

ОСАЖДЕНИЕ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ФИЛЬТРОВАННОЙ ВАКУУМНО-ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ КАТОДОВ Ti-Si, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

В.В. Васильев¹⁾, А.А. Лучанинов¹⁾, Е.Н. Решетняк¹⁾, В.Е. Стрельницкий¹⁾, Г.Н. Толмачева¹⁾,
Г.А. Прибытков²⁾, А.В. Гурских²⁾, М.Г. Криницын²⁾

¹⁾Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина, strelnitskij@kipt.kharkov.ua

²⁾Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

Методом порошковой металлургии получены катоды системы Ti-Si для вакуумно-дугового осаждения упрочняющих нитридных покрытий. Установлено, что спекание порошковых смесей Ti+Ti₅Si₃ обеспечивает синтез качественных катодных материалов с высоким содержанием кремния до 20 ат. %. Использован способ подачи реакционного газа в вакуумную камеру через источник фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы, который позволил добиться стабильной работы порошковых катодов при осаждении покрытий нитридов. Исследовано влияние параметров осаждения на состав, структуру и свойства покрытий Ti-Si-N. Определены условия, позволяющие синтезировать наноструктурные покрытия с высокой твердостью.

Введение

Одной из наиболее перспективных систем упрочняющих многокомпонентных нитридных покрытий, которые традиционно получают вакуумно-дуговым способом, остается Ti-Si-N. Известно, что высокие характеристики имеют наноконпозицы TiN/a-Si₃N₄ при оптимальном содержании кремния около (7–9) ат% [1]. Из-за высокой твердости и хрупкости крайне сложно изготовить катоды для вакуумно-дугового синтеза таких покрытий методами традиционной металлургии, альтернативой которой являются порошковые технологии. При изготовлении катодов методом порошковой металлургии важен правильный выбор исходных компонентов, позволяющий получить материалы с высокой плотностью и исключить объемный рост при спекании порошковых смесей. Кроме того, использование порошковых катодов может иметь ряд особенностей связанных с горением разряда и переносом вещества к подложке [2].

Остаются неизученными вопросы, связанные с использованием порошковых катодов в условиях фильтрации вакуумно-дуговой плазмы от макрочастиц, которая позволяет повысить твердость покрытий, снизить шероховатость, и достичь равномерности химического состава. Еще одним приемом, который обеспечивает улучшение качества покрытий, является осаждение в условиях подачи на подложку высоковольтного импульсного потенциала смещения, который улучшает адгезию покрытий и позволяет при низкой температуре подложки формировать высокотемпературные наноструктурные состояния в покрытиях [3].

Целью данной работы являлось экспериментальное изучение процессов получения нитридных покрытий из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы порошковых катодов Ti-Si при подаче высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложку.

Методика эксперимента

Для отработки методики изготовления плотных катодных материалов системы Ti-Si были проведены сравнительные исследования процессов, происходящих при спекании порошковых смесей Ti+Si и Ti+Ti₅Si₃ с общим содержанием

кремния до 25 ат.%. Структурные исследования спеченных материалов проводились методами металлографии (МИМ-9), рентгеноструктурного анализа (ДРОН-7) и микрорентгеноспектрального анализа (Camebax MICROBEAM).

По результатам исследований были изготовлены порошковые катоды Ti-Si, содержащие 10, 15 и 20 ат.% кремния, которые были использованы для осаждения покрытий Ti-Si-N на вакуумно-дуговой установке с прямолинейным магнитоэлектрическим фильтром [4]. Покрытия осаждались при токе дуги 100 А в условиях подачи импульсного потенциала смещения на подложку с параметрами: амплитуда в пределах - (0-2,5) кВ, длительность импульсов 6 мкс, частота повторения 1.3 или 12 кГц. Давление азота в камере менялось в интервале (0.02-0.12) Па. В некоторых экспериментах для стабилизации горения вакуумно-дугового разряда дополнительно в камеру подавался аргон, парциальное давление которого не превышало 0.03 Па.

Элементный и фазовый состав покрытий контролировались методами рентгенофлуоресцентного (СПРУТ) и рентгеноструктурного анализа (ДРОН-3). Твердость (H) и модуль Юнга (E) покрытий измерялись наноиндентором G200 производства фирмы MTS методом CSM (непрерывного измерения жесткости). Значение H брали на глубине индентации, равной 10 % от толщины пленки.

Результаты и их обсуждение

Анализ объемных изменений, происходящих при спекании порошковых смесей Ti+Si показал, что заметная усадка наблюдается только при содержании кремния до 10 ат.%. При большем содержании порошка кремния (15-25) % происходит объемный рост, величина которого тем выше, чем больше содержание кремния. Согласно данным рентгеноструктурного анализа уже при 30 минутах спекания в порошковых композициях Ti+Si происходят фазовые превращения с образованием силицидов Ti₅Si₃ и Ti₅Si₄. На микрофотографиях спеченных композитов выявлено, что силицид образуется в виде прослоек на границах титановых частиц благодаря реакционной диф-

фузии кремния в титан. Объемный рост при высокой концентрации кремния происходит за счет раздвигания смежных частиц титана при образовании между ними прослойки силицида. В противоположность смеси Ti+Si, спекание порошковых композиций Ti+Ti₅Si₃ сопровождается интенсивной усадкой во всем исследованном концентрационном интервале кремния до 25 ат.% (рис. 1).

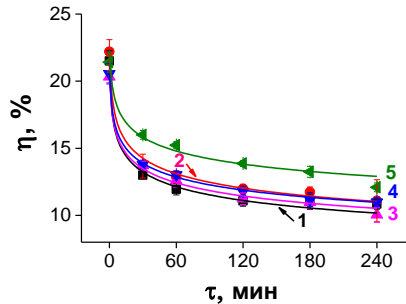


Рис. 1. Зависимость пористости от длительности изотермической выдержки при спекании порошковых композиций Ti+Ti₅Si₃ с различным содержанием кремния: 1 - 6ат.%; 2 - 10ат.%; 3 - 15ат.%; 4 - 20ат.%; 5 - 25ат.%.

Рентгеноструктурный анализ спеченных композиций Ti+Ti₅Si₃ не показывает каких-либо изменений фазового состава при спекании длительно до 240 минут. Микроструктура спеченных композитов представляет собой титановую матрицу с включениями силицидных зерен округлой формы, которые не препятствуют снижению пористости при спекании. Даже при максимальном (66 об%) содержании силицида в порошковой смеси (соответствует элементному составу Ti+25 ат.%Si) мелкие поры равномерно распределены по объему (рис. 2), что обеспечивает необходимую механическую прочность катодного материала.

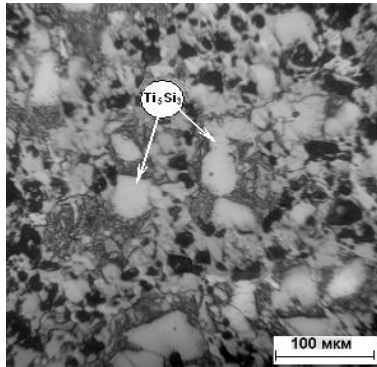


Рис. 2. Микроструктура композита Ti+Ti₅Si₃ с 25 ат.%Si, спеченного 240 минут при 1250°С.

По результатам исследований путем спекания порошковых смесей Ti+Ti₅Si₃ были изготовлены плотные катодные материалы с содержанием кремния до 20 ат%, которые были использованы для осаждения нитридных покрытий.

В штатном режиме работы источника фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы в камеру подаются рабочие газы: азот - непосредственно в область подложки, и аргон - через кольцевой зазор между боковой поверхностью катода и внутренней поверхностью дополнительного анода

источника плазмы (для стабилизации горения вакуумно-дугового разряда). В случае применения порошковых катодов системы Ti-Si оказалось, что горение разряда в штатном режиме нестабильно: начиная с частых погасаний до невозможности поджига и непрерывного функционирования разряда. Наиболее вероятной причиной нестабильности является низкая скорость перемещения катодного пятна (КП) по поверхности порошкового катода и возможность горения разряда на боковой поверхности катода вблизи края рабочего торца. При этом поверхность катода приобретает специфическую форму (рис. 3а).

Установлено, что описанные негативные явления на катоде существенно ослабляются при ограничении величины тока, протекающего через дополнительный анод, и подаче азота через источник плазмы (рис. 3б). Такой способ подачи газа позволил добиться стабильной работы катодов Ti-Si, содержащих 10, 15 и 20 ат.% кремния.

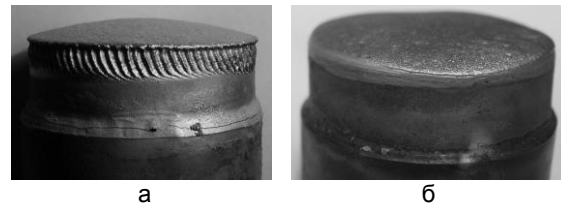


Рис. 3. Фото порошковых катодов системы Ti-Si, содержащих 15 ат.% кремния после испытаний: а) - штатный режим с подачей азота в область подложки; б) - режим с подачей азота через источник плазмы.

Анализ состава полученных нитридных покрытий свидетельствует, что содержание кремния в них очень чувствительно к параметрам осаждения: давлению газов и параметрам потенциала смещения на подложке. Для покрытий, осажденных из катода с 15 ат.% кремния при амплитуде потенциала 1 кВ и парциальном давлении аргона $3 \cdot 10^{-2}$ Па, содержание кремния в 5-7 раз меньше, чем в катоде (рис. 4). В первую очередь это обусловлено селективным распылением легких элементов в результате бомбардировки поверхности растущей пленки энергетичными ионами, которое неоднократно наблюдалось ранее при постоянном потенциале смещения [2, 5, 6]. Присутствие аргона в газовой смеси усиливает этот эффект. Таким образом, положительное влияние аргона на стабильность горения разряда нивелируется малым содержанием кремния в покрытиях, поэтому дальнейшие эксперименты проводились без добавления аргона в состав газовой смеси.

Влияние амплитуды импульсного потенциала смещения на подложке иллюстрирует рис. 4. В образце, который был получен в отсутствии импульсов, наблюдается максимальное содержание кремния - 8,3 ат.%, что всего в 1,8 раза ниже, чем в катоде. Подача импульсного потенциала частотой 12 кГц приводит к уменьшению содержания кремния до (3-5) ат.%. При уменьшении частоты действия импульсного потенциала до 1,3 кГц, содержание кремния вновь возрастает до уровня 8 ат.%. Увеличение содержания кремния в катоде до 20 ат.% также позволяет повысить количество кремния в покрытиях.

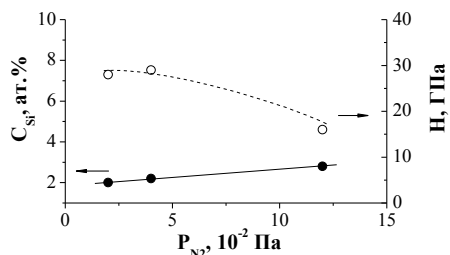


Рис. 4. Влияние давления азота на содержание кремния и твердость Ti-Si-N покрытий, осажденных из катода с 15 ат.% кремния при амплитуде потенциала 1 кВ и парциальном давлении аргона $3 \cdot 10^{-2}$ Па.

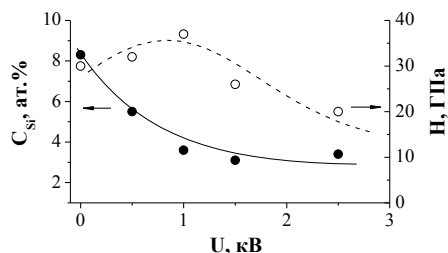


Рис. 5. Влияние амплитуды импульсного потенциала смещения на подложке частотой 12 кГц на содержание кремния и твердость Ti-Si-N покрытий, осажденных из катода с 15 ат.% кремния при давлении азота $5 \cdot 10^{-2}$ Па без добавки Ar.

Исследования фазового состава показали, что во всех покрытиях формируется нитрид с кубической структурой типа NaCl, характерной для TiN. В покрытиях обнаружена сильная текстура аксиального типа. При амплитуде в интервале (0,5-2,5) кВ и частоте подачи импульсов 12 кГц в покрытиях формируется текстура с осью [110] в направлении нормали к поверхности покрытия. При уменьшении частоты до 1,3 кГц ось текстуры изменяется на [100]. Зерна нитрида (области когерентного рассеяния) в покрытиях имеют размер около 7 нм.

Почти все полученные покрытия характеризуются относительно высокой твердостью в пределах 26-37 ГПа. Следует отметить имеющуюся тенденцию к увеличению твердости, которая наблюдается при уменьшении давления азота при осаждении (рис. 4) и немонотонную зависимость твердости от амплитуды импульсов (рис. 5). Влияние содержания кремния на твердость покрытий не является однозначным. Известно, что твердость покрытий системы Ti-Si-N зависит от многих факторов, среди которых определяющими

являются не только содержание кремния, но и содержание азота, субструктура, плотность дефектов кристаллической структуры, уровень остаточных напряжений [1]. При изменении давления и параметров потенциала смещения меняется весь комплекс характеристик покрытий, к которым чувствительна твердость. Однако следует отметить, что в наших экспериментах более высокую твердость имеют покрытия с содержанием кремния более 4 ат.%, полученные при низком давлении азота $(3-5) \cdot 10^{-2}$ Па и потенциале смещения до 1 кВ.

Заключение

Методом порошковой металлургии путем спекания смесей Ti+Ti₅Si₃ получены плотные катодные материалы системы Ti-Si с высоким содержанием кремния до 20 ат%. Проведено исследование работы вакуумно-дугового источника фильтрованной плазмы с полученными порошковыми катодами. Использован способ подачи газа в вакуумную камеру через источник плазмы, который позволил добиться стабильной работы порошковых катодов при осаждении покрытий нитридов.

В условиях подачи высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложку получены покрытия системы Ti-Si-N. Установлено, что содержание кремния в покрытиях в 2-7 раз ниже, чем в катоде. Получению покрытий с достаточным для обеспечения высокой твердости содержанием кремния способствуют: исключение добавок аргона из состава рабочего газа, уменьшение амплитуды потенциала смещения до 1 кВ и его частоты до (1-2) кГц.

Список литературы

1. Veprek S., Veprek-Heijman M., Karvankova P., Prochazka J. // *Thin Solid Films*. 2005. V. 476. P. 1-29.
2. Прибытков Г.А., Гурских А.В., Шулаев В.М., Андреев А.А., Коржова В.В. // *Физика и химия обработки материалов*. 2009. № 6. С. 34-40.
3. Pelletier J., Anders A. // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2005. № 33. LBNL-57610.
4. Васильев В.В., Лучанинов А.А., Стрельницкий В.Е. // *ВАНТ*. 2014. № 1. С. 97-100.
5. Васильев В.В., Лучанинов А.А., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. и др. // *ВАНТ*. 2009. № 2. С. 173-180.
6. Белоус В.А., Заднепровский Ю.А., Ломино Н.С., Соболев О.В. // *ЖТФ*. 2013. Т. 83. Вып. 7. С. 69-76.

DEPOSITION OF NITRIDE COATING FROM THE FILTERED VACUUM-ARC PLASMA OF Ti-Si CATHODES, OBTAINED BY POWDER METALLURGY

V.V. Vasyliiev¹, A.A. Luchaninov¹, E.N. Reshetnyak¹, V.E. Strel'nitskij¹, G.N. Tolmacheva¹, G.A. Pribytkov², A.V. Gurskikh², M.G. Krinitcyn²

¹National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology"

Academicheskaya str, 1, Kharkov, 61108, Ukraine; e-mail: strel'nitskij@kipt.kharkov.ua

²Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Academicheskyy Ave., 2/4, Tomsk, 634055, Russia

Ti-Si cathodes for vacuum arc evaporation and deposition nitride coatings have been fabricated by powder metallurgy technology. High quality low-porosity cathode materials which contain up to 20 at.%Si can be produced by sintering of Ti+Ti₅Si₃ powder mixtures. Method for feeding the reaction gas into the vacuum chamber through the source of filtered vacuum-arc plasma was used, which allowed stable operation of the source with the powder cathodes during the deposition of nitride coatings. Influence of depositions parameters on the composition, structure and properties of Ti-Si-N coatings was investigated. Conditions that allow synthesizing nanostructure coatings with high hardness were determined.