

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ИМПУЛЬСНОГО ПОТЕНЦИАЛА СМЕЩЕНИЯ НА ПОДЛОЖКЕ НА СТРУКТУРУ И НАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОКРЫТИЙ TiN, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ФИЛЬТРОВАННОЙ ВАКУУМНО-ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ

В.В. Васильев, А.А. Лучанинов, Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий
Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
ул. Академическая 1, 61108 Харьков, Украина, strelnitskij@kipt.kharkov.ua

Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа исследовано влияние частоты повторения и длительности импульсов высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложке с амплитудой 1,5 кВ на структуру и напряженное состояние покрытий TiN, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы. Установлено, что изменение частоты подачи импульсов в интервале от 2,5 до 12 кГц и длительности импульсов от 6 до 20 мкс не приводит к существенным изменениям элементного состава, микроструктуры, фазового состава и преимущественной ориентации в покрытиях TiN. Уровень сжимающих остаточных напряжений и размер кристаллитов в покрытиях немонокотонно изменяются в пределах 8,5-10,5 ГПа и 6-9 нм, соответственно, в зависимости от соотношения между длительностью импульсов и их периодом. Максимальные напряжения и минимальные размеры кристаллитов наблюдаются в покрытиях, осажденных в условиях, когда время действия высоковольтного потенциала составляет 5-7% от общего времени осаждения.

Введение

Процесс вакуумно-дугового осаждения широко используется для реактивного осаждения износостойких нитридных покрытий на поверхность инструмента и деталей машин. Плазма, генерируемая катодной дугой, является высокоионизированной и содержит высокую концентрацию металлических ионов, энергия которых может контролироваться путем приложения потенциала смещения к подложке. Для повышения качества и адгезии к подложке нанесенных покрытий в последнее время используют подход, сочетающий процессы осаждения и имплантации. При таком подходе осаждение происходит в условиях интенсивной ионной бомбардировки, которая обеспечивается путем подачи на подложку высоковольтного импульсного потенциала смещения, что позволяет синтезировать покрытия с плотной структурой. Изменение параметров импульсного потенциала дает возможность регулировать уровень остаточных напряжений в покрытиях, чрезвычайно высокое значение которых может быть причиной низких эксплуатационных свойств и даже разрушения покрытий [1].

Целью данной работы являлось изучение влияния частоты повторения и длительности импульсов высоковольтного потенциала смещения на подложке на структуру и напряженное состояние покрытий TiN, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы.

Методика эксперимента

Покрытия TiN осаждались вакуумно-дуговым способом с использованием катода из технически чистого титана на модернизированной установке типа «Булат-6», оборудованной прямолинейным магнитоэлектрическим фильтром плазмы от макрочастиц [2]. Осаждение проводилось при токе дуги 100 А в условиях подачи отрицательного высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложки из полированной нержавеющей стали 12Х17 размером 20×17×2 мм. Все эксперименты осуществлялись при амплитуде импульсного потенциала – 1,5 кВ и различных значениях

частоты повторения (f) и длительности (τ) импульсов, которые изменялись в интервалах 2,5-12 кГц и 6-20 мкс, соответственно. В промежутках между импульсами подложка находилась при самосогласованном «плавающем» потенциале – (3-20) В. Осаждение покрытий проводилось при давлении 0,04 Па в среде азота, который подавался в вакуумную камеру через катодный узел. Время осаждения покрытий TiN составляло 30 минут.

Исследование элементного состава и структуры поперечных изломов покрытий осуществлялось методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEOL JSM-7000F, оснащенном приставкой для энергодисперсионного рентгеновского анализа.

Изучение фазового состава, текстуры, субструктуры и напряжений в покрытиях проводилось методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Philips PW 3710 в излучении Cu-K α с использованием съемок в θ - 2θ и скользящей геометрии. Размер областей (L) когерентного рассеяния (ОКР) в покрытиях рассчитывался из соотношения Шеррера по уширению пиков (220) на θ - 2θ дифрактограммах. Уровень остаточных напряжений (σ) определялся методом рентгеновской тензометрии с использованием $\sin^2\psi$ способа, модифицированного для скользящей схемы дифракции рентгеновских лучей.

Результаты и их обсуждение

Согласно данным электронной микроскопии толщина всех покрытий, осажденных при разных значениях частоты повторения и длительности импульсов высоковольтного потенциала смещения на подложке, составляет около 2,5 мкм, т.е. скорость осаждения покрытий не зависит от параметров потенциала смещения. Все покрытия имеют насыщенный золотой цвет, блестящую поверхность и сходную микроструктуру. Электронно-микроскопическое изображение поперечного излома одного из покрытий приведено на рис. 1. Видно, что покрытие является однородным по толщине с гладкой поверхностью и незначитель-

ным количеством дефектов в виде капель, что свидетельствует о хорошей фильтрации вакуумно-дуговой плазмы от макрочастиц. Структура излома плотная столбчатая, что соответствует Зоне 2 на структурной диаграмме Андерса [3]. Средняя ширина столбцов около 100 нм. Покрытие содержит 49 ат.% титана и 51 ат.% азота, что соответствует стехиометрическому составу мононитрида TiN. Рентгеноструктурные исследования подтверждают, что единственной фазой, которая формируется в покрытиях, является TiN с кубической структурой типа NaCl.

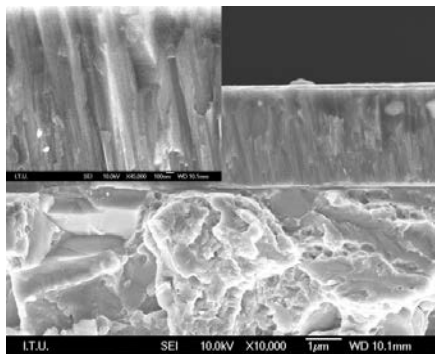


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение поперечного излома покрытия TiN ($f = 12$ кГц, $\tau = 6$ мкс)

На рисунках 2 и 3 показаны θ - 2θ дифрактограммы покрытий, осажденных при различных параметрах импульсного потенциала смещения. На всех дифрактограммах присутствуют слабые линии стальной подложки и очень интенсивная линия покрытия (220) TiN. Остальные линии TiN не выявляются что связано с формированием в покрытиях сильной текстуры аксиального типа с осью [110] в направлении нормали к поверхности покрытия. Кривая качения отражения (220) свидетельствует, что угол рассеяния текстуры составляет около 10 градусов.

При изменении параметров импульсного потенциала смещения общий вид дифрактограмм покрытий сохраняется, но характеристики дифракционной линии (220) TiN изменяются. Так при фиксированной частоте повторения импульсов 12 кГц с ростом длительности импульса от 6 до 20 мкс интенсивность линии (220) в максимуме увеличивается, полуширина уменьшается, а положение максимума смещается в сторону больших углов (см. рис. 2). Как показали результаты обработки дифрактограмм в стандартной и скользящей схемах дифракции, такие изменения обусловлены ростом размера ОКР в покрытиях от 6.3 до 8.5 нм и снижением уровня сжимающих остаточных напряжений от 9.6 до 8.4 ГПа.

Изменение частоты повторения импульсов потенциала тоже оказывает влияние на структурные характеристики покрытий, что находит свое отражение на дифрактограммах (см. рис. 3). При фиксированной длительности импульса 6 мкс увеличение частоты от 2.5 до 12 кГц приводит к снижению размера ОКР в покрытиях от 8.9 до 6.3 нм. Уровень остаточных напряжений изменяется немонотонно: сначала увеличивается с 8.6 до 10.7 ГПа, а затем уменьшается до 9.6 ГПа.

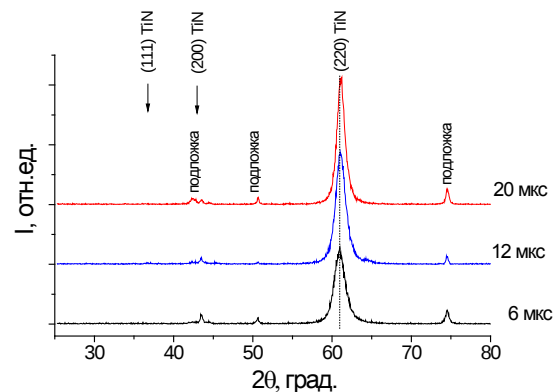


Рис. 2. Дифрактограммы покрытий, полученных при разной длительности импульсов высоковольтного потенциала смещения на подложке ($f = 12$ кГц)

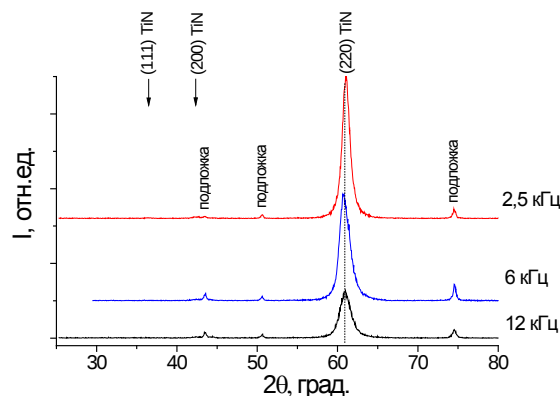


Рис. 3. Дифрактограммы покрытий, полученных при разной частоте повторения импульсов высоковольтного потенциала смещения на подложке ($\tau = 6$ мкс)

Анализ полученных результатов показал, что при фиксированном значении амплитуды высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложке ключевым параметром, который определяет размер ОКР и уровень сжимающих напряжений в покрытиях TiN, является параметр численно равный произведению $f \cdot \tau \cdot 100\%$, который показывает процентное соотношение между длительностью импульсов и их периодом, т.е. процент, который составляет время действия высоковольтного потенциала от общего времени осаждения. На рис. 4а показана зависимость уровня сжимающих напряжений в покрытиях от этого параметра. Видно, что с ростом времени действия импульсов от 1 до 25% уровень напряжений изменяется немонотонно. Сначала напряжения резко растут от 8.5 ГПа до 10.5 ГПа, а затем постепенно уменьшаются до прежнего уровня. Максимум зависимости наблюдается при значении параметра близком к 5%. Размер ОКР в покрытиях с ростом параметра тоже меняется немонотонно, но в отличие от напряжений зависимость для ОКР, приведенная на рис. 4б, имеет минимум.

Хорошо известно, что потенциал, подаваемый на подложку, влияет на энергию частиц плазмы и играет роль ускоряющего потенциала. С его увеличением возрастает энергия бомбардирующих ионов, которые участвуют в структурных преоб-

разованиях поверхности растущей пленки. Зависимость напряжений от величины потенциала имеет максимум и хорошо описывается теоретическими моделями на основе модели Дэвиса [4] как для постоянного, так и для импульсного потенциала смещения на подложке при осаждении покрытий TiN [5, 6]. В соответствии с моделью Дэвиса изменение внутренних напряжений в осаждаемых пленках зависит от конкурирующих процессов поверхностной ионной бомбардировки и последующей релаксации структуры.

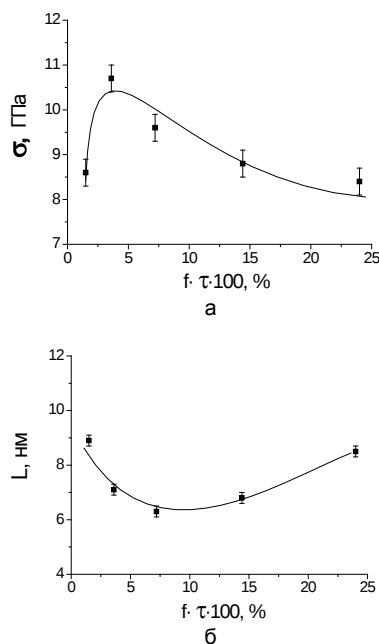


Рис. 4. Влияние процентного соотношения между длительностью импульсов и их периодом на уровень остаточных напряжений (а) и размер областей когерентного рассеяния (б) в покрытиях

В наших экспериментах амплитуда импульсного потенциала смещения на подложке была фиксирована. Наблюдаемый ход зависимости напряжений при изменении параметра $f \cdot \tau \cdot 100\%$ подобен тому, который наблюдают при изменении амплитуды. Это происходит, поскольку увеличение параметра $f \cdot \tau \cdot 100\%$ при постоянной амплитуде потенциала смещения приводит к росту мощности, подводимой бомбардирующими иона-

ми, что, по-видимому, эквивалентно изменению амплитуды осаждаемых ионов, поскольку в обоих случаях изменяется подводимая к подложке мощность.

Заключение

Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа исследовано влияние частоты повторения и длительности импульсов высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложке амплитудой 1.5 кВ на структуру и напряженное состояние покрытий TiN, осажженных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы.

Установлено, что изменение частоты подачи импульсов в интервале от 2.5 до 12 кГц и их длительности от 6 до 20 мкс не приводит к существенным изменениям элементного состава, микроstructures, фазового состава и преимущественной ориентации в покрытиях TiN. Единственной фазой в покрытиях является нитрид TiN с кубической структурой типа NaCl с сильной текстурой аксиального типа с осью [110] в направлении нормали к поверхности. Покрытия имеют стехиометрический состав и плотную столбчатую микроstructure.

В зависимости от соотношения между длительностью импульсов и их периодом уровень сжимающих остаточных напряжений и размер областей когерентного рассеяния в покрытиях немонотонно изменяются в пределах 8 - 11 ГПа и 6 - 9 нм, соответственно. Максимальные напряжения и минимальные значения ОКР наблюдаются в покрытиях, осажженных в условиях, когда время действия высоковольтного потенциала составляет 5-7% от общего времени осаждения.

Список литературы

1. Anders A. Cathodic Arcs. New York: Springer Inc., 2008. 540 p.
2. Vasylyev V.V., Luchaninov A.A., Strel'nitskij V.E. // Вопросы атомной науки и техники. 2014. № 1. С. 97-100.
3. Anders A. // Thin Solid Films. 2010. V. 518, P.4087-4090.
4. Davis C. A. // Thin Solid Films. 1993. V. 226. P. 30-34.
5. Akkaya S., Vasylyev V., Reshetnyak E. et al // Surface & Coatings Technology. 2013. V. 236. P. 332 - 340.
6. Kalinichenko A., Kozionov S., Perepelkin S., Strel'nitskij V. // East European Journal of Physics. 2014. V. 1, No.4. P. 58-64.

INFLUENCE OF HIGH-VOLTAGE PULSE BIAS POTENTIAL PARAMETERS ON THE STRUCTURE AND STRESS OF TIN COATINGS DEPOSITED FROM FILTERED CATHODIC-ARC PLASMA

V.V. Vasylyev, A.A. Luchaninov, E.N. Reshetnyak, V.E. Strel'nitskij
National Science Centre "Kharkov Institute of Physics & Technology"
1 Akademicheskaya str., 61108 Kharkov, Ukraine, strel'nitskij@kipt.kharkov.ua

Scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis were used to study the effect of repetition frequency and pulse duration of a high-voltage pulsed substrate bias potential of 1.5 kV amplitude on the structure and stress state of TiN coatings deposited from a filtered vacuum arc plasma. It was found that variation of the repetition frequency of pulses in the range of 2.5 to 12 kHz and the pulse duration from 6 to 20 μ s does not cause the significant changes in composition, microstructure, phase composition, and preferential orientation of TiN coatings. The only phase in the coatings is TiN nitride with a cubic structure of the NaCl type with a strong axial-type texture with an axis [110] in the direction of the normal to the surface. The coatings have an almost stoichiometric composition (49 at.% Ti and 51 at.% N) and a dense columnar microstructure. The level of residual compressive stresses and the size of crystallites in coatings vary non-monotonically within the ranges of 8.5-10.5 GPa and 6-9 nm, respectively, depending on the duty cycle of the pulses. The maximum stress value and minimum size of crystallites are observed in coatings deposited under condition the duty cycle equals to 5-7%.