

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ TiN ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ФИЛЬТРОВАННОЙ ВАКУУМНО-ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ В ГАЗОВОЙ СМЕСИ N<sub>2</sub> И Ar

**В. В. Васильев, А. А. Лучанинов, Е. Н. Решетняк, В. Е. Стрельницкий**  
*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
г. Харьков, Украина,*

Поступила в редакцию 23.12.2016

Приведены результаты исследований структуры и напряженного состояния TiN покрытий, осажденных методом PIII & D из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы в условиях подачи на подложку высоковольтного импульсного потенциала смещения с амплитудой 1 кВ. Методом рентгеноструктурного анализа изучено влияние на характеристики покрытий введения в состав азота добавок аргона в диапазоне от 0 до 45 %. Установлено, что независимо от концентрации аргона в газовой смеси, покрытия имеют структуру TiN (структурный тип NaCl) с сильной аксиальной текстурой [110]. При увеличении содержания аргона уровень сжимающих напряжений в покрытиях существенно растет от 7 ГПа до 10 ГПа, размер кристаллитов TiN немного уменьшается от 8–9 нм до 7 нм, а твердость покрытий остается на высоком уровне 27–32 ГПа. Обсуждается влияние добавок аргона на процесс роста покрытий.

**Ключевые слова:** вакуумно-дуговое осаждение, фильтрованная плазма, высоковольтный импульсный потенциал, нитридные покрытия, аргон, сжимающие напряжения, ионная бомбардировка.

## РЕНТГЕНОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ І НАПРУЖЕНОГО СТАНУ TiN ПОКРИТТІВ, ОСАДЖЕНИХ З ФІЛЬТРОВАНОЇ ВАКУУМНО-ДУГОВОЇ ПЛАЗМИ У ГАЗОВІЙ СУМІШІ N<sub>2</sub> ТА Ar

**В. В. Васильєв, О. А. Лучанінов, О. М. Решетняк, В. Є. Стрельницький**

Наведено результати досліджень структури та напруженого стану TiN покриттів, осаджених методом PIII & D з фільтрованої вакуумно-дугової плазми в умовах подачі на підкладку високовольтного імпульсного потенціалу зміщення з амплітудою 1 кВ. Методом рентгеноструктурного аналізу вивчено вплив на характеристики покриттів введення до складу азоту добавок аргону у діапазоні від 0 до 45 %. Встановлено, що незалежно від концентрації аргону у газовій суміші, покриття мають структуру TiN (структурний тип NaCl) з сильною аксіальною текстурою [110]. При збільшенні вмісту аргону рівень напружень стиску в покриттях істотно зростає від 7 ГПа до 10 ГПа, розмір кристалітів TiN трохи зменшується від 8–9 нм до 7 нм, а твердість покриттів залишається на високому рівні 27–32 ГПа. Обговорюється вплив добавок аргону на процес зростання покриттів.

**Ключові слова:** вакуумно-дугове осадження, фільтрована плазма, високовольтний імпульсний потенціал, нітридні покриття, аргон, напруження стиску, іонне бомбардування.

## X-RAY STUDY OF THE STRUCTURE AND STRESS STATE OF TiN COATINGS DEPOSITED FROM FILTERED CATHODIC-ARC PLASMA IN THE GAS MIXTURE N<sub>2</sub> WITH Ar

**V. V. Vasylyev, A. A. Luchaninov, E. N. Reshetnyak, V. E. Strel'nitskij**

Results of studies of the structure and stress state of coatings deposited by PIII & D method from the filtered cathodic vacuum-arc plasma flow with a high-voltage pulse bias potential with an amplitude of 1 kV applied to the substrate have been discussed. The influence on the characteristics of the TiN coatings additives of Ar in the range 0 to 45 % to N<sub>2</sub> medium have been studied with the help of the X-ray diffraction method. The coatings irrespective of the concentration of argon in the gas mixture have a TiN structure (structure type NaCl) with a strong axial texture [110]. With an increase of argon content the

level of compressive stresses in the coatings substantially increases from 7 GPa to 10 GPa, the crystallite size decreases slightly from 8.9 nm to 7 nm, and the hardness of the coating remains on an enough high level of 27–32 GPa. The effect of the argon additives on the coatings growth process has been discussed.

**Keywords:** vacuum arc deposition, filtered plasma, high-voltage pulse bias potential, nitride coatings, argon, compressive stress, ion bombardment.

## ВВЕДЕНИЕ

Процесс вакуумно-дугового осаждения широко используется для модификации поверхности материалов, в том числе для реактивного осаждения износостойких покрытий на основе различных нитридов и оксидов на поверхность инструмента и деталей машин. Плазма, генерируемая катодной дугой, характеризуется высокой концентрацией ионов материала катода, энергия которых в процессе осаждения покрытия может контролироваться путем приложения потенциала смещения к подложке. Дуговой разряд производит также небольшие капли катодного материала — макрочастицы. Эти макрочастицы, попадая в покрытие, приводят к снижению твердости, увеличению шероховатости поверхности и ухудшению адгезии на границе раздела между подложкой и покрытием [1]. Присутствие макрочастиц допустимо для многих промышленных приложений, поэтому, исходя из соображений эффективности и стоимости, большинство коммерческих установок для нанесения покрытий не используют специальные фильтры, позволяющие очистить плазму от макрочастиц. Тем не менее, с каждым годом требования к покрытиям становятся более жесткими, и, следовательно, интерес к использованию фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы и новым методам осаждения на ее основе увеличивается. Использование фильтрации плазмы позволяет существенно уменьшить количество макрочастиц в осаждаемых покрытиях и использовать процесс вакуумно-дугового осаждения в таких областях, как упрочнение высокоточных инструментов, узлов трения, изделий оптики и электроники [2].

В целях дальнейшего повышения качества и адгезии к подложке нанесенных вакуумно-дуговых покрытий в последнее время используют подход, сочетающий процессы осаждения и имплантации, который является основой метода PIII & D (Plasma

immersion ion implantation and deposition) [3–6]. При таком подходе главной отличительной особенностью является интенсивная ионная бомбардировка во время нанесения покрытия, которая обеспечивается путем подачи на подложку высоковольтного импульсного потенциала смещения, что позволяет синтезировать покрытия с плотной структурой. Изменение параметров импульсного потенциала дает возможность регулировать уровень остаточных напряжений в покрытиях, чрезвычайно высокое значение которых может быть причиной низких эксплуатационных свойств и даже разрушения покрытий.

Первый, и до сих пор популярный, материал среди вакуумно-дуговых покрытий — нитрид титана TiN, который сочетает в себе декоративный золотой цвет с отличной коррозионной стойкостью и высокой износостойкостью [1, 2]. В последние годы акцент исследований сместился от простых однослойных покрытий к многокомпонентным, многослойным и нанокompозитным покрытиям [7, 8]. Однако даже сегодня большое количество публикаций по-прежнему связаны с TiN и новыми методами его осаждения. Кроме того, этот материал является хорошей моделью для понимания влияния условий осаждения на структуру и свойства покрытий более сложных систем.

Часто, для того, чтобы стабилизировать горение вакуумного дугового разряда в процессе нанесения покрытий в химически активный рабочий газ (азот, кислород, метан) добавляют инертный газ, в основном аргон. В этом случае наличие аргона усиливает ионный обратный поток к катоду в непосредственной близости от катодных пятен дуги, тем самым, увеличивая вероятность образования новых эмиссионных центров [2]. К тому же присутствие инертного газа влияет на процессы активации плазмы, ионизации реакционного

газа, переноса плазмы к подложке, ионной бомбардировки поверхности покрытия в процессе его роста, что все вместе определяет структуру и свойства осаждаемых покрытий [9]. Известно, что химический состав, фазовый состав, субструктура и предпочтительная ориентация нитридных покрытий значительно меняются в зависимости от изменений в соотношении азота и аргона. Структурные изменения оказывают существенное влияние на твердость, адгезию, износостойкость и триботехнические характеристики покрытий [10–15]. Несмотря на очевидные изменения в структуре покрытий, механизм этого влияния до сих пор до конца не изучен.

Целью данной работы являлось изучение влияния добавок Ag к  $N_2$  на структуру и свойства покрытий TiN, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы при подаче высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложку. Особое внимание уделялось анализу влияния добавок аргона на уровень остаточных напряжений в покрытиях.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия TiN осаждались вакуумно-дуговым способом с использованием катода из технически чистого титана на модернизированной установке типа «Булат-б», оборудованной прямолинейным магнитоэлектрическим фильтром плазмы от макрочастиц [16]. Осаждение проводилось при токе дуги 100 А в условиях подачи отрицательного высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложку (метод PPI & D). Все эксперименты осуществлялись при амплитуде импульсного потенциала — 1 кВ, частота повторения импульсов 12 кГц, длительность импульса 6 мкс. В промежутках между импульсами подложка находилась при самосогласованном «плавающем» потенциале — (3–20) В. Были использованы подложки из стали 12Х17 размером 17 × 20 мм и толщиной 2 мм. Перед нанесением покрытий на поверхность подложек в течение 4 минут наносился тонкий промежуточный слой Ti. Время осаждения покрытий TiN составляло 30 минут. Толщина всех полученных покрытий была около 3 мкм.

Осаждение покрытий проводилось в газовой смеси азота и аргона при различных парциальных давлениях газов. Подача газов в вакуумную камеру осуществлялась через катодный узел. Использовали два значения парциального давления  $N_2$  — 0,03 Па и 0,1 Па. Парциальное давление Ar было выбрано таким образом, что его концентрация в газовой смеси составляла 0, 10, 20, 35 и 45 %.

Структурные исследования образцов в работе были проведены методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Philips PW 3710 в излучении Cu-K $\alpha$  с использованием съемок в  $\theta$ – $2\theta$  и скользящей геометрии. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) в покрытиях ( $L$ ) рассчитывался из соотношения Шеррера по уширению пиков (220) на  $\theta$ – $2\theta$  дифрактограммах. Уровень остаточных напряжений в покрытиях ( $\sigma$ ) определялся методом рентгеновской тензометрии с использованием  $\sin^2\psi$  способа, модифицированного для скользящей схемы дифракции рентгеновских лучей [17, 18]. Съемки проводились путем  $2\theta$  сканирования при фиксированном угле падения рентгеновского излучения на образец  $\alpha$ , который составлял 2 град. Для расчета остаточных напряжений производилось построение  $\alpha$ - $\sin^2\psi$  графиков. При этом использовались все имеющиеся отражения, а угол между нормалью к отражающим плоскостям и нормалью к поверхности образца для каждого отражения ( $hkl$ ) определялся как:  $\psi = \theta^{hkl} - \alpha$ , где  $\theta^{hkl}$  — угол дифракции. Аппроксимация точек на графике прямой производилась с учетом того, что погрешность определения периода решетки уменьшается с увеличением угла дифракции:  $\Delta a/a \approx -\text{ctg}\theta(\Delta\theta)$ . Напряжения были рассчитаны в приближении симметричного двухосного напряженного состояния. Упругие константы для TiN с преимущественной ориентацией (220), необходимые для оценки напряжений, были взяты из работы [3]: модуль Юнга — 424 ГПа, коэффициент Пуассона — 0,2.

Твердость ( $H$ ) и модуль Юнга ( $E$ ) покрытий измеряли на наноинденторе G200 производства фирмы MTS методом CSM (непрерывного измерения жесткости). Значение  $H$  брали на глубине индентации, равной 10 % от толщины пленки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены  $\theta$ - $2\theta$  дифрактограммы покрытий, осажденных при давлении азота 0,03 Па с различной концентрацией аргона в диапазоне от 0 до 35 %. Дифрактограммы покрытий, осажденных при большем давлении азота — 0,1 Па, идентичны. На всех дифрактограммах видны слабые линии подложки и подслоя из  $\alpha$ -Ti, а также линии покрытия — нитрида TiN с кубической структурой типа NaCl. Соотношение интенсивностей линий нитрида на дифрактограммах покрытий отличается от значений, характерных для TiN со случайной ориентацией кристаллитов, для которых наиболее интенсивной является линия (200). Дифрактограммы покрытий имеют только одну сильную линию — (220), а остальные отражения TiN очень слабые. Кривая качания отражения (220) свидетельствует, что в покрытиях TiN образуется текстура аксиального типа с осью [110] в направлении нормали к поверхности покрытия и с углом рассеяния  $\sim 10$  градусов.

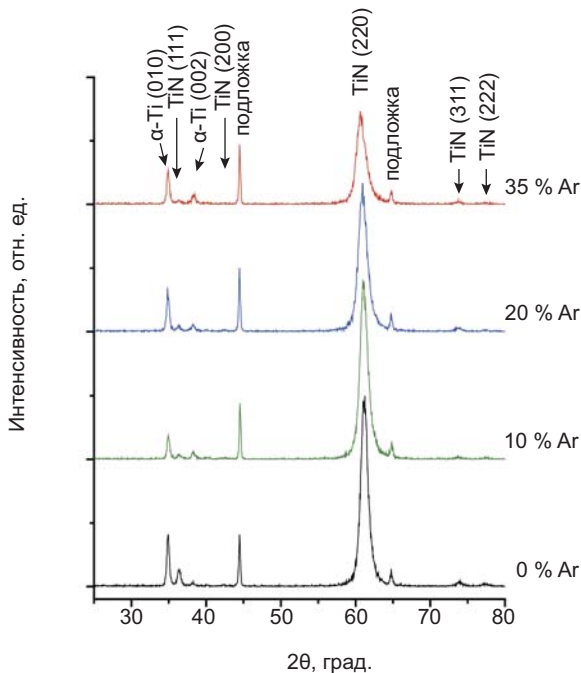


Рис. 1. Рентгеновские  $\theta$ - $2\theta$  дифрактограммы покрытий TiN, осажденных при давлении  $N_2$  0,03 Па и различной концентрации добавки Ar.

Введение аргона в состав газовой фазы при осаждении покрытий не приводит к изменению общего вида дифракционной картины, но параметры нитридных дифракционных линий меняются. С увеличением содержания аргона в газовой смеси дифракционные

линии TiN смещаются в сторону меньших углов, их интенсивность несколько снижается, а ширина возрастает, что указывает на изменение размера ОКР и уровня напряжений в покрытиях. Результаты определения размера ОКР показаны на рис. 2а. Во всех покрытиях размер ОКР не превышает 10 нм. Видно, что с увеличением концентрации аргона размер ОКР уменьшается. При давлении азота 0,03 Па от 9,2 до 7,1 нм. При более высоком давлении 0,1 Па эти изменения менее значительны — от 7,7 до 7,1 нм.

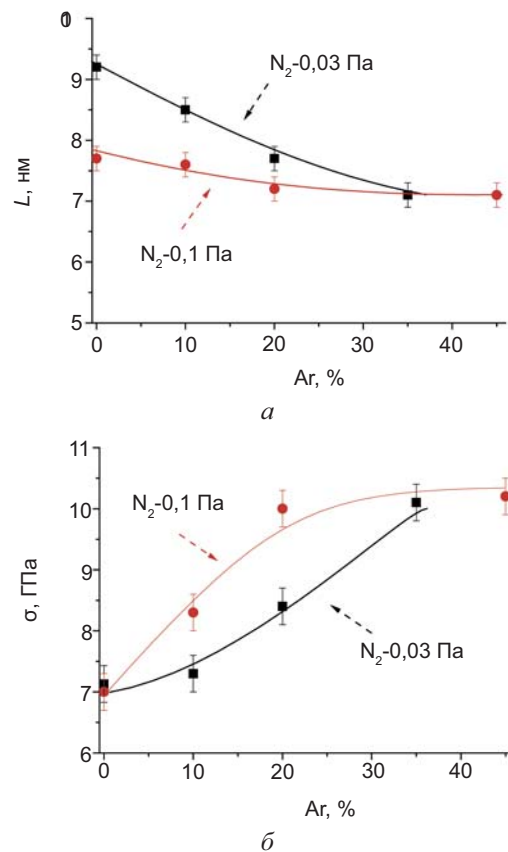


Рис. 2. Влияние добавки Ar к  $N_2$  при осаждении TiN покрытий на их структурные характеристики: а — размер ОКР; б — сжимающие напряжения

По положению дифракционных максимумов на  $\theta$ - $2\theta$  дифрактограммах покрытий с использованием уравнения Вульфа-Брегга было рассчитано значение параметра кристаллической решетки в направлении нормали к поверхности покрытия ( $\psi = 0$ ). Все расчетные параметры были выше, чем значение 0,424 нм, которое характерно для массивного TiN стехиометрического состава, что обусловлено наличием внутренних сжимающих (макроскопических) напряжений в покрытиях. С увеличением концентрации

аргона в составе газовой смеси параметр решетки увеличивался в диапазоне от 0,428 до 0,431 нм. Для определения напряжений в покрытиях были использованы результаты съемок в скользящей схеме, полученные при фиксированном угле падения излучения на поверхность образца 2 град. в широком диапазоне углов дифракции  $2\theta$  от 25 до 140 градусов. На рис. 3 показана одна из типичных дифрактограмм, полученная таким способом. Так как при скользящей геометрии съемки глубина слоя, который участвует в формировании дифракционной картины, на порядок величины меньше, чем при  $\theta$ - $2\theta$  сканировании, на полученной дифракционной кривой отсутствуют линии материала подложки и титанового подслоя. В то же время, на ней присутствуют все линии TiN, характерные для рассмотренного диапазона углов, которые имеют достаточно высокую интенсивность, что позволяет корректно определять их угловое положение и вычислять соответствующий период кристаллической решетки. Таким образом, для всех покрытий были построены для  $a\text{-sin}^2\psi$  графики для значений  $\psi$  в диапазоне от 0 до 60 градусов, которые были использованы для определения уровня напряжений. Результаты такого расчета приведены на рис. 2б. Без добавок аргона в состав рабочего газа уровень сжимающих напряжений в покрытиях для обоих значений давления азота в камере составляет — 7 ГПа. При добавлении аргона уровень напряжений растет и это увеличение является более резким при большем давлении азота 0,1 Па, а значит, и большем общем давлении газов

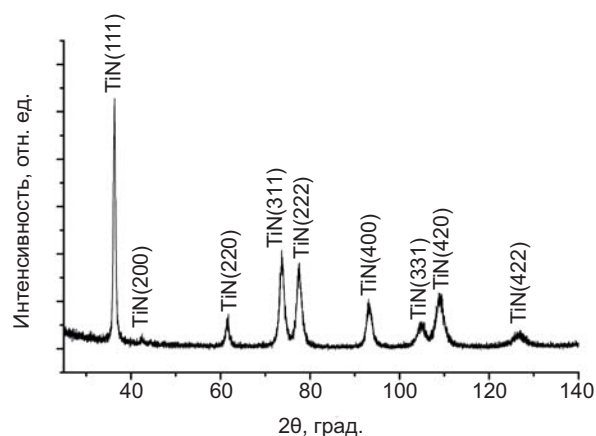


Рис. 3. Дифрактограмма, полученная в скользящей геометрии съемки, для покрытия TiN, осажденного при парциальном давлении  $N_2$  0,03 Па без добавки Ar.

в камере. По мере увеличения количества аргона зависимость уровня напряжений от процентного содержания Ar выходит на насыщение, достигая уровня около 10 ГПа.

Известно, что размер зерен и уровень напряжений в покрытиях могут оказывать значительное влияние на твердость покрытий. Уменьшение размера зерна и увеличение напряжений сжатия, как правило, обеспечивают небольшое увеличение твердости [7, 8]. В наших экспериментах мы не нашли такую корреляцию. Результаты наноиндентирования покрытий приведены в табл. 1. Все покрытия имеют достаточно высокую твердость. Для покрытий, полученных при парциальном давлении  $N_2$  0,03 Па, твердость составляет 30–32 ГПа, а при давлении 0,1 Па твердость покрытия немного ниже — 27–31 ГПа. Значения модуля Юнга покрытий находятся в диапазоне от 333 до 416 ГПа, что несколько ниже значения, характерного для TiN. С увеличением содержания аргона имеется тенденция к уменьшению значения модуля Юнга. В результате, отношение  $H/E$  возрастает от 0,077 до 0,083.

Важной характеристикой структуры покрытий, которая может быть определена из  $a\text{-sin}^2\psi$  графиков, является параметр решетки  $a_0$  в сечении, заданном параметром  $\sin^2\psi_0$ , где упругая деформация равна нулю, т. е. параметр решетки материала в ненапряженном состоянии. Значение  $\sin^2\psi_0$  определяется упругими постоянными материала. Для TiN с текстурой [110] и значениями упругих констант в соответствии с работой [3]  $\sin^2\psi_0 = 0,33$ . Как показано в работе [18], при исследовании нитридных покрытий, которые осаждаются ионно-плазменными методами в условиях интенсивной ионной бомбардировки, представляется более правильным определение значения  $a_0$  в точке на графике, соответствующей значению  $\sin^2\psi^*$ , которое определяют графически как точку пересечения  $a\text{-sin}^2\psi$  графиков для покрытия в исходном состоянии и после отжига. Такой подход обеспечивает определение истинного, «ненапряженного» параметра решетки.

Образцы с покрытиями № 1 и № 4 (см. табл. 1), которые осаждались в отсутствие Ar и при содержании Ar в газовой смеси 35 %, соответственно, отжигали в вакууме

Результаты наноиндентирования покрытий TiN

|                              |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| № образца                    | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     |
| Давление N <sub>2</sub> , Па | 0,03  |       |       |       | 0,1   |       |       |       |
| % Ar                         | 0     | 10    | 20    | 35    | 0     | 10    | 20    | 45    |
| H, ГПа                       | 31,7  | 30,1  | 32,2  | 31,9  | 28,3  | 31,3  | 26,7  | 27,5  |
| E, ГПа                       | 413   | 396   | 409   | 383   | 370   | 416   | 351   | 333   |
| H/E                          | 0,077 | 0,076 | 0,079 | 0,083 | 0,076 | 0,075 | 0,076 | 0,082 |

при температуре 650 °С в течение 1 часа. Дифрактограммы покрытий до и после отжига показаны на рис. 4, а структурные характеристики покрытий, полученные по результатам обработки дифрактометрических данных, приведены в таблице 2.

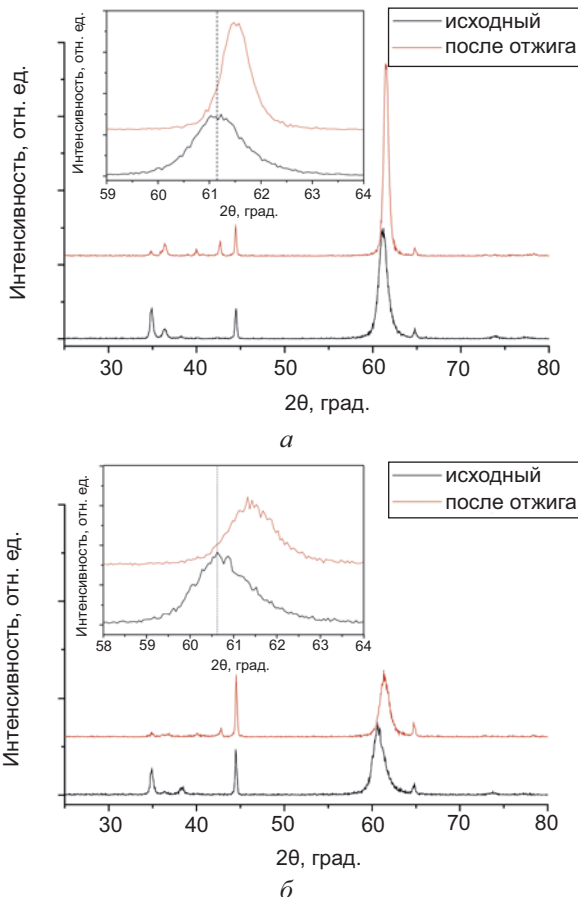


Рис. 4. Рентгеновские  $\theta$ - $2\theta$  дифрактограммы TiN покрытий, осажденных при парциальном давлении N<sub>2</sub> 0,03 Па с различным содержанием Ar до и после отжига: а — 0 % Ar; б — 35 % Ar

Видно, что общий вид дифрактограмм в результате отжига не меняется, т. е. кристаллическая структура и текстура с осью [110] в покрытиях являются стабильными.

Интенсивная дифракционная линия (220) покрытий после отжига смещается в сторону больших углов. Это смещение для покрытия № 4, осажденного при высокой концентрации аргона, больше, чем для покрытия № 1, полученного в его отсутствии. В то же время, для покрытия № 4 ширина и интенсивность линии (220) при отжиге практически не меняется, в то время, как для покрытия № 1 эта линия становится более узкой и интенсивной, что указывает на совершенствование кристаллической структуры в покрытии. Действительно, размер ОКР в покрытии, полученном без добавления аргона, в результате отжига увеличился в 2 раза с 9,2 до 17,6 нм. При наличии аргона процесс роста ОКР усложняется, что приводит к менее значительным изменениям от 7,1 до 8,7 нм. Твердость *H* и величина *H/E* в процессе отжига покрытия уменьшаются, приближаясь к значениям, характерным для массивного TiN.

$\alpha$ - $\sin^2\psi$  графики образцов с покрытиями № 1 и № 4 в исходном состоянии и после отжига приведены на рис. 5. Для обоих покрытий в результате отжига наклон прямой,

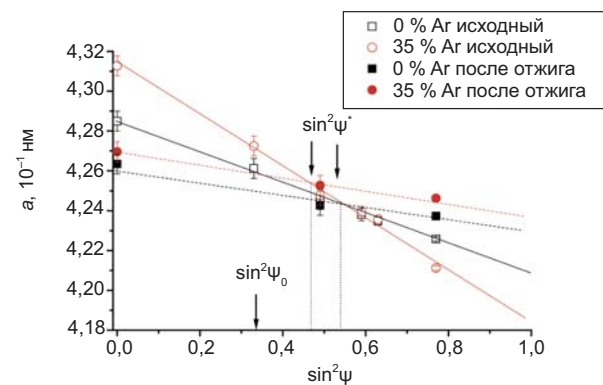


Рис. 5.  $\alpha$ - $\sin^2\psi$  графики покрытий, осажденных при различном содержании Ar в смеси N<sub>2</sub>, в исходном состоянии и после отжига

## Сравнение характеристик TiN покрытий до и после отжига

| № образца                    | 1        |              | 4        |              |
|------------------------------|----------|--------------|----------|--------------|
| Давление N <sub>2</sub> , Па | 0,03     |              |          |              |
| % Ar                         | 0        |              | 35       |              |
|                              | исходный | после отжига | исходный | после отжига |
| <i>L</i> , нм                | 9,2      | 17,6         | 7,1      | 8,7          |
| $\sigma$ , ГПа               | 7,1      | 2,8          | 10,1     | 3,0          |
| <i>a</i> <sub>0</sub> , нм   | 0,4242   |              | 0,4253   |              |
| <i>H</i> , ГПа               | 31,7     | 26,1         | 31,9     | 20,7         |
| <i>E</i> , ГПа               | 413      | 433          | 383      | 322          |
| <i>H/E</i>                   | 0,077    | 0,060        | 0,083    | 0,064        |

аппроксимирующей экспериментальные точки на графиках, уменьшается, что свидетельствует о снижении уровня напряжений. Расчеты показали, что независимо от присутствия аргона в рабочем газе уровень сжимающих напряжений после отжига снижается до 3 ГПа.

Можно видеть, что для обоих покрытий значение  $\sin^2\psi^*$ , определенное как точка пересечения графиков до и после отжига, выше, чем  $\sin^2\psi = 0,33$ , которое вычислено исходя из упругих постоянных TiN. Значение параметра решетки для покрытия, осажденного без аргона, совпадает со значением для массивного TiN ( $a = 0,4242$  нм) [18]. Добавление к азоту 35 % Ar при осаждении приводит к увеличению параметра решетки покрытия до 0,4253 нм. Скорее всего, это связано с имплантацией ионов аргона в покрытие. Именно наличием имплантированных частиц аргона, которые создают сильное искажение кристаллической решетки TiN, препятствующее движению дислокаций, можно объяснить слабый рост ОКР в процессе отжига этого покрытия. Действительно, как показали результаты элементного анализа на сканирующем электронном микроскопе Zeiss EVO MA15 с системой рентгеноспектрального микроанализа JED 2200, в TiN покрытиях, осажденных при 10 % аргона в составе газовой смеси, содержится до 0,5 ат. % аргона.

Хорошо известно, что ионная бомбардировка в процессе нанесения покрытия существенно влияет на их структуру и свойства, причем результат воздействия, в первую очередь, определяется энергией частиц [1–3, 7]. При низкой температуре подложки три основных эффекта могут иметь место под действием бомбардировки при вакуумно-дуговом осаждении нитридных покрытий. Во-первых, это распыление растущей поверхности, в том числе селективное. В результате может наблюдаться снижение скорости осаждения покрытий и уменьшение концентрации легких элементов (в данном случае азота). Часто это приводит к образованию нитридов, обогащенных металлическим компонентом, и к некоторому снижению твердости покрытий. Во-вторых, ионная бомбардировка может привести к измельчению зерен и прерыванию столбчатого роста в покрытиях за счет увеличения плотности зародышеобразования. В соответствии с законом Холла-Петча с уменьшением размера зерен твердость растет, благодаря блокированию дислокаций. В-третьих, бомбардировка оказывает влияние на формирование дефектов кристаллической структуры в результате имплантации частиц. Как следствие — рост сжимающих напряжений и изменения в текстуре покрытий. Рост напряжений, который связывают с увеличением количества имплантированных частиц,

также может приводить к увеличению твердости покрытий. Влияние бомбардировки на текстуру покрытий, полученных ионно-плазменными методами, объясняют на основе термодинамического и кинетического подходов. Термодинамический подход предполагает, что преимущественная ориентация определяется минимумом общей энергии покрытия, которая состоит из свободной поверхностной энергии, энергии деформации и энергии, связанной с каналированием в кристаллических зернах. В основе кинетического подхода лежит модель эволюционного отбора, как результата различия скорости роста разных кристаллографических плоскостей на поверхности пленки в присутствии реакционного газа. В любом случае преимущественная ориентация оказывает сильное влияние на трибологические свойства и износостойкость покрытий [6, 12].

Рассмотрим влияние газовой атмосферы в вакуумной камере на процесс формирования покрытий. Ионы металлов, эмитируемые катодным пятном вакуумно-дугового источника плазмы, имеют значительную первоначальную кинетическую энергию, которая обычно находится в диапазоне 20–150 эВ. Процессы рассеяния металлических ионов на пути от катода до подложки приводят к диссоциации, возбуждению и ионизации частиц газа [9]. Кроме того, ионизацию газовых молекул вызывает их взаимодействие с электронной компонентой вакуумно-дуговой плазмы. По этой причине в процессе роста пленки растущую поверхность могут бомбардировать как металлические, так и газовые ионы. Увеличение общего давления в вакуумной камере приводит к более интенсивному рассеянию и, следовательно, к более высокой концентрации ионов газа (азота и аргона). Приложение отрицательного потенциала смещения на подложку приводит к ускорению всех типов ионов. Энергия ионов зависит от типа и величины потенциала смещения и будет выше для ионов с большей массой и зарядом [2].

Таким образом, в процессе осаждения поверхность покрытий подвергается бомбардировке ионами металлов (титан), эмитируемых катодом, и газовых ионов (азот и аргон). В отсутствие аргона основной вклад

в создание напряжений в TiN покрытии дают ионы титана и азота, при этом преимущественный вклад вносят ионы металла из-за их высокой концентрации и большой массы. При добавлении в рабочий газ аргона в потоке осаждаемой плазмы образуются ионы аргона, имеющие более высокую по сравнению с азотом массу. Вследствие этого роль газовой компоненты в формировании напряжений в покрытии возрастает и становится сравнимой с ролью ионов титана. Чем выше содержание Ar и суммарное давление газа в камере, тем больше уровень напряжения в осаждаемом покрытии.

В работе обнаружено, что в рассмотренном диапазоне параметров осаждения добавление аргона практически не оказывает влияния на скорость осаждения и фазовый состав покрытий, значит процессы, связанные с распылением растущей поверхности и активацией азота, при введении аргона мало меняются. Практически не меняется твердость и преимущественная ориентация в покрытиях. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что добавка аргона оказывает существенное влияние на микроструктуру покрытий и уровень остаточных напряжений в них, то есть процессы, связанные с ионной имплантацией и образованием дефектов. В отсутствие аргона покрытия насыщены дефектами и имеют высокий уровень сжимающих напряжений, который определяется конкуренцией процессов, связанных с генерацией дефектов при ионной бомбардировке и частичной их релаксацией [19]. В сильно искаженной дефектами кристаллической решетке движение дислокаций затруднено, что объясняет высокую твердость покрытий. Однако, такая дефектная структура покрытий является метастабильной. Нагрев покрытия приводит к отжигу дефектов, релаксации напряжений и снижению твердости. При добавлении Ar в состав рабочего газа эффект от бомбардировки ионизированными частицами усиливается: зерна измельчаются, напряжения растут.

## ВЫВОДЫ

Методами рентгеноструктурного анализа исследовано влияние введения аргона



в атмосферу реакционного газа (азота) при осаждении вакуумно-дуговых TiN покрытий на их структуру и напряженное состояние. Покрытия осаждались методом PPI & D из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы в условиях подачи на подложку высоковольтного импульсного потенциала смещения с амплитудой 1 кВ.

Обнаружено, что при изменении концентрации аргона в интервале от 0 до 45 % фазовый состав покрытий не меняется, и единственной фазой в покрытиях является нитрид TiN с кубической структурой типа NaCl с сильной текстурой аксиального типа с осью [110] в направлении нормали к поверхности покрытия.

При увеличении содержания аргона размер ОКР в покрытиях снижается, уровень остаточных напряжений увеличивается от 7 ГПа до 10 ГПа. Несмотря на это, согласно данным наноиндентирования, твердость покрытий существенно не меняется.

Структурные изменения, наблюдаемые при добавлении аргона, обусловлены интенсификацией процессов, связанных с бомбардировкой поверхности растущего покрытия газовыми ионами, генерируемыми при взаимодействии газовой компоненты с потоком вакуумно-дуговой плазмы. С ростом концентрации Ar и общего давления газа в камере эффект от бомбардировки газовыми частицами усиливается.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Handbook of Vacuum Arc Science and Technology: Fundamentals and Applications / Eds. R. L. Boxman, P. J. Martin, D. M. Sanders. — New York: Noyes, Park Ridge, 1995. — 742 p.
2. Anders A. Cathodic Arcs: From Fractal Spots to Energetic Condensation. — New York: Springer Inc., 2008. — 540 p.
3. Mukherjee S., Prokert F., Richter E., Moeller W. Intrinsic stress and preferred orientation in TiN coatings deposited on Al using plasma immersion ion implantation assisted deposition // *Thin Solid Films*. — 2003. — Vol. 445. — P. 48–53.
4. Anders A., Anders S., Brown I., Dickinson M., MacGill R. Metal plasma immersion ion implantation and deposition using vacuum arc plasma sources // *J. Vac. Sci. Technol.* — 1994. — В. 12. — P. 815–820.
5. Bilek M., McKenzie D., Moeller W. Use of low energy and high frequency PPII during thin film deposition to achieve relief of intrinsic stress and microstructural changes // *Surface & Coatings Technology*. — 2004. — Vol. 186. — P. 21–28.
6. Akkaya S. S., Vasyliov V. V., Reshetnyak E. N., Kazmanlı K., Solak N., Strel'nitskij V. E., Ürgen M. Structure and properties of TiN coatings produced with PPII&D technique using high efficiency rectilinear filter cathodic arc plasma // *Surface & Coatings Technology*. — 2013. — Vol. 236. — P. 332–340.
7. Mayrhofer P., Mitterer C., Hultman L., Clemens H. Microstructural design of hard coatings // *Progress in Materials Science*. — 2006. — Vol. 51. — P. 1032–1114.
8. Veprek S., Veprek-Heijman M., Karvankova P., Prochazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites // *Thin Solid Films*. — 2005. — Vol. 476. — P. 1–29.
9. Lomino N. S., Ovcharenko V. D., Andreev A. A. On Mechanism of Vacuum-Arc Plasma Activation in the Range of Pressures 1–10 Pa // *IEEE Transactions on Plasma Science*. — 2005. — Vol. 33, No. 5. — P. 1626–1630.
10. Zhitomirsky V., Kinrot U., Alterkop B., Boxman R. L., Goldsmith S. Influence of gas pressure on the ion current and its distribution in a filtered vacuum arc deposition system // *Surface and Coatings Technology*. — 1995. — Vol. 86–87. — P. 263–270.
11. Cheng Y., Zheng Y. Effect of N<sub>2</sub>/Ar gas flow ratio on the deposition of TiN/Ti coatings on NiTi shape memory alloy by PPIID // *Materials Letters*. — 2006. — Vol. 60, No. 17–18. — P. 2243–2247.
12. Bahri A., Guermazi N., Elleuch K., Urgan M. Tribological performance of TiN coatings deposited on 304 L stainless steel used for olive-oil extraction // *Wear*. — 2015. — Vol. 342–343. — P. 77–84.
13. Gautier C., Machet J. Study of the Growth Mechanisms of Chromium Nitride Films Deposited by Vacuum — Arc Evaporation // *Thin Solid Films*. — 1997. — Vol. 295, No. 1–2. — P. 43–52.
14. Zhang Y., Yan P., Wu Z., Zhang P. Influences of deposition parameters on the microstructure

and properties of nanostructural TiN films synthesized by filtered cathodic arc plasma // *Rare Metals*. — 2005. — Vol. 24, No. 4. — P. 370–375.

15. Белоус В. А., Заднепровский Ю. А., Ломино Н. С., Соболев О. В. Роль аргона в газовой смеси с азотом при получении нитридных конденсатов системы Ti-Si-N в вакуумно-дуговых процессах осаждения // *Журнал технической физики*. — 2013. — Т. 83, вып. 7. — С. 69–76.
16. Vasylyev V. V., Strelnytskiy V. E. Method and device for transporting vacuum arc plasma, PCT patent application, WO 2012/064311 A1, 18.05.2012.
17. Welzel U., Ligot J., Lamparter P., Vermeulen A., Mittemeijer E. Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction // *J. Appl. Cryst.* — 2005. — Vol. 38. — P. 1–29.
18. Abadias G.. Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings // *Surface and Coatings Technology*. — 2008. — Vol. 202, No. 11. — P. 2223–2512.
19. Davis C. A. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment // *Thin Solid Films*. — 1993. — Vol. 226. — P. 30–34.

## REFERENCES

1. Handbook of Vacuum Arc Science and Technology: Fundamentals and Applications / Eds. R. L. Boxman, P. J. Martin, D. M. Sanders. — New York: Noyes, Park Ridge, 1995. — 742 p.
2. Anders A. Cathodic Arcs: From Fractal Spots to Energetic Condensation. - New York: Springer Inc., 2008. — 540 p.
3. Mukherjee S., Prokert F., Richter E., Moeller W. Intrinsic stress and preferred orientation in TiN coatings deposited on Al using plasma immersion ion implantation assisted deposition // *Thin Solid Films*. — 2003. — Vol. 445. — P. 48–53.
4. Anders A., Anders S., Brown I., Dickinson M., MacGill R. Metal plasma immersion ion implantation and deposition using vacuum arc plasma sources // *J. Vac. Sci. Technol.* — 1994. — B. 12. — P. 815–820.
5. Bilek M., McKenzie D., Moeller W. Use of low energy and high frequency PBII during thin film deposition to achieve relief of intrinsic

stress and microstructural changes // *Surface & Coatings Technology*. — 2004. — Vol. 186. — P. 21–28.

6. Akkaya S. S., Vasylyev V. V., Reshetnyak E. N., Kazmanlı K., Solak N., Strel' nitskiy V. E., Ürgen M. Structure and properties of TiN coatings produced with PIII&D technique using high efficiency rectilinear filter cathodic arc plasma // *Surface & Coatings Technology*. — 2013. — Vol. 236. — P. 332–340.
7. Mayrhofer P., Mitterer C., Hultman L., Clemens H. Microstructural design of hard coatings // *Progress in Materials Science*. — 2006. — Vol. 51. — P. 1032–1114.
8. Veprek S., Veprek-Heijman M., Karvankova P., Prochazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites // *Thin Solid Films*. — 2005. — Vol. 476. — P. 1–29.
9. Lomino N. S., Ovcharenko V. D., Andreev A. A. On Mechanism of Vacuum-Arc Plasma Activation in the Range of Pressures 1–10 Pa // *IEEE Transactions on Plasma Science*. — 2005. — Vol. 33, No. 5. — P. 1626–1630.
10. Zhitomirsky V., Kinrot U., Alterkop B., Boxman R. L., Goldsmith S. Influence of gas pressure on the ion current and its distribution in a filtered vacuum arc deposition system // *Surface and Coatings Technology*. — 1995. — Vol. 86–87. — P. 263–270.
11. Cheng Y., Zheng Y. Effect of N<sub>2</sub>/Ar gas flow ratio on the deposition of TiN/Ti coatings on NiTi shape memory alloy by PIIID // *Materials Letters*. — 2006. — Vol. 60, No. 17–18. — P. 2243–2247.
12. Bahri A., Guermazi N., Elleuch K., Urgen M. Tribological performance of TiN coatings deposited on 304 L stainless steel used for olive-oil extraction // *Wear*. — 2015. — Vol. 342–343. — P. 77–84.
13. Gautier C., Machet J. Study of the Growth Mechanisms of Chromium Nitride Films Deposited by Vacuum — Arc Evaporation // *Thin Solid Films*. — 1997. — Vol. 295, No. 1–2. — P. 43–52.
14. Zhang Y., Yan P., Wu Z., Zhang P. Influences of deposition parameters on the microstructure and properties of nanostructural TiN films synthesized by filtered cathodic arc plasma // *Rare Metals*. — 2005. — Vol. 24, No. 4. — P. 370–375.
15. Belous V. A., Zadneprovskij Yu. A., Lomino N. S.,

- Sobol' O. V. Rol' argona v gazovoj smesi s azotom pri poluchenii nitridnyh kondensatov sistemy Ti-Si-N v vakuumno-dugovyh processah osazhdeniya // Zhurnal tehnicheckoj fiziki. — 2013. — Vol. 83, vyp. 7. — P. 69–76.
16. Vasyliiev V. V., Strelnytskiy V. E. Method and device for transporting vacuum arc plasma, PCT patent application, WO 2012/064311 A1, 18.05.2012.
17. Welzel U., Ligot J., Lamparter P., Vermeulen A., Mittemeijer E. Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction // J. Appl. Cryst. — 2005. — Vol. 38. — P. 1–29.
18. Abadias G.. Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings // Surface and Coatings Technology. — 2008. — Vol. 202, No. 11. — P. 2223–2512.
19. Davis C. A. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment // Thin Solid Films. — 1993. — Vol. 226. — P. 30–34.