

УДК539.23

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ ДИОКСИДА ТИТАНА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

¹⁾ Аубакирова Д.М., ²⁾ Пичугин В.Ф., ¹⁾ Ердыбаева Н.К., ³⁾ Сагдолдина Ж.Б.

¹⁾ *Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
Усть-Каменогорск, Казахстан*

²⁾ *Томский политехнический университет, Томск, Россия*

³⁾ *Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова,
Усть-Каменогорск, Казахстан*

sagdoldina@mail.ru

В работе представлены результаты исследования влияния соотношения реактивных газов N_2 и O_2 на структурно-фазовое состояние и механические свойства азотсодержащих покрытий диоксида титана, полученных методом реактивного магнетронного распыления на поверхности нержавеющей стали 12Х18Н10Т. По результатам рентгенофазового анализа покрытия содержат диоксид титана в форме анатаза, рутил и небольшое содержание брукита. Установлено, что с ростом содержания азота в рабочей атмосфере объемная доля анатаза и рутила растет. Увеличение содержания азота в газовой атмосфере приводит к образованию квазиоднородной текстуры поверхности с менее выраженной блочной структурой. На основе результатов наноиндентирования можно предположить, что образование квазиоднородной текстуры может послужить причиной снижения физико-механических параметров покрытий. Установлено, что структура, фазовый состав и механические свойства покрытий зависят от величины соотношения газов N_2/O_2 в режиме отрицательного смещения ($U_{см} = -150$ В).

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время покрытие на основе диоксида титана привлекает все большее внимание благодаря их повышенной коррозионной стойкости и потенциальному применению в различных отраслях промышленности. Анатаз TiO_2 , обладающий свойствами полупроводника, демонстрирует высокий коэффициент пропускания видимого света из-за большой ширины запрещенной зоны 3,2 эВ, может быть использован для фотокатализа [1, 2]. Новое прозрачное теплоизоляционное покрытие на основе оксида титана и оксида олова с примесью сурьмы показывает большой потенциал для производства энергосберегающих окон [3]. Еще одно применение оксида титана заключается в использовании его в качестве декоративного покрытия в архитектуре, автомобильной промышленности и ювелирных изделиях [4, 5]. Наноструктурные материалы на основе оксида титана демонстрируют положительный эффект на поверхности материалов биомедицинского назначения. Например, применение нержавеющей стали 12Х18Н10Т в широком спектре биоинженерных приложений ограничено определенным диапазоном, поскольку при воздействии агрессивных жидкостей в присутствии галогенид-ионов они имеют тенденцию к локальной коррозии [6]. Одним из способов решения этой проблемы является модификация поверхности или нанесение тонких пленок TiO_2 , который обладает низким коэффициентом трения, высокой износостойкостью, хорошей устойчивостью к коррозии и высокой биосовместимостью [7–9]. Покрытие TiO_2 , легированное неметаллами, привлекло большое внимание из-за его нетоксичности. В последнее время

было проведено много исследований для получения покрытий из TiO_2 , легированных азотом N, путем окисления $TiNx$, таких как анодное окисление пленок нитрида титана, полученных электрофоретическим осаждением [10], золь-гель [11] методом, химическим осаждением из паровой фазы (CVD) [12], окисление пленок $TiNx$, нанесенных реактивным магнетронным распылением [13]. В технологии поверхностного легирования плазмой, азотсодержащие покрытия TiO_2 (N- TiO_2) могут быть получены на подложке распылением мишени из Ti в смеси газов Ar, O_2 и N_2 , но возникают два технологически важных вопроса. Одним из них является то, что кислород приводит к «отравлению мишени (катода)», что влияет на стабильность параметров процесса и скорость осаждения [14]. Другое заключается в том, что при распылении тлеющим разрядом температура подложки может достигать 950 °С. Это может привести к образованию покрытий TiO_2 со структурой рутила, а не анатаза, обладающего хорошими фотокаталитическими свойствами.

Среди известных процессов нанесения покрытий магнетронное распыление успешно используется для получения биомедицинских, функциональных и защитных покрытий [15]. Процесс магнетронного распыления обладает следующими основными преимуществами: покрытия характеризуются высокой адгезией, так как распыленные атомы имеют достаточно высокую скорость и степень ионизации; промышленный процесс применим для крупномасштабного производства; возможность получения покрытий из различных химических соединений. Морфологию и структуру покрытий TiO_2 можно контролировать па-

раметрами магнетронного распыления: химически активными газами [16], мощностью [17], температурой осаждения [18] и отрицательным электрическим смещением на подложке [19]. В настоящей работе представлены результаты исследования структуры и механических свойств азотсодержащих покрытий диоксида титана на поверхности нержавеющей стали 12Х18Н10Т, синтезированных методом реактивного магнетронного распыления при разных соотношениях реактивных газов N_2 и O_2 .

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для напыления покрытий использовалась установка среднечастотного магнетронного напыления ТИОН-2М с дуальной магнетронной системой, состоящей из двух катодных узлов с цилиндрическими мишенями из Ti марки ВТ1-0 (Томский политехнический университет, г. Томск, РФ). Перед нанесением покрытий (N-TiO₂) на поверхность стали 12Х18Н10Т наносился подслои Ti в атмосфере аргона. Режимы осаждения покрытий: распыляемый материал катод – Ti, давление для всех режимов напыления составляло 0,2 Па, мощность 3 кВт, ток 3 А. В качестве рабочего газа использовался аргон с постоянной скоростью натекания 4.2 мл/мин для всех режимов напыления. Реактивным газом служила смесь азота и кислорода. Соотношение парциального давления реактивных газов азота и кислорода ($p(N_2)/p(O_2)$) в составе рабочего газа поддерживалось на уровне: $N_2/O_2=1$; $N_2/O_2=1,5$; $N_2/O_2=2$. Режимы осаждения покрытий представлены в таблице. Отрицательный потенциал смещения, приложенный к подложке, составлял –150 В. В процессе осаждения подложка нагревается за счет воздействия плазмы до (130 ± 5) °С.

Морфология поверхности покрытий N-TiO₂ была исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на установке Solver Spectrum (КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы). Рентгеноструктурные исследования покрытий проводились на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) в геометрии скользящего пучка (угол скольжения равен 3°). Идентификация фаз проводилась с помощью базы данных PDF-4 ICDD в программе PowderCell 2.4. Измерение нанотвердости и модуля Юнга покрытий проводили на нанотвердомере НаноСкан-4D Компакт. Характеристики осажденных пленок и параметры нанесения покрытий приведены в таблице.

Таблица. Режимы нанесения и характеристики покрытий

Соотношение N_2/O_2	Скорость натекания газов, мл/мин		Толщина пленки, нм	Показатель преломления при 632,8 нм
	N_2	O_2		
1	3	3	164 ± 14	2
1,5	3,06	2,06	142 ± 6	2,43
2	6	3	135 ± 10	2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рисунке 1 показаны результаты АСМ исследования поверхности покрытий, полученных при разном массовом соотношении N_2/O_2 . При малом массовом соотношении N_2/O_2 образуется равномерное плотное покрытие (рисунок 1, а и 1, б). Увеличение содержания азота в газовой атмосфере приводит к образованию квазигомогенной текстуры поверхности с менее выраженной блочной структурой (рисунок 1, в).

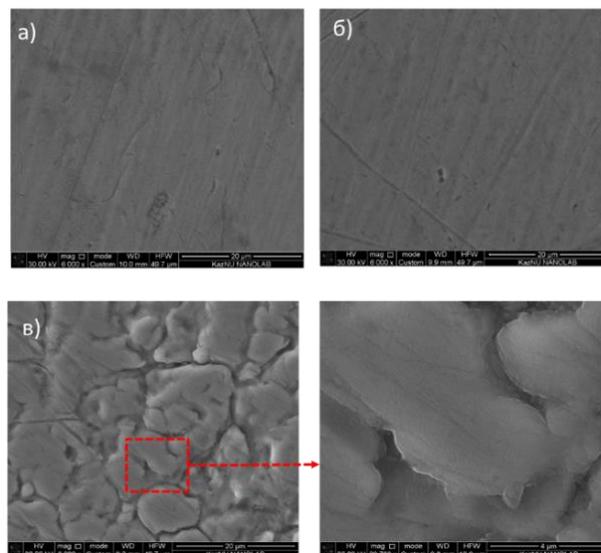


Рисунок 1. АСМ изображения оксинитридных покрытий титана на поверхности стали 12Х18Н10Т при массовом соотношении N_2/O_2 : а) 1; б) 2,5; в) 2

На детальном изображении микроблоков наблюдаются следствия реструктурирующих процессов роста. Зарождение мелких зёрен наблюдается на уровне подложки, которые в процессе роста сливаются с соседними. Поверхность представляет собой квазигомогенную слабозёрненную текстуру. В работе [20] приводится, что высокая концентрация примесного азота блокирует рост кристаллических граней, а, следовательно, рост плёнки происходит за счёт повторного зародышеобразования. Поверхность плёнок образована случайно ориентированными ультрамелкими зёрнами вытянутой формы без формирования агломератов, что объясняет унимодальное распределение размеров зёрен на поверхности. Также можно отметить, что с увеличением содержания азота в газовой атмосфере ($N_2/O_2=2$) уменьшается толщина покрытий, как указано в таблице 1. Предполагается, что избыток азота во время осаждения может оказывать сильное влияние на взаимодействующие ионы, тем самым снижает скорость осаждения.

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что введение азота оказывает влияние на фазовый состав полученных покрытий (рисунок 2). Полученные покрытия являются кристаллическими и состоят из фаз анатаза (А), рутила (R), и брукита (В). Также зафиксированы дифракционные пики железа

из подложки. Увеличение содержания азота в пленках приводит к изменению интенсивности дифракционных рефлексов, что обусловлено изменением фазового состава покрытий. Интенсивность дифракционных пиков преобладающих фаз рутила и анатаза увеличивается с ростом содержания азота в газовой атмосфере. Образование нитридных соединений в покрытиях не выявлено. Незначительное смещение максимума линии анатаза (101) на $0,1^{\circ}$ – $0,3^{\circ}$ в сторону меньших углов наблюдается с увеличением содержания азота в атмосфере (рисунок 2в). В наших экспериментах, основываясь на результатах, можно сделать вывод, что при потенциале смещения -150 В увеличение массового соотношения N_2/O_2 приводит к увеличению доли анатаза и рутила.

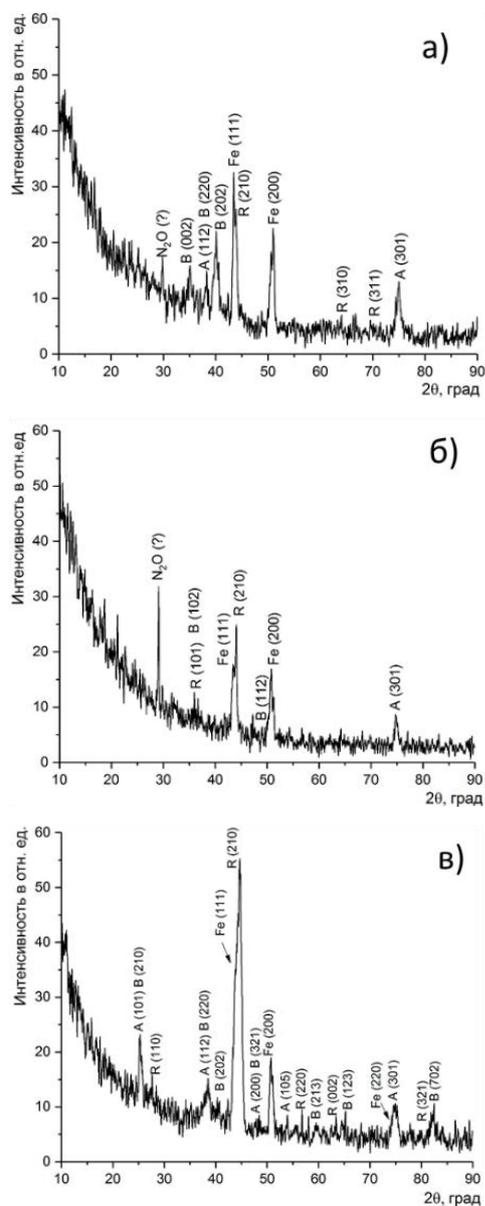


Рисунок 2. Дифрактограммы оксинитридных покрытий титана, полученных при массовом соотношении N_2/O_2 : а) 1; б) 2,5; в) 2

Исследования механических характеристик полученных покрытий проводились методом динамического наноиндентирования. Вычисление модуля упругости и твердости пленок осуществлялось методом Оливера-Фарра. Типичные диаграммы динамической нагрузки-разгрузки представлены на рисунке 3, а. Из анализа кривых нагрузки и разгрузки видно, что деформация носит упругопластический характер, после снятия нагрузки происходит частичное восстановление отпечатка. Данные рисунка 3, б показывают увеличение твердости поверхности после нанесения покрытий по сравнению с нержавеющей сталью 12Х18Н10Т (3,2 ГПа), согласно результатам [19]. Снижение значений механических характеристик покрытий с увеличением содержания азота может быть связано с образованием квазиоднородной микроструктуры поверхности образца.

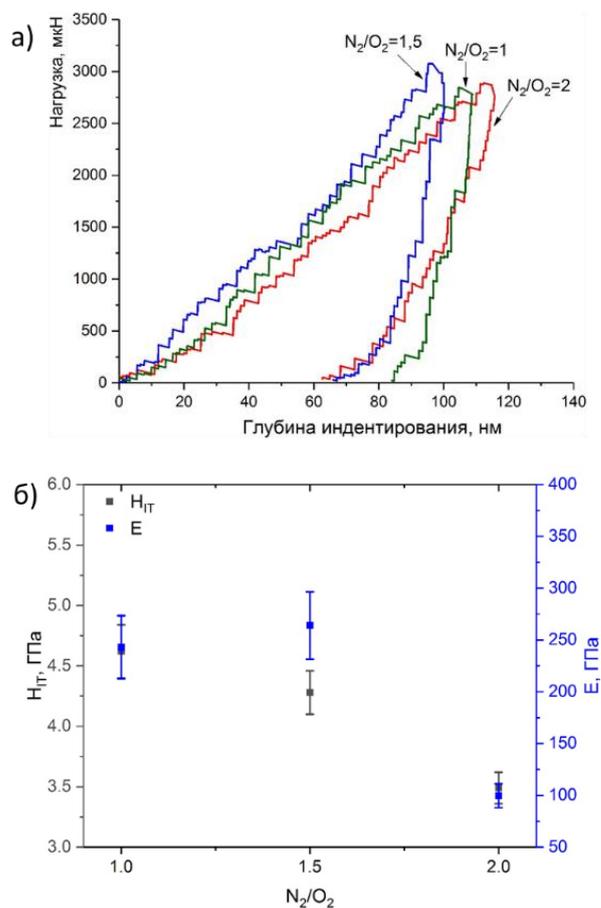


Рисунок 3. Кривые нагрузки-разгрузки (а) и зависимость твердости и модуля Юнга от массового соотношения N_2/O_2 (б)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристаллические оксинитридные покрытия титана были успешно нанесены реактивным магнетронным распылением на нержавеющую сталь при разном массовом соотношении N_2/O_2 . Приложение отрицательного смещения к подложке (-150 В) является эффективным способом осаждения защитных тон-

ких пленок на основе TiO_2 на поверхностях, что обусловлено повышением плотности ионизации и энергии частиц, налетающих на поверхность, и способствует повышению гладкости поверхности. Увеличение содержания азота в газовой атмосфере приводит к образованию квазиоднородной текстуры поверхности с менее выраженной блочной структурой. Результаты рентгеновской дифракции показывают, что анатаз и рутил являются основными фазами, присут-

ствующими в покрытиях, наряду с небольшим количеством брукита в условиях увеличения содержания азота. Нанотвердость осажденных покрытий показывает большие значения, чем твердость нержавеющей стали. Однако по результатам наноиндентирования можно предположить, что образование квазиоднородной текстуры с ростом содержания азота в составе рабочего газа может послужить причиной снижения физико-механических параметров покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wuyou Fua, Haibin Yangab, Lianxia Changa, Hari-Balab Minghua, Lic Guangtian Zoua. Anatase TiO_2 nanolayer coating on strontium ferrite nanoparticles for magnetic photocatalyst // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2006. – V. 289. – P. 47–52.
2. Manuel Lunaa José, M. Gaticab Hilario, Vidalb Maria, J. Mosqueraa. Use of Au/N- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalysts in building materials with NO depolluting activity // *Journal of Cleaner Production*, – 2020. – V. – P. 243118633.
3. Hong Zhonga Yuanhao, Wangb Hongxing. A novel transparent thermal insulation bilayer coating based on ATO/Black TiO_2 // *Energy Procedia*. – 2019. – V. 158. – P. 1072–1079.
4. Diamanti M.V., Del Curto B., Pedferri M.P. Interference colors of thin oxide layers on titanium, *Colour Res.* – 2008. – V. 33. – P. 221–228.
5. Zdunek K., L. Skowronski, R. Chodun, K. Nowakowska-Langier, Grabowski A., Wachowiak W., Okrasa S., Wachowiak A.A., Strauss O., Wronkowski A., Domanowski P. Nowel GIMS technique for deposition of colored Ti/ TiO_2 coatings in industrial scale // *Materials science-Poland*. – 2016. – V. 34. – P. 137–141.
6. Zalnezhad E.A., Hamouda M.S., Faraji G. and Shamsirband S. TiO_2 nanotube coating on stainless steel 304 for biomedical applications. *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – P. 2785–2793.
7. Wu S. Functionalized TiO_2 based nanomaterials for biomedical applications // *Advanced Functional Materials*. – 2014. – V. 24(35). – P. 5464–5481.
8. Krishna D., Sun Y, Chen Z. Magnetron sputtered TiO_2 films on a stainless steel substrate: selective rutile phase formation and its tribological and anti-corrosion performance // *Thin Solid Films*. – 2011. – V. 519. – P. 48604864.
9. Shan C, Hou X, Choy K. Corrosion resistance of TiO_2 films grown on stainless steel by atomic layer deposition // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – V. 202. – P. 23992402.
10. Zhi-Yong Y., Zhang W, Ming M., Xiao C. Visible light photoelectrochemical response of nitrogen-doped TiO_2 thin films prepared by anodic oxidation of titanium nitride films // *Acta Physico-Chimica Sinica*. – 2009. – V. 25. – P. 3540.
11. Vicente G.S., Morales A., Gutierrez M.T. Preparation and characterization of sol-gel TiO_2 antireflective coatings for silicon // *Thin Solid Films*. – 2001. – V. 403. – P. 335–338.
12. Chang C.Y., Hsieh Y.H., Chen Y.Y. Degradation of Semiconductor manufacturing Wastewater by Using a Novel magnetic Composite $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ Photoreactor Design // *Journal of Nanomaterials*. – 2012. – V. 20. – P. 1–6.
13. Пичугин В.Ф. Растворение invitro, структурные и электрокинетические характеристики оксинитридных покрытий титана, полученных методом реактивного магнетронного распыления // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2016. – № 3. – С. 19–29.
14. Wang H., Tang B., Xiu-yan L. Microstructure and Wear Resistance of N-Doped TiO_2 Coatings Grown on Stainless Steel by Plasma Surface Alloying Technology // *Journal of Iron and Steel Research, International*. – 2011. – V. 18. – P. 73–78.
15. López-Huerta F., Cervantes B., González O., Hernández-Torres J., García-González L., Vega R., Herrera-May A.L., Soto E. Biocompatibility and Surface Properties of TiO_2 Thin Films Deposited by DC Magnetron Sputtering // *Materials*. – 2014. – V. 7. – P. 4105–4117.
16. Saoula N., Djerourou S., Yahiaoui K., Henda K., Kesri R., Erasmus R.M., Comins J.D., Study of the deposition of Ti/ TiN multilayers by magnetron sputtering // *Surface Interface Analysis*. – 2010. – V. 42. – P. 1176–1179.
17. Martin N., Baretti D., Rousselot C., Rauch J.Y. The effect of bias power on some properties of titanium and titanium oxide films prepared by r.f. magnetron sputtering // *Surface Coating Technology*. – 1998. – V. 107. – P. 172–182.
18. Chuang L.C., Luo C.H. Progress in La-doped SrTiO_3 (LST)-based anode materials for solid oxide fuel cells // *Advanced Materials Research*. – 2011. – V. 214. – P. 388–391.
19. Baita L., Azzouzb L., Madaouia N., Saoulaa N. Influence of substrate bias voltage on the properties of TiO_2 deposited by radio-frequency magnetron sputtering on 304L for biomaterials applications // *Applied Surface Science*. – 2017. – V. 395. – P. 72–77.
20. Pustovalova A., Ivanova N. Structural changes of titanium dioxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering through nitrogen incorporation // *Key Engineering Materials*. – 2016. – T. 683. – C. 383–388.

**РЕАКТИВТИ МАГНЕТРОНДЫ ШАШЫРАУ ӘДІСІМЕН ЖАСАЛҒАН АЗОТ ҚОСЫЛҒАН ТИТАН
ДИОКСИДІ ТИТАНЫ ҚАПТАМАСЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ-ФАЗАЛЫҚ КҮЙІН ЗЕРТТЕУ**

¹⁾ Д.М. Аубакирова, ²⁾ В.Ф. Пичугин, ¹⁾ Н.К. Ердыбаева, ³⁾ Ж.Б. Сағдолдина

¹⁾ *Д. Серікбаев атындағы Шығыс-Қазақстан мемлекеттік техникалық университеті, Өскемен, Қазақстан*

²⁾ *Томск политехникалық университеті, Томск, Ресей*

³⁾ *С. Аманжолов атындағы Шығыс-Қазақстан мемлекеттік университеті, Өскемен, Қазақстан*

Жұмыста 12X18H10T тот баспайтын болатқа жағылған реактивті-магнетронды шашырау әдісімен алынған титан диоксиді қаптамасына N₂ және O₂ реактивті газдарының әсерін зерттеу нәтижелері берілген. Қаптамаларға жүргізілген рентгендік-фазалық талдаулары анатаз, рутил және аз мөлшердегі брукит үлгісіндегі дитан диоксидінің бар екенін көрсетеді. Жұмыстық атмосферадағы азоттың көбеюі, анатаз бен рутилдің көбеюіне әкелетіні көрсетілді. Газдық атмосферадағы азот мөлшерінің артуы, блоктық құрылымы бар бірқалыпты беткі қабаттың түзілуіне әкеледі. Наноиндентирлеу нәтижелеріне қарап, бір қалыпты беттің түзілуі, қаптаманың физико-механикалық параметрлерінің төмендеуіне байланысты деп болжам жасауға болады. Қаптаманың құрылысы, фазалық құрамы және механикалық құрылымы және теріс ығысу режиміндегі N₂/O₂ газдарының қатынасына байланысты екені көрсетілді (U_{ығысу} = -150 В).

**STUDY OF THE STRUCTURAL-PHASE STATE OF NITROGEN – CONTAINING COATINGS
OF TITANIUM DIOXIDE SYNTHESIZED BY THE REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING**

¹⁾ D.M. Aubakirova, ²⁾ V.F. Pichugin, ¹⁾ N.K. Yerdybaeva, ³⁾ Zh.B. Sagoldina

¹⁾ *D. Serikbayev East Kazakhstan state technical university, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan*

²⁾ *Tomsk polytechnic university, Tomsk, Russia*

³⁾ *S. Amanzholov East Kazakhstan state university, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan*

The paper presents the results of the study of the effect of ratios of reactive gases N₂ and O₂ on the structural phase state and the mechanical properties of nitrogen-containing titanium dioxide coatings obtained by reactive magnetron sputtering on the surface of AISI 304 stainless steel. According to the results of the X-ray phase analysis, the coatings contain titanium dioxide in the form of anatase, rutile and a small amount of brookite. It was found that with an increase in the nitrogen content in the working atmosphere, the volume fraction of anatase and rutile increases. An increase in the nitrogen content in the gas atmosphere leads to the formation of a quasihomogeneous surface texture with a less pronounced block structure. Based on the results of nanoindentation, it can be assumed that the formation of a quasihomogeneous texture can cause a decrease in the physicomechanical parameters of the coatings. It was established that the structure, phase composition, and mechanical properties of the coatings depend on the gas ratio N₂/O₂ in the negative bias mode (U_{bias} = -150 V).