

## ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИИ ПОДЛОЖКИ НА ПРОЦЕСС КОНДЕНСАЦИИ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

*В.М. Хороших, С.А. Леонов, В.А. Белоус*

*ИФТТМТ Национального научного центра «Харьковский физико-технический институт», г. Харьков, Украина;*

*E-mail: khoroshikh@kipt.kharkov.ua; факс: +38(057)335-07-55, тел. +38(057)335-69-64*

Исследовано влияние геометрии подложки на особенности процесса конденсации потоков Ti-плазмы вакуумной дуги в присутствии  $N_2$  или Ag в разрядном промежутке. Характер влияния давления и потенциала подложки на скорость осаждения покрытий обусловлен конкурирующими процессами осаждения и распыления, а также наличием двойного электрического слоя на границе плазма-подложка. Влияние потенциала на скорость конденсации особенно сильно проявляется для цилиндрических подложек малого размера. Для таких подложек обнаружен существенный (примерно в 4 раза) рост скорости конденсации при увеличении отрицательного потенциала подложки в диапазоне  $\sim 100 \dots 700$  В и давления азота  $\sim 0,3 \dots 2,5$  Па. Показана возможность получения бескапельных покрытий, конденсируемых на обратных сторонах подложек и в области разряда, находящейся вне зоны прямой видимости катода.

### ВВЕДЕНИЕ

Среди различных методов получения покрытий на основе химических соединений металлов с неметаллами особый интерес представляет конденсация потоков плазмы, генерируемой вакуумным дуговым разрядом, в присутствии химически активных газов. Данный метод был разработан в ННЦ ХФТИ [1] и в дальнейшем получил широкое мировое признание. Таким методом, в частности, получают нитриды карбиды и оксиды переходных металлов, применяемые для упрочнения деталей различного назначения. К преимуществам этого метода следует отнести высокую скорость осаждения покрытий и возможность управления свойствами конденсатов в широких пределах.

При проведении исследований, посвященных изучению влияния давления газа на характеристики процесса осаждения, обнаружено повышение скорости конденсации покрытий в области больших давлений газа (более  $\sim 1$  Па). Так, в работе [2], посвященной исследованию процесса получения покрытий на основе нитрида титана в системе с фокусировкой плазменного потока, обнаружен рост скорости осаждения при давлениях газа более 5 Па. Данный эффект авторы объясняют снижением плотности конденсатов при таких давлениях азота. Исследования процесса осаждения покрытий на основе нитрида титана для плазменной системы со встречными плазменными потоками проводили в работе [3]. В такой системе для подложек, располагаемых за пределами цилиндрических анодов, обнаружено возрастание скорости осаждения в области давлений  $1 \dots 2,5$  Па. Это явление авторы объясняют возрастанием радиального потока частиц за счет его хаотизации при столкновениях с ионами газа. При горении дуги в режиме с положительным падением потенциала при давлениях порядка  $5 \dots 6$  Па также наблюдаются высокие скорости осаждения покрытий [4]. Горение дуги в режиме с положительным падением потенциала характеризуется значительным (от 24 до  $40 \dots 50$  В) ростом напряжения на разряде. По мне-

нию авторов данной работы, такое повышение напряжения ведет к росту степени фокусировки плазменного потока, что и обуславливает высокую скорость осаждения покрытий на основе нитридов титана, получаемых в исследованном процессе.

В цитируемых работах [2 - 4], посвященных изучению процессов осаждения потоков плазмы вакуумной дуги, не исследовано влияние геометрии подложки на процесс формирования покрытий. Между тем, особенности отбора частиц в плазме поверхностями различной геометрии [5] могут существенно повлиять на процесс осаждения ионно-плазменных покрытий.

Данная работа посвящена исследованию особенностей процесса конденсации вакуумно-дуговых плазменных покрытий для подложек различной геометрии.

### УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Покрyтия получали на вакуумной установке, снабженной источником плазмы с фокусировкой плазменного потока, аналогично устройству, описанному в работе [2] (рис. 1). Схема расположения образцов относительно конденсируемого плазменного потока и оси системы приведена на рис. 2.

Основными элементами источника плазмы являются: стабилизирующая магнитная катушка 1, катод 2, анод 3 и фокусирующий соленоид 4.

В качестве катода источника плазмы использовался 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 мТл, а фокусирующим соленоидом – 5 мТл. Ток дугового разряда в источнике плазмы был равен 80 А. Напряжение на разряде при изменении параметров процесса осаждения не превышало 28 В (т.е. переход дуги в режим с положительным падением потенциала не происходил).

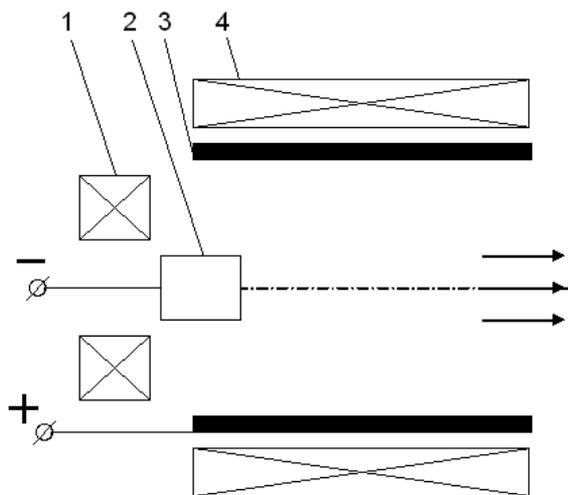


Рис. 1. Схема источника плазмы: 1 - стабилизирующая магнитная катушка; 2 - катод; 3 - анод; 4 - фокусирующий соленоид. Стрелками показано направление движения плазменного потока

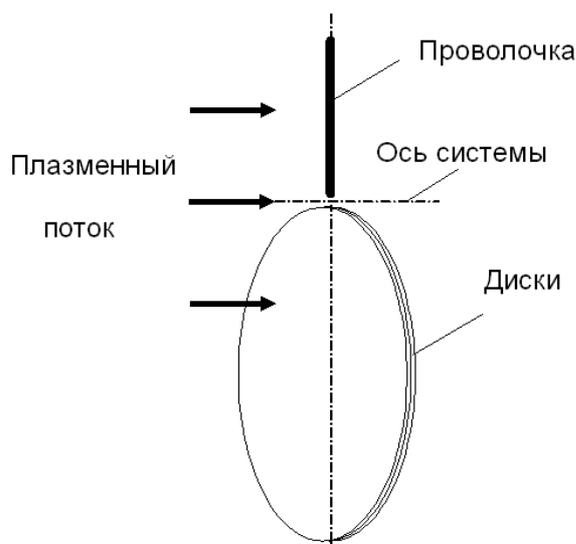


Рис. 2. Схема расположения образцов относительно конденсируемого плазменного потока и оси системы

Исследовали влияние давления азота и аргона, а также потенциала подложки на скорость осаждения покрытий для подложек различной геометрии: проволоки диаметром 0,8 мм и длиной 20 мм и диска диаметром 30 мм и толщиной 0,5 мм. Материал подложек сталь Ст. 3. Для оценки скорости конденсации на обратной стороне дисковых подложек использовали два диска, плотно прижатых друг к другу.

Скорость конденсации в граммах на единицу поверхности в единицу времени оценивали по привесу материала, конденсируемого на образцах за время 30 мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости скорости конденсации титана  $v_k$ , осаждаемого в присутствии азота, показаны на рис. 3.

В области давлений азота  $\sim 0,001 \dots 0,1$  Па для проволоки, лицевой и обратной поверхности диска наблюдается монотонный рост скорости осаждения покрытий. Это связано со следующими факторами. Первый - понижение кратности заряда ионов титана при их перезарядке в азоте, приводящее к уменьшению их энергии и, следовательно, распыляющей способности при ударе о поверхность конденсации. Второй фактор - уменьшение скорости распыления конденсата при увеличении в нем содержания соединений титана с азотом [2]. Третий фактор - увеличение плотности конденсата (для чистого титана плотность  $\rho = 4,505$  г/см<sup>3</sup>, а для его нитрида  $\rho = 5,423$  г/см<sup>3</sup> [6]).

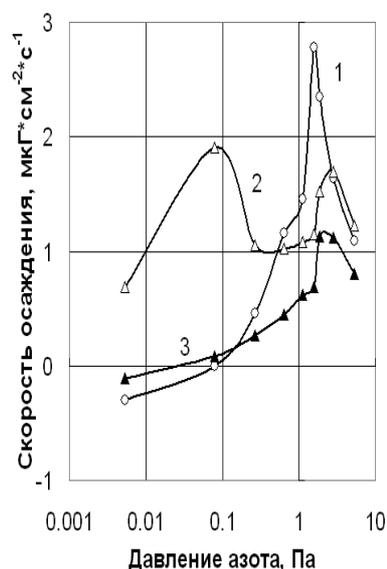


Рис. 3. Зависимость скорости осаждения покрытий от давления азота для подложек различной геометрии: 1 - проволока; 2 - лицевая поверхность диска; 3 - обратная поверхность диска. Потенциал подложек - минус 350 В, расстояние до выходного торца анода 150 мм

Для лицевой поверхности диска в диапазоне давлений  $\sim 0,1 \dots 0,3$  Па наблюдается уменьшение скорости конденсации, связанное с рассеянием плазменного потока на частицах газа. Однако для проволочек и обратной стороны диска рассеяние частиц приводит к повышению величины  $v_k$  вплоть до давлений 2,5...3 Па.

При малых давлениях газа ионный ток на плоскую поверхность (диск) обусловлен направленным потоком частиц металла:

$$j_i = e \bar{Z}_i n_i v_i = const, \quad (1)$$

где  $e$  – элементарный заряд;  $\bar{Z}_i, n_i, v_i$  – средняя кратность заряда, концентрация и скорость ионов соответственно.

Для цилиндрических поверхностей (проволок) ток определяется частицами, притягиваемыми из слоя объемного заряда протяженностью  $r_i$  на границе с плазмой, окружающей данную поверхность. Ионный ток на единицу длины проволоки  $I_i$  определяется выражением [5]:

$$I_i = 0.8\pi r_i n_0 \left( \frac{2kT_e}{M_i} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $n_0, T_e$  – концентрация и температура электронов в невозмущенной области плазмы;  $k$  – постоянная Больцмана;  $M_i$  – масса иона.

При росте давления азота происходит потеря направленности плазменного потока и уменьшение энергии ионов за счет их столкновений с частицами газа. Эти явления ведут к росту числа частиц, захватываемых из слоя объемного заряда на границе цилиндрической поверхности, находящейся под высоким отрицательным потенциалом. Данный эффект обуславливает рост скорости осаждения при увеличении давления азота для проволочных подложек.

Хаотизация плазменного потока, очевидно, ведет к росту скорости осаждения на обратную сторону дисков. Для лицевой поверхности диска рост скорости осаждения, наблюдаемый при давлениях, может быть связан с краевыми эффектами. Действительно, наличие двойного слоя на боковой поверхности диска приведет к увеличению числа низкоэнергетичных частиц, захватываемых подложкой при росте давления газа.

Уменьшение скорости конденсации при давлении более 2,5...3 Па связано с повышением роли процессов рекомбинации заряженных частиц в объеме плазмы.

В области повышенных давлений газа (~0,3...2,5 Па) характер влияния потенциала отличается для подложек различной геометрии (рис. 4).

Увеличение отрицательного потенциала  $V_0$  проволочной подложки в диапазоне от 100 до 700 В при давлении азота 2,66 Па ведет к почти четырехкратному росту скорости осаждения, в то время как для дисковых подложек повышение скорости осаждения в исследуемом диапазоне потенциалов подложки составляет не более 20%.

Наблюдаемое повышение скорости осаждения покрытий для проволочных подложек связано со значительным ростом числа частиц, захватываемых из слоя объемного заряда, который определяется законом «трех вторых» Чайлда – Ленгмюра [5]:

$$j_i = \frac{FV_s^{3/2}}{r_i r \beta^2}, \quad (3)$$

где  $r$  – радиус проволоки;  $V_s$  – потенциал подложки;  $\beta^2$  – функция отношения  $r_i/r$ ;  $F = 5.455 \cdot 10^{-8} A^{-1/2}$  ( $A$  – молекулярный вес иона).

Незначительное увеличение скорости конденсации на дисковые подложки может быть связано с влиянием краевых эффектов.

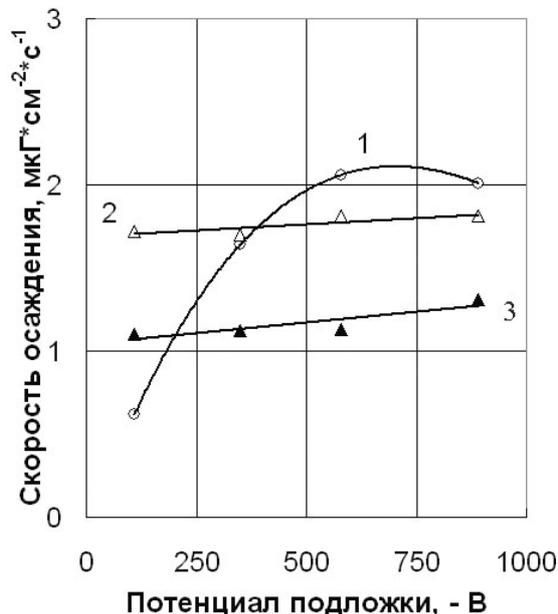


Рис. 4. Влияние потенциала подложки на скорость осаждения покрытий для подложек различной геометрии: 1 – проволока, 2 – лицевая поверхность диска, 3 – обратная поверхность диска. Давление азота 2,66 Па, расстояние до анода 150 мм

При меньших давлениях азота (0,266 Па) рост потенциала для подложки любой геометрии ведет к монотонному снижению скорости осаждения покрытий (рис. 5). Данный эффект связан с распылением покрытия ионами титана, энергия которых  $E_i$  растет с увеличением потенциала подложки:

$$E_i = E_{i,0} + ZV_s, \quad (4)$$

где  $E_{i,0}$  – энергия иона в плазме;  $Z$  – кратность его заряда.

Эффект распыления при давлении ~0,1 Па преобладает над эффектом роста отбора частиц в двойном слое для проволочных подложек. Одной из причин отличия в скорости распыления для данных давлений и давлений ~1...2 Па является понижение среднего заряда ионов и уменьшение их энергии при достижении подложки (4). Это связано с перезарядкой 2- и 3-зарядных ионов титана на молекулах азота [7].

Сохранение высокой степени направленности частиц при давлении ~0,1 Па обуславливает отличие в значениях скорости осаждения на проволочных образцах и на лицевой поверхности дисков. В этом случае осаждение частиц происходит в основном на поверхность проволоки, обращенную к выходному торцу источника плазмы, а при оценке  $v_k$  учитывалась полная поверхность проволочных образцов.

Скорость конденсации покрытий на оси системы на расстоянии 30 мм от выходного торца анода при давлении азота 2,66 Па для проволочных подложек достигает  $8 \text{ мкг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  ( $50 \text{ мкм/ч}$ ) (рис. 6).

Столь высокая скорость осаждения связана с особенностями отбора частиц в плазме цилиндрическими поверхностями малых размеров (см. выше).

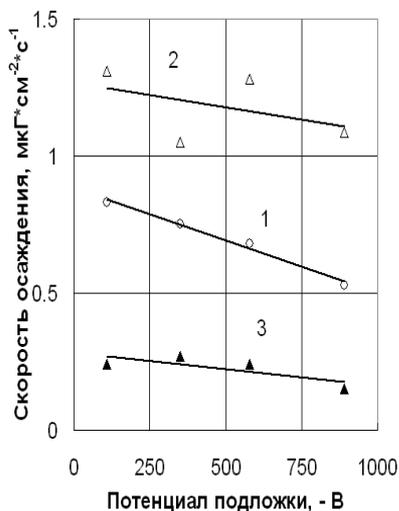


Рис. 5. Влияние потенциала подложки на скорость осаждения покрытий для подложек различной геометрии: 1 – проволока; 2 – лицевая поверхность диска; 3 – обратная поверхность диска. Давление азота 0,266 Па, расстояние до анода 150 мм

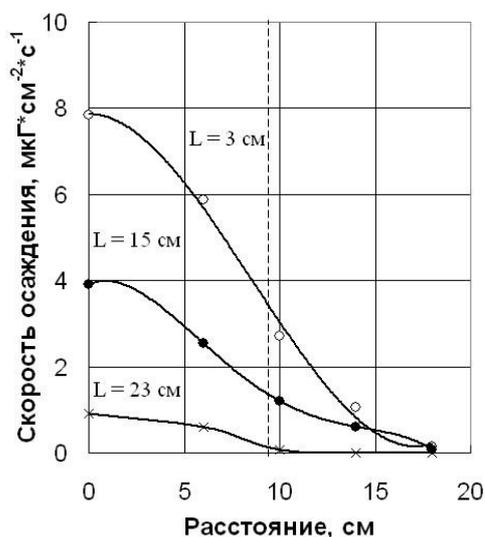


Рис. 6. Осевое распределение скорости конденсации при различных расстояниях от оси анода. Потенциал подложек - минус 350 В, давление азота 2,66 Па. Пунктиром показан радиус анода

С увеличением расстояния от анода скорость осаждения падает, однако в целом характер зависимостей (с максимумом на оси системы) сохраняется.

Отметим, что в области давлений 2...5 Па скорость осаждения покрытий на обратную сторону

дисковых подложек достигает 70% от скорости осаждения на поверхность, обращенную к источнику плазмы. Скорость осаждения покрытий на образцы, расположенные вне пределов прямой видимости с поверхности катода достигает  $20 \text{ мкм/ч}$  ( $\rho = 5,423 \text{ г/см}^3$ ) (см. рис. 6). Данное обстоятельство позволяет получать покрытия, не содержащие в своем составе макрочастиц катодного материала, без применения систем фильтрации плазмы [8,9].

Измерения, проведенные для аргона при потенциале подложки  $-100 \text{ В}$  (рис. 7), показали, что повышение скорости осаждения наблюдается только на обратной стороне дисковой подложки при росте давления от 0,01 до 0,7 Па.

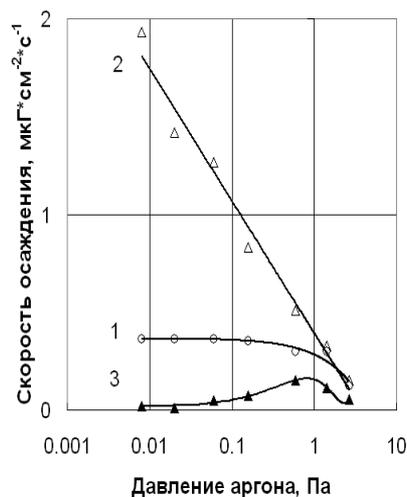


Рис. 7. Зависимость скорости осаждения от давления аргона для различных подложек: 1 – проволока; 2 – лицевая поверхность диска; 3 – обратная поверхность диска. Потенциал подложек - минус 100 В, расстояние до анода 150 мм

Этот эффект можно объяснить упругим рассеянием и хаотизацией ионов плазмы при столкновениях с атомами аргона. Для лицевой поверхности диска роста скорости осаждения не наблюдается во всем исследуемом диапазоне давлений. Это связано с повышением концентрации ионов аргона в объеме, обладающих высокой расплывающей способностью. Действительно, повышение напряжения, прикладываемого к подложкам до значения, соответствующего условиям получения пленок в азоте ( $-350 \text{ В}$ ), ведет к тому, что для любых исследуемых подложек при давлениях более  $0,005 \text{ Па}$  наблюдается расплывание поверхности (отрицательный привес). Плато на кривой  $v_k(P)$  для проволок связано, по-видимому, с равновесием процессов расплывания, ведущих к уменьшению скорости осаждения, и процессами рассеяния частиц, ведущими к росту скорости осаждения на боковую поверхность проволок. Таким образом, отличия в характере зависимостей скорости осаждения от давления для азота и аргона связаны с его высокой расплывающей способностью.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе впервые детально исследовано влияние геометрии подложки на особенности процесса конденсации потоков плазмы вакуумной дуги в присутствии газа в разрядном промежутке.

Показана возможность получения бескапельных покрытий, конденсируемых на обратных сторонах подложек и в области разряда, находящейся вне зоны прямой видимости катода с приемлемой для практики скоростью осаждения без применения систем фильтрации плазмы.

Характер влияния давления и потенциала подложки на скорость осаждения покрытий обусловлен конкурирующими процессами осаждения и распыления, а также отбором частиц в двойном электрическом слое на границе плазма-подложка.

Влияние потенциала на скорость конденсации особенно сильно проявляется для цилиндрических подложек малого размера, обрабатываемых в азоте. Для таких подложек обнаружен существенный (примерно в 4 раза) рост скорости конденсации при увеличении отрицательного потенциала подложки в диапазоне ~100...700 В и давления газа ~0,3...2,5 Па.

Установленные в работе закономерности следует учитывать при разработке процессов вакуумно-дугового осаждения и анализе физических явлений на границе плазмы с подложкой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И.И. Аксенов, А.А. Андреев, А.А. Романов, В.Г. Падалка, В.Т. Толок, В.М. Хороших и др. Покрытия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме (способ конденсации с ионной бомбардировкой) // *УФЖ*. 1979, т.24, № 4, с. 515-525.

2. И.И. Аксенов, Ю.П. Антуфьев, В.Г. Брень, В.М. Хороших Влияние давления газа в реакционном объеме на процесс синтеза нитридов при конденсации плазмы металлов // *Химия высоких энергий*. 1986, т. 20, № 1, с. 82-86.
3. I.I. Aksenov, V.M. Khoroshikh, N.S. Lomino, V.D. Ovcharenko, Yu.A. Zadneprovskij, Transformation of axial vacuum-arc plasma flows into radial streams and their use in coating deposition // *IEEE trans. Plasma Sci.* 1999. v. 27, №4, p. 1026-1029.
4. I.I. Aksenov, V.M. Khoroshikh. A low-pressure steady-state arc with a positive anode drop potential and its use in coating processes // *Proc. 18 ISDEIV, The Netherlands, Eindhoven*, 1998, v. 2, p.577-580.
5. О.В. Козлов. *Электрический зонд в плазме*. М.: «Атомиздат», 1969, 292 с.
6. Г.В. Самсонов, И.М. Винницкий. *Тугоплавкие соединения: Справочник*. М.: «Металлургия», 1976.
7. В.М. Хороших. Эрозия катода и расход массы катодного материала в стационарной дуге низкого давления // *Физическая инженерия поверхности*, 2004, т. 2, № 4, с. 184-199.
8. В.М. Хороших. Плазма вакуумной дуги в присутствии газа в разрядном промежутке // *Физическая инженерия поверхности*. 2005, т. 3, № 1-2, с. 82-96
9. В.А.Белоус, В.М. Хороших. Динамика плазмы вакуумной дуги в магнитном поле и системы формирования плазменных потоков // *Физическая инженерия поверхности*. 2005, т. 3, № 1-2, с. 108-112.

## ВПЛИВ ГЕОМЕТРІЇ ПІДКЛАДКИ НА ПРОЦЕС КОНДЕНСАЦІЇ ІОННО-ПЛАЗМОВИХ ПОКРИТТІВ

*В.М. Хороших, С.А. Леонов, В.А. Білоус*

Досліджений вплив геометрії підкладки на особливості процесу конденсації потоків Ті плазми вакуумної дуги у присутності N<sub>2</sub> або Ar в розрядному проміжку. Характер впливу тиску газу і потенціалу підкладки на швидкість осадження покриттів обумовлений конкуруючими процесами осадження і розпилювання, а також наявністю подвійного електричного шару на межі плазма-підкладка. Вплив потенціалу на швидкість конденсації особливо сильно виявляється для циліндричних підкладок малого розміру. Для таких підкладок виявлено істотне (приблизно у 4 рази) зростання швидкості конденсації при збільшенні негативного потенціалу підкладки в діапазоні ~100...700 В при тиску азоту ~0,3...2,5 Па. Показана можливість отримання безкрапельних покриттів, які конденсуються на зворотних сторонах підкладок і в області розряду, що знаходиться зовні зони прямої видимості катода.

## INFLUENCE OF SUBSTRATE GEOMETRY ON ION-PLASMA COATING DEPOSITION PROCESS

*V.M. Khoroshikh, S.A. Leonov, V.A. Belous*

Influence of substrate geometry on the feature of Ti vacuum arc plasma streams condensation process in presence of N<sub>2</sub> or Ar in a discharge ambient were investigated. Character of gas pressure and substrate potential influence on deposition rate is conditioned the competitive processes of condensation and sputtering, and also presence of double electric layer on a border plasma-substrate. Influence of potential on deposition rate especially strongly shows up for cylindrical substrates of small size. For such substrates it was found substantial (approximately in 4 times) growth of deposition rate at the increasing of negative potential from 100 to 700 V when nitrogen pressure is ~0,3...2,5 Pa. Possibility of droplet-free coating deposition the substrate backs and in discharge ambient, being outside area of cathode direct visibility is shown.