

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ТИТАНА В ОБЛАСТИ ДАВЛЕНИЙ АЗОТА $2 \div 10$ Па

В.М. Хороших, С.А. Леонов, В.А. Белоус, Г.Н. Толмачева

Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ (Харьков)

Украина

Поступила в редакцию 11.11.2009

Изучены пространственные распределения потока массы катодного материала вакуумной дуги с титановым катодом при различных давлениях азота. Показано, что в области давлений азота $2 \div 10$ Па наблюдается повышение плотности потока массы катодного материала в приосевой области разряда. Увеличение потока массы происходит за счет нейтральных атомов титана. Методом наноиндентирования установлено, что покрытия, получаемые при повышенных давлениях азота (~ 6 Па), характеризуются высокими механическими характеристиками. Отличия в свойствах покрытий, получаемых на лицевой, по отношению к выходному торцу источника плазмы и на обратной поверхности образца, связаны с влиянием капельной фазы эрозии катода, присутствующей на лицевой поверхности.

Ключевые слова: вакуумная дуга, ионно-плазменные покрытия, наноиндентирование, скорость осаждения, давление газа.

Вивчені просторові розподіли потоку маси катодного матеріалу вакуумної дуги з титановим катодом при різному тиску азоту. Показано, що в області тиску азоту $2 \div 10$ Па спостерігається підвищення щільності потоку маси катодного матеріалу в приосевій області розряду. Збільшення потоку маси відбувається за рахунок нейтральних атомів титану. Методом наноіндентування встановлено, що покриття, що отримують ся при підвищеному тиску азоту (~ 6 Па), характеризуються високими механічними характеристиками. Відмінності у властивостях покриттів, що отримують на лицевій, по відношенню до вихідного торця джерела плазми і на зворотній поверхні зразка, пов'язані з впливом краплинної фази ерозії катода, присутньої на лицьовій поверхні.

Ключові слова: вакуумна дуга, іонно-плазмові покриття, наноіндентування, швидкість осадження, тиск газу.

The spatial distributing of cathode material mass stream for vacuum arc with a titanitic cathode at different pressures of nitrogen is studied. It is shown, that at the nitrogen pressures range of $2 \div 10$ Pa the increasing of cathode material mass stream in the axis area of discharge are observed. Multiplying the stream of mass takes place due to the neutral atoms of titan. It is set the nanoindentation, that coatings, got at the promoted pressures of nitrogen (~ 6 Pa), are characterized high mechanical descriptions. A difference are in properties of coatings, got on face, in relation to the output of plasma source of and on the reverse surface of sample, is due to drop phase of cathode erosion, present on a face surface.

Keywords: vacuum arc, ion-plasma coatings, nanoindentation, deposition rate, gas pressure.

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшей областью применения стационарного дугового разряда низкого давления является его использование в технологии получения покрытий [1, 2], в частности пленок на основе химических соединений (карбидов, нитридов, окислов и т. п.). В связи с тем, что свойства покрытий и производительность процесса осаждения пленок данным методом в значительной мере определяются параметрами конденсируемого плазменного потока, получение данных об этих потоках в присут-

ствии реакционных газов следует рассматривать как один из важных этапов построения физической картины процесса формирования ионно-плазменных покрытий.

Большая часть публикаций, посвященных изучению плазменных потоков выполнена для диапазона давлений рабочего газа $\sim 0,001 \div 1$ Па. В работах [3, 4], исследуется влияние геометрии подложек и взаимосвязь между свойствами плазмы и особенностями процесса конденсации на объектах малых (порядка толщины слоя объемного заряда) размеров

при давлении азота $\sim 0,01 \div 1$ Па. Установлено, что на проволочных образцах диаметром 0,6 мм при давлении азота ~ 2 Па и потенциале -350 В наблюдается резкое увеличение скорости осаждения покрытия. В указанных работах данный эффект объясняется потерей направленности и уменьшением энергии ионов плазмы потока с ростом давления газа. В хаотизированном потоке скорость конденсации определяется отбором частиц на границе плазма-подложка (закон Чайльда-Лэнгмюра). Уменьшение энергии ионов за счет столкновений с частицами газа улучшает условия их отбора поверхностью, находящейся под отрицательным потенциалом, и ведет к росту скорости осаждения покрытий. Несколько меньшее повышение скорости осаждения, наблюдаемое для дисковых образцов диаметром 30 мм.

Основной целью данной работы, которая продолжает ранее начатые исследования [3, 4], является изучение отличий пространственных распределений потоков массы катодного материала в объеме рабочей камеры при различных давлениях газа.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Эксперименты по получению покрытий проводили на ионно-плазменной установке, снабженной источником плазмы с фокусировкой плазменного потока, используемой в работах [3, 4]. В качестве катодного материала использовали титан марки ВТ-1. Диаметр катода -60 мм. Анод, диаметром 180 мм и длиной 200 мм, был изготовлен из нержавеющей стали. Индукция магнитного поля, создаваемого стабилизирующей магнитной катушкой составляла 15 мТ, а фокусирующим соленоидом -6 мТ. Ток дугового разряда в источнике плазмы был равен 100 А. Анод источника плазмы пристыковывали к фланцу цилиндрической вакуумной камеры диаметром и длиной 500 мм.

Для изучения пространственного распределения потока массы катодного материала использовали прямоугольные образцы размером 14×14 мм из нержавеющей стали Х18Н10Т. Для оценки скорости конденсации на обратную сторону образцов использова-

ли два образца, плотно прижатых друг к другу. Схема расположения образцов относительно анода источника плазмы приведена на рис. 1.

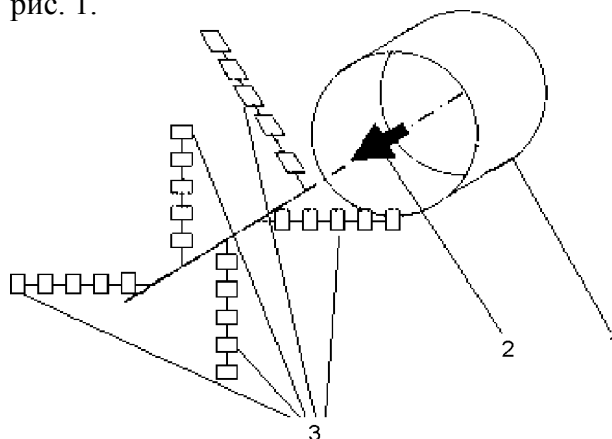


Рис. 1. Схема расположения образцов при изучении пространственного распределения потока массы катодного материала: 1 – анод источника плазмы; 2 – направление движения плазменного потока; 3 – образцы.

При таком расположении образцов распределение потока массы при фиксированном давлении газа получали в течение одного эксперимента. Скорость конденсации оценивали по привесу материала, конденсируемого на образцах за время 30 мин.

Кроме весовых измерений для дисков различного диаметра (25, 45, и 60 мм) с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4 по методу “теневых ножей” исследовали распределение скорости осаждения TiN покрытий по радиусу. Диски располагали на оси источника плазмы на расстоянии 100 мм от среза анода. Давление азота составляло 6,65 Па. Потенциал поверхности -350 В. Наличие потенциала на поверхности приводило к небольшому ($\sim 10\%$) повышению скорости осаждения покрытий.

В работе исследовали также влияние давления азота на скорость осаждения покрытий и величину плотности ионного тока для дисков диаметром 30 мм и толщиной 0,5 мм. Измерения скорости осаждения проводили при плавающем потенциале образцов, располагаемых на оси источника плазмы на расстоянии 100 мм от выходного торца анода. Измерения плотности тока проводили с помощью плоского одиночного зонда с рабочей поверхностью $0,5$ см² и находящимся под отрицательным потенциалом 100 В. Зонд, также как образцы для изучения влияния давления на

скорость осаждения располагали на оси источника плазмы на расстоянии 100 мм от выходного торца анода.

Кроме измерений параметров потока массы и зондовых измерений в работе проводили оценку механических свойств пленок, получаемых при повышенном давлении газа. Исследовали пленки толщиной 2 мкм, получаемые на стальных образцах диаметром 30 и толщиной 0,5 мм, расположенных на оси источника плазмы на расстоянии 100 мм от среза анода. Давление азота составляло 6,65 Па. Потенциал поверхности – –350 В. Оценка механических свойств конденсатов осуществлялась с использованием техники наноиндентирования, позволяющей измерять нанотвердость и модуль Юнга. Наноиндентирование проводилось, с использованием прибора Nano Indenter G200 с алмазной пирамидой Берковича. Твердость и модуль упругости измеряли, используя метод непрерывного измерения жесткости (CSM). В качестве эталонного образца для начальной калибровки использовался плавленый кварц. В настоящей рабо-

те типичный эксперимент по индентированию состоит из семи последовательных этапов: приближение к поверхности; определение контактной точки; нагружение до пиковой нагрузки; выдержка пирамиды при пиковой нагрузке в течение 10 с; разгрузка до 90% от пиковой нагрузки; выдержка пирамиды в течение 100 с при нагрузке 10% от пиковой для устранения теплового дрейфа; и, наконец, полное снятие нагрузки. Параметры наноиндентирования были такими: скорость деформации $0,05 \text{ с}^{-1}$; допустимая скорость дрейфа, $0,05 \text{ нм/с}$; предельная глубина 2,0 мкм. Из диаграмм нагружения с использованием методики Оливера-Фарра [5] определяли твердость и модуль Юнга.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радиальные распределения скорости осаждения для лицевой и обратной поверхности образцов, полученные на различных расстояниях от анодного торца, приведены на рис. 2.

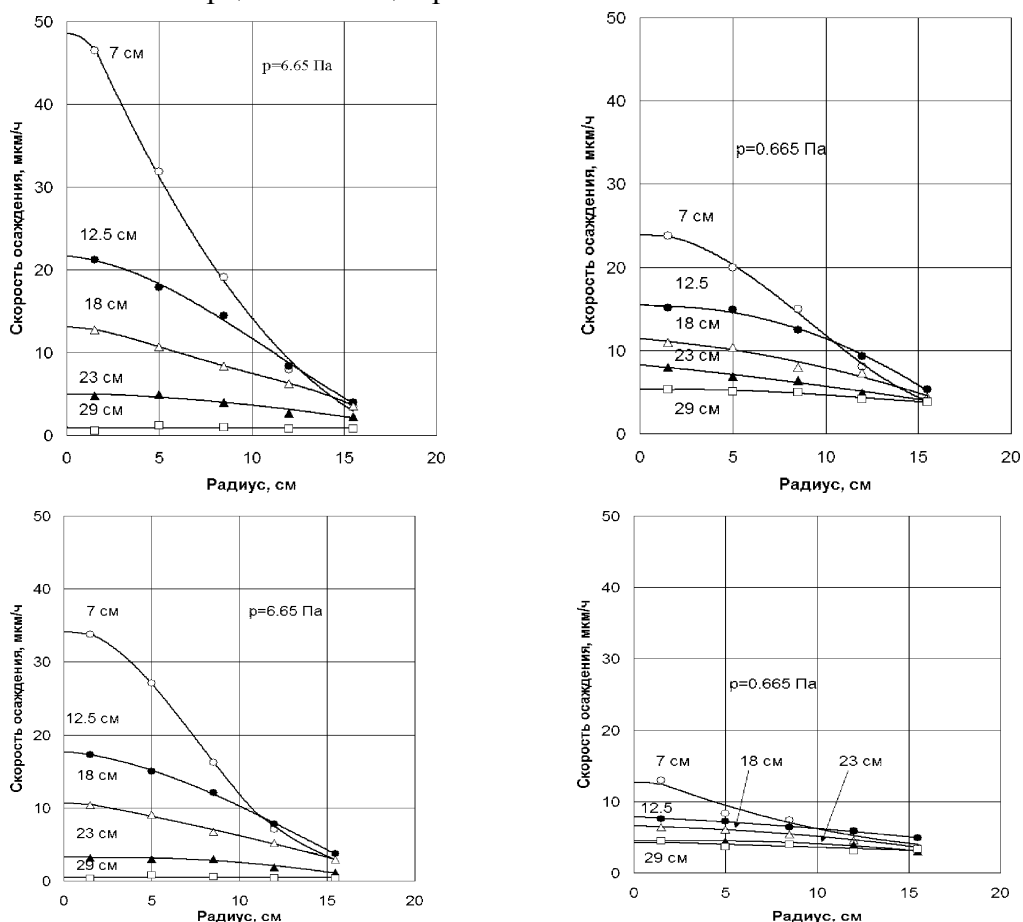


Рис. 2. Радиальные распределения скорости осаждения для лицевой (вверху) и обратной поверхности образцов (внизу), полученные на различных расстояниях (указаны на кривых) от анодного торца.

Анализ данных распределений указывает на то, что для лицевой поверхности образцов и расстояния от выходного торца анода 8 см радиус потока массы конденсируемых частиц (расстояние, на котором происходит его двукратное уменьшение) при давлении 6,65 Па почти в два раза меньше, а величина потока массы на оси системы приблизительно вдвое больше, чем при давлении 0,665 Па. Т.е., в области давлений $2 \div 10$ Па (рис. 3) наблюдается фокусировка потока частиц в объеме вакуумной камеры.

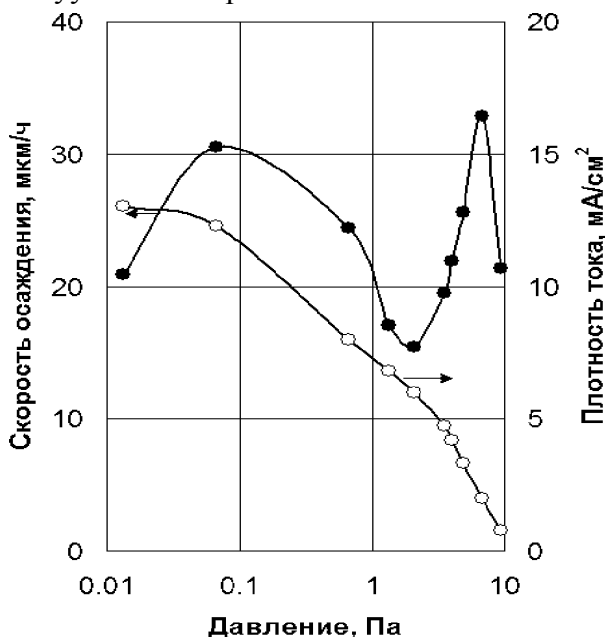


Рис. 3. Зависимости скорости осаждения на лицевую поверхность образца и плотности ионного тока от давления азота.

Эффект фокусировки наблюдается на расстояниях от анодного торца менее 20 см. Повышение скорости осаждения конденсата, обусловленное фокусировкой, наблюдается как на лицевой, так и на обратной поверхности образцов.

Сравнение зависимостей скорости осаждения и величины плотности ионного тока от давления газа (рис. 3) указывает на то, что рост скорости осаждения при давлениях $2 \div 10$ Па происходит за счет увеличения потока нейтральных частиц (величина плотности ионного тока при этом примерно на порядок уменьшается).

Скорость генерации частиц на катоде дугового разряда с ростом давления азота уменьшается [6]. В связи с этим рост скорости осаждения может быть связан с уменьшением

потерь нейтральных атомов титана, обусловленных их радиальной диффузией.

Анизотропия коэффициента диффузии может быть связана с неоднородностью угловых распределений частиц азота, находящихся в различных состояниях. Если допустить, что сечение упругого рассеяния атомов титана на возбужденных молекулах азота существенно превышает его значение для нейтральных частиц [7], а повышенная концентрация возбужденных молекул азота наблюдается в области больших углов к оси разряда, то в этом случае следует ожидать уменьшение радиальной диффузии, что приведет к повышению концентрации частиц металла на оси разряда. Неоднородность углового распределения частиц возбужденного азота может быть связана с пространственной неоднородностью состава плазмы вакуумной дуги. Так, пространственные распределения ионов существенно отличаются для частиц различной кратности заряда. Кроме того, от угла к оси разряда зависят температура электронов и энергия ионов [8].

Распределение скорости конденсации по радиусу при повышенных давлениях азота зависит от размеров дисковых образцов (рис.4).

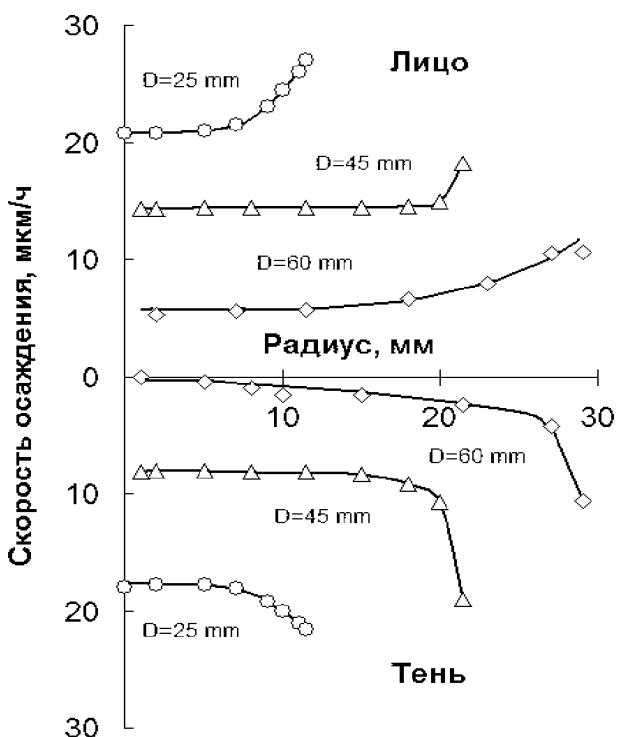


Рис. 4. Распределение скорости осаждения покрытий по радиусу для дисковых образцов различного диаметра при давлении азота 6,65 Па. Расстояние до выходного торца анода 10 см.

Данное обстоятельство связано с искажением распределения частиц азота подложками больших размеров.

Наноиндентирование с максимальной глубиной внедрения 2000 нм выполнялось для лицевой и обратной поверхности образца с покрытием TiN. На рис. 5а – е приведены фотографии исследуемых поверхностей с отпечатками индентора, а также значения твердости и модуля Юнга, как функции глубины внедрения индентора.

Для лицевой и обратной поверхности образца проведено по 4 измерения, соответствующие кривым, приведенным на графиках. Степень отличия полученных кривых друг от друга, характеризует неоднородности состава и структуры получаемых покрытий.

Пленки, получаемые на лицевой поверхности образца, на глубине $50 \div 100$ нм обладают меньшей твердостью ($25 \div 28$ ГПа), по сравнению с ее значением для конденсатов,

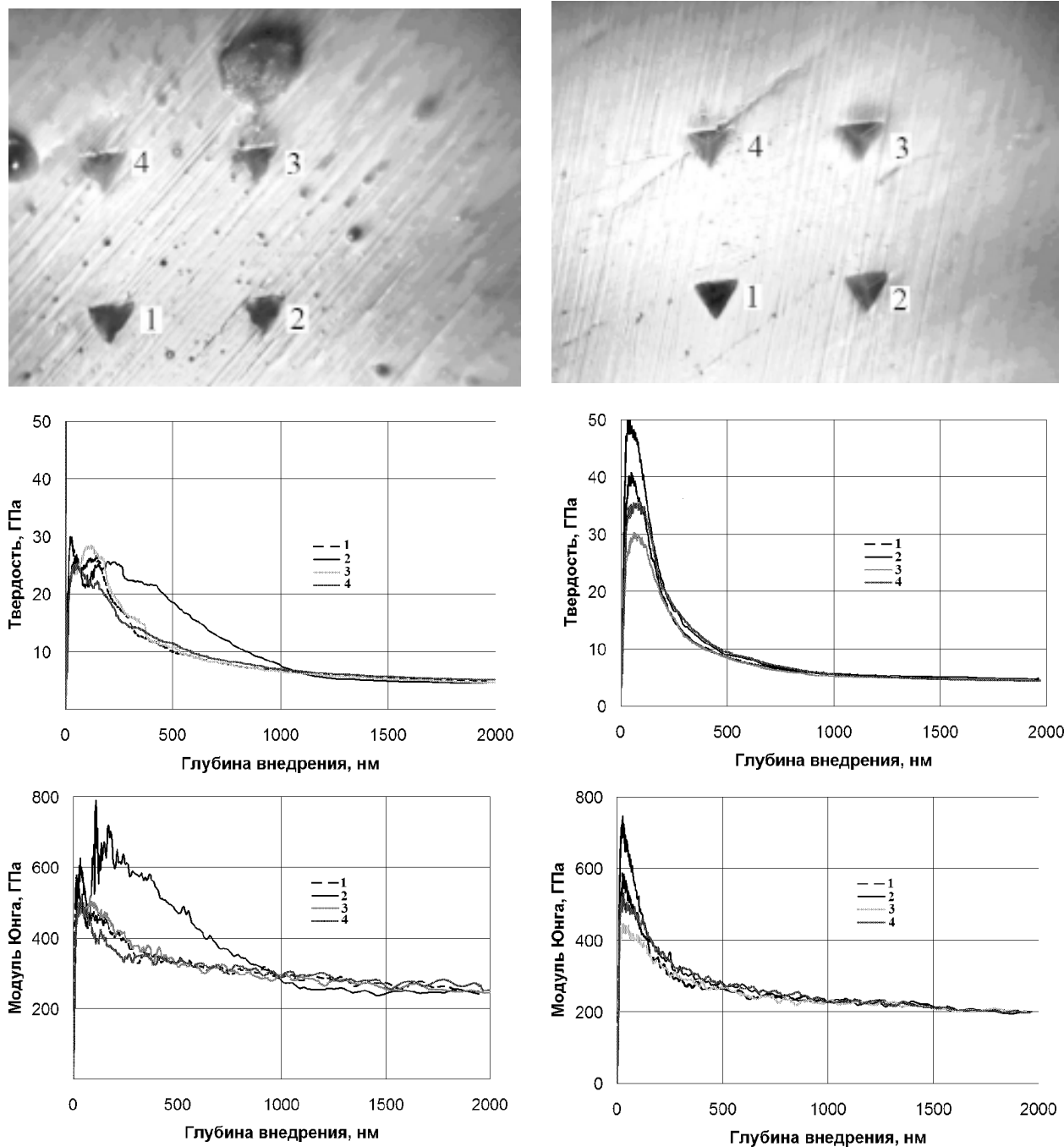


Рис. 5. Результаты наноиндентирования для лицевой (слева) и обратной (справа) поверхности образца с покрытием из нитрида титана, осаждаемом при давлении 6 Па. Расстояние между отпечатками пирамиды по сторонам квадрата – 50 мкм. Нумерация отпечатков пирамиды индентора на верхних рисунках соответствует номерам кривых на графиках.

осаждаемых на обратной поверхности (30 ÷ 50 ГПа). Значения модуля Юнга для обоих покрытий на этой глубине составляет 450 ÷ 750 ГПа.

С увеличением глубины значения твердости и модуля Юнга начинают уменьшаться благодаря влиянию подложки. Для пленок на лицевой поверхности образца наблюдается большая степень неоднородности состава и структуры по глубине образца, чем для покрытий на его обратной поверхности (большая степень отличия кривых на рис. 5в – е). Для пленок на обратной поверхности характерен большой разброс измеряемых параметров по поверхности образца. Наблюдаемые отличия в свойствах конденсатов, получаемых в течение одного цикла осаждения, связаны с влиянием капельной фазы эрозии катода, присутствующей на лицевой поверхности образца. Наличие более мягких капель титана в пленке снижает измеряемую твердость пленки, а неоднородное распределение капель по объему пленки ведет к вариациям твердости по толщине пленки. Для пленок на обратной поверхности образца, топография которых повторяет топографию исходной поверхности образца, вариации твердости связаны с влиянием поверхностных дефектов (следствие механической обработки образцов). На лицевой поверхности дефектные участки исходной поверхности могут перекрываться каплями титана.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено:

1. Особенностью процесса получения ионно-плазменных покрытий на основе нитрида титана, получаемых с помощью вакуумной дуги с титановым катодом является повышение плотности потока массы катодного материала в приосевой области разряда в области давлений азота 2÷10 Па.
2. Увеличение потока массы происходит за счет нейтральных атомов титана.

3. Покрытия, получаемые при повышенных давлениях азота, характеризуются высокими механическими характеристиками.
4. Отличия в свойствах покрытий, получаемых на лицевой, по отношению к выходному торцу источника плазмы и на обратной поверхности образца, связаны с влиянием капельной фазы эрозии катода, присутствующей на лицевой поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Толок В.Т., Падалка В.Г. Методы плазменной технологии высоких энергий//Атомная энергия. – 1978. – Т. 44. – С. 476-479.
2. Аксенов И.И., Андреев А.А., Хороших В.М. и др. Покрытия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме (способ конденсации с ионной бомбардировкой)//УФЖ. – 1979. – Т. 24, № 4. – С. 515-525.
3. Хороших В.М., Леонов С.А., Белоус В.А. Влияние геометрии подложки на процесс конденсации ионно-плазменных покрытий//Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (17). – 2008. – № 1. – С. 72-76.
4. Хороших В.М., Леонов С.А., Белоус В.А., Носов Г.И., Куриленко Г.Н. Параметры плазмы вакуумной дуги и особенности процесса получения TiN покрытий на изделиях малых размеров. Вестник Харьковского университета, серия физическая “Ядра, частицы, поля”. – 2007. – № 784, Вып. 4(36). – С. 108-112.
5. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments//J. Mater. Res. – 1992. – Vol. 7(6). – P. 1564-1583.
6. Хороших В.М. Эрозия катода и расход массы катодного материала в стационарной дуге низкого давления //Физическая инженерия поверхности. – 2004. – Т.2, № 4. – С. 184-199.
7. Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. – М.: Наука, 1980. – 310 с.
8. Хороших В.М. Плазма вакуумной дуги в присутствии газа в разрядном промежутке//Физическая инженерия поверхности. – 2005. – Т. 3, № 1-2. – С. 82-96.