

06

Роль аргона в газовой смеси с азотом при получении нитридных конденсатов системы Ti—Si—N в вакуумно-дуговых процессах осаждения

© В.А. Белоус,¹ Ю.А. Заднепровский,¹ Н.С. Ломино,¹ О.В. Соболев²

¹ Национальный научный центр Харьковский физико-технический институт, 61108 Харьков, Украина

² Национальный технический университет Харьковский политехнический институт, 61002 Харьков, Украина
e-mail: yaz@kipt.kharkov.ua

(Поступило в Редакцию 15 июня 2012 г.)

Вакуумно-дуговой процесс осаждения нитридных покрытий системы Ti—Si—N проведен в смеси газов с различными пропорциями использованных газовых компонент — азота и аргона. Исследование получаемых покрытий проведено фрактографическими методами и методами структурного анализа (рентгеновская дифрактометрия и высокоразрешающая сканирующая электронная микроскопия). Также исследованы элементный состав и микротвердость этих конденсатов. При давлениях газовой смеси $p > 5 \cdot 10^{-3}$ Torr найден режим наибольшей твердости покрытий и получена зависимость твердости от пропорции аргоновой компоненты в составе смеси. При содержании аргона на уровне 8–12% получены покрытия с твердостью около 50 GPa, что превышает в 1.7 раза твердость покрытий, полученных в среде азота. Такое сверхтвердое состояние определяется нанометровым (25–30 nm) размером кристаллитов нитрида и текстурой роста с семейством плоскостей {100}, параллельной поверхности роста, что соответствует минимуму поверхностной энергии. Обсуждены возможные механизмы, способствующие повышению ионизации пленкообразующих частиц и активации химических реакций в присутствии аргона.

Введение

В технологиях получения покрытий различного состава с помощью источников плазмы магнетронного типа используется смесь газов, один из которых — аргон, выступающий в качестве обязательного плазмообразующего компонента. При вакуумно-дуговом осаждении покрытий нет неперенной необходимости присутствия аргона в разряде, поскольку инициирование поджига разряда и его горение обязаны другому механизму генерации плазмы — катодным пятнам, существование которых не требует наличия газовой среды. Тем не менее известны работы, когда и в этом методе в качестве добавок к реакционному газу (N_2 или O_2) используются в определенных пропорциях инертные газы. В основном это относится к добавкам аргона как наиболее технологичного газа, но также известны эксперименты с добавками других инертных газов.

Известны публикации, посвященные исследованию влияния инертных газов на свойства получаемых покрытий. Так, в работе [1] показано, что добавки гелия, неона и криптона в смесях с аргоном и азотом могут оказывать сильное влияние на процессы плазменного синтеза посредством генерации с их помощью химически активных атомов и ионов N и N^+ при диссоциативной рекомбинации возбужденных молекул азота, и, таким образом, в управлении этими процессами появляется дополнительный инструмент для контроля за качеством покрытий. В работе [2] при вакуумно-дуговом осаждении исследованы механизмы роста пленок из нитрида хрома в среде азота с добавками аргона. Было показано, что

давление азота определяет фазовый состав композита, в то время как парциальное давление аргона влияет на текстуру пленок. В работе [3] авторы использовали инертные газы (аргон и гелий) совместно с реактивными (азот и кислород) для экспериментального изучения влияния давления газа на повышение фильтрующих свойств вакуумно-дугового устройства.

Несмотря на очевидные изменения структуры и свойств покрытий, а также улучшение самого процесса нанесения вследствие более стабильного разряда при добавлении в реакционную среду аргона, механизм такого влияния до сих пор остается неясным. Для прояснения этого вопроса в настоящей работе проведены взаимодополняющие элементно-фазово-структурные исследования роли аргона, находящегося в реакционном объеме в составе газовой смеси различных пропорций с реакционным газом — азотом, при осаждении покрытий системы Ti—Si—N. Такие покрытия являются более перспективными для создания материалов с повышенной твердостью по сравнению с хорошо изученными покрытиями системы Ti—N.

Условия и методики экспериментов

Покрытия системы Ti—Si—N (с толщинами 8–10 μm) получались методом вакуумно-дугового осаждения с использованием в качестве катодного материала титана, легированного 5 wt.% кремния. Чтобы учесть влияние добавок кремния, проводился контрольный эксперимент с покрытиями, полученными с использованием катода

из титана марки ВТ1-0. Начальный вакуум в камере составлял $p = 1 \cdot 10^{-5}$ Torr. Рабочая смесь газов ($N_2 + Ar$) для напуска в камеру создавалась в отдельном баллоне и подача ее осуществлялась с помощью автоматического натекателя. Суммарное давление этой смеси в камере изменялось в пределах $10^{-5} - 10^{-2}$ Torr. Ток дуги поддерживался на уровне 90 А. Расстояние между катодом и подложкодержателем, к которому крепились плоские образцы из стали 12Х17 размером $10 \times 20 \times 1$ мм, составляло 350 мм. Отрицательный потенциал на подложке составлял приблизительно -50 V.

С помощью газового анализатора МХ7203 аргон и азот, используемые в качестве рабочих газов, были проверены на содержание примесей. Обнаружено, что их содержание ниже порога чувствительности прибора. Элементный состав получаемых покрытий (соотношение между компонентами титана и кремния в составе конденсата Ti-Si-N) определялся методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе „Спрут“. Контроль элементного состава конденсатов осуществлялся также ядерно-физическим методом, позволяющим оценивать содержание в образце твердых и газовых составляющих. Этот анализ производился на аналитическом ядерно-физическом комплексе „Сокол“ (ННЦ ХФТИ, Харьков).

Измерения микротвердости покрытий проводились на микротвердомере ПМТ-3 с пирамидой Викерса при нагрузке 100 г. Фазовый состав конденсатов исследовали методами рентгеновской дифрактометрии на приборе ДРОН-3М в излучении $Cu-K\alpha$. Фотоснимки структуры по изломам покрытий получены на сканирующем электронном микроскопе JSM 700-1.

Сравнение износостойкости получаемых покрытий проводилось на специальном стенде с использованием в качестве контртела вращающегося диска из резины с абразивными включениями, прижимаемого к поверхности образца с заданным усилием (100 г).

Результаты экспериментов

На рис. 1 представлены зависимости микротвердости H_μ получаемых конденсатов от давления рабочей смеси газов при различных соотношениях между азотом и аргоном. В атмосфере азота зависимость $H_\mu(p)$ имеет типичное распределение с двумя максимумами (кривая 2), что характерно для конденсатов системы Ti-N, получаемых при вакуумно-дуговом осаждении [4]. Первый максимум при $p = (5-6) \cdot 10^{-4}$ Torr связан с появлением кристаллитов нитрида титана. При этом недостаток азота для формирования в покрытии стехиометрического по составу моонитрида титана сопровождается упорядочением с образованием фазы Ti_2N [5,6]. Содержание кремния в составе покрытий, как было показано нами ранее [7,8], существенно меньше его содержания в материале катода, и в таких количествах (до 1 wt.%) кремний входит в состав конденсата в виде твердого раствора.

Появление второго максимума при более высоком давлении и соответственно высокой плотности атомов

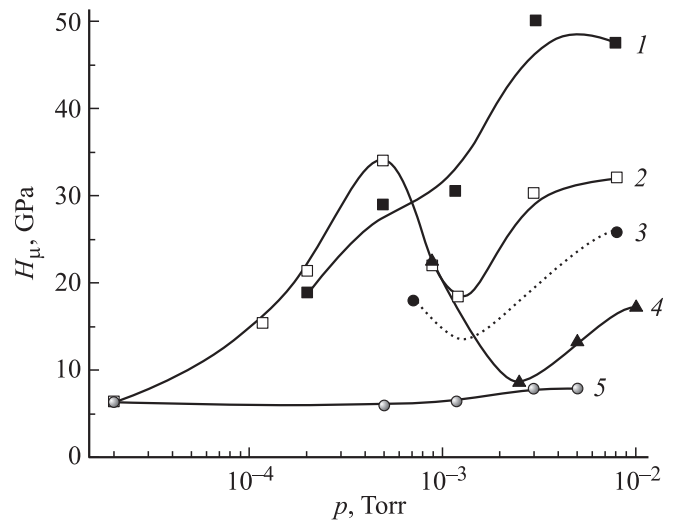


Рис. 1. Микротвердость конденсатов при различных составах газовых смесей $N_2 + Ar$ в зависимости от общего давления. Процент аргона в смеси: 1 — 11, 2 — 0, 3 — 17, 4 — 33, 5 — 100%.

азота в приповерхностной области осаждения связывается как с уменьшением среднего размера зерен-кристаллитов, развитием напряжений сжатия и обогащением покрытия азотными атомами [6], так и может быть обусловлено их упорядочением при образовании вакантных мест в результате селективного распыления при ионной бомбардировке [2].

Следует отметить, что с увеличением отрицательного потенциала смещения на подложке недостаток по азотной составляющей покрытия усиливается [2], что приводит к необходимости повышения давления азота для достижения стехиометрического состава. Присутствие в этих условиях Si-составляющей в покрытии приводит к образованию наиболее устойчивого нитрида Si_3N_4 , что сопровождается ростом твердости [9].

При формировании покрытий в газовой смеси с различными пропорциями между N_2 и Ar (кривые 1, 3, 4 на рис. 1) наблюдаются отличия в характере поведения зависимостей $H_\mu(p)$ по сравнению с таковыми в чистом азоте (кривая 2). Это наиболее ярко выражено при давлениях $p > 1 \cdot 10^{-3}$ Torr. Наблюдаемый в этих условиях рост твердости конденсата может быть связан с дополнительной активацией реакционных компонент плазмохимического синтеза.

Следует отметить, что при напуске чистого аргона в достаточно широком диапазоне давлений (до $p = 2 \cdot 10^{-3}$ Torr) его наличие в разрядном промежутке не сказывается заметным образом на микротвердости конденсатов, которая остается на уровне значений, характерных для пленок, получаемых в высоком вакууме (рис. 1, кривая 5). Однако при дальнейшем увеличении давления аргона в интервале $p = 3 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$ Torr наблюдается постепенный рост микротвердости этих покрытий.

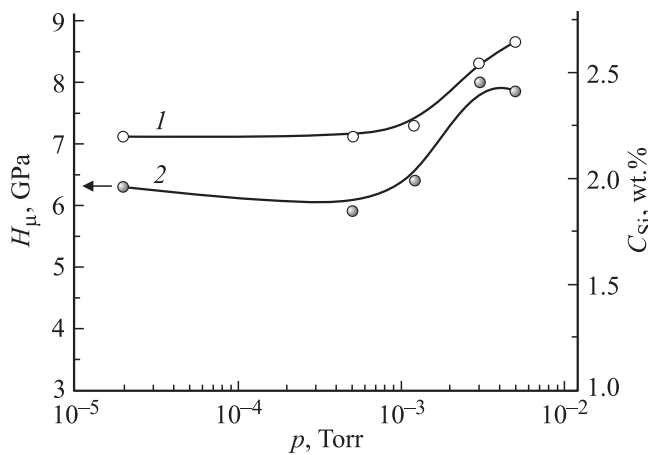


Рис. 2. Концентрация кремния (1) и микротвердость покрытий (2) при разных давлениях рабочего газа — аргона.

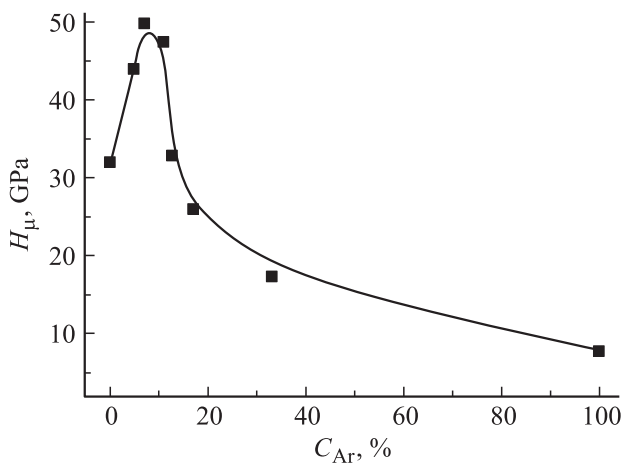


Рис. 3. Микротвердость конденсатов при различных содержаниях аргона в смеси $N_2 + Ar$ ($p = 8 \cdot 10^{-3}$ Torr).

На рис. 2 в увеличенном масштабе представлена кривая 5 из зависимостей $H_\mu(p_{Ar})$ рис. 1 и для сопоставления с ней приведена кривая содержания кремния в покрытии. Видна хорошая корреляция между величинами C_{Si} и H_μ , имеющая место при всех давлениях аргона из диапазона $10^{-5} - 10^{-2}$ Torr, т.е. причина увеличения микротвердости покрытия непосредственно связана с увеличением в нем относительного содержания кремния. Наиболее вероятными причинами повышения твердости при $p_{Ar} > 10^{-3}$ Torr является уменьшение длины свободного пробега, приводящее к столкновительному режиму в газовой атмосфере промежутка „катод–подложка“. В этом случае из-за большего рассеяния Ti (вследствие близости масс Ti и Ar) происходят обогащение покрытия более легкими атомами Si и измельчение зерен-кристаллитов.

Кроме того, нужно отметить, что, как видно из кривой 2 на рис. 2, в случае использования катода из титана с 5 wt.% Si твердость покрытия при давлении аргона $p = 8 \cdot 10^{-3}$ Torr существенно выше ($H_\mu = 8$ GPa), чем

у покрытия, полученного в тех же условиях при использовании катода из титана марки ВТ-1-0, для которого $H_\mu = 2.3$ GPa.

На рис. 3 приведена зависимость $H_\mu(C_{Si})$ для покрытий, полученных при определенном значении давления газовой смеси $N_2 + Ar$, а именно при $p = 8 \cdot 10^{-3}$ Torr, т.е. при котором наблюдается на рис. 2 увеличение микротвердости наиболее значительно. Из рис. 2 видно, что существует оптимальная пропорция газов в смеси (в данном случае $p_{Ar}/(p_{N_2} + p_{Ar}) \approx 0.11$), при которой микротвердость конденсата имеет максимальную величину — вблизи 50 GPa, что заметно превышает соответствующее значение H_μ для покрытий нитрида титана, полученных в азотной среде (26.7 GPa). При отклонении от этой пропорции в сторону уменьшения или увеличения процентного содержания аргона наблюдается снижение микротвердости. Необходимо отметить, что в аргоновой атмосфере при $p > 1 \cdot 10^{-3}$ Torr не происходит снижения микротвердости до величины, полученной для покрытия, осажденного без напуска газа.

На рис. 4 представлены рентгенодифракционные спектры покрытий, полученных при двух значениях давления ($p_1 = 9 \cdot 10^{-4}$ и $p_2 = 8 \cdot 10^{-3}$ Torr) как в среде чистого азота (рис. 4, спектры 1 и 2), так и в смеси газов (азот + аргон) с оптимальным содержанием аргона

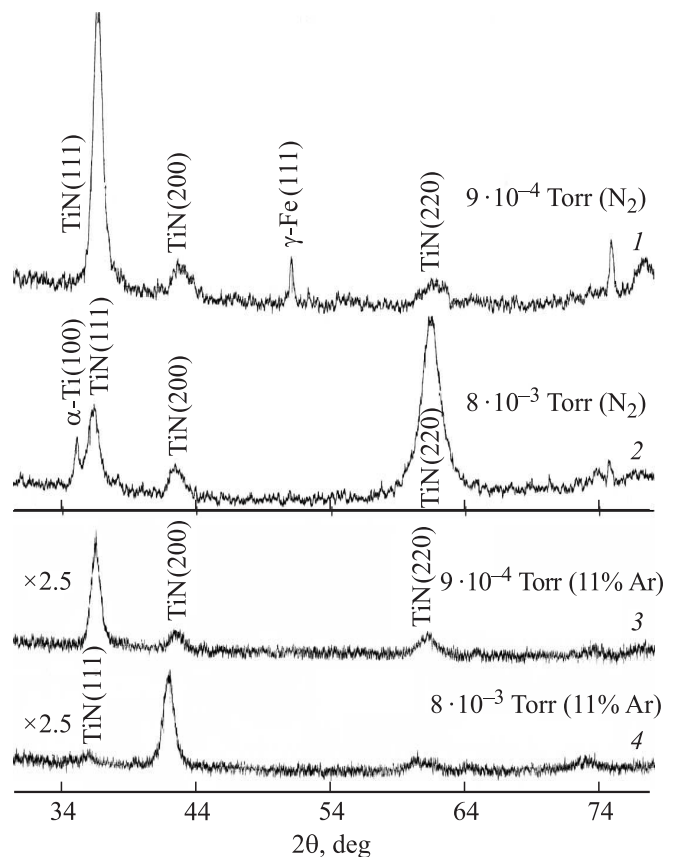


Рис. 4. Участки рентгенодифракционных спектров покрытий состава Ti–Si–N, полученных в разных газовых средах: 1 и 2 — в атмосфере N_2 , 3 и 4 — в смеси $N_2 + 11\% Ar$; рабочие давления: 1 и 3 — $p_1 = 9 \cdot 10^{-4}$ Torr, 2 и 4 — $p_2 = 8 \cdot 10^{-3}$ Torr.

(~ 11%) — спектры 3 и 4 на рис. 4, т.е. в условиях получения наибольшей твердости покрытий. Эти рентгенодифракционные спектры свидетельствуют об однофазности получаемых в этих условиях конденсатов, как в первом, так и во втором режимах осаждения. В покрытиях, осаждаемых в чистом азоте при более низком давлении азота ($p_1 = 9 \cdot 10^{-4}$ Torr), формируется преимущественная ориентация кристаллитов (аксиальная текстура) с осью [111], перпендикулярной поверхности роста. Такой же тип текстуры образуется при давлении $p_1 = 9 \cdot 10^{-4}$ Torr в покрытии, полученном в смеси газов $N_2 + 11\%Ar$. Изменение типа текстуры на [100] для этого же соотношения газовой смеси, наблюдаемое при давлении $p_2 = 8 \cdot 10^{-3}$ Torr, соответствует наивысшей твердости покрытия (рис. 1). При этом нитрида кремния в покрытии методом рентгеновской дифрактометрии не обнаружено, возможно, в силу их рентгеноаморфности. Не выявлено и других фаз, способных быть ответственными за повышение микротвердости конденсата.

Различие в ширине дифракционных пиков свидетельствует об отличающихся субструктурных характеристиках у покрытий, полученных в атмосфере аргона и в смеси газов. Для определения этих характеристик (размера кристаллитов и микродеформации — деформации второго рода, уравниваемой в области зерен кристаллитов) в работе использовался метод аппроксимации двух профилей дифракционных пиков функцией Коши для двух порядков отражения от одной системы плоскостей.

Анализ субструктурных характеристик показал, что размер кристаллитов, определенный методом аппроксимации формы дифракционных максимумов от плоскостей (по двум порядкам) [10], составляет для низкого давления аргона ($p = 5 \cdot 10^{-4}$ Torr) величину 42 nm, а для большего давления ($p = 5 \cdot 10^{-3}$ Torr) — 23 nm. Результаты влияния атмосфер разного состава на размер кристаллитов получаемых покрытий приведены в табл. 1.

Проведем сравнение полученных результатов для покрытий, осаждаемых в разных средах, но при одинаковых рабочих давлениях. При давлении азотной среды $p = 9 \cdot 10^{-4}$ Torr средний размер кристаллитов в покрытиях составил 45 nm при уровне микродеформации 0.37%. В рабочей смеси газов ($N_2 + 11\% Ar$) происходит формирование кристаллитов с меньшим средним

Таблица 1. Влияние условий осаждения на размеры кристаллитов в покрытиях

Условия осаждения		Размер кристаллитов, nm
Газовая среда	p , Torr	
Ar	$5 \cdot 10^{-4}$	42
Ar	$5 \cdot 10^{-3}$	23
N_2	$9 \cdot 10^{-3}$	45
N_2	$8 \cdot 10^{-3}$	40
$N_2 + 11\% Ar$	$9 \cdot 10^{-4}$	28.5
$N_2 + 11\% Ar$	$8 \cdot 10^{-3}$	27

Таблица 2. Результаты обработки данных „ $a\text{-sin}^2\psi$ “-графиков для покрытий

Рабочая среда	p , Torr	Макродеформация, ϵ , %	Период решетки, a_0 , nm	Напряжения, σ , GPa
$N_2 + 11\%Ar$	$9 \cdot 10^{-4}$	-1.6	0.42453	-5.2
N_2	$9 \cdot 10^{-4}$	-1.44	0.4242	-4.65
$N_2 + 11\%Ar$	$8 \cdot 10^{-3}$	-1.03	0.42439	-3.52
N_2	$8 \cdot 10^{-3}$	-1.35	0.42385	-4.3

размером — 28.5 nm при более высокой внутрикристаллитной микродеформации, равной 0.76%. Увеличение давления до $p = 8 \cdot 10^{-3}$ Torr приводит к тому, что средний размер кристаллитов в покрытиях, осаждаемых в среде азота, составил 40 nm при микродеформации 0.81%, в то время как в покрытиях, осаждаемых в смеси газов ($N_2 + 11\% Ar$), средний размер кристаллитов составил 27 nm при величине микродеформации 0.73%.

Приведенные в табл. 1 результаты хорошо описываются механизмом роста покрытия в атмосфере аргона, в соответствии с которым, при увеличении давления, когда длина свободного пробега ионов металла становится меньше расстояния „катод—подложка“, их рассеяние в газовом пространстве приводит к уменьшению средней энергии пленкообразующих частиц и увеличению числа мест зарождения из-за их меньшей подвижности на осаждаемой поверхности. Результатом последнего, по видимому, и является наблюдаемое уменьшение среднего размера зерен кристаллитов при повышении давления аргоновой атмосферы.

Подобное различие, определяемое энергетическими характеристиками осаждаемых частиц, должно сказываться на величине упруго напряженно-деформированного состояния покрытий. Для анализа этого состояния использовался метод многократных наклонных съемок („ $\sin^2\psi$ -метод“), и в табл. 2 приведены результаты обработки данных „ $a\text{-sin}^2\psi$ “-графиков, где a_0 — период решетки в ненапряженном сечении [10]. (Знак минус в этой таблице указывает на напряженно-деформированное состояние сжатия.)

Из табл. 2 видно, что при одинаковых экспериментальных условиях период решетки в ненапряженном сечении покрытий, полученных в смешанной среде (азот + 11% аргона), несколько превышает аналогичный параметр для покрытий, полученных в азотной среде. Это может быть связано как с наличием в покрытии аргоновых атомов, имеющих больший атомный радиус, так и с увеличением в плазме относительного содержания атомов азота вследствие эффекта их дополнительной активации в присутствии аргона [11]. Кроме того, обращает внимание факт снижения сжимающих напряжений, характерный для покрытий, полученных в смеси газов. Такое снижение при давлении $p = 8 \cdot 10^{-3}$ Torr достигает 30%. Развивающаяся при этом меньшая деформация сжатия решетки свидетельствует о ее более полном заполнении, что в совокупности с увеличенным периодом

решетки, по-видимому, связано, как указывалось, с более высоким содержанием азотных атомов.

Таким образом, использование смешанного состава рабочей атмосферы ($N_2 + Ar$) в пропорции, близкой к 1:10, приводит к: а) уменьшению среднего размера кристаллитов, б) увеличению периода решетки в ненапряженном сечении, в) меньшей деформации сжатия и сжимающих напряжений.

Еще одной возможностью повышения твердости является синтез карбидных соединений типа Ti–C, образованных при проведении процесса в условиях применения масляных систем для получения вакуума в рабочей камере, когда в плазмохимический синтез могут включаться атомы углерода, входящие в состав паров (газов) от паромасляного диффузионного насоса. Их состав представляет собой широкий набор углеводородных соединений типа C_nH_m с массовыми числами до 250, и в условиях вакуумно-дугового разряда не исключена возможность разложения этих соединений с образованием карбидов, имеющих повышенные прочностные характеристики. К тому же известно, что при давлениях вблизи $p \sim 10^{-2}$ Торр скорость откачки диффузионного насоса начинает снижаться, и в камере нарастает противоток паров масел. Эти механизмы можно считать несущественными по нескольким причинам. Во-первых, сравнительный эксперимент, проведенный в условиях вымораживания паров масел с использованием азотной ловушки, не изменил наблюдаемого эффекта повышения микротвердости в аргоновой среде в этом же интервале давлений. Во-вторых, и это наиболее важно для снятия выдвинутого предположения, прирост H_μ , приведенный на рис. 3, связан не только с определенным давлением в камере, но и с конкретным соотношением между составляющими в газовой смеси. Рентгеноструктурный анализ этих покрытий также не выявил наличия карбидных фаз.

С помощью ядерно-физической методики был исследован элементный состав покрытий, получаемых при разных давлениях в различных газовых средах (азот, аргон) и в остаточном вакууме (табл. 3). Из этой таблицы следует, что содержание углерода в покрытии находится ниже предела чувствительности метода, а присутствие кислорода в указанных в таблице количествах также не может оказывать существенного влияния на свойства (в данном случае на микротвердость) конденсата. При получении покрытий в атмосфере аргона при давлении $p = 5 \cdot 10^{-3}$ Торр отмечено наличие аргона в количестве 0.74% в составе конденсата. Наблюдаемые различия в оценках концентраций кремния, проведенных ядерно-физическим (ЯФМ) и рентгенофлуоресцентным (РФМ) методами, незначительны и связаны с особенностями этих методов.

Увеличение твердости при напуске в вакуумную камеру аргона наблюдалось и на чистом титане марки BT-1-0. Так, при давлении $p = 5 \cdot 10^{-3}$ Торр микротвердость покрытия $H_\mu = 2.3$ GPa, в то время как без напуска аргона ($p = 5 \cdot 10^{-5}$ Торр) $H_\mu = 1.6$ GPa. Такой результат можно связать как с уменьшением размера кристаллитов с

Таблица 3. Относительное содержание элементов в различных покрытиях

Газовая среда	p , Торр	Концентрация, wt.% (ЯФМ)					Содержание Si, wt.% (РФМ)
		C	O	N	Ar	Si	
Вакуум	$2 \cdot 10^{-5}$	–	< 0.01	–	–	2.79	1.5
Ar	$5 \cdot 10^{-3}$	–	< 0.01	–	0.74	4.69	3
N_2	$9 \cdot 10^{-4}$	–	< 0.01	23.64	–	1.49	1
N_2	$8 \cdot 10^{-3}$	–	< 0.01	25.34	–	4.33	2.9

ростом давления Ar, так и, по-видимому, с искажениями кристаллической решетки α -Ti, вызванными присутствием в ней атомов аргона. При этом, как видно из рис. 5, рентгенодифракционные спектры от полученных в аргононе покрытий имеют схожий вид как при низком, так и при высоком давлении аргона и свидетельствуют о присутствии фазы α -Ti с преимущественной ориентацией базисной плоскости (002) параллельно поверхности роста. Отметим также уменьшение интенсивности (показано на вставке рис. 5) и увеличение полуширины рефлексов α -Ti при повышении давления аргоновой атмосферы.

На образцах с покрытиями, полученными в различных газовых средах, были проведены сравнительные испытания по абразивному износу. На рис. 6 представлены кривые изменения веса материала покрытий от времени испытания в процессе их износа. Для сравнения на этом рисунке также приведена кривая, характеризующая абразивную стойкость покрытия из нитрида титана, полученного в атмосфере N_2 . Видно, что TiSiN-покрытие, осажденное в газовой смеси $N_2 + 11\% Ar$, обладает повышенной стойкостью по отношению к покрытию, оса-

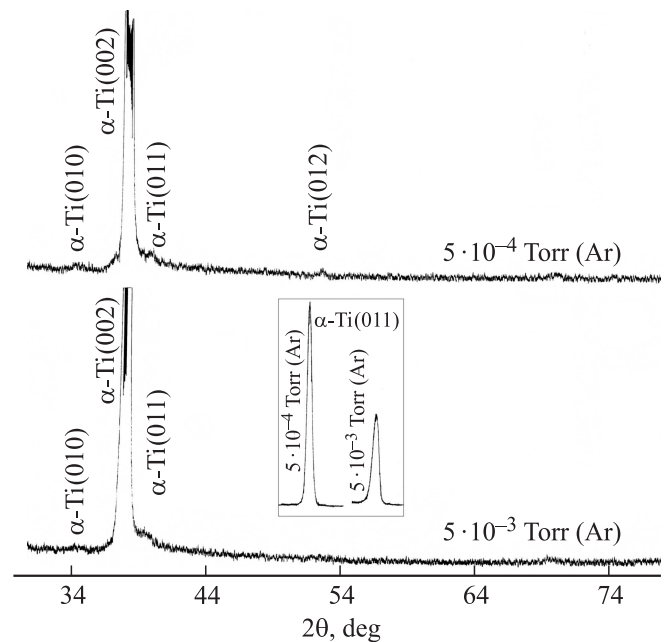


Рис. 5. Участки рентгенодифракционных спектров покрытий, полученных из титана марки BT-1-0 при разных давлениях аргона.

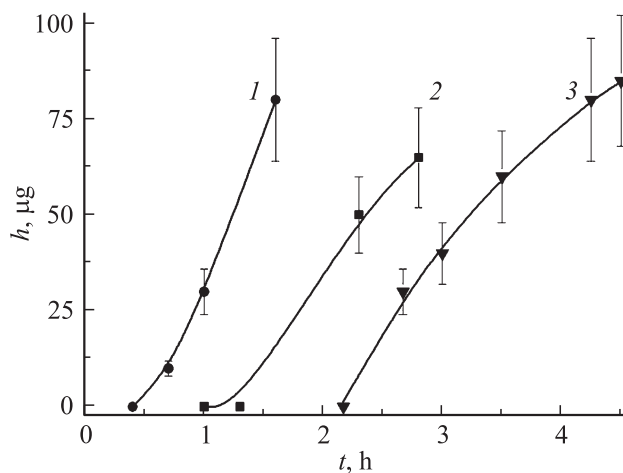


Рис. 6. Результаты абразивных испытаний покрытий разного состава: 1 — TiN, 2, 3 — TiSiN (2 — в атмосфере N₂, 3 — в смеси N₂ + 11% Ar).

жденному в чистом азоте, и существенно превосходит стойкость TiN-покрытия. Такие отличия в служебных характеристиках исследованных покрытий, по-видимому, связаны со значениями их микротвердости: для TiN — 26.7 GPa, для TiSiN (в азоте) — 35 GPa и для TiSiN (в смеси азот + аргон оптимизированного состава) — 50 GPa.

Обсуждение результатов

В пространстве вакуумной камеры между катодом и подложкой, на которую осуществляется осаждение покрытий, происходят процессы упругого и неупругого рассеяния продуктов эрозии катодного материала (ионов и атомов титана и кремния) на атомах Ar и молекулах N₂. Процессы упругого рассеяния, связанные с изменением вектора скорости, приводят в общем случае к уменьшению потока ионов Ti и Si на подложку, т.е. к снижению скорости осаждения покрытий. Этот эффект начинает проявляться, когда длина свободного пробега атомов и молекул газовой смеси становится меньше расстояния между катодом и подложкой. Процессы неупругого рассеяния ионного компонента дугового разряда связаны с возбуждением и ионизацией атомов аргона, а также аналогичными процессами для молекул азота и с вероятностью их диссоциации. Таким образом, вблизи поверхности, на которую конденсируется покрытие, находятся как продукты эрозии катода, претерпевшие взаимодействие с газовой средой, так и заряженные и нейтральные компоненты газов. При подаче на подложку отрицательного потенциала смещения происходит доускорение ионов разного сорта, попадающих в зону конденсации. На поверхности подложки осуществляется синтез соединений из химически активных элементов — в данном случае формируется конденсат системы Ti—Si—N.

Если сопоставить микротвердость со структурным состоянием материала, то видно, что наибольшее значение микротвердости (около 50 GPa, рис. 3) соответствует структурному состоянию покрытия с преимущественной ориентацией параллельно поверхности роста плоскости (200) (спектр 4 на рис. 4). Как следует из работы [12], для моонитрида титана с кристаллической решеткой типа NaCl наибольшей ретикулярной плотности отвечает плоскость (200) с плотностью 4 at./a² (где a — период решетки). Плоскости (220) и (111) имеют меньшую ретикулярную плотность — 2.83 и 2.31 at./a² соответственно. В соответствии с приведенными выше оценками поверхностной плотности появления плоскости преимущественной ориентации (200) и соответственно оси текстуры [100], перпендикулярной плоскости роста, отвечает минимуму поверхностной энергии. Этот критерий является определяющим в ориентации кристаллитов при относительно высокой поверхностной энергии, но невысоком действии деформационного фактора в результате подповерхностной ионной имплантации [2,12]. При определяющем влиянии последнего в случае двусосного напряженного состояния в покрытиях образуется текстура с параллельной поверхности роста плоскостью (111) [6].

Следует также отметить, что в покрытиях с наибольшей твердостью размер кристаллитов составлял 27 nm, и это определяет близкие к максимальным упругие свойства таких кристаллитов. Это следует из того, что, поскольку минимальные напряжения, требуемые для дислокационных источников (таких как Франка-Рида), обратно пропорциональны расстоянию между точками зацепления дислокации, эти напряжения будут возрастать с уменьшением размера зерна в нанокристаллических материалах благодаря ограничению расстояния между такими точками зацепления. Поэтому измельчение зерна до наноструктурного уровня уменьшает плотность дислокаций в объеме кристаллитов и в таком бездислокационном кристалле могут быть достигнуты близкие к теоретическим значения предельной текучести и твердости. Проведенные оценки показывают, что дислокационные петли в случае источников дислокаций типа Франка-Рида не могут быть устойчивыми, если их радиус $R < R_c \approx Gb/\tau_s$, где G — модуль сдвига, b — вектор Бюргерса, τ_s — стартовые напряжения для дислокаций [13]. При τ_s , близком к теоретическому пределу прочности решетки на сдвиг ($\sim 0.01\text{--}0.1\text{ G}$), $R_c < 10\text{--}100b \approx 3\text{--}30\text{ nm}$. Поэтому при полученном размере кристаллитов 27 nm необходимые для их действия напряжения должны быть выше теоретической прочности.

На рис. 7 представлены фотографии изломов структур конденсатов, осажденных в разных газовых средах. Как видно из этого рисунка, сравнение структур по изломам покрытий обнаруживает отличия, заключающиеся в том, что на изломе покрытия, осажденного в атмосфере азота (рис. 7, а), прослеживаются остатки столбчатой структуры, которая полностью отсутствует в покрытии, полученном в газовой смеси (N₂ + 11% Ar) (рис. 7, б).

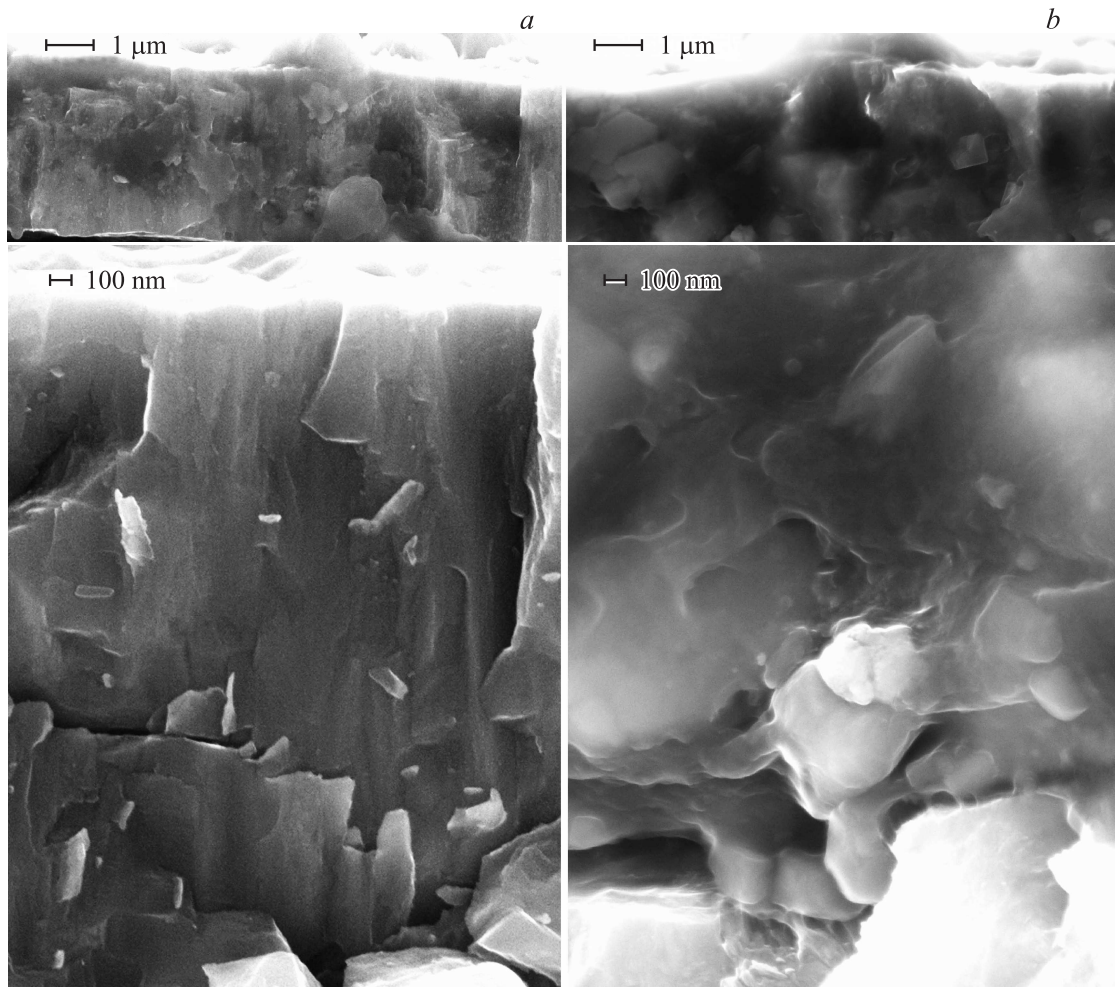
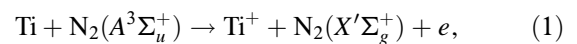


Рис. 7. Фотография излома образцов с покрытиями, полученными в различных газовых средах ($p = 8 \cdot 10^{-3}$ Торр): *a* — N_2 , *b* — 11% Ar в смеси $N_2 + Ar$. (Верхний и нижний ряды фотографий отличаются увеличениями).

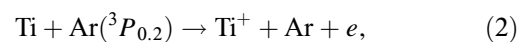
Кроме того, в первом случае большинство фрагментов излома находятся преимущественно в одной плоскости и на фотографии они выглядят одинаково резко, тогда как в покрытии, полученном в смеси $N_2 + Ar$, эти фрагменты находятся в разных плоскостях, что качественно подтверждает существенное различие сравниваемых структур.

Узкий диапазон составов смеси $N_2 + Ar$, при котором обеспечивается достижение сверхтвердого состояния (рис. 3), можно объяснить следующим образом. При повышении содержания аргона в газовой смеси в диапазоне 0–11% наблюдается увеличение твердости осаждаемых конденсатов вследствие реализации дополнительных эффектов активации продуктов плазмохимического синтеза, о которых будет сказано ниже. Дальнейшее увеличение доли атомов аргона в составе смеси приводит к дефициту азота как нитридообразующего компонента, и твердость покрытий снижается. В работе [14] спектральными и зондовыми методами было показано, что в определенном диапазоне давления ($3 \cdot 10^{-2} > p > 5 \cdot 10^{-3}$ Торр) различные газы — речь идет об азоте, аргоне или гелии, присутствующие в раз-

рядном промежутке вакуумно-дугового разряда, оказывают существенное влияние на негазовую (в данном случае титановую) компоненту плазмы, запуская дополнительный механизм активации пленкообразующих частиц, связанный с наличием в объеме плазмы долгоживущих метастабильных атомов и молекул газа, повышающих эффективность взаимодействия эродируемого с катода материала с газовой атмосферой. Передача энергии от этих возбужденных атомов и молекул газа к частицам титана, находящимся как в виде капель, так и в виде нейтральных паров и ионов, приводит к дополнительной ионизации, и при определенном давлении газа наблюдается существенный рост концентраций ионов титана [15]. Например, для азота эффективным каналом образования ионов титана может стать процесс



а для аргона



где $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ и $Ar(^3P_{0,2})$ — метастабильные состояния с энергиями 6.22 и 11.72 eV соответственно [14].

Схема рождения ионов более высоких зарядностей может быть аналогичной, т.е. в результате соударения с возбужденными частицами, хотя при этом не исключается вклад многоступенчатых процессов ионизации электронным ударом. Эффективность этих механизмов ионизации, вторичных по отношению к процессам ионизации, происходящим в катодном пятне, зависит от рода напускаемого в объем камеры газа (азота, аргона или гелия) и становится заметной при давлениях газов $p > 5 \cdot 10^{-3}$ Торр. Необходимо отметить, как показали результаты экспериментов, эффективность ионизации по каналу (2) выше эффективности по каналу (1) [16]. Таким образом, дополнительная активация металлической компоненты плазменного потока стимулирует более эффективное осуществление плазмо-химического синтеза покрытий и позволяет использовать капельную фазу в качестве дополнительного источника пленкообразующих частиц, обуславливая большую однородность по составу покрытия. Кроме указанных процессов по активации негазовых компонент в объеме камеры протекают процессы, связанные с поставкой в зону конденсации продуктов диссоциации и активации азотной компоненты, а именно молекулярных ионов и атомов азота — через канал столкновений возбужденных атомов и ионов аргона с молекулами азота.

Таким образом, уяснение роли аргоновой атмосферы в процессе формирования структуры и свойств вакуумно-дуговых покрытий на основе титана показало, что аргоновая газовая среда является сильным рассеивателем для атомов и ионов металла (титана) из-за большой потери энергии при столкновении, уменьшая подвижность пленкообразующих атомов и увеличивая число мест зарождения и, таким образом, стимулируя формирование наноразмерных кристаллитов с ориентацией, соответствующей минимальной поверхностной свободной энергии. Также при высоких давлениях газовой смеси $N_2 + Ar$ определенного содержания к заметному увеличению твердости конденсата приводит повышение эффективности ионизации пленкообразующих частиц.

Выводы

1. Выявлена область давлений $p > 5 \cdot 10^{-3}$ Торр, в которой присутствие Ar в газовой среде приводит к повышению твердости покрытий системы $Ti-Si-N$.

2. Определено оптимальное с точки зрения повышения твердости содержание аргона (8–12%) в смеси $N_2 + Ar$. При использовании данного состава газовой смеси получено сверхтвердое (твердость около 50 GPa) покрытие.

3. Показано, что сверхтвердое состояние $Ti-Si-N$ покрытий, полученных в смеси $N_2 + Ar$, определяется нанометровым (27 nm) размером кристаллитов нитрида титана и минимумом их поверхностной энергии. Последнее обеспечивается преимущественной ориентацией кристаллитов с плоскостью (200), параллельной поверхности роста.

4. Особенностью осаждения покрытий при содержании аргона (8–12%) в смеси $N_2 + Ar$, приводящего к получению конденсатов с повышенной твердостью, является проявление механизма дополнительной активации и ионизации пленкообразующих компонент в диапазоне давлений $p > 5 \cdot 10^{-3}$ Торр.

5. Сравнительные испытания по абразивному износу показали повышенную стойкость покрытий, осажденных в газовой смеси $N_2 + 11\% Ar$.

Список литературы

- [1] Braic M., Zoita C.N., Braic V., Kiss A., Popescu M., Musa G. // Vacuum. 1999. Vol. 53. P. 41–45.
- [2] Gautier-C., Machet.-J. // Thin. Sol. Films, 1997. Vol. 295. N 1–2. P. 43–52.
- [3] Zhitomirsky V.N., Kinrot U., Alterkop B., Boxman R.L., Goldsmith S. // Surf. Coat. Technol. 1995. Vol. 86–87. P. 263–270.
- [4] Аксенов И.И., Антурьев Ю.П., Брень В.Г. и др. // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. № 1. С. 82–86.
- [5] Кунченко В.В., Аксенов И.И. // ВАНТ. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2000. № 4. С. 165–172.
- [6] Азаренков Н.А., Соболев О.В., Погребняк А.Д., Берснев В.М. // Инженерия вакуумно-плазменных покрытий. Харьков: Изд-во ХНУ, 2011. 344 с.
- [7] Aksenov I.I., Belous V.A., Zadneprovskiy Yu.A., Kuprin A.S., Lomino N.S., Ovcharenko V.D., Sobol O.V. // Proc. of the 24th International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum. Germany. Braunschweig, 2010. P. 24–27.
- [8] Аксенов И.И., Белоус В.А., Голтвяница С.К., Голтвяница В.С., Заднепровский Ю.А., Куприн А.С., Ломино Н.С., Соболев О.В. // ВАНТ. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2010. № 5. С. 119–125.
- [9] Veprek S., Argon A.S., Zhang R.F. // Phil. Mag. Lett. 2007. Vol. 87. N 12. P. 955–966.
- [10] Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука. 1972. 320 с.
- [11] Lomino N.S., Ovcharenko V.D., Andreev A.A. // IEEE T. Plasma Sci. 2005. Vol. 33. N 5. P. 1626–1630.
- [12] Pelleg J., Zevin L.Z., Lungo S., Croitoru N. // Thin. Sol. Films. 1991. Vol. 197. P. 117–128.
- [13] Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. М.: Машиностроение, 2007. 496 с.
- [14] Демиденко И.И., Ломино Н.С., Овчаренко В.Д., Падалка В.Г., Поляков Г.Н. // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. Вып. 6. С. 538–540.
- [15] Ломино Н.С., Овчаренко В.Д., Полякова Г.Н., Андреев А.А., Шулаев И.М. // Сб. докладов 5-го Международного симпозиума „Вакуумные технологии и оборудование“. Харьков, 2002. С. 202–222.
- [16] Borst W.L., Chang S.L. // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 59. N 11. P. 5830–5836.