УДК 621.793

ПЕРЕНЕСЕННЯ КАТОДНОГО МАТЕРІАЛУ В ПРОЦЕСІ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТІВ

І.І. Аксьонов[1], В.А. Білоус[1], С.К. Голтвяниця[2], В.С. Голтвяниця[2], Ю.О. Задніпровський[1], О.С. Купрін[1], М.С. Ломіно[1], В.Д. Овчаренко[1]

[1]Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут", Харків, Україна, E-mail: iaksenov@kipt.kharkov.ua, тел. +38(057)335-64-52;
[2]Тов. «РІАЛ», Запоріжжя, Україна, E-mail: vladtnt@optima.com.ua, тел. +38(061)213-23-12

На прикладі композиційних Ti-Si та Ti-Al катодних матеріалів експериментально досліджені особливості переносу компонентів цих матеріалів до покриттів, осаджуваних вакуумно-дуговим методом. Виявлена можливість регулювання концентрації компонентів в покритті в широких межах зміною параметрів процесу осадження: негативної напруги зміщення на підкладці, температури підкладки, напруженості фокусуючого магнітного поля.

1. ВСТУП

Багатокомпонентні покриття на основі нітридів двох і більше металів відрізняються від однокомпонентних більш високими фізико-механічними характеристиками, підвищеною термостійкістю і знаходять широке застосування в якості зносостійких антифрикційних поверхневих шарів в машинобудуванні та в мікроелектромеханічних системах, а також як бар'єрні шари в мікроелектроніці. Такі покриття можуть бути сформовані вакуумно-дуговим методом: або розпиленням мішені (катода), виготовленої з композиційного матеріалу певного складу, або змішуванням плазмових потоків від кількох джерел [1, 2]. В обох випадках найбільш невизначеним є питання процентного складу компонентів катодного матеріалу в покритті. В задачу роботи входило експериментальне з'ясування саме цього питання. На прикладі титан-силіційових та титан-алюмінійових композитів вивчалися особливості переносу складових катодного матеріалу до синтезованого покриття в установці, оснащеній джерелом вакуумно-дугової плазми з магнітним фокусуванням потоку й стабілізацією катодної плями (КП), яке є найбільш досконалим з точки зору можливостей керування параметрами плазмового потоку. Будова джерела і принцип його дії описані в [3].

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Схему плазмового джерела й розміщення зразків-підкладок наведено на рис. 1. Катод 1 джерела має форму зрізаного конусу з діаметром основи 60 мм й висотою 20…45 мм. Пристрій підпалу дуги 2 розташовано збоку біля основи катода. Катод з пристроєм підпалу розміщено в кожусі катодного вузла 3 із внутрішнім діаметром 154 мм, на якому міститься стабілізуюча котушка 4. Коаксійно з катодом розміщено циліндричний анод 5 з внутрішнім діаметром 210 мм і довжиною активної (струмоприймальної) поверхні 230 мм. Зовні на аноді розташований фокусуючий соленоїд 6. Вихідним торцем анод з'єднаний з горловиною робочої камери вакуумної установки (не показано). На відстані 250 мм від робочого торцю катода був закріплений масивний мідний підкладкоутримувач 7, що мав форму диска діаметром 100 мм. При вивчанні радіального розподілу параметрів осаджуваного конденсату замість мідного диску в якості підкладкоутримувача використовували сталеву (1Х18Н9Т) штабу розміром 200×20×3 мм. Зразки-підкладки 8 у вигляді полірованих пластин розміром 10×20×1 мм і 25×25×0,3 мм виготовлялися із листової сталі 1Х18Н9Т та з молібденової фольги відповідно й розміщалися на підкладкоутримувачі, а при вивчанні просторового розподілу матеріалів ерозії катода – і на бокових внутрішніх поверхнях анода і кожуха уздовж їх твірних. В якості модельних катодних матеріалів використовувалися композити Ti-Si та Ti-Al, що містили 4 ваг.% силіцію та 31 ваг.% алюмінію відповідно.

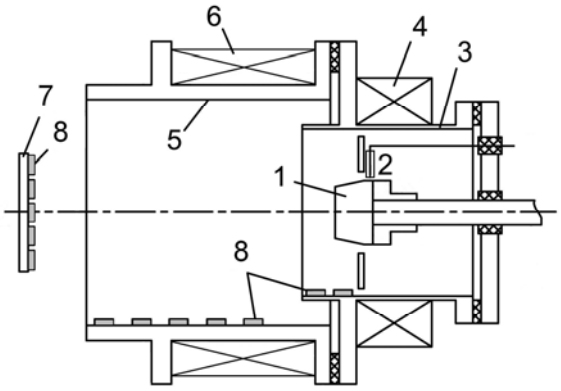

Рис. 1. Схема плазмового джерела й розміщення зразків-підкладок: 1 – катод; 2 – пристрій підпалу дуги; 3 – кожух катодного вузла; 4 – стабілізуюча котушка; 5 – анод; 6 – фокусуючий соленоїд; 7 – підкладкоутримувач; 8 – зразки-підкладки

Процедуру осадження досліджуваних покриттів починали після стандартної операції очищення поверхні зразків іонним бомбардуванням в дуговому розряді при досягненні тиску залишкових газів p в робочій камері не більш ніж $2 \cdot 10^{-5}$ Торр. Струм вакуумної дуги I_d під час осадження

покриттів дорівнював 90…100 А. В залежності від умов експерименту на підкладкоутримувач подавали негативну напругу зміщення $U_{см}$, що дорівнювала –50 або –250 В відносно уземлених анода й робочої камери. З метою оцінки впливу магнітного поля на перенесення складових катодного матеріалу порівнювали елементний склад зразків покриттів, одержаних при вимкнутому живленні фокусуючого соленоїда ($I_ф = 0$) й зі струмом $I_ф = 0{,}7$ А, що відповідало магнітному полю на осі анода в його середній частині $B_ф \approx 7$ мТл. Струм живлення стабілізуючої котушки $I_{ст}$ під час усіх процесів осадження дорівнював 1,3 А.

Відносний вміст силіцію C_{Si} або алюмінію C_{Al} в покриттях визначався рентгенофлуоресцентним методом за допомогою аналізатора СПРУТ виробництва АТ „Укррентген". Кількість конденсату на зразках визначалось гравіметричним методом з використанням аналітичних терезів.

При визначенні впливу температури T зразків під час осадження конденсату на його склад розігрів зразків здійснювався за рахунок енергії, яка надходить з плазмовим потоком, що конденсується. Утримання температури на заданому рівні забезпечувалося включанням пауз в процес осадження. Тривалості періоду осадження і паузи вибиралися такими, щоб відхилення температури зразків від заданого рівня не перевищували ±5 %. Виміряння температури здійснювалося термопарою хромель-алюмель.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

На рис. 2 наведено результати вимірювань концентрації силіцію в конденсаті в залежності від температури підкладки під час осадження для двох значень напруги зміщення $U_{см}$ на підкладці: –50 і –250 В. Наведені залежності різко відрізняються одна від одної за характером. При $U_{см} = -50$ В концентрація силіцію в покритті швидко знижується від 2,8 % при 80 °С до ~1,3 % при 120 °С і з подальшим підвищенням температури майже не змінюється. (Тут і далі маються на увазі вагові проценти). При $U_{см} = -250$ В, навпаки, саме при $T = 80$ °С концентрація силіцію найменша й становить лише 0,4 %. Із зростанням температури до 120 °С величина C_{Si} швидко збільшується до ~1,0 % (тобто, майже до того ж значення, що й при $U_{см} =$ $= -50$ В) і залишається на цьому рівні при подальшому підвищенні температури.

Вплив напруги зміщення на концентрацію силіцію в покритті і її радіальний розподіл ілюструє рис. 3. З наведених кривих видно, що в усьому досліджуваному діапазоні напруг зміщення (–50 В…–250 В) найменша кількість силіцію міститься в конденсаті, осадженому на осі системи ($R = 0$).

На рис. 4 і 5 показані розподіли швидкості осадження конденсатів та концентрації силіцію й алюмінію в них уздовж твірної анода для Ti-Si- та Ti-Al-катодів відповідно при наявності й відсутності фокусуючого магнітного поля.

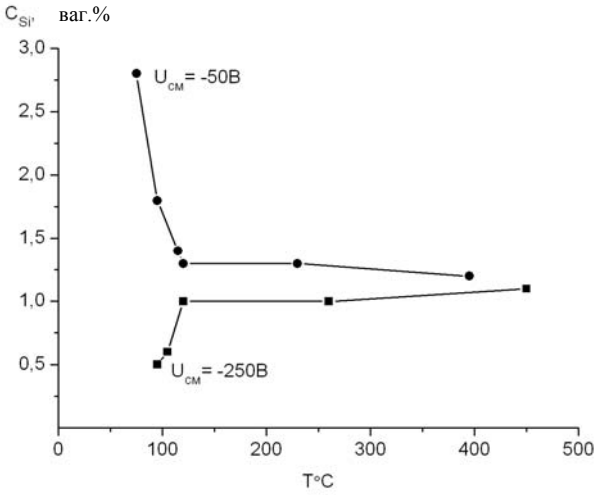

Рис. 2. Вплив температури підкладки й напруги зміщення на концентрацію силіцію в конденсаті, $I_д = 90$ А, $I_ф = 0{,}7$ А

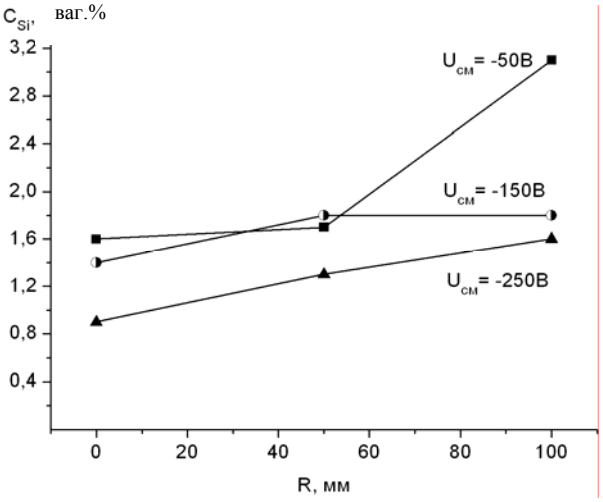

Рис. 3. Радіальний розподіл концентрації силіцію в покритті

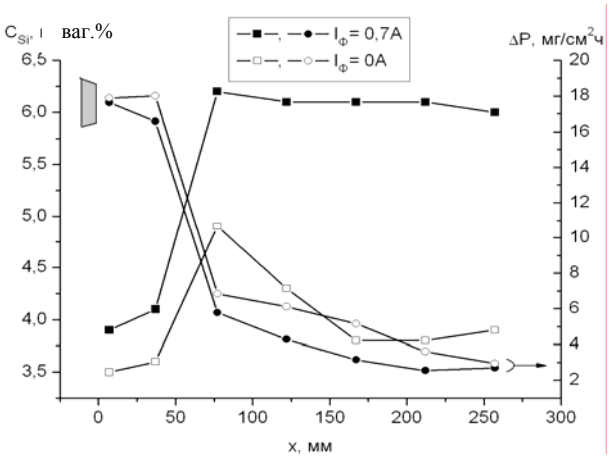

Рис. 4. Розподіли швидкості осадження конденсату та концентрації силіцію в ньому уздовж твірної анода для Ti-Si-катода

Затушовані контури на рисунках указують місцеположення катода відносно осі x. З наведених кривих видно, що швидкість осадження конденсату

на поверхню анода у просторі між робочою поверхнею катода і вихідним торцем плазмового джерела нелінійно спадає як у випадку з Ti-Si катодом, так і з Ti-Al-катодом, що є типовим для вакуумно-дугових джерел плазми [3]. Абсолютні значення швидкостей приросту конденсату у відсутності B_ϕ (при $I_\phi = 0$) трохи вищі, ніж при увімкнутій котушці ($I_\phi = 0{,}7$ А). Що ж до концентрацій силіцію і алюмінію у відповідних конденсатах, то характер залежностей $C_{Si}(x)$ і $C_{Al}(x)$ суттєво різний. Криві $C_{Si}(x)$ мають максимуми поблизу катода, в той час як C_{Al} монотонно й досить швидко зростає із збільшенням відстані від катода. Величини C_{Si} й C_{Al} при всіх x в присутності магнітного поля в аноді більші, ніж у його відсутності.

Результати дослідження впливу фокусуючого магнітного поля на склад конденсату в умовах експерименту наведено у таблиці.

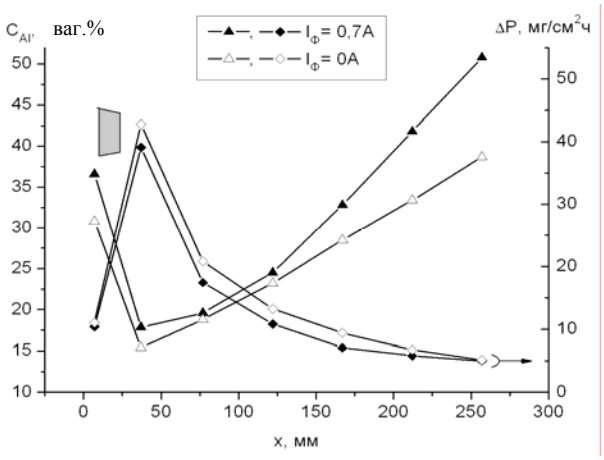

Рис. 5. Розподіл швидкості осадження конденсату та концентрації алюмінію в ньому уздовж твірної анода для Ti-Al-катода

Вплив фокусуючого магнітного поля на концентрацію силіцію і алюмінію в покриттях при використанні Ti-Si- та Ti-Al-катодів відповідно для різних напруг зміщення на підкладці

Si				Al			
-50 В		-250 В		-50 В		-250 В	
$I_Ф$=0	$I_Ф$=0,7 А	$I_Ф$=0 А	$I_Ф$=0,7 А	$I_Ф$=0 А	$I_Ф$=0,7 А	$I_Ф$=0 А	$I_Ф$=0,7 А
2,8 %	1,5 %	1,1 %	0,9 %	30,5 %	26 %	22 %	21 %

4. АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

Одержані результати вимірювань можуть бути інтерпретовані наступним чином. В умовах низьких температур підкладки (~ 80 °С) і невеликої прискорюючої напруги $U_{см}$ значна кількість атомів силіцію осідає на поверхні конденсату, не утворюючи міцних зв'язків з основним компонентом покриття титаном. Отже, з навіть незначним підвищенням температури ці атоми полишають конденсат, вміст силіцію в ньому швидко падає з 2,8 до ~ 1,25 % з підвищенням температури від ~ 80 до ~ 130 °С, відповідно (див. рис. 2). З подальшим зростанням температури вміст силіцію залишається майже незмінним у наслідок того, що енергія, яка поступає до конденсату з плазмовим потоком в умовах, що розглядаються, є недостатньою аби атоми силіцію вийшли із сполуки Ti-Si з більш сильними зв'язками, що утворюються при цих підвищених температурах. Інакше виглядає залежність $C_{Si}(T)$ у випадку, якщо на підкладку подано прискорююча напруга $U_{см} = -250$ В. Збільшеної таким чином енергії іонів, падаючих на підкладку, достатньо, щоб ефективно розпилювати більшу частину силіцію, що надходить до конденсату. При $T \approx 80$ °С у конденсаті міститься лише 0,4 % цього елементу, тобто на порядок менше, ніж у катоді. З підвищенням температури концентрація силіція в конденсаті швидко зростає, при $T \approx 130$ °С вона досягає 1 % і далі, в досліджуваному діапазоні температур залишається незмінною з тієї причини, що і в попередньому випадку.

Загальне зменшення умісту силіцію в покритті з підвищенням негативного потенціалу зміщення на підкладці, яке спостерігалося в умовах наших експериментів (див. рис. 2 і 3), можна пояснити його (силіцію) переважним розпиленням як більш легкого у порівнянні з титаном елементом [1, 4]. Переважне розпилення силіцію обумовлюється також різницею ступенів іонізації, середньої „зарядності" іонів і коефіцієнтів зворотного розпилення осаджуваних компонентів.

Звертає на себе увагу та обставина, що вміст легкого компоненту в покритті є нижчим, ніж у катоді, навіть при низьких, близьких до плавючого, потенціалах на підкладці. Певна річ, за цих умов процеси розпилення також не припиняються, але їх інтенсивність надто мала [4], щоб зумовити відчутну різницю концентрацій складових в катоді і в конденсаті. У зв'язку з цим, являє собою певний інтерес питання кутового розподілу густини кожного з компонентів плазмового потоку у дрейфовому просторі. У випадку, якщо б виявилося, що плазмовий потік містить більше легкого компоненту під іншим кутом розліту, ніж у напрямку на підкладку, то це б пояснило причину зниження концентрації цього компоненту в конденсаті у порівнянні з катодом. Саме таке пояснення витікає з залежностей, наведених на рис. 4 і 5. Величини C_{Si} й C_{Al} в конденсаті на стінках анода на певних його ділянках значно перевищують процентний вміст силіцію й алюмінію у відповідних катодах. Те, що C_{Si} у відсутності фокусуючого магнітного поля ($I_\phi = 0$) і при його наявності ($I_\phi = 0{,}7$ А) має різні значення, пояснюється різницею потоків основного компоненту, титану, на анод. У відсутності поля на анод рухаються майже без перешкод як нейтральні атоми й макрочастинки, так

і іони, в той час як у магнітному полі фокусуючого соленоїда іони на анод майже не проходять. Різний характер залежностей $C_{Si}(x)$ і $C_{Al}(x)$ пояснюється різними здогадними кутовими розподілами потоків плазми силіцію і алюмінію. (Дослідження просторових розподілів густини компонентів плазмових потоків вказують на те, що ці розподіли для різних катодних матеріалів – різні [5]).

Зменшення вмісту силіцію в покриттях при наявності фокусуючого магнітного поля в джерелі свідчить про значну роль титану у переважному розпиленні більш легкого компонента конденсату. При наявності фокусування збільшення густини титанової складової в плазмі, яка в наших умовах майже цілком визначається збільшенням швидкості осадження конденсату, призводить до більш інтенсивного розпилення легкої складової, силіцію і відповідно до зниження її концентрації в покритті.

Очевидно, що зроблені припущення щодо механізмів, відповідальних за формування покриттів, осаджуваних описаним в цій роботі методом, потребують додаткових, більш докладних, експериментальних перевірок.

5. ВИСНОВКИ

З одержаних результатів витікають наступні висновки:

- відсотковий вміст складових покриттів відрізняється від співвідношення їх концентрацій у катоді;
- вміст силіцію у конденсаті нижчий за його концентрацію у Ti-Si-катоді, який використовувався при осадженні покриття;
- співвідношення концентрацій складових у покриттях змінюється в широких межах в залежності від параметрів процесу осадження – температури підкладки, напруги негативного зміщення на ній, наявності чи відсутності фокусуючого магнітного поля. В умовах експерименту концентрація силіцію в покриттях приймала значення від 0,4 до 2,8 ваг.% (в залежності від умов осадження) при 4 ваг.% у катоді;
- в експериментах з Ti-Al-катодом спостерігаються такі ж тенденції, як і у випадку Ti-Si-катода, що в певній мірі підтверджує справедливість зроблених припущень щодо механізмів формування конденсату в розглянутих умовах.

ЛІТЕРАТУРА

1. S. PalDey, S.S. Deevi. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N; a review // *Materials Science and Engineering*. 2003, v. A342, p. 58-79.
2. И.И. Аксёнов, В.В. Васильев, А.А. Лучанинов, Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий. Двухкатодный источник фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы // *ВАНТ. Серия "Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники"*. 2008, №1, с.136-141.
3. И.И. Аксёнов. *Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы*. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005, 212 с.
4. Л.И. Майселл. Нанесение тонких плёнок катодным распылением // *Физика тонких плёнок/* Ред. Г. Хасс и Р.Э. Тун. М.: «Мир», 1968, с.59-134.
5. В.М. Хороших, И.И. Аксёнов, И.И. Коновалов. О структуре плазменных струй, генерируемых катодным пятном вакуумной дуги // *ЖТФ*. 1988, т. 58, в. 6, с. 1220-1221.

Статья поступила в редакцию 29.12.2008 г.

ПЕРЕНОС КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА В ПРОЦЕССЕ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ

И.И. Аксёнов, В.А. Белоус, С.К. Голтвяница, В.С. Голтвяница, Ю.А. Заднепровский, А.С. Куприн, Н.С. Ломино, В.Д. Овчаренко

На примере композиционных Ti-Si и Ti-Al катодных материалов экспериментально исследованы особенности переноса компонентов этих материалов на покрытия, осаждаемые вакуумно-дуговым методом. Установлена возможность регулирования концентрации компонентов покрытия в широких пределах изменением параметров процесса осаждения: отрицательного напряжения смещения на подложке, её температуры и напряжённости фокусирующего магнитного поля.

TRANSFER OF THE CATHODIC MATERIAL IN THE COURSE OF VAKUUM-ARC COATING FORMATION

I.I. Aksenov, V.A. Belous, S.K. Goltvyanitsa, V.S. Goltvyanitsa, Yu.A. Zadneprovsky, A.S. Kuprin, N.S. Lomino, V.D. Ovcharenko

On an example of composite Ti-Si and Ti-Al cathodic materials features of carrying over of components of these materials on the coatings deposited by a vakuumno-arc method are experimentally investigated. Possibility of regulation of the components concentration in the coating over a wide range is established by change of deposition process parameters: negative bias voltage on a substrate, its temperature and intensity of a focusing magnetic field.