УДК 539.23:53.082.18

## АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ AI-Si-N

© 2019 г. Т. А. Кузнецова<sup>1, \*</sup>, Т. И. Зубарь<sup>1</sup>, В. А. Лапицкая<sup>1</sup>, К. А. Судиловская<sup>1</sup>, С. А. Чижик<sup>1</sup>, В. В. Углов<sup>2</sup>, В. И. Шиманский<sup>2</sup>, Н. Т. Квасов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь <sup>2</sup>Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь \*E-mail: kuzn06@mail.ru

Поступила в редакцию 12.04.2018 г. После доработки 12.04.2018 г. Принята к публикации 22.04.2018 г.

Представлены результаты определения методом атомно-силовой микроскопии микроструктуры поверхности, шероховатости, сил и коэффициентов трения нанокристаллических пленок AlSiN в исходном состоянии и после воздействия отжига. Предложена методика определения коэффициентов трения методом атомно-силовой микроскопии при многопроходном сканировании. Получены зависимости коэффициентов трения от количества проходов. Обнаружено существенное влияние отжига на снижение коэффициентов трения пленок AlSiN.

Ключевые слова: тонкие покрытия AlSiN, атомно-силовая микроскопия, шероховатость, микроструктура, коэффициент трения.

DOI: 10.1134/S0207352819010116

## введение

Наноструктурированное состояние пленок, с одной стороны, приводит к значительному повышению их механических и функциональных свойств, с другой стороны, избыточная поверхностная энергия на межфазных границах способствует переходу наноструктуры в неравновесное состояние, что (в свою очередь) может привести к механической деградации пленок, особенно при повышенных температурах в условиях открытой воздушной атмосферы [1, 2]. Такие условия работы будут поддерживать протекание окислительных реакций и, как правило, деградацию физикомеханических свойств покрытий [3]. Материалы на основе нитридов алюминия являются оптимальными для работы в условиях повышенной температуры и механической нагрузки [4-6]. Добавки к AlN атомов Si в количестве 6 ат. % способствуют созданию нанокристаллических структур, а увеличение концентрации кремния до 30 ат. % приводит к формированию покрытий с аморфной структурой, образованной за счет ограничения роста кристаллитов нитрида алюминия атомами кремния [2].

Для тонких покрытий, работающих в условиях фрикционного контакта [7–10], важны трибологические свойства Кроме того, трибологические характеристики позволяют с высокой чувствительностью контролировать фазовые изменения в поверхностном слое, следствием которых является изменение сил и коэффициентов трения  $K_{\rm TP}$  [11]. Под действием механических динамических нагрузок на поверхности пленок происходят трибохимические превращения, влияющие на ее трибологические характеристики [12]. Эксплуатация таких покрытий возможна при повышенных температурах, что также вызывает изменения фазового состава поверхностных слоев.

Проводить трибоиспытания таких пленок следует с нагрузками, не деформирующими подложку и не вызывающими отслаивания покрытия. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) является незаменимым инструментом для таких объектов. позволяя оценить морфологию поверхности в исходном состоянии и определить силы и К<sub>тр</sub> поверхностного слоя, не разрушая пленки [13, 14]. Управляющие программы АСМ позволяют задавать различные скорости сканирования, осуществлять силовое воздействие на поверхность в диапазоне от нН до мН [15]. Возможность подбирать радиус и материал острия зонда позволяет добиваться требуемого механического напряжения в поверхностном слое [16]. Применение методики многопроходного (до 1000 проходов) сканирования позволяет контролировать изменение сил и К<sub>тр</sub> от времени непосредственно под действием фрикционной нагрузки, вызывающей согласно [14] окисление поверхности.

В данной работе с помощью ACM определяли микроструктуру, шероховатость поверхности, силы и  $K_{\rm rp}$  нанокристаллических (HK) и аморфных (A) AlSiN пленок при одно- и многопроходном сканировании. Образцы испытывали в исходном состоянии и после термического отжига.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия AlSiN были формированы на подложках монокристаллического кремния с ориентацией (100) с помощью реактивного магнетронного распыления алюминиевой и кремниевой мишеней в плазме  $Ar + N_2$  [3]. Соотношение Al и Si в покрытиях изменяли за счет изменения мощности на соответствующих мишенях. В работе исследовали образцы, содержащие 6 и 30 ат. % Si. Как было установлено предыдущими исследованиями [2, 17, 18], содержание Si в количестве 6 ат. % приводит к формированию нанокристаллической (НК) структуры AlSiN пленок, а 30 ат. % Si приводит к формированию аморфной (А) структуры. Толщина покрытий, определенная по поперечным сколам образцов, составляет около 300 нм. Сформированные покрытия подвергались термическому отжигу в муфельной печи и в vсловиях вакуума при температурах 400−900°С в течение 1 ч.

Определение сил и К<sub>тр</sub> при однопроходном сканировании проводили в пяти областях размером 20 × 20 мкм. Сравнивали образцы А-и НК-пленок в исходном состоянии, после отжига в вакууме и после отжига на воздухе. При многопроходном сканировании силы и K<sub>тр</sub> определяли непрерывно в одной области размером 20 × 20 мкм в течение 200-600 циклов сканирования при нагрузке 200 нН и скорости сканирования 17 мкм/с. Исследования проведены с использованием АСМ модели НТ-206 (Беларусь). Определение трибологических характеристик пленок AlSiN выполняли с использованием зонда V-образного типа марки NSC11 (MicroMasch) с жесткостью консоли 3 Н/м и специально затупленным острием с диаметром 100 нм. Морфологию поверхности и шероховатость исследовали с использованием балочного зонда CSC 38 (MicroMasch) с радиусом острия 10 нм и с жесткостью консоли 0.08 Н/м.

Силы и  $K_{\rm тр}$  определяли в соответствии с величиной угла закручивания зонда при контакте с поверхностью [14]. Сравнивали образцы А- и НК-пленок в исходном состоянии, после отжига в вакууме и после отжига на воздухе. Методика позволяет изучать влияние образования поверхностных фаз на процесс трения в режиме истинного скольжения с наивысшим разрешением.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изображения поверхности НК- и А-пленок AlSiN после отжига при температурах 400–900°С в вакууме и на воздухе, полученные с помощью оптической микроскопии, не выявляют никаких морфологических изменений в пленках. Изменения морфологии после каждой температуры отжига эффективно выявляются АСМ (рис. 1). Согласно данным ACM HK-пленки AlSiN имеют поликристаллическую структуру, состоящую из однородных по размеру зерен-кристаллитов диаметром около 200 нм. Такие зерна составляют основной фон поверхности. На нем выступают кристаллиты верхнего слоя размером около 500 нм (рис. 1а). В А-покрытии на гладком фоне выделяются отдельные кристаллиты диаметром 500 нм. которые выстроены в линии согласно преимущественной ориентации подложки (рис. 1в, 1г). Под действием отжига в вакууме и в НК-, и в А-покрытиях происходит укрупнение кристаллитов, в обоих типах пленок крупные кристаллиты выстраиваются в линии (рис. 16). Отжиг на воздухе вводит в структуру поверхности мелкие зерна диаметром 20-40 нм, что может объясняться образованием новых фаз (рис. 1д, 1е).

Результаты определения К<sub>тр</sub> при однопроходном сканировании в НК- и А-пленках AlSiN после отжига в вакууме показали, что если у НК-пленок наблюдается подобность зависимостей  $K_{\rm rn}$  и шероховатости от температуры отжига, то для А-пленок такой зависимости не наблюдается (рис. 2). Согласно данным рентгенофазового анализа, представленных в работах [3, 17, 18], фазовый состав пленок AiSiN после отжига в вакууме не меняется и для НК-пленок представляет собой гексагональную фазу AlN, пики которой присутствуют на рентгенограммах. Фаз, содержащих кремний, с помощью рентгеноструктурного анализа также не обнаружено, при этом, однако, ввиду присутствия в покрытии атомов азота и учитывая относительно высокую энтальпию образования ( $\Delta H(Si_3N_4) = -745 \text{ кДж/моль}, \Delta H(AlN) =$ = -319 кДж/моль), следует ожидать формирование нитрида кремния Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с аморфной структурой. У А-пленок после отжига вид рентгенограмм также не меняется. Но так как данные пленки являются рентгеноаморфными, установить их фазовый состав данным методом не представляется возможным как до, так и после вакуумного отжига. Отсутствие корреляции между значениями  $K_{\rm TD}$ и шероховатостью поверхности для А-пленок при одинаковом их фазовом составе указывает на то, что на  $K_{\rm TP}$  в значительной мере могут оказывать влияние силы адгезии, локализованные по границам зерен покрытий.

Значения  $K_{\rm rp}$  при однопроходном сканировании в НК- и А-пленках системы AlSiN после отжига на воздухе, представленные на рис. 3, со-



**Рис. 1.** АСМ-изображения морфологии поверхности: а – нанокристаллическая пленка с концентрацией 6 ат. % Si, б – аморфная пленка с концентрацией 30 ат. % Si, в – нанокристаллическая пленка с концентрацией 6 ат. % Si после отжига при  $T = 900^{\circ}$ C в вакууме, г – аморфная пленка с концентрацией 30 ат. % Si после отжига при  $T = 900^{\circ}$ C в вакууме, д – нанокристаллическая пленка с конц. 6 ат. % Si после отжига при  $T = 900^{\circ}$ C на воздухе, е – аморфная пленка с конц. 30 ат. % Si после отжига при  $T = 900^{\circ}$ C на воздухе.

ставляют 0.07—0.23 и являются близкими для HKи A-форм, в то время как в макромасштабе значения  $K_{\rm rp}$  отличаются до 2.5 раз и составляют 0.5—0.6 для НК- и 0.2–0.3 для А-пленок [3]. Близкие значения  $K_{\rm rp}$  в микромасштабе объясняются сходным фазовым составом в поверхностных слоях и



**Рис. 2.** Изменение коэффициента трения (а) и шероховатости (б) в нанокристаллических и аморфных пленках системы Al–Si–N под действием отжига в вакууме, определенные методом ACM.



**Рис. 3.** Изменение коэффициента трения (а) и шероховатости (б) в нанокристаллических и аморфных пленках системы Al–Si–N под воздействием отжига на воздухе, определенные методом ACM.

близкой шероховатостью. Однако, в зависимостях  $K_{\rm rp}$  от температуры отжига для пленок обоих типов существуют различия. Так изменения  $K_{\rm rp}$ А-пленок от температуры отжига хорошо коррелируют с зависимостью шероховатости от температуры отжига (рис. 3), что свидетельствует о подобном распределении фаз по поверхности при всех температурах отжига.

Для НК-пленок после отжига на воздухе такой хорошей корреляции  $K_{\rm Tp}$  с шероховатостью не наблюдается (рис. 3), что может свидетельствовать о зависимости  $K_{\rm Tp}$  в НК-пленках от фазового состава, неравномерного распределения фаз по поверхности по сравнению с А-пленками и локализации влаги по границам фаз. Полученные значения  $K_{\rm Tp}$  для НК-пленок связаны с морфологией поверхности и ее фазовым составом [3, 17, 18].

Для HK-пленки AlSiN с использованием методики многопроходного сканирования ACM было установлено, что исходная пленка имеет  $K_{\rm rp}$ , равный 0.18–0.30 в течение 50 циклов (рис. 4). Далее

 $K_{\rm rp}$  резко снижается до 0.17 и не изменяется до 115 цикла. Пленка, подвергавшаяся отжигу на воздухе при 900°С, изначально имеет более низкий  $K_{\rm rp} = 0.05$ , который возрастает до 0.17 и далее остается без изменений. Относительно высокий коэффициент трения после отжига НК-покрытий при 900°C в вакууме по сравнению с отжигом на воздухе (рис. 4) связан с тем, что отжиг в вакууме не вызывает фазовых превращений в НК-покрытиях и формирования окисных фаз [3, 17, 18], наблюдается только коалесценция отдельных зерен в более крупные образования, что повышает шероховатость поверхности. На первых 50 циклах зависимость  $K_{\rm TD}$  от длины пути у AlSiN-покрытия после отжига в вакууме очень близка по значениям к исходной пленке. Затем она резко снижается и после 60 циклов полностью совпалает с зависимостью коэффициента трения от длины пути для пленки AlSiN после отжига при 900°С на воздухе. Подобный ход кривой можно объяснить тем, что поверхностный слой исходного покрытия AlSiN, обладающего меньшим размером кристаллитов



**Рис. 4.** Зависимость  $K_{\rm Tp}$  от количества проходов (область 20 × 20 мкм) нанокристаллической пленки AlSiN (6% Si) в исходном состоянии (1), после отжига при  $T = 900^{\circ}$ С на воздухе (2) и в вакууме (3).



**Рис. 5.** Зависимость  $K_{\rm rp}$  от количества проходов (область 20 × 20 мкм) аморфной пленки AlSiN (30% Si) в исходном состоянии (1), после отжига при  $T = 900^{\circ}$ С на воздухе (2) и в вакууме (3).

(рис. 1а), легче деформируется под действием ACM-зонда, чем подвергнувшиеся отжигу в вакууме более крупные кристаллиты (рис. 1д). Трибоконтакт с одинаковой нормальной нагрузкой в случае более мелких зерен создает большие контактные напряжения, которые в свою очередь приводят к формированию окисных фаз. Именно поэтому значения  $K_{\rm rp}$  так точно совпадают у AlSiN-покрытий после термического отжига на воздухе, где уже присутствуют окисные фазы, и у исходной HK-пленки после воздействия 60 циклов фрикционной нагрузки.

А-пленки AlSiN характеризуются более низким коэффициентом трения по сравнению с НКпленками и меньшим различием в значениях между исходной пленкой и после отжига в вакууме и на воздухе, но они имеют самые малые значения  $K_{\rm тр}$  для пленок после отжига при 900°С на воздухе (рис. 5). Дальнейшее уменьшение коэффициента трения для А-пленки AlSiN можно объяснить формированием вторичной структуры под действием фрикционной нагрузки на окисленной поверхности пленки, имеющей тонкую наноразмерную структуру (рис. 1е). Таким образом, окисные фазы, образующиеся на поверхности пленки вследствие отжига, облегчают формирование вторичных структур в контакте и снижают коэффициент трения. Отжиг на воздухе способствует улучшению трибологических свойств поверхности AlSiN-пленки, несмотря на возрастающую шероховатость.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования трибологических свойств поверхности тонких пленок AlSiN методом АСМ с многопроходным сканированием установлено, что эффективным способом управления этими свойствами может быть отжиг. Отжиг на воздухе вызывает более существенное снижение коэффициента трения, чем отжиг в вакууме. Окисные фазы, образующиеся на поверхности пленки вследствие отжига. позволяют легче формироваться вторичным структурам в контакте и снижать  $K_{\rm rp}$ . Отжиг на воздухе способствует улучшению трибологических свойств поверхности AlSiN-пленки, несмотря на возрастающую шероховатость. После отжига в течение одного часа на воздухе пленок AlSiN коэффициент трения на 120 цикле составил 0.17 для нанокристаллических пленок и 0.07 для аморфных пленок.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке ГПНИ "Энергетические системы, процессы и технологии" подпрограммы "Эффективные теплофизические процессы и технологии" НАН Беларуси.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Гусев А.И. // УФН. 2013. Т. 168. № 1. С. 55.
- Musil J., Šašek M., Zeman P. et al. // Surface and Coatings Technology. 2008. V. 202. P. 3485. doi 10.1016/j.surfcoat.2007.12.024
- Шиманский В.И., Квасов Н.Т., Кузнецова Т.А. и др. // Сборник: Взаимодействие излучений с твердым телом (ВИТТ – 2017). Материалы 12-й Международной конференции. 2017. С. 420.
- McIntyre D., Greene J.E., Hakansson G. et al. // J. of Appl. Phys. 1990. V. 67. P. 1542. https://doi.org/ 10.1063/1.345664.
- Kutschej K. et al. // Surface and Coatings Technology. 2005. V. 200. P. 2358. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.12.008.

- Aude Pélisson-Schecker, Hans Josef Hug, Jörg Patscheidera // Surface and Coatings Technology. V. 257. P. 114. doi 10.1016/j.surfcoat.2014.08.053
- Комаров А.И. // Физика и химия обработки материалов, 2016. № 4. С. 45.
- Andreyev M., Markova L., Kuznetsova T. et al. // Vacuum. 2005. V. 78. № 2–4. P. 451. doi 10.1016/j.vacuum.2005.01.067
- 9. *Andreev M.A., Kuznetsova T.A., Markova, L.V. et al.* // Friction and Wear. 2001. V. 22. № 42001. P. 423.
- 10. Kuznetsova T.A., Andreev M.A., Markova L.V. // Friction and Wear. 2005. V. 26. № 5. P. 521.
- Kuznetsova T., Zubar T., Chizhik S. et al. // Journal of Materials Engineering and Performance 2016. V. 25. Iss. 12. P. 5450. https://doi.org/10.1007/s11665-016-2390-z.
- 12. Chizhik S.A., Rymuza Z., Chikunov V.V. et al. // Recent Advances in Mechatronics / Jabłoński R. et al. Eds.

Berlin: Springer. 2007. P. 541–545. doi 10.1007/978-3-540-73956-2

- 13. Anishchik V.M., Uglov V.V., Kuleshov A.K. et al. // Thin Solid Films. 2005. V. 482. № 1–2. P. 248. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.153.
- Kuznetsova T.A., Zubar T.I., Lapitskaya V.A. et al. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2017. V. 256. № 012022. doi 10.1088/1757-899X/ 256/1/012022.
- 15. *Кузнецова Т.А., Чижик Н.В., Ширяева Т.И. //* Приборы и методы измерений. 2013. № 1(6). С. 41.
- 16. *Bhushan B.* Nanotribology and Nanomechanics, An Introduction. Springer, 2008. 1516 p.
- Углов В.В., Шиманский В.И., Ремнев Г.Е. и др. // Сб. тезисов 46 Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. Москва. 31 мая—2 июня 2016 г. С. 132.

# Atomic Force Microscopy in the Investigation of Tribological Characteristics of Thin Films AlSiN

## T. A. Kuznetsova, T. I. Zubar, V. A. Lapitskaya, K. A. Sudilovskaya, S. A. Chizhik, V. V. Uglov, V. I. Shymanski, N. T. Kvasov

The results of the surface microstructure, roughness, friction forces and friction coefficients (Cfr) determination by atomic-force microscopy (AFM) of thin nanocrystalline (NC) AlSiN films in the initial state and after the annealing effect are presented. The technique used to determine the Cfr by ACM in multi-pass scanning is used. The dependences of Cfr from the number of passes are obtained. A significant effect of annealing on the Cfr decrease of Al–Si–N films was observed.

Keywords: thin coatings, AlSiN, atomic force microscopy, roughness, microstructure, friction coefficient.