

05

Плазмохимический синтез карбида титана на медных подложках

© Ю.А. Быстров, Н.З. Ветров, А.А. Лисенков

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“

ЗАО „С.Е.Д.-СПб“, Санкт-Петербург

Институт проблем машиноведения РАН (ИПМаш РАН), Санкт-Петербург

E-mail: LISran@yandex.ru

Поступило в Редакцию 13 марта 2011 г.

Приведены результаты исследований свойств покрытий, получаемых путем осаждения титана из потока металлической плазмы, генерируемой вакуумно-дуговым разрядом, в парах бензола. Изучен плазменный состав, а также состав и структура формируемых покрытий карбида титана на медных подложках. Рассмотрены вопросы проникновения плазменного потока в глубь цилиндрической полости. Обсуждается механизм формирования покрытия карбида титана на анодах генераторных ламп.

Металлоподобные карбиды, построенные как фазы внедрения атомов углерода в кристаллические решетки переходных металлов (WC, TiC, ZrC, MoC), широко применяются в качестве тугоплавких соединений в современной высокотемпературной технике [1,2]. Наряду с высокой термостойкостью и твердостью карбиды этой группы обладают хорошей электропроводностью и низкой скоростью испарения, что позволяет использовать карбиды тугоплавких металлов, например, в качестве антиэмиссионных покрытий в производстве приборов электронной техники [3].

Широко применяемым материалом в электронном приборостроении является медь. В связи с тем, что при высоких температурах она активно испаряется, то в ряде случаев возникает необходимость использования на ней защитного покрытия.

В процессе работы рассматривалась возможность использования карбида титана, устойчивого соединения, выдерживающего резкие смены температур и обладающего высокой механической прочностью — вплоть до 2000 К, в качестве защитного, термостойкого материала на

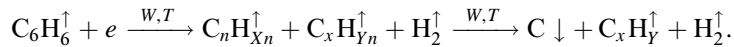
медных подложках различной конфигурации. Исследовались адгезия, состав и структура покрытия карбида титана (TiC) толщиной от 1 до 3 μm , формируемого из потока металлической плазмы, генерируемой вакуумно-дуговым разрядом.

Фазовый состав формируемых покрытий изучался методом рентгеноструктурного анализа. Элементный состав покрытий определялся электронно-зондовым микроанализом, основанным на сравнении характеристических рентгеновских спектров анализируемого образца со стандартами известного состава (чувствительность метода составляет $\sim 0.5\%$ by weight).

Как показано в [4], эффективным методом для получения покрытия на деталях сложной формы является вакуумно-дуговой разряд, существующий в парах материала катода. Для осуществления плазмохимического синтеза карбидного соединения в плазменный поток вводится углеродосодержащий газ.

Заметный распад ароматических углеводородов в газовой фазе наблюдается уже при температурах порядка 900 К [5]. При этих условиях молекула становится термодинамически неустойчивой и распадается как на фрагменты с меньшим количеством атомов, так и на отдельные атомы. В плазме газового разряда образование C_nH_m -радикалов происходит в процессе диссоциации прямым электронным ударом, при этом, как отмечено в [6], чем меньше атомов водорода содержится в молекуле, тем легче идет разложение углеводорода.

При использовании паров бензола (C_6H_6 — теплота испарения 7379 cal/mol, температура кипения 353 К) расщепление углеводородов с длинными связями на молекулы меньшей длины, с образованием целой гаммы углеводородов, происходит по следующей схеме:



Часть углерода, выделяющегося в рабочем объеме, осаждается в виде сажи, являющейся полидисперсным веществом, в котором частицы одного и того же вида имеют различную величину. При осаждении частицы сажи способны объединяться в разветвленные сажевые структуры, связанные или валентными связями (первичные), или сорбционными силами (вторичные). Размеры сажевых частиц, а также их удельная поверхность и степень структурности (разветвленность сажевых цепочек) зависят от условий их образования.

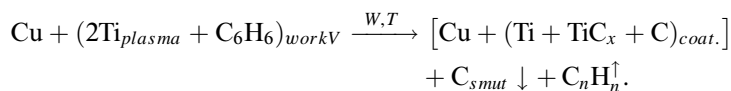
Для определения компонентов, входящих в состав плазменного потока, использовался эмиссионный спектральный анализатор на базе

модернизированной одномерной ПЗС-линейки TCD 1304, имеющей 3648 pixels размером $8 \times 200 \mu\text{m}$. Исследуемый диапазон излучения лежит в диапазоне длин волн 220–950 nm с разрешением 1.5 nm. Время записи спектра изменялось от 0.01 до 10 s. В качестве эталона использовался спектр излучения ртутно-кварцевой лампы низкого давления. Для обработки данных использовалась программа ASPECT 2100 [7].

Спектры излучения дугового разряда в диапазоне 350–950 nm в области подложки были получены как в режиме напыления титана (материал катода титан BT1-00, давление в вакуумной камере $7.8 \cdot 10^{-3}$ Pa и ниже), так и в режиме напыления карбида титана при синтезе в парах бензола (давление $8.7 \cdot 10^{-2}$ Pa и выше). В первом случае на спектрограммах титановой плазмы зафиксированы линии возбужденных нейтральных атомов (наиболее интенсивные линии Ti: 368.9 и 416.93 nm) и однозарядных (Ti^+ : 375.93 и 390.47 nm) ионов титана.

Введение паров бензола в плазменный поток существенно видоизменяет спектр наблюдаемого излучения, оказывая влияние на состав титановой плазмы. В этом случае основные линии титана фиксируются в диапазоне от 429.97 (Ti^+) до 518.96 (Ti) nm с наиболее интенсивными линиями для нейтральных атомов Ti — 453.47 и однозарядных ионов Ti^+ — 453.39 nm. Из зафиксированных линий углерода наиболее интенсивная линия соответствует однозарядному иону углерода C^+ : 657.63 nm.

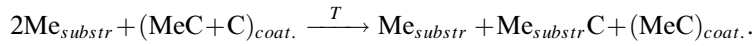
В результате соударений атомов и ионов с обрабатываемой поверхностью, в момент передачи энергии, происходит их взаимодействие с образованием карбида титана:



Титан энергично взаимодействует с углеродом и из металлов переходной группы при синтезе карбидных соединений обладает наибольшей склонностью к образованию энергетически стабильных sp^3 -конфигураций. Получаемый карбид титана TiC_{1-x} входит в группу нестехиометрических соединений и имеет одну из самых широких областей гомогенности, в пределах которой содержание углерода ($\text{TiC}_{0.48}$ – $\text{TiC}_{0.95}$) изменяется без перестройки кристаллической решетки.

Синтез карбида титана в металлической плазме вакуумно-дугового разряда протекает на фоне осаждения на обрабатываемой поверхности

свободного углерода, способствующего науглероживанию покрытия. Растворимость углерода в титане невысока. Как показано в [3], при термической обработке в вакууме в сформированной системе $\text{Me}_{substr}(\text{Mo}, \text{W})-(\text{MeC} + \text{C})$, за счет диффузии углерода в основу, от границы поверхности в глубь подложки протекает химическая реакция с образованием карбидного соединения:



Состав и свойства образующихся при этом карбидов зависят от температуры и времени отжига.

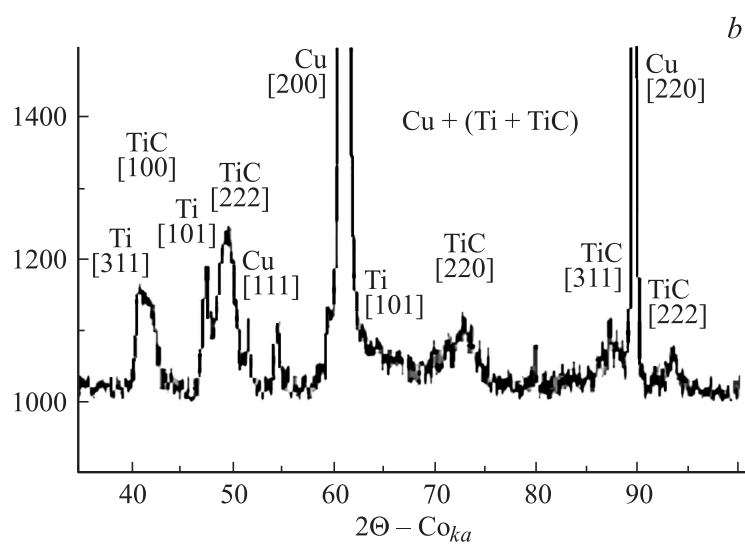
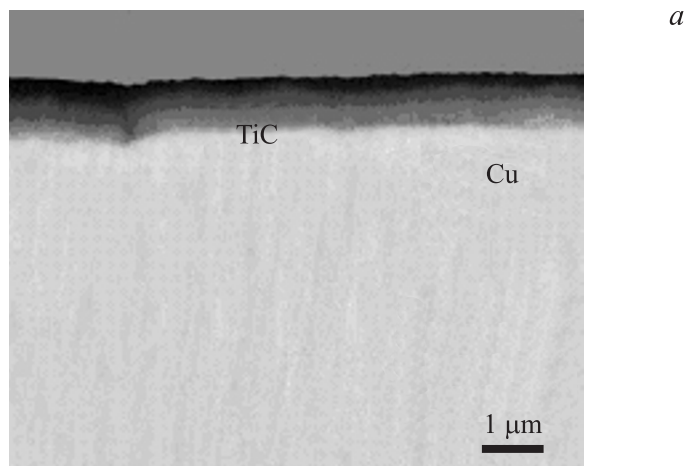
Медь, обладающая плотнейшей кристаллической кубической гранцентрированной решеткой ($a = 3.615\text{\AA}$), химически не взаимодействует с углеродом и не образует с ним ни растворов, ни направленных валентных связей, характерных для карбидов металлов.

Поэтому для получения покрытия с высокой адгезией, с учетом того, что медь с титаном способны образовывать как твердые растворы, так и устойчивые интерметаллические соединения, на начальном этапе предварительно формируется подслоя титана. При осаждении энергия ионов Ti превышает пороговую энергию смещения атомов подложки, и формирование покрытия происходит при повышенной диффузионной подвижности атомов в поверхностном слое. В системе титан–медь в зависимости от условий конденсации фиксировались соединения TiCu и Ti₂Cu с тетрагональной кристаллической решеткой.

Сформированный таким образом подслоя титана обеспечивает высокую адгезию формируемого покрытия карбида титана (TiC) и снижает как наличие поверхностных дефектов, так и вероятность развития пористости в структуре покрытия. Толщина подслоя титана не превышала 1/3 толщины формируемого покрытия TiC.

После формирования подслоя с помощью игольчатого натекаателя регулировалась подача в рабочий объем плазмообразующего газа — бензола. Давление в рабочем объеме изменялось от минимального значения до рабочего ($7.9 \cdot 10^{-2}$ Pa), определяемого из условия сбалансированности потоков металлических ионов dn_i/dt и молекул газа dn_{gas}/dt , поступающих на обрабатываемую поверхность.

Таким образом, по толщине покрытия достигалось изменение соотношения между компонентами титана и углерода. Наличие покрытия переменного состава исключает скачкообразное изменение свойств на границе подслоя–покрытие.

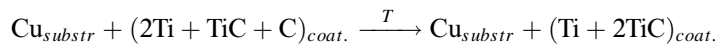


Шлиф (*a*) и дифрактограмма (*b*) покрытия карбида титана на медной подложке.

Шлиф и дифрактограмма покрытия карбида титана, полученного вакуумно-дуговым способом, в интервале углов $35\text{--}100^\circ$, одного из исследуемых образцов представлены на рисунке.

На всех рентгенограммах присутствуют дифракционные максимумы: фазы меди Cu (основа); хорошо сформированного покрытия карбида титана TiC (толщиной до $1\ \mu\text{m}$) с преимущественной ориентацией [111], [200], [222], [220], [311]; чистого титана Ti. Кроме того, обнаружены дополнительные пики, присутствующие на всех рентгенограммах, которые не удалось диагностировать, находящиеся в области соединений Cu–Ti–C.

При проведении операции термического отжига в течение 1 h покрытие, содержащее подслои титана, способно связать свободный углерод



с образованием карбида титана по структуре, близкой стехиометрическому, с периодом решетки 4.315\AA . Величина периода решетки изменяется в зависимости от содержания в нем связанного углерода. Свободный углерод на границе перехода подслоя–подложка и в медной подложке не фиксировался.

Вакуумно-дуговые источники плазмы формируют потоки ионов с высокой кинетической энергией, что позволяет осуществлять плазмохимический синтез соединений и на внутренней поверхности цилиндрической полости. В этом случае приток заряженных частиц определяется площадью ее входного сечения. При попадании плазменного потока в объем, из-за пространственно-неоднородного ухода заряженных частиц на стенки полости, происходит неравномерное осаждение материала по длине. Использование методов управления движением заряженных частиц позволяет обеспечить заданный уровень равномерности толщины формируемого покрытия на определенных участках обрабатываемой полости конечной длины.

Предлагаемый метод был применен для нанесения защитного покрытия на медные аноды генераторных ламп, являющиеся самым теплонагруженным элементом конструкции. Плотность теплового потока на анод достигает $150\ \text{W}/\text{cm}^2$, а в некоторых случаях превышает и это значение. В процессе работы электронный поток способен как вызвать появление из поверхностного слоя анода вторичных электронов (динатронный эффект), ограничивающих усилительные возможности электронных ламп, так и привести к образованию в металле микротрещин, затрудняющих передачу тепла и способствующих расплавлению материала и его испарению. Наличие расплавленной меди приводит к

снижению электрической прочности в межэлектродных промежутках, отравлению катода и запылению изоляторов.

Таким образом, технология плазмохимического синтеза покрытия в потоке металлической плазмы вакуумно-дугового разряда позволяет получить на медных подложках равномерное по толщине защитное покрытие карбида титана (TiC) стехиометрического состава, включая и детали сложной геометрической формы.

Список литературы

- [1] Суетин Д.В., Шеин И.Р., Курлов А.С. и др. // ФТТ. 2008. Т. 50. В. 8. С. 1366–1372.
- [2] Черкашенко В.М., Назарова С.З., Гусев А.И. и др. // Журнал структурной химии. 2001. Т. 42. № 6. С. 1195–1221.
- [3] Быстров Ю.А., Ветров Н.З., Лисенков А.А. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 17. С. 63–70.
- [4] Барченко В.Т., Быстров Ю.А., Колгин Е.А. Ионно-плазменные технологии в электронном производстве. СПб.: Энергоатомиздат, 2001, 332 с.
- [5] Лихолобов В.А. // Соровский образовательный журнал. 1997. № 5. С. 35–42.
- [6] Кириков А.В., Рыжов В.В., Сулов А.И. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 19. С. 82–86.
- [7] Колгин Е.А., Ухов А.А., Савушкин А.В. // Петербургский журнал электроники. 2008. № 2–3. С. 120–126.