

## ВАКУУМНО-ДУГОВОЕ РАСПЫЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ ИОНАМИ ХРОМА И МОЛИБДЕНА

В.А. Столбовой

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»  
Украина*

Поступила в редакцию 06.04.2009

Были рассмотрены вопросы вакуумно-дуговой очистки поверхности подложки путем бомбардировки ионами хрома и молибдена. Показано, что очистка поверхности ионами этих металлов более эффективна, чем ионами титана или циркония.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время широко применяется вакуумно-дуговой метод нанесения износостойких керамических покрытий на основе нитридов молибдена и хрома. Эти покрытия обладают высокой твердостью и успешно используются для увеличения стойкости режущих инструментов и узлов трения [1, 2].

Уровень сжимающих напряжений в этих покрытиях достаточно велик, поэтому после их нанесения на подложку с твердостью в несколько раз меньшей, в ее пограничных слоях создаются растягивающие напряжения, что приводит к ухудшению адгезии между покрытием и подложкой [3]. Диффузионная связь между покрытием и подложкой существенно увеличивает адгезию, достаточную для функционирования этой системы.

Известно, что бомбардировка ионами испаряемого материала при отрицательном потенциале на подложке около 1000 В и последующем нанесении износостойкого покрытия обеспечивает взаимное проникновение атомов металлов покрытия и подложки, т.е. образуется диффузионный слой [4]. Для его создания необходимо производить ионную бомбардировку, чтобы обеспечить распыление поверхностных слоев, содержащих различные окислы и другие загрязнения, которые могут препятствовать диффузии атомов испаряемого материала в подложку. При ионном распылении происходит интенсивный разогрев поверхностных слоев, поскольку кинетическая энергия бомбардирующих ионов, в основном, превращается в тепловую. Эти слои обладают аномально низкой теплопроводностью, поэтому их температура может в несколько раз превышать температуру

самой подложки [5], что обеспечивает улучшение процесса диффузии.

Однако в случае присутствия в вакуумной камере газов, способных создавать соединения с испаряемым металлом (азот, кислород и др.), эти соединения могут осаждаться на поверхности подложки, ограничивая диффузионные процессы. Кроме того, за счет столкновений с молекулами газа и перезарядки уменьшается кратность заряда ионов, снижается их энергия [1], что уменьшает интенсивность распыления и, соответственно, ухудшаются условия для протекания диффузии.

На практике при включении испарителей давление в вакуумной камере увеличивается вследствие десорбции газов и воды со стенок камеры и поверхности обрабатываемых изделий, поэтому очистка поверхности изделий начинается при относительно высоких давлениях в камере.

Целью данной работы является выяснение влияния величины потенциала подложки (энергии ионов) и давления азота в вакуумной камере на процессы распыления поверхности изделий при бомбардировке ионами хрома и молибдена вакуумно-дуговым способом.

### МАТЕРИАЛЫ И УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты проводились с использованием вакуумно-дуговой установки «Булат-6». Испаряемые материалы – молибден (без примесей) и хром марки ВХ-2К. Подложки диаметром 18 мм и толщиной 3 мм изготовлены из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. После полирования и промывания в ультразвуковой ванне щелочным раствором и протирки бя-

зью, смоченной нефрасом 80/20 С2 их взвешивали на аналитических весах ВЛР – 200. На этих же весах их взвешивали после проведения экспериментов.

Расстояние от испарителя до подложки 250 мм. Ток дуги на молибденовом катоде составлял 150 А, а на хромовом – 100 А. Давление в камере изменяли в пределах от 0,004 Па до 0,66 Па путем напуска азота. При проведении экспериментов на подложку подавали отрицательный потенциал в диапазоне 50 ÷ 1300 В. Время бомбардировки во всех экспериментах составляло 10 минут. Температура подложки, измеряемая термопарой хромель-алюмель, составляла 450 ÷ 550 °С.

Морфология поверхности и характер распределения частиц капельной фазы исследовались на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-840.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты изменения толщины подложки в случаях осаждения покрытия (+Δh) и при распылении подложки (–Δh) после бомбардировки ионами молибдена. Они были определены путем взвешивания. В случае положительных значений Δh при расчете принимали удельный вес молибдена или нитрида молибдена, при отрицательных значениях Δh учитывали удельный вес нержавеющей стали.

Таблица 1

Изменение толщины подложки после бомбардировки ионами молибдена при различных потенциалах и давлениях азота

№ п/п	$-U_n$ , В	$P$ , Па	$\Delta h$ , мкм
1	50	0,004	+0,8
2	100	0,004	+0,7
3	300	0,004	+0,003
4	600	0,004	–0,6
5	900	0,004	–1,3
6	1300	0,004	–1,7
7	300	0,0665	+0,36
8	600	0,0665	–0,06
9	900	0,0665	–0,46
10	1300	0,0665	–0,84
11	600	0,4	+0,43
12	900	0,4	+0,17
13	1300	0,4	–0,36

Необходимо отметить, что при потенциалах –900 и –1300 В температура подложек возрастала до 550 и 600 °С соответственно. Для наглядности эти данные представлены в виде кривых (рис. 1).

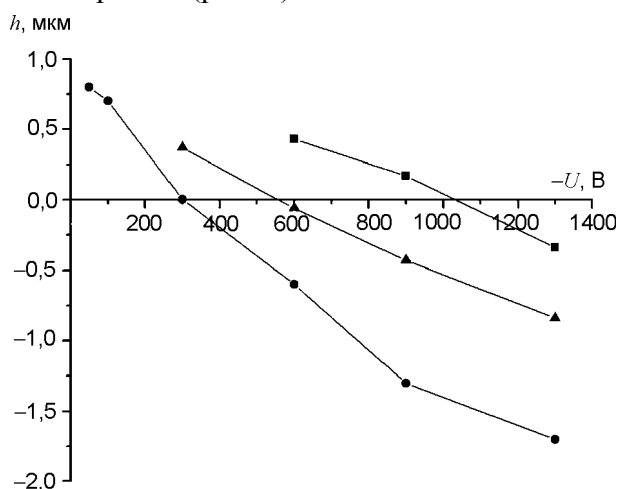


Рис. 1. Зависимость изменений толщины подложки от потенциала на ней при бомбардировке ионами молибдена. ▲ –  $p = 0,004$  Па, ▲ –  $p = 0,0665$  Па, ▲ –  $p = 0,4$  Па.

Как видно из результатов исследований в высоком вакууме при потенциалах подложки в диапазоне –50 ÷ –300 В происходит осаждение молибденового покрытия, толщина которого уменьшается по мере увеличения потенциала вследствие распыления. При потенциале –300 В наступает равновесие между процессами распыления и осаждения, а при дальнейшем увеличении потенциала превалирует распыление.

Из литературных источников известно о присутствии на поверхности подложки после бомбардировки ионами металлов тонкого слоя их соединений с элементами, содержащимися в нержавеющей стали [6 – 9]. Отрицательное значение Δh может свидетельствовать о том, что имеет место очистка поверхности подложки от различных загрязнений.

При обработке в высоком вакууме на подложке осаждается относительно мягкое покрытие из молибдена (твердость около 3,5 ГПа). При этом средний заряд ионов молибдена составляет 2,8 [1]. Поскольку энергия ионов пропорциональна произведению заряда на величину потенциала, эффективность распыления относительно высокая и “равновесный” потенциал составляет около – 300 В. При более высоких потенциалах

процесс распыления усиливается. При потенциале  $-600$  В заметно присутствие покрытия, несмотря на уменьшение толщины образца (рис. 2).

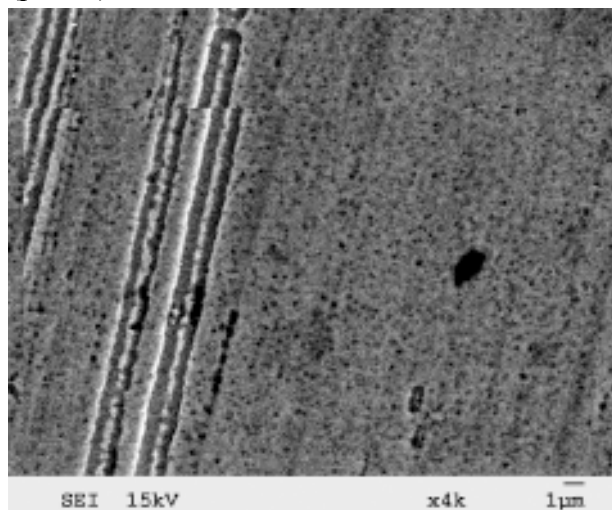


Рис. 2. Морфология поверхности подложки после бомбардировки ионами молибдена.  $U_{и} = -600$  В,  $p = 0,004$  Па.

При более высоких потенциалах поверхность подложки растравливается более заметно (рис. 3).

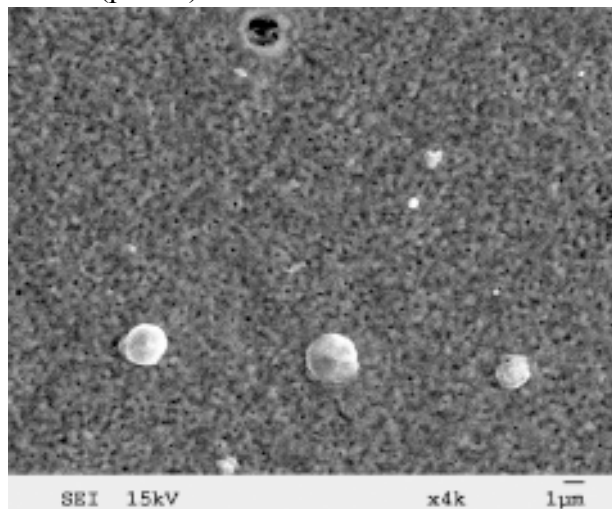


Рис. 3. Морфология поверхности подложки после бомбардировки ионами молибдена.  $U_{и} = -1300$  В,  $p = 0,004$  Па.

При увеличении давления азота до  $0,066$  Па из-за процессов перезарядки средний заряд становится равным 1, а твердость покрытий увеличивается за счет образования твердого раствора азота в молибдене [1]. Поэтому интенсивность распыления снижается, что приводит к увеличению “равновесного” потенциала до  $580$  В.

При дальнейшем увеличении давления ( $p = 0,4$  Па) за счет перезарядки происходит снижение плотности ионного тока, образуются нитриды молибдена с твердостью  $30 \div 32$  ГПа и “равновесный” потенциал возрастает до величины более  $1000$  В. При дальнейшем увеличении потенциала толщина подложки продолжает уменьшаться. Степень растравливания поверхности подложки значительно меньше, чем при бомбардировке при высоком вакууме (остались следы от шлифования подложки, которые отсутствуют на рис. 2) и заметно присутствие образовавшегося покрытия (рис. 4).

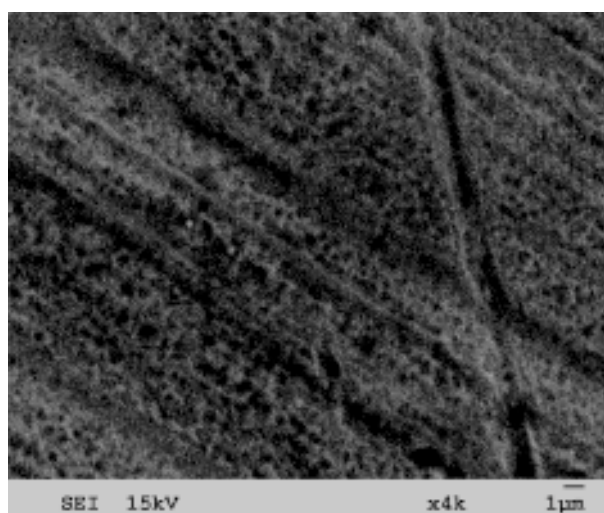


Рис. 4. Морфология поверхности подложки после бомбардировки ионами молибдена.  $U_{и} = -1300$  В,  $p = 0,4$  Па.

Таким образом, очевидно, что с учетом увеличения давления газа на начальном этапе ионной очистки поверхности (которое обычно может достигать  $0,066$  Па) потенциал подложки должен превышать  $-600$  В.

Большой интерес представляет очистка поверхности подложек ионами хрома, т.к. вследствие высокой активности его применение существенно увеличивает адгезию покрытий, например, из нитридов титана, осаждаемых магнетронным способом [6]. В табл. 2 представлены результаты изменения толщины подложки в случаях осаждения покрытия ( $+\Delta h$ ) и при распылении подложки ( $-\Delta h$ ) после бомбардировки ионами хрома.

Для наглядности эти данные приведены в виде кривых на рис. 5.

Таблица 2  
Изменение толщины подложки после бомбардировки ионами хрома при различных потенциалах и давлениях азота

№ п/п	$-U_{\text{н}}$ , В	$P$ , Па	$\Delta h$ , мкм
1	50	0,004	+0,74
2	100	0,004	+0,6
3	300	0,004	-0,3
4	600	0,004	-0,9
5	900	0,004	-2,1
6	1300	0,004	-2,7
7	300	0,0665	+0,26
8	600	0,0665	-0,36
9	900	0,0665	-1,18
10	1300	0,0665	-2,4
11	600	0,4	+0,59
12	900	0,4	-0,1
13	1300	0,4	-1,34

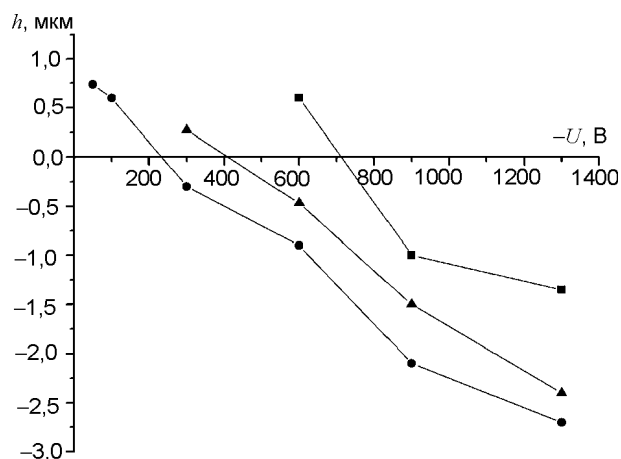


Рис. 5. Зависимость изменений толщины подложки от ее потенциала, при бомбардировке ионами хрома.  $\blacktriangle$  –  $p = 0,004$  Па,  $\blacktriangle$  –  $p = 0,0665$  Па,  $\blacktriangle$  –  $p = 0,4$  Па.

Как видно из рис. 5, “равновесный” потенциал при очистке в высоком вакууме ионами хрома несколько меньше, чем ионами молибдена, что может быть вызвано более высоким коэффициентом распыления хрома. Еще большая разница в “равновесных” потенциалах при давлениях азота 0,066 и 0,4 Па. Это, по-видимому, связано с большей твердостью нитридов молибдена, образующихся на поверхности подложки, чем твердость нитридов хрома.

Как видно из рис. 6, 7, 8 травление подложки уже при  $-300$  В достаточно заметно, при  $-600$  В травление более эффективно (следы от шлифования меньше заметны, а

при  $-1300$  В полная очистка поверхности не вызывает сомнений.

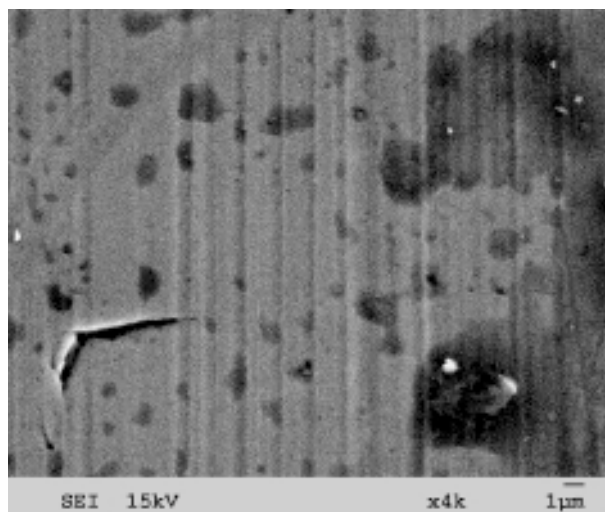


Рис. 6. Морфология поверхности подложки после бомбардировки ионами хрома.  $U_{\text{н}} = -300$  В,  $p = 0,004$  Па.

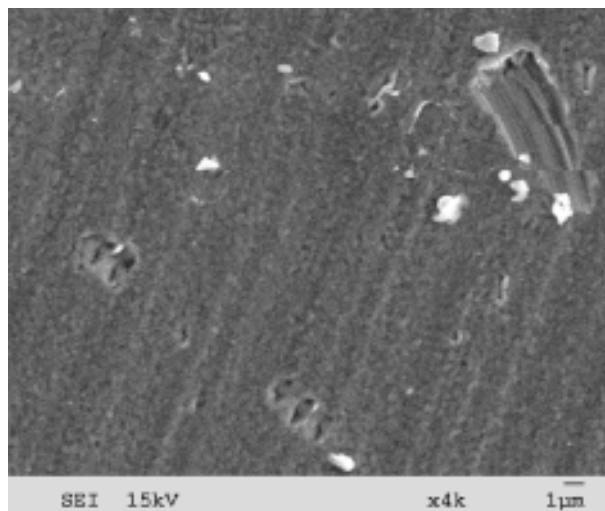


Рис. 7. Морфология поверхности подложки после бомбардировки ионами хрома.  $U_{\text{н}} = -600$  В,  $p = 0,004$  Па.

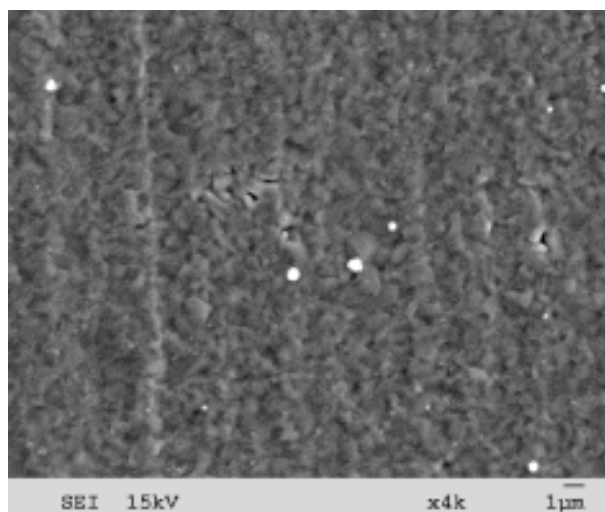


Рис. 8. Морфология поверхности подложки после бомбардировки ионами хрома.  $U_{\text{н}} = -1300$  В,  $p = 0,004$  Па.



С увеличением давления до  $p = 0,0665$  Па, скорость очистки поверхности подложки снижается, но остается достаточно большой (рис. 5, 9).

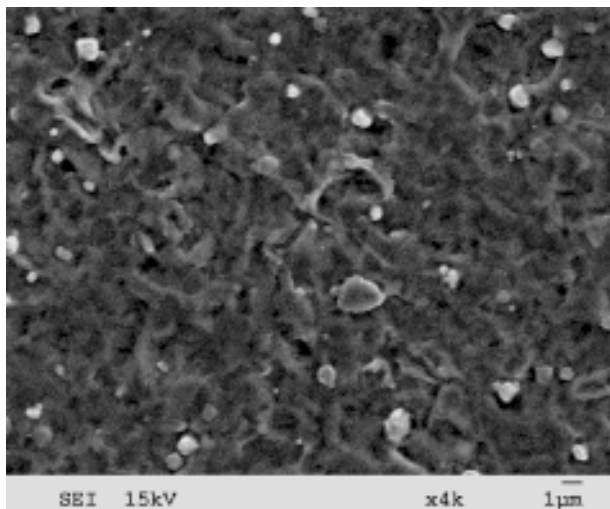


Рис. 9. Морфология поверхности подложки после бомбардировки ионами хрома.  $U_{\text{и}} = -1300$  В,  $p = 0,0665$  Па.

Заметное снижение травления подложки наблюдается при давлении  $p = 0,4$  Па, что подтверждается рис. 10. Видно, что при этом давлении образуется покрытие, но материал подложки также распыляется.

Ниже представлен график зависимости изменений толщины подложки от ее потенциала при бомбардировке ионами Cr, Mo, Zr, Ti в высоком вакууме ( $p = 0,004$  Па) (рис. 11).

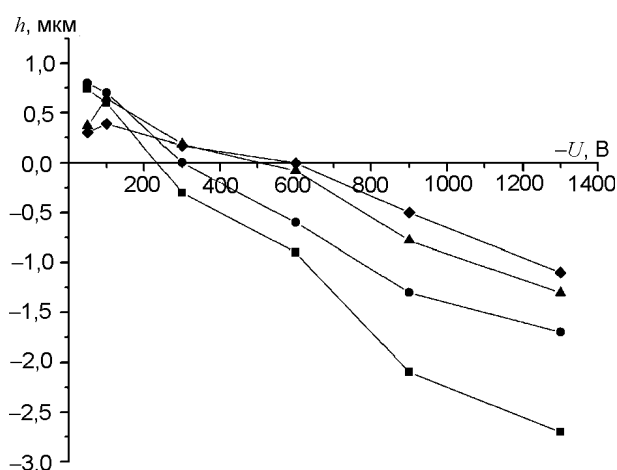


Рис. 11. Зависимость изменений толщины подложки от ее потенциала, при бомбардировке ионами различных металлов в высоком вакууме ( $p = 0,004$  Па). ▲ – хром; ▲ – молибден; ▲ – цирконий; ◆ – титан [10].

Показано что наиболее эффективная вакуумно-дуговая очистка поверхности подложки осуществляется ионами хрома. Немного хуже себя происходит очистка иона-

ми молибдена, а травление ионами титана и циркония происходит не столь эффективно. Поэтому для подготовки поверхности изделий ионной бомбардировкой желательнее использовать хромовый катод. При этом процесс нужно проводить в импульсном режиме, чтобы за период паузы давление в вакуумной камере успевало восстанавливаться.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вакуумно-дуговая очистка поверхности изделий путем ее травления ускоренными ионами испаряемого металла является весьма эффективной. В оптимальном варианте этот процесс необходимо проводить в высоком вакууме. При этом потенциал подложки должен быть на уровне 1000 В и более.

Наилучшим металлом для ионной очистки поверхности является хром.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия: Монография. – Харьков: ННЦ “ХФТИ”, 2005. – 236 с.
2. Ильичев Л.Л., Рудаков В.И. Повышение износостойкости поршневых колец//Сб. докл. 5<sup>й</sup> Межд. конф. ОТТОМ-5, Харьков. – 2004. – С. 271-274.
3. Sun Y., Bell T. Combined Plasma Nitriding and PVD Treatments//Transaction Inst. of Met. Finishing. – 1992. – Vol. 70(1). – P. 38-44.
4. Андреев А.А., Кунченко В.В., Шулаев В.М., Китаевский К.М., Челомбитько А.Н. О повышении износостойкости изделий из стали с низкой температурой отпуска//Вопросы атомной науки и техники. Сер. “Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (13)”. – 2003. – № 5. – С. 136-138.
5. Harrington R.E. Anomalous Surface Heating Rates//Journal of Applied Physics.– 1966.– Vol. 37, № 5.– P. 2028-2034.
6. Schonjahn S., Donohue L.A., Levis D.W., Munz W.-D., Twesten R.D., Petrov I. Enhanced adhesion through local epitaxy of transition-metal nitride coatings on ferritic steel promoted by metal ion etching in a combined cathodic arc/unbalanced magnetron deposition system//Journal of Vacuum Science Technology. – 2000. – Vol. A 18(4). – P. 1718-1723.
7. Аксенов И.И., Андреев А.А., Брень В.Г. и др. Покрытия, полученные конденсацией плаз-

- менных потоков в вакууме (способ конденсации с ионной бомбардировкой)//Украинский физический журнал. – 1979. – Т. 24, № 4. – С. 515–525.
8. Мирошниченко Ю.Т., Кудрявцева Е.Е., Сопрыкин Л.И., Кунченко В.В. Исследование свойств молибденовых конденсатов, полученных методом вакуумно-плазменного осаждения (способ КИБ). Ч. 1. Влияние энергии ионов на микроструктуру и уровень макронапряжений//Вопросы атомной науки и техники. Серия: радиационные повреждения и радиационное материаловедение. – 1983.– Вып. 2(25). – С. 83-87.
  9. Кунченко Ю.В., Картмазов Г.Н., Кунченко В.В., Неклюдов И.М. Влияние условий вакуумно-дугового осаждения покрытий и материала подложки на свойства переходного слоя//Труды 16-й Межд. конф. По физике радиационных явлений и радиационного материаловедения. Алушта. – 2004. – С. 293.
  10. Столбовой В.А. О влиянии потенциала и давления газа в вакуумной камере на интенсивность распыления поверхности подложки ионами титана и циркония//Восточно-Европейский журнал высоких технологий. – 2009. – № 2/(38). – С. 47-54.

**ВАКУУМНО-ДУГОВЕ РОЗПИЛЕННЯ  
ПОВЕРХНІ ПІДКЛАДКИ ІОНАМИ  
ХРОМУ І ТИТАНУ**

**В.О. Столбовой**

Були розглянуті питання вакуумно-дугового очищення поверхні підкладки шляхом бомбардування іонами хрому і молібдену. Показано, що очищення поверхні іонами цих металів ефективніше, ніж іонами титану або цирконію.

**VACUUM ARC SPUTTERING  
OF SUBSTRATE SURFACE  
BY CHROME AND MOLYBDENUM IONS**

**V.A. Stolbovoy**

The questions of the vacuum-arc cleaning of surface of substrates were considered by bombardment the ions of chrome and molybdenum. It is rotined that cleaning of surface is more effective the ions of these metals, than by the ions of titan or zirconium.