморфни силиконови покрития, които се отлагат върху мрежести и плътни подложки. В тонерите при фотокопирните машини например, се използва покритие от материал подобен на селена. То може да бъде електрически натоварено, и когато не е защитено от светлина [8];

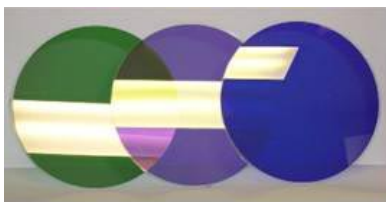
• магнитни покрития

Покритията от магнитни материали могат да се класифицират, като **магнитно твърди** или **магнитно меки** в зависимост от това дали се намагнетизирват или размагнетизирват в условията на магнитно поле. Меки магнитни материали са покрития със състав $\text{Fe}/40\text{-}80\% \text{ Ni}$ и $\text{Y}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, използват се за памети на приспособления при, които данните често се сменят. Твърдите магнитни материали - Fe_3O_4 , $\text{Co}/\text{Ni}/\text{W}$, Co/Re , Gd/Co и други, по-вече се използват в записващите устройства на аудио и видео техниката [7].

➤ В оптиката

• оптични покрития

Те са обикновено многослойни и имат свойството да пропускат, да отразяват или да поглъщат светлината. Съставени са основно от редуващи се слоеве и са от Ge , Si , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , SiO_2 , CeO_2 с висока и MgF_2 , SiO_2 с ниска степен на рефракция. Многослойните покрития се използват и като оптични филтри (фиг. 2), те биват: сиви, широколентови и монохроматични. Неутралната плътност или сивите филтри редуцират светлинния интензитет за всички дължини на вълната, широколентовите филтри въздействат върху предаването на радиация над широките дължини на вълната, а тесните или монохроматични филтри над тесните такива.



Фиг. 2. Оптични филтри

Например широколентовите се явяват гранични за ултравиолетовия спектър при живачните лампи. Докато тяснолентовите са цветни филтри използващи се във фотографията и проекционните апарати [7].

В края на седемдесетте години тънките оптични покрития намират нови приложения. Многослойните системи се прилагат в нанометричната скала, като спектроскопски елемент с дължина на вълната >1 [nm], където кристалите не могат да бъдат използвани.

- **рефлективни покрития**

Използват се най-често за покриване на компактдискове за видео и музика, рефлектори за лампи, огледала за автомобили и бита, те са важен компонент и в областта на полупроводниците (фиг.3).

В някои случаи многослойни покрития подобни на оптичните се използват за селективно рефлектиране на различни дължини на вълната. Това са така наречените горещи и студени огледала, първите са за отразяване на радиацията, а вторите за инфрачервената област. Горещите огледала се използват за повишаване на вътрешната температура на халогенните лампи, а студените за регулиране топлината на осветлението на сцената например.



Фиг.3. Високорефлективни покрития

Най-често използваните рефлективни метални покрития са от Ag, Al, като алуминият се използва както за фасаден слой, така и за втори по специално при рефлекторите за фарове на автомобили и при прожекторите [9].

- **антирефлексни /поглъщащи/ покрития**

Обичайните антирефлексни покрития имат способността да предават светлина само с определена дължина на вълната. Главното приложение на антирефлексивните покрития **AR** е при лещите използвани в оптичните прибори. Такива покрития се изграждат чрез редуване на голям брой слоеве с различни дебелини от различни оптични материали. Многослойните антиотражателни покрития за близката инфрачервена спектрална област ($0.9 - 1.7 \mu\text{m}$) намират широко приложение в съвременната електронна и комуникационна техника. Такива са влакнесто оптичните съобщителни линии, прибори за нощно наблюдение, устройства за дистанционно управление и различни полупроводникови фото приемници [1]. Антирефлексивните **поглъщащи** покрития намират приложение и във военната промишленост за прикриване на подвижни цели.

В катедра физика на Русенския университет експериментално са получени диелектрични тънкослойни антирефлексивни покрития от бариев титанат, върху стъкло чрез високочестотното разпрашване във вакуум. Покритията са с предварително зададени оптични характеристики: пропускателна и отразителна способност в зададен спектрален интервал.

Към групата на поглъщащите могат да бъдат отнесени и **фотоволтаичните** покрития. Те преобразуват слънчевата радиация в електро-, или топлоенергия и намират приложение в енергетиката като възобновяеми енергоизточници и при направата на слънчеви колектори. Поглъщащи фотоволтаични покрития от калаен

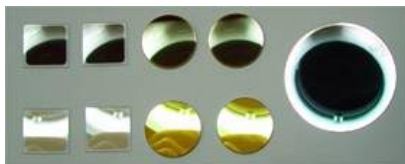
двуокис и CuInSe_2 са отложени по проект от ФНИ в НЦ ВТС – на Русенския университет.

- **прозрачни токопроводящи покрития**

Прозрачните полупроводникови оксидни покрития TCO (*Thermal Coating Oxide*), сплавите от In_2O_3 , тънките SnO_2 , ZnO , и тънкия ITO (*Indium Thin Oxide*) имат множество приложения, като нагреватели върху прозорци, за намаляване на статичното електричество върху екраните. В условията на електрично поле електрохромовите покрития съдържащи слоеве от WO_3 и MgO_2 , променят оптичното предаване и могат да се употребяват и под напрежение. Това зависи от дифузионната подвижност на съставните елементи и вида на покритието. Променяйки електричното си съпротивление от $1000 \Omega^2$ до $10 \Omega^2$ те могат да осигурят добро оптично предаване [8].

- **терморегулиращи покрития**

Такъв тип покрития са с най-разнообразен състав, и ако обектът трябва да се предпази от слънчева радиация – тънките многослойни покрития от $\text{TiO}_2\text{-Cr-TiO}_2$ се нанасят върху стъкло. За запазване на топлината в помещения се използват тънки покрития от сребро, защото имат отражателна способност от 85% до 95%. По тази причина можем да ги отнесем към групата на оптичните покрития. Забранявайки пренасянето на топлина към подложката те могат да бъдат използвани и като термална бариера.



Фиг. 4. Двуслойни терморегулиращи покрития

Като термална бариера в авиацията и при турбините на двигателите се използва циркониевия двуокис ZrO_2 стабилизирани с CaO , MgO или Y_2O_3 (фиг. 4) [12].

- **холограмни покрития**

Могат да се отнесат както към оптичните, така и към покритията със специални предназначения. Използвайки се като защитно средство се нанасят във вид на воден знак, върху паричните знаци, важни държавни и лични документи [15]. Защитните холограмни стикери се използват в полиграфията, за етикети, опаковки и каталози, за хранително-вкусовата промишленост, козметиката, като гаранция за качеството на продуктите, и за защита на марката. Получават се по „метод на рупора“, а изображенията се възпроизвеждат по уникален начин. Гравирани са върху покритието на специален цилиндър наречен „каландриращ“, при движението на цилиндъра от гравюрите се създава различна плътност на утаената влакнеста маса от която се прави хартията, след това се пресова. Полученото покритие директно върху нея се нарича „пресоващо“.

➤ **В областта на общото машиностроене**

- **твърди и износостойчиви покрития**

Еднослойните и многослойни TiN покрития намаляват износването при режещите инструменти (фиг. 5) и увеличават тяхната производителност.

Благодарение на твърдостта, която притежават те успешно се употребяват за покриване на меки железни материали, а увеличавайки твърдостта намаляват и трикционният коефициент. Широко се използват в областта на формовъчните инструменти при които се изисква гладка и твърда повърхност [5, 13, 12]. Същите покрития притежават и високи абразивни свойства, за това се употребяват за пресформи.

Базираните на титана покрития намират широко приложение в медицината, като инструменти с голяма твърдост и лекота на почистване, а също и за имплантанти. Те могат да служат като дифузионна бариера при многослойните покрития в случаите, където се развиват високи температури за предотвратяване на смесването на слоевете или като корозионна защита от агресивни среди.

Напоследък многослойните покрития са основна съставна част и при изработването на газови турбини. В този случай те служат и като термална бариера.

Твърдите и износоустойчиви покрития се използват също за повишаване на режещата способност и оперативното време на режещи инструменти.

Покрития с дебелина от порядъка на 2-5 μm повишават износоустойчивостта при режещите инструменти от 2-10 пъти с увеличаване на скоростта на рязане от 20 $\pm 100\%$ [8].

Съществуват няколко класа твърди покривни материали. Те включват метални оксиди с йонна връзка Al_2O_3 , ZrO_2 , и TiO_2 , материали с ковалентна връзка SiC , боров карбид B_4C , диамантени и диамантеноподобни DLC, TiC , AlN , CrC , смесени нитриди, карбиди и карбонитриди на различни сплави включително кубичен боров нитрид и някои метални сплави на кобалт, хром, алуминий, итрий, NiAl и NiCrBSi . В много случаи слоевете на покритията могат да бъдат с комбинирани свойства. Твърдите могат да се използват за минимизиране умората на износване при леярски форми. Износоустойчивите покрития могат да бъдат прилагани при повърхности, където има периодични циклични натоварвания. В някои случаи носещи покрития, като SiO_2 или Al_2O_3 могат да бъдат приложени, като твърди повърхности върху стъкло за увеличаване на устойчивостта срещу драскане [13, 14].



Фиг.5. Инструменти с TiN покритие

В условията на НЦ ВТС при РУ „А. Кънчев“ чрез магнетронно разпръскване и електродъгово изпаряване и при съчетаване на двата метода успешно са отложени до десетслойни, твърди и износоустойчиви покрития на Ti и Cr основа

- **корозионно-защитни покрития**

Често основна функция на многослойните покрития е повишаване на съпротивлението срещу окисляване, както и корозия при високи температури. Това може да се постигне като се прибавят активни химични елементи и съответно да се получи супер-сплав.

Защитата от химически агресивните среди може да бъде постигната по няколко начина: повърхността може да бъде покрита с инертни материали, да бъде направена от такъв материал, който да защитава повърхността след химична реакция, или покриващия материал да може разрушавайки се да защити основата. Такива са Ta, Pt, и C, които са инертни в много от агресивните среди. Например въглеродните покрития нанесени върху метал се използват при имплантанти в човешкото тяло, като осигуряват необходимата съвместимост. В областта на аеронавтиката, важно място заемат покритията на алуминиева основа отложени чрез PVD и IVD (йонно парно отлагане), предотвратявайки галваничната корозия появяваща се при контакт на различни материали.

Поради повишената си корозионна устойчивост хромовите покрития се използват почти винаги като външен слой, макар тяхната отражателна способност (60%) да е по-малка от тази на Al (> 90%) [11].

Сплавта на хрома, алуминия и силикона (MCrAlY), реагира с кислорода и формира кохерентен защитен слой на повърхността на изделията. Тя се използва като защитно покритие в авиацията и при машинните турбини.

Кадмия, алумуния и AlZn сплав се използват, като галванично разтварящи се покрития върху стоманата, а самият процес проведен във вакуум има голямо преимущество пред галваничното покриване [10]. Корозионно –защитни покрития на Cr и Ti основа се отлагат магнетронно в НЦ ВТС на РУ „А. Кънчев”

➤ Опаковъчни покрития

Барьерни опаковъчни покрития се нанасят върху гъвкави полимерни повърхности също и върху хартия и полимери за предпазване на хранителните продукти от влиянието на влагата и въздуха. Най - употребяваните барьерни покрития са тези отложени върху полимерни рула, които се употребяват за направа на опаковки. Прозрачните покрития са желателни в повечето от случаите. Слоеви от SiO_{2-x} се получават чрез реакционно изпаряване и PE-CVD. Композитни покрития от $\text{SiO}_2:30\% \text{Al}_2\text{O}_3$ получени чрез електронно лъчево изпаряване, се използват за прозрачни барьерни слоеве. Така получените композитни материали са много по-гъвкави и плътни от еднослойните SiO_2 или Al_2O_3 покрития [7].

➤ Декоративни покрития

Благодарение на различните си цветове декоративните покрития се използват в часовникарската и ювелирната промишлености, за направата на накити, кухненски съдове и много други [13].

Техните материали включват TiC, TiN, TiCN, ZrN, CrN, MOS_2 , TiAlCN, TiN-AlN, CNx, DLC и Ta-C за еднослойни и многослойни системи покрития.

Освен върху стомана и полимери тези покрития се нанасят върху стъкло, паладий, злато, мед и други материали [12].

Съществуват и покрития със специални свойства и предназначения, които бихме могли да отнесем към основните групи, които са описани по-горе.

ИЗВОДИ И КОНСТАТАЦИИ:

1. Основен дял в съвременните условия за получаване на едно и многослойни покрития заемат вакуумните технологии по PVD методите, които разрешават управлението на структурата и свойствата в широки граници, включително до получаването на гредиентно ориентирани наноструктури и суперрешетки.
2. В НЦ ВТС към Русенския Университет са постигнати известни успехи в тази област. Експериментално чрез магнетронно разпращане,

електродъгово изпарение и при съчетаване на двата метода са отложени едно-, и многослойни декоративни, твърди, износо-, и корозионно устойчиви, поглъщащи и фотоволтаични наноструктурирани покрития.

3. Извършена е голям обем изследователска работа и са създадени примерни технологии за нанасяне на твърди и износоустойчиви покрития върху нетоплоустойчиви и полутоплоустойчиви стомани с последващо уякчаващо термично обработване /закаляване-отвързване/ с цел превръщането на метализацията в предварителна обработка и разширяването на номенклатурата от използвани стомани.
4. В НЦ ВТС по проект към НФНИ е разработена технологична инсталация за нанасяне на покрития (ВИМ-МР/ЕДИ) чрез едновременна или последователна работа на два типа изпарители /електродъгов и магнетронен/ с патентовани основни възли.
5. Необходимо е да се подобри контрола и повторямостта на резултатите като за целта се разработи компютъризирана система за автоматизиране и непрекъснат мониторинг на технологичния процес при отлагане на покритията.

ЛИТЕРАТУРА:

- [1] Пенчева Т., и др., НФНИ ;ПРОЕКТ 2005 – ЕЕА – 03; РУ“А.Кънчев”;2005.
- [2] Jones M. I., McColl I. R., Grant D. M., “Effect of substrate prepradrtion and deposition conditions on the preffered orientation of TiN coatings deposited by RF reactive sputtering”, Surface & Coatings Technology, 132 (2000) 143-151.
- [3] Jung M. J., Nam K. H., Shaginyan L. R. and Han J. G., “Deposition of Ti thin films using the magnetron sputtering metod”, Thin Solid Films 447-448 (2003) 145-149.
- [4] Manory R. R., Perry A. J., Rafaja D., Nowak R., “Some effects of ion beam treatments on titanium nitride coatings of commercial quality”, Surface & Coatings Technology, 114 (1999) 137-142.
- [5] Veprek S. And Jilek M., “Surer and ultrahard nanocomposite coatings: genetic concept for their preparation, properties and industrial applications”, Vacuum 67 (2002) 443-449.
- [6] Wolfe D. E, Singh J.,”Titanium carbide coatings deposited by reactive ion beam-assisted, electron beam-phisical vapor deposition”, Surface & Coatings Technology, 124 (2000) 142-153.
- [7] <http://www.kolzer.com/>.
- [8] <http://www.pvd-coatings.co.uk/>
- [9] <http://www.crystallumepvd.com>
- [10] <http://www.foamtecintlwc.com>
- [11] <http://www.sciencedirect.com>
- [12] <http://www.memsnet.org/material/titaniumoxidetio2film/>
- [13] <http://www.Kolzer.Aplications of Vacuum coating>
- [14] <http://www.gallawa.com/microtech/magnetron.html>
- [15] http://www.ecb.int/pub/pdf/other/euro_became_our_moneybg.pdf

За контакти:

Д-р инж. Ваня Захариева, Катедра “Материалознание и технология на материалите”, Русенски университет “Ангел Кънчев”, тел.: 082-888 317,
e-mail: vzaharieva@ru.acad.bg

Докладът е рецензиран.