

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАЖДЕНИЯ НА НАНОСТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Ti-N С ЛЕГИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ Si И Y

В.А. Белоус, Ю.А. Заднепровский, Н.С. Ломино

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая 1, 61108 Харьков, Украина, yuz@kipt.kharkov.ua*

Методом вакуумно-дугового осаждения при использовании титановых катодов, легированных малыми добавками кремния и иттрия, получены нитридные покрытия с различным содержанием этих добавок. Используя методы рентгеноструктурного анализа и электронной оптики, исследованы структурные характеристики получаемых покрытий в зависимости от процентного содержания Si и Y. Состав покрытий изменяли в зависимости от величин используемых параметров процесса осаждения – давления реакционного газа (азота) и отрицательного смещения на подложке. Промонстрирована высокая чувствительность структурных изменений, происходящих в покрытиях, связанная с влиянием содержания легирующих элементов. Наблюдались эффекты измельчения характерных размеров кристаллических структур вплоть до размеров ~ 10 нм. Проведен комплекс сравнительных исследований служебных характеристик получаемых покрытий в зависимости от процентного состава легатур.

Введение

Многокомпонентные катоды активно используются в практике вакуумно-дугового осаждения при получении покрытий различного функционального назначения. Физико-механические и служебные характеристики таких покрытий зачастую существенно превышают аналогичные свойства покрытий, получаемых при использовании монокатодов. Однако общего подхода к подбору оптимальных пропорций легирующих элементов, входящих в состав катодов сложного состава, пока не выработано. Как показано во многих экспериментах, в зависимости от условий процесса осаждения элементный состав покрытий может существенно отличаться от состава катодов [1], и получение покрытий с повышенными служебными характеристиками может быть осуществлено при проведении процесса осаждения только в достаточно узких диапазонах изменения параметров этого процесса. Таким образом, проблема получения многокомпонентных покрытий, обладающих улучшенными характеристиками, может быть решена как на пути экспериментального нахождения оптимальных пропорций для отдельных элементов, входящих в состав катодов, так и при проведении оптимизации параметров процесса вакуумно-дугового осаждения.

Целью настоящей работы является исследование влияния малых добавок легирующих элементов – кремния и иттрия в составе титанового катода на изменение структурных характеристик получаемых конденсатов. Были выполнены исследования характеристик покрытий, полученных с помощью катодов следующих составов: Ti, Ti-4.5Si, 4.5Si-2.5Y и Ti-4.5Si-1.5Y (приведенные пропорции соответствуют весовым процентам).

Условия эксперимента и используемые методики

Осаждение многокомпонентных покрытий проводили на вакуумной установке с использованием вакуумно-дугового источника металлической плазмы [2]. Соосно с катодным узлом источника плазмы находился цилиндрический анод с фокусирующей магнитной системой и кольцевыми диафрагмами, частично задерживающими

капельную составляющую продуктов эрозии катода. В качестве реактивного газа в камеру напускали азот. Покрытия осаждались на образцы (подложки), расположенные напротив источника плазмы на расстоянии ~350 мм от торца катода. В качестве материала подложек использовалась сталь марки 12X17 и 12X18H9. Образцы имели размер 10x20 мм при толщине 1.5 мм. Толщина осажденных покрытий составляла около 10 мкм. Основными контролируемыми параметрами процесса на стадии осаждения покрытий являлись напряжение смещения, подаваемое на образец, и давление реакционного газа. Ток дуги поддерживали постоянным на уровне 90 А. Предварительная очистка поверхности образцов перед осаждением проводилась по стандартной процедуре с использованием отрицательного потенциала смещения 1 кВ.

Элементный состав покрытий исследовали с помощью рентгенофлуоресцентного метода на приборе «Спрут». Структурные характеристики конденсатов получали на приборе ДРОН – 3 и сканирующем электронном микроскопе JSM-700-1F.

Структурные характеристики Ti-N покрытий с добавками Si и Y

Исследование влияния малых добавок кремния и иттрия на характеристики получаемых нитридных покрытий проведено с использованием методики рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии. Сравнительные изображения изломов покрытий составов TiN и TiSiN с различным содержанием добавок Si приведено на рис. 1. Базовое покрытие на основе TiN характеризуется крупнокристаллическим строением с размерами кристаллитов микронного диапазона. Присутствие в покрытии кремния в количестве 0.4% приводит к измельчению структурных образований с характерными размерами на уровне десятков нанометров. При дальнейшем увеличении содержания кремния до 2.8% в покрытии реализуется аморфно-кристаллическая структура.

Соответствующие рентгеновские спектры образцов с покрытиями разного состава приведены

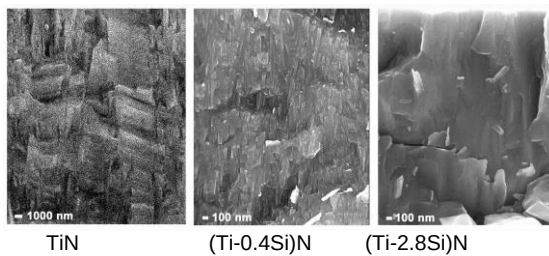


Рис. 1. Структура покрытий TiN по излому при разных добавках Si

на рис. 2, а в таблице 1 – количественные структурные характеристики, полученные из анализа дифрактограмм.

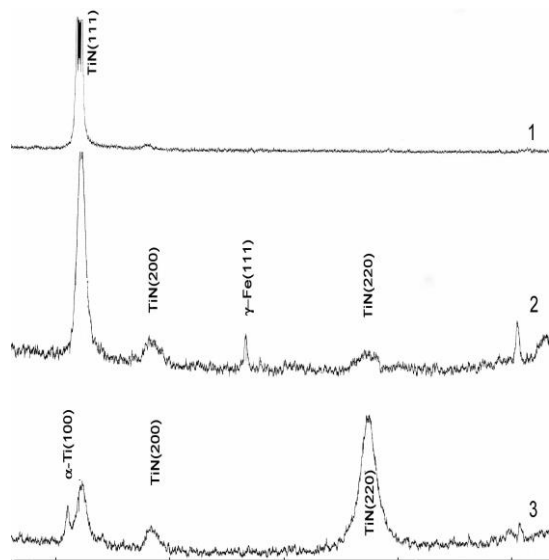


Рис. 2. Дифрактограммы покрытий разного состава: 1 – TiN, 2 – (Ti-0.4Si)N, 3 – (Ti-2.8Si)N

Таблица 1. Структурные характеристики (Ti-Si)N покрытий

Состав покрытия	a, нм	ОКР, нм
TiN	0.4262	41
(Ti-0.4Si)N	0.4275	15
(Ti-2.8Si)N	0.4271	12

Из сравнения характера рефлексов (рис. 2) можно наблюдать изменение кристаллографических ориентаций в получаемых покрытиях. Если в случае TiN-покрытия на дифрактограмме наблюдается только одна сильная линия (111), и добавка в покрытие Si на уровне 0.4% еще не меняет исходной ориентации, то при содержании кремния $C_{Si} \sim 2.8\%$ (рис. 2, кривая 3) наблюдается существенная трансформация рентгеновского спектра, приводящая к уменьшению интенсивности линии (111) и появлению конкурирующей ориентации (220).

Периоды кристаллической решетки для указанных в таблице 1 покрытий отличаются от значения, характерного для массивного нитрида титана стехиометрического состава (0.4243 нм). Наибольшее влияние добавки кремния проявля-

ется в изменении размера области когерентного рассеяния. Если для покрытий состава TiN размер ОКР составляет 41 нм, то в покрытии (Ti-2.8Si)N величина этого параметра снизилась почти в 3.5 раза.

Нами исследовано влияние Y - добавки на изменение структурных характеристик покрытий. Характеристики получаемых покрытий зависят от параметров процесса осаждения. В качестве примера рассмотрено влияние потенциала смещения, прикладываемого к подложке при осаждении покрытий системы (Ti-Si-Y)N. На рис. 3 приведены дифрактограммы покрытий, осажденных в одинаковых условиях, но при разных отрицательных потенциалах на подложке (30 и 80 В). Обращает внимание факт существенного снижения интенсивностей всех линий при повышении потенциала смещения.

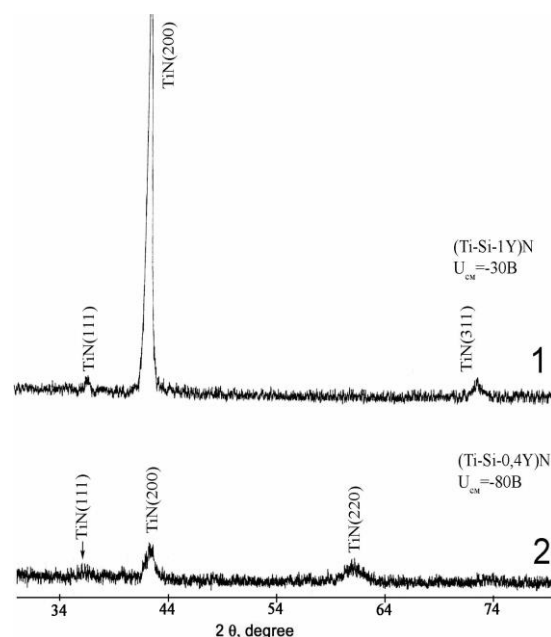


Рис. 3. Дифрактограммы покрытий состава (Ti-Si-Y)N при разных потенциалах

Сравнение дифрактограмм рис. 2 и рис. 3 иллюстрирует влияние малых добавок иттрия на характер рентгеновских рефлексов покрытий. Если состав покрытия (Ti-Si)N дополнить иттрием в количествах до 1%, то линия (111) исчезает практически полностью, и кристаллографическая ориентация в конденсате существенно изменяется: наиболее интенсивной и узкой становится линия (200) (рис. 3, кривая 1).

Как следует из таблицы 2, на размер ОКР для покрытий этих составов оказывают влияние как небольшие добавки легирующих элементов, так и изменения параметра осаждения - величины потенциала смещения на подложке: с повышением этого потенциала наблюдается снижение размера ОКР.

На рис. 4 приведена структура рассмотренных выше покрытий (Ti-Si-Y)N по излому. На левом изображении излома покрытия, полученном при потенциале смещения 30 В, наблюдается выра-

женная столбчатая структура покрытий с субструктурными кристаллитами размером ~ 100 нм.

Таблица 2. Параметр решетки и размер ОКР для покрытий при разных потенциалах смещения

Состав покрытия	U, В	a, нм	ОКР, нм
(Ti-1,8Si-0,9Y)N	30	0.424	27
(Ti-1,8Si-0,4Y)N	30	0.4292	14
(Ti-1,8Si-0,4Y)N	50	0.4297	12
(Ti-1,8Si-0,4Y)N	80	0.4283	9

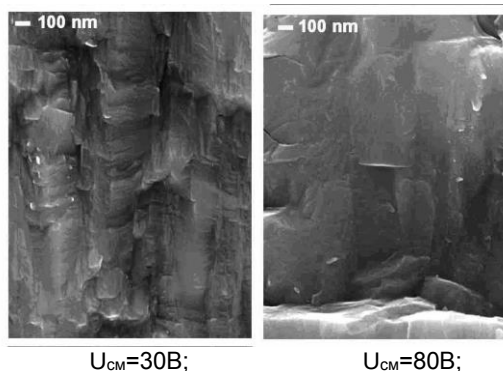


Рис. 4. Структура покрытий (Ti-Si-Y)N по излому при разных потенциалах на подложке

Известно, что потенциал, ускоряющий ионы в процессе их осаждения на подложке, определяет в конечном счете температуру в зоне конденса-

ции. Из сравнения изображения изломов покрытий, полученных при разных потенциалах 30 и 80 В, можно сделать вывод, что осаждение покрытий при более высоких температурных условиях стимулирует трансформацию структурных образований в осаждаемых конденсатах в наноразмерный интервал.

Заключение

Наличие в составе титанового катода малых добавок (1-3 весовых %) кремния и иттрия приводит к значительному измельчению в наноразмерный диапазон структурных характеристик осаждаемых в атмосфере азота конденсатов по сравнению с конденсатами, получаемыми в аналогичных условиях с использованием титанового катода.

Список литературы

1. Аксенов И.И., Белоус В.А., Заднепровский Ю.А., В.И. Коваленко, Ломино Н.С. Влияние малых добавок кремния на служебные характеристики нитрид-титановых покрытий // ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и материаловедение». 2011. № 4. С. 145-149.
2. Аксьонов И.И., Белоус В.А., Голтвяниця С.К., Голтвяниця В.С., Заднепровський Ю.О., Купрін А.І., Ломино М.С., Овчаренко В.Д. Перенесення катодного матеріалу в процесі вакуумно-дугового формування покриттів// ВАНТ, серія: «Фізика радіаційних повреждений і радіаційне матеріалознавство», 2009. № 2. С. 181-184

THE INFLUENCE OF VACUUM-ARC DEPOSITION PARAMETERS ON NANOSTRUCTURAL CHARACTERISTICS OF TI-N COATINGS WITH SI AND Y ALLOYING ADDITIONS

V.A. Belous, Yu.A. Zadneprovsky, N.S. Lomino
National Science Center "Kharkiv Institute of Physics & Technology"
1 Akademichna str., 61108 Kharkiv, Ukraine, yaz@kipt.kharkov.ua

The vacuum-arc deposition technique employing titanium cathodes, alloyed with small additions of silicon and yttrium, has been used to obtain nitride coatings with different content of the additions. The structural characteristics of the obtained coatings were investigated by the X-ray diffraction and electron optics methods as functions of the percentage of Si and Y. The coating composition was varied depending on the parameter values used in the deposition process, namely, the values of reaction gas (nitrogen) pressure and substrate negative bias. A high sensitivity of structural changes occurring in the coatings has been demonstrated to be due to the effects of the alloying element content. Typical size reduction down to ~ 10 nm has been observed in the crystalline structures of the nitride coatings. A variety of comparative studies have been made to investigate the performance characteristics of the obtained coatings in relation to the percentage of addition alloys.