

# ВЛИЯНИЕ АРГОНА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА Ti-Si-N-ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВАКУУМНО-ДУГОВОМ ОСАЖДЕНИИ В ГАЗОВОЙ СМЕСИ «АЗОТ + АРГОН»

*В.А. Белоус<sup>1</sup>, Ю.А. Заднепровский<sup>1</sup>, Н.С. Ломино<sup>1</sup>, О.В. Соболев<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
Харьков, Украина;*

<sup>2</sup>*Научно-технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
Харьков, Украина*

Методами структурного анализа (рентгеновская дифрактометрия и высокоразрешающая сканирующая электронная микроскопия) в сочетании с элементным анализом и изучением твердости микроиндентированием исследовано влияние аргона в смеси газов  $N_2+Ar$  на элементно-фазово-структурное состояние и микротвердость вакуумно-дуговых покрытий системы  $Ti-Si-N$ . Установлена возможность получения в смеси  $N_2+Ar$  (8...12 %) сверхтвердого состояния (твердость около 50 ГПа). Показано, что такое состояние определяется нанометровым (25...30 нм) размером кристаллитов нитрида и текстурой роста с семейством плоскостей  $\{100\}$ , параллельных поверхности роста, что соответствует минимуму поверхностной энергии. Особенностью процесса осаждения в смеси  $N_2+Ar$  при давлении  $p > 5 \cdot 10^{-3}$  Торр является повышение эффективности ионизации пленкообразующих частиц, приводящее к увеличению твердости конденсата. Обсуждены механизмы ионно-атомного взаимодействия в газовой среде с аргоновой составляющей.

## 1. 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.

Технологи, работающие с вакуумно-дуговым оборудованием, отмечают определенные удобства при проведении процессов осаждения, когда к реакционному газу добавляют инертный аргон. В этом случае существенно легче преодолеваются стартовые трудности, связанные с запуском источника плазмы, а разряд в аргоне горит стабильно, без погасаний. Тем не менее, очевидно, не следует сводить влияние аргона в процессах дугового осаждения только к этим особенностям организации горения самого разряда.

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 данной работе проведены взаимодополняющие элементно-фазово-структурные исследования роли аргона, находящегося в реакционном объеме в составе газовой смеси различных пропорций с реакционным газом – азотом, при осаждения покрытий системы  $Ti-Si-N$ . Такие покрытия являются более перспективными для создания материалов с повышенной твердостью по сравнению с хорошо изученными покрытиями системы  $Ti-N$ .

## 2. УСЛОВИЯ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Покрытия системы  $Ti-Si-N$  (с толщиной ~ 10 мкм) получались методом вакуумно-дугового осаждения с использованием в качестве катодного материала титана, легированного 5 мас. % кремния.

Чтобы учесть влияние малых добавок кремния, проводился контрольный эксперимент с покрытиями, полученными с использованием катода из титана марки ВТ1-0. Начальный вакуум в камере составлял  $p = 1 \cdot 10^{-5}$  Торр. Рабочая смесь газов ( $N_2 + Ar$ ) для напуска в камеру создавалась в отдельном баллоне, и подача её осуществлялась с помощью автоматического натекателя. Суммарное давление этой смеси в камере изменялось в пределах  $10^{-5} \dots 10^{-2}$  Торр. Ток дуги поддерживался на уровне 90 А. Расстояние между катодом и подложкодержателем, к которому крепились плоские образцы из стали 12Х17 размером 10x20x1 мм, составляло 35 см. Отрицательный потенциал на подложке – около -50 В.

С помощью газового анализатора МХ 7203 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» (ХФТИ, Харьков).

Скорость осаждения конденсатов  $V$  определялась двумя методами: при помощи микроинтерферометра МИИ-4 (мкм/ч), и гравиметрическим методом за фиксированное время (мкг/(мм<sup>2</sup>·ч)). Измерения микротвёрдости покрытий проводились на микротвердометре ПМТ-3 с пирамидой Виккерса 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.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 1 приведены результаты по оценке скорости осаждения покрытий в азотной или аргоновой атмосферах в широком диапазоне изменения их давлений. Как следует из приведенных зависимостей  $V(p)$ , при давлениях ниже  $2 \cdot 10^{-3}$  Торр, т.е. когда длина свободного пробега испаренных и ионизированных частиц материала катода превышает расстояние «катод–подложка», скорость осаждения конденсата не зависит от давления газа. При дальнейшем повышении давления, когда возрастает вероятность соударений ионов с молекулами  $N_2$  или атомами  $Ar$ , происходит рассеяние исходного потока ионов из эродирующего катода, и скорость осаждения снижается, причём в атмосфере азота она остаётся выше, чем в атмосфере аргона. Таким образом, аргоновая газовая мишень является более эффективным рассеивателем для плазмы на основе

$Ti$ , чем азотная газовая мишень. Это является достаточно прогнозируемым эффектом, так как потери энергии при столкновении близких по массам атомов титана и аргона значительно выше, чем величина энергетических потерь для титана в азоте.

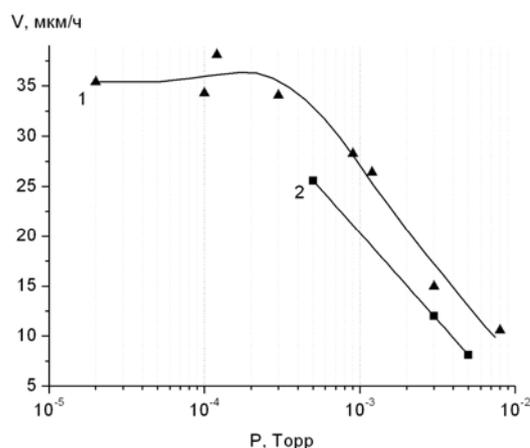


Рис. 1. Скорость осаждения конденсата в атмосферах азота (1) и аргона (2)

При использовании смесей газов «азот+аргон» в различных пропорциях была изучена зависимость микротвёрдости  $H_{\mu}$  получаемых конденсатов в диапазоне давлений  $p = 10^{-5} \dots 10^{-2}$  Торр (рис. 2).

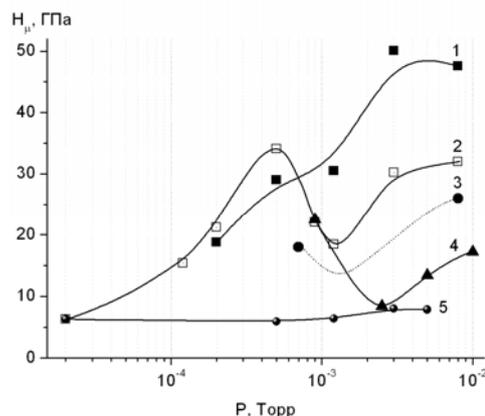


Рис. 2. Микротвёрдость конденсатов при различных составах газовой смеси  $N_2 + Ar$  в зависимости от общего давления. Процент аргона в смеси, %: 1 – 11; 2 – 0; 3 – 17; 4 – 33; 5 – 100

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  $p = 5 \dots 6 \cdot 10^{-4}$  Торр связан с появлением кристаллитов нитрида титана. При этом недостаток азота для формирования в покрытии стехиометрического по составу мононитрида 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 вес. %) кремний входит в состав конденсата в виде твёрдого раствора.

Появление второго максимума при более высоком давлении и соответственно высокой плотности атомов 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  $Ar$  (см. кривые 1, 3, 4 на рис. 2) наблюдаются отличия в характере поведения зависимостей  $H_\mu(p)$  по сравнению с таковыми в чистом азоте (кривая 2). Это наиболее ярко выражено при давлениях  $p > 1 \cdot 10^{-3}$  Торр. Наблюдаемый в этих условиях рост твердости конденсата может быть связан с дополнительной активацией реакционных компонент плазмохимического синтеза. Механизм такой активации (ионизации и диссоциации) описан в работе [10]. В смеси газов действие этого механизма приводит к образованию на подложке плотного конденсата с нехарактерной (для данных режимов получения покрытий в атмосфере азота) текстурой кристаллитов с осью [100] (см. спектр 4 на рис. 5). Последние менее подвержены селективному распылению и обладают высокими механическими характеристиками.

Следует отметить, что при напуске чистого аргона в достаточно широком диапазоне давлений (до  $p = 2 \cdot 10^{-3}$  Торр) его наличие в разрядном промежутке не сказывается заметным образом на микротвердости конденсатов, которая остаётся на уровне значений, характерных для плёнок, получаемых в высоком вакууме (рис. 2, кривая 5). Однако при дальнейшем увеличении давления аргона в интервале  $p = 3 \cdot 10^{-3} \dots 10^{-2}$  Торр наблюдается постепенный рост микротвердости этих покрытий. Кроме того, нужно отметить (см. кривую 5 на рис. 2), что в случае использования катода из титана с 5 вес. % *Si* твердость покрытия при давлении аргона  $p = 8 \cdot 10^{-3}$  Торр существенно выше ( $H_\mu = 8$  ГПа), чем у покрытия, полученного в тех же условиях при использовании катода из титана марки ВТ-1-0, для которого  $H_\mu = 2,3$  ГПа.

Анализ субструктурных характеристик показал, что размер кристаллитов, определенный методом аппроксимации формы дифракционных максимумов от плоскостей (по двум порядкам) [11], составляет для низкого давления аргона  $p = 5 \cdot 10^{-4}$  Торр величину 42 нм, а для большего давления ( $p = 5 \cdot 10^{-3}$  Торр) – величину 23 нм. (Результаты влияния атмосфер разного состава на размер

кристаллитов получаемых покрытий приведены в табл. 1).

Таблица 1

Влияние условий осаждения (газовая среда и давление) на размеры кристаллитов в покрытиях

Условия осаждения		Размер кристаллитов, нм
Газовая среда	P, Торр	
Ar	$5 \cdot 10^{-4}$	42
Ar	$5 \cdot 10^{-3}$	23
$N_2$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	45
$N_2$	$8 \cdot 10^{-3}$	40
11%Ar	$9 \cdot 10^{-4}$	28,5
11%Ar	$8 \cdot 10^{-3}$	27

Такие результаты хорошо укладываются в механизм 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.

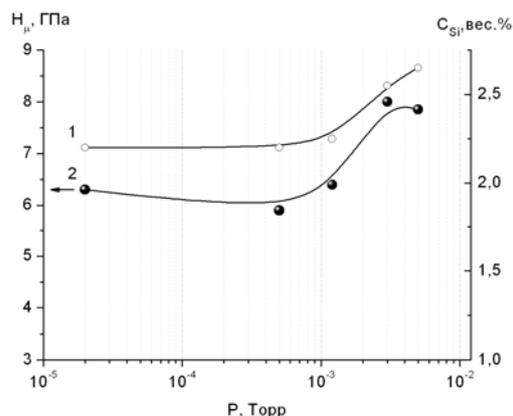


Рис. 3. Концентрация кремния (1) и микротвердость покрытий (2) при разных давлениях рабочего газа – аргона

На рис. 3 в увеличенном масштабе представлена одна из зависимостей  $H_\mu(P_{Ar})$  (см. рис. 2, кривая 5) и для сопоставления с ней приведена кривая содержания кремния в покрытии. Видна хорошая корреляция между величинами  $C_{Si}$  и  $H_\mu$ , имеющая место при всех давлениях аргона из диапазона  $10^{-5} \dots 10^{-2}$  Торр, т. е. причина увеличения микротвердости покрытия непосредственно связана с увеличением в нём относительного содержания кремния. Наиболее вероятными причинами повышения твердости при  $P_{Ar} > 10^{-3}$  Торр 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*) происходит обогащение покрытия более легкими атомами *Si* и измельчение зерен-кристаллитов.

На рис. 4 приведена зависимость  $H_{\mu}(C_{Si})$  для покрытий, полученных при определённом значении давления газовой смеси  $N_2 + Ar$ , а именно, при  $p = 8 \cdot 10^{-3}$  Торр, т. е. при котором наблюдаемые на рис. 2 увеличения микротвёрдости наиболее существенны. Из рисунка видно, что существует оптимальная пропорция газов в смеси (в данном случае  $\frac{p_{Ar}}{p_{N_2} + p_{Ar}} \approx 0.11$ ), при которой

микротвёрдость конденсата имеет максимальную величину – вблизи 50 ГПа, что заметно превышает соответствующее значение  $H_{\mu}$  для покрытий нитрида титана, полученных в азотной среде (26,7 ГПа).

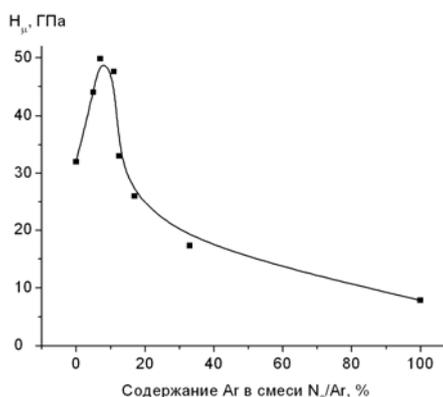


Рис. 4. Микротвёрдость конденсатов при различных содержаниях аргона в смеси  $N_2 + Ar$  ( $p = 8 \cdot 10^{-3}$  Торр)

При отклонении от этой пропорции в сторону уменьшения или увеличения процентного содержания аргона наблюдается снижение микротвёрдости. Необходимо отметить, что в аргоновой атмосфере при  $p > 1 \cdot 10^{-3}$  Торр не происходит снижения микротвёрдости до величины, полученной для покрытия, осаждённого без напуска газа.

На рис. 5 представлены рентгенодифракционные спектры покрытий, полученных при двух значениях давления ( $p_1 = 9 \cdot 10^{-4}$  и  $p_2 = 8 \cdot 10^{-3}$  Торр) как в среде чистого азота, так и в смеси газов (азот+аргон) с оптимальным содержанием аргона (~10%), 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 ( $p_1 = 9 \cdot 10^{-4}$  Торр), формируется преимущественная ориентация кристаллитов (аксиальная текстура) с плоскостью (111), параллельной поверхности роста. При повышении давления азота появляется также и другая ориентация для фазы  $TiN$  – (220). И лишь в спектре 4 для покрытия, полученного в смеси газов при высоком давлении, наблюдается характерная только для этого состояния преимущественная ориентация плоскости (200) параллельно поверхности роста (см. рис. 5).

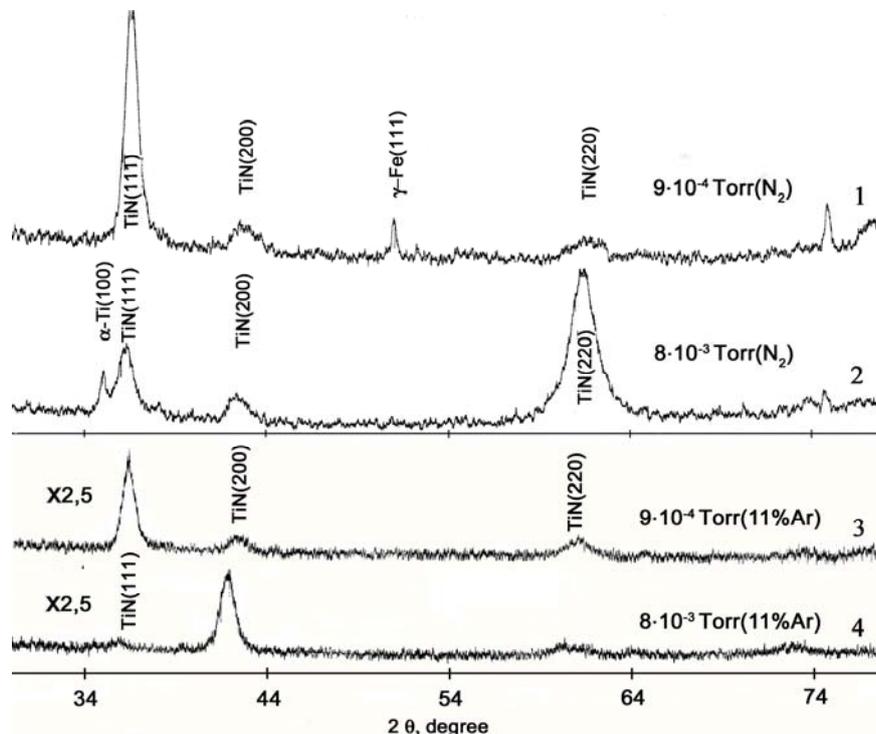


Рис. 5. Участки рентгенодифракционных спектров покрытий состава  $Ti-Si-N$ , полученных в разных газовых средах: 1 и 2 – в среде азота; 3 и 4 в смеси (азот+аргон) с содержанием аргона ~10% при давлениях 1 и 3 –  $p_1 = 9 \cdot 10^{-4}$  Торр, а 2 и 4 –  $p_2 = 8 \cdot 10^{-3}$  Торр (интенсивности нижней пары кривых для сравнения с интенсивностями верхней пары кривых надо увеличить в 2,5 раза)

В этом диапазоне давлений возможно образование фазы  $Si_3N_4$ , ответственной за повышение относительного содержания кремния в покрытии. Действительно, в этом случае образование связанного комплекса атомов с высокой суммарной массой должно приводить к снижению расплывающего воздействия атомами титана в процессе конденсации [8, 12]. Однако фаз нитрида кремния в покрытии методом рентгеновской дифрактометрии не обнаружено, возможно, в силу их рентгеноаморфности. При этом не выявлено и других фаз, способных быть ответственными за повышение микротвёрдости конденсата.

При большем давлении отмечено увеличение полуширины рефлексов и уменьшение их интенсивности, что соответствует уменьшению среднего размера кристаллитов. Размер кристаллитов, определенный методом аппроксимации по ширине профиля двух порядков отражения дифракционных рефлексов, уменьшается с повышением давления чисто азотной атмосферы от 45 нм до 40 нм (при  $p_2 = 8 \cdot 10^{-3}$  Торр). В случае смеси (азот+аргон) с содержанием аргона  $\sim 10\%$  при давлении  $p_1 = 9 \cdot 10^{-4}$  Торр средний размер кристаллитов составлял 28,5 нм, а при  $p_2 = 8 \cdot 10^{-3}$  Торр размер составлял 27 нм (см. табл. 1). Еще одной возможностью повышения твердости в этом случае является синтез карбидных соединений типа  $Ti-C$ , образованных при проведении процесса в условиях масляных систем получения вакуума внутри вакуумной камеры, 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 микротвёрдости в аргоновой среде в этом же интервале давлений. Во-вторых, и это наиболее важно для снятия выдвинутого предположения, прирост  $H_\mu$ , приведенный на рис. 4, связан не только с определённым 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. 2). Из 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 микротвёрдость) 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.

Таблица 2

Относительное содержание элементов в различных покрытиях

Газовая среда	P, Торр	Концентрация, вес. % (ЯФМ)					Содержание Si, вес.% (РФМ)
		C	O	N	Ar	Si	
1. Вакуум	$2 \cdot 10^{-5}$	-	<0,01	-	-	2,79	1,5
2. Ar	$5 \cdot 10^{-3}$	-	<0,01	-	0,74	4,69	3
3. N <sub>2</sub>	$9 \cdot 10^{-4}$	-	<0,01	23,64	-	1,49	1
4. N <sub>2</sub>	$8 \cdot 10^{-3}$	-	<0,01	25,34	-	4,33	2,9

Увеличение твердости при напуске в вакуумную камеру аргона наблюдалось и на чистом титане марки ВТ-1-0. Так, при давлении  $p = 5 \cdot 10^{-3}$  Торр микротвёрдость покрытия  $H_\mu = 2.3$  ГПа, в то время как без напуска аргона ( $p = 5 \cdot 10^{-5}$  Торр)  $H_\mu = 1,6$  ГПа. Такой результат можно связать как с уменьшением размера кристаллитов с ростом давления Ar, так и, по-видимому, с искажениями кристаллической решётки  $\alpha-Ti$ , вызванными присутствием в ней атомов аргона.

При этом, как видно из рис. 6, рентгенодифракционные спектры от полученных в аргоне покрытий имеют схожий вид как при низком, так и при высоком давлении аргона и свидетельствуют о присутствии фазы  $\alpha-Ti$  с преимущественной ориентацией базисной плоскости (002) параллельно поверхности роста. Отметим также уменьшение интенсивности (см. вставку рис. 6) и увеличение полуширины рефлексов  $\alpha-Ti$  при повышении давления аргоновой атмосферы.

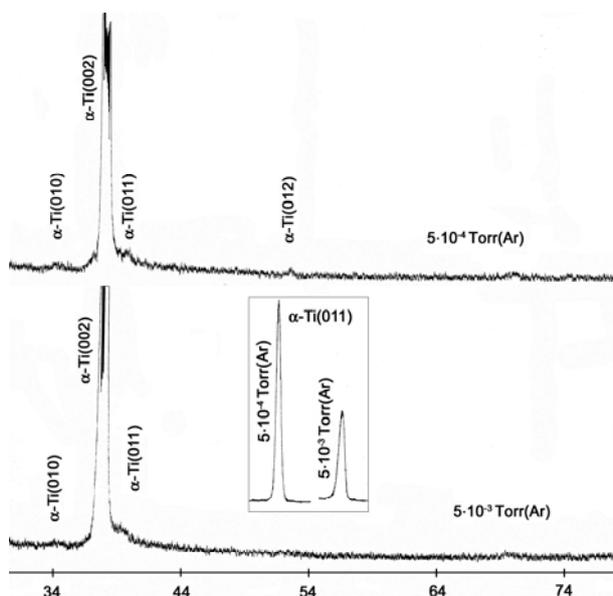


Рис. 6. Участки рентгенодифракционных спектров покрытий, полученных из титана VT-1-0 при разных давлениях аргона

### 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 *N<sub>2</sub>*. 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 с 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 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 ГПа, см. рис. 4) соответствует структурному состоянию покрытия с преимущественной ориентацией параллельно поверхности роста плоскости (200) (см. спектр 4 на рис.5). Как следует из работы [12], для мононитрида титана с

кристаллической решеткой типа NaCl наибольшей ретикулярной плотности отвечает плоскость (200) с плотностью 4 атом/а<sup>2</sup> (где а – период решетки). Плоскости (220) и (111) имеют меньшую ретикулярную плотность 2,83 и 2,31 атом/а<sup>2</sup> соответственно. В соответствии с приведенными выше оценками поверхностной плотности появление плоскости преимущественной ориентации (200) 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 двухосного 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 нм, что 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  $R < R_c \approx G \cdot b / \tau_0$ , где  $G$  – модуль сдвига;  $b$  – вектор Бюргерса;  $\tau_0$  – стартовые напряжения для дислокаций [13]. При  $\tau_0$ , близком к теоретическому пределу прочности решетки на сдвиг ( $\sim 0,01 \dots 0,1 G$ ),  $R_c < 10 \dots 100b \approx 3 \dots 30$  нм. Поэтому при полученном размере кристаллитов 27 нм необходимые для их действия напряжения должны быть выше теоретической прочности. При этом, как видно из рис. 7, сравнение структур по изломам покрытий, осажденных в разных газовых средах, обнаруживает отличия, заключающиеся в том, что на изломе покрытия, осажденного в атмосфере азота (см. рис. 7,а), прослеживаются остатки столбчатой структуры, которая полностью отсутствует в покрытии, полученном в газовой смеси (*N<sub>2</sub>+11%Ar*) (см. рис. 7,б). Кроме того, в первом случае большинство фрагментов излома находится преимущественно в одной плоскости, и на фотографии они выглядят одинаково резко, тогда как в покрытии, полученном в смеси *N<sub>2</sub>+ Ar*, эти фрагменты находятся в разных плоскостях, что качественно подтверждает существенное различие сравниваемых структур.

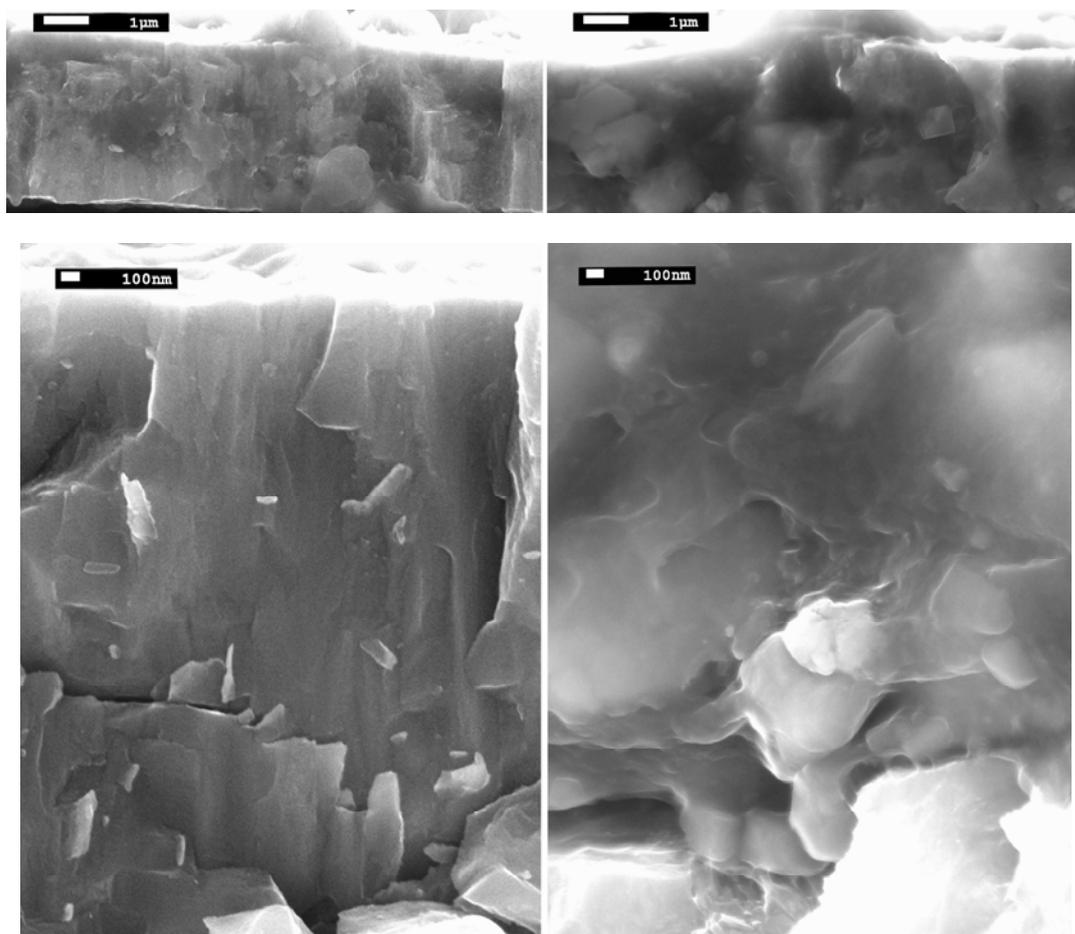


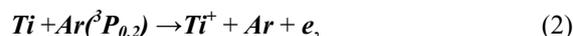
Рис. 7. Фотография излома образцов с покрытиями, полученными в различных газовых средах ( $p = 8 \cdot 10^{-3}$  Торр): а –  $N_2$ ; б – 11 %  $Ar$  в смеси  $N_2 + Ar$ . (Верхний и нижний ряды фотографий отличаются увеличениями)

Узкий диапазон составов смеси  $N_2 + Ar$ , при котором обеспечивается достижение сверхтвёрдого состояния (см. рис. 4), можно объяснить следующим образом. При повышении содержания аргона в газовой смеси в диапазоне 0...11 % наблюдается увеличение твёрдости осаждаемых конденсатов вследствие реализации дополнительных эффектов активации продуктов плазмохимического синтеза, о которых будет сказано ниже. Дальнейшее увеличение доли аргоновых атомов в составе смеси приводит к дефициту азота как нитридообразующего компонента и твёрдость покрытий снижается. В работе [15] спектральными и зондовыми методами было показано, что в определённом диапазоне давления ( $3 \cdot 10^{-2} > p > 5 \cdot 10^{-3}$  Торр) различные газы – речь идёт об азоте, аргоне или гелии, присутствующие в разрядном промежутке вакуумно-дугового разряда, оказывают существенное влияние на негазовую (в данном случае титановую) компоненту плазмы, запуская дополнительный механизм активации плёнкообразующих частиц, связанный с наличием в объёме плазмы долгоживущих метастабильных атомов и молекул газа, повышающих эффективность взаимодействия эродируемого с катода материала с газовой атмосферой. Передача энергии от этих возбуждённых 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 определённом давлении газа наблюдается существенный рост концентраций ионов титана [16]. 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 эВ соответственно [14].

Схема рождения ионов более высоких зарядностей может быть аналогичной, т.е. в результате соударения с возбуждёнными 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 объём 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 – (1) [16]. Т. е. дополнительная активация металлической компоненты плазменного потока стимулирует более эффективное осуществление плазмохимического синтеза покрытий и позволяет использовать капельную фазу в качестве дополнительного источника пленкообразующих частиц, обуславливая большую однородность по составу покрытия.

Кроме указанных процессов по активации негетерогенных компонент в объёме 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 возбуждённых 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.

## 5. 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 ГПа) покрытие

3. Показано, что сверхтвердое состояние  $Ti-Si-N$ -покрытий, полученных в смеси  $N_2 + Ar$ , определяется нанометровым (27 нм) 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 пленкообразующих компонент в диапазоне давлений  $p > 5 \cdot 10^{-3}$  Торр.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. M. Braic, C.N. Zoita, V. Braic, A. Kiss, M. Popescu, G. Musa. Influence of He, Ne and Kr addition in reactive Ar/N<sub>2</sub> dc magnetron plasma on TiN deposition // *Vacuum*. 1999, v. 53, p. 41-45.

2. Gautier-C Machet-J // *Study of the Growth Mechanisms of Chromium Nitride Films Deposited by Vacuum – Arc Evaporation Thin Solid Films*. 1997, v 295, Iss 1-2, p. 43-52.

3. V.N. Zhitomirsky, U. Kinrot, B. Alterkop, R.L. Boxman, S. Goldsmith. Influence of gas pressure on the ion current and its distribution in a filtered vacuum arc deposition system // *Surface and Coatings Technology*. 1995, v. 86-87, p. 263-270.

4. И.И. Аксенов, Ю.П. Антурьев, В.Г. Брень и др. Влияние давления газа в реакционном объеме на процесс синтеза нитридов при конденсации плазмы металлов // *Химия высоких энергий*. 1986, в. 20, №1, с. 82-86.

5. В.В. Кунченко, И.И. Аксёнов. Формирование TiN<sub>x</sub>-покрытий конденсацией плазмы дуги низкого давления с положительным анодным падением потенциала // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2000, №4, с.165-172.

6. А.А. Азаренков, О.В. Соболев, А.Д. Погребняк, В.М. Береснев // *Инженерия вакуумно-плазменных покрытий*. Харьков: изд-во ХНУ им. Каразина, 2011, 344 с].

7. I.I. Aksenov, V.A. Belous, Yu.A. Zadneprovskiy, A.S. Kuprin, N.S. Lomino, V.D. Ovcharenko, O.V. Sobol. Influence of Nitrogen Pressure on Silicon Content in Ti-Si-N Coating Deposited by the Vacuum-Arc method // *24th International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum, (ISDEIV, Germany, Braunschweig, September 2010)*, p. 24-27

8. И.И. Аксёнов, В.А. Белоус, С.К. Голтвяница, В.С. Голтвяница, Ю.А. Заднепровский, А.С. Куприн, Н.С. Ломино, О.В. Соболев. Перенос и удержание кремния в Ti-Si-N-покрытиях в процессе вакуумно-дугового осаждения // *ВАНТ. «Физика радиационных повреждений и материаловедение»*, №5, 2010, с.119-125

9. S. Veprek, A.S. Argon, R.F. Zhang. Origin of the hardness enhancement in superhard nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and ultrahard nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiSi<sub>2</sub> // *Philosophical Magazine Letters*. 2007, v. 87 (12), p. 955-966.

10. N.S. Lomino, V.D. Ovcharenko, A.A. Andreev. On Mechanism of Vacuum-Arc Plasma Activation in the Range of Pressures 1 – 10 Pa // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2005, v. 33, N5, p. 1626-1630.

11. Л.С. Палатник, М.Я. Фук, В.М. Косевич // *Механизм образования и субструктура конденсированных пленок*. М.: «Наука», 1972, 320 с.

12. J. Pelleg, L.Z. Zevin, S. Lungo, N. Croitoru. Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates // *Thin Solid Films*, 1991, v. 197, p. 117-128.

13. Ю.И. Головин. *Введение в нанотехнику*. М.: «Машиностроение», 2007, 496 с.

14. W.L. Borst, S.L. Chang. Excitation of metastable vibrational levels by electron impact *J. Chem. Phys.* 1973, v. 59, №11, p. 5830-5836.

15. И.И. Демиденко, Н.С. Ломино, В.Д. Овчаренко, В.Г. Падалка, Г.Н. Полякова. Исследование состояния титановой плазмы // *Химия высоких энергий*. 1986, т. XX, в. 6, с. 538-540.

16. Н.С. Ломино, В.Д. Овчаренко, Г.Н. Полякова, А.А. Андреев, В.М. Шулаев. Межэлектродная плазма вакуумной дуги в атмосфере азота // *Сб. докладов 5 Международного симпозиума «Вакуумные технологии и оборудование»*. Харьков, 2002, с. 202-222.

*Статья поступила в редакцию 24.05.2012 г.*

## **ВПЛИВ АРГОНУ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ Ti-Si-N ПОКРИТТІВ, ОТРИМАНИХ ПРИ ВАКУУМНО-ДУГОВОМУ ОСАДЖЕННІ В ГАЗОВІЙ СУМІШІ «АЗОТ+АРГОН»**

*В.А. Білоус, Ю.О. Задніпровський, М.С. Ломино, О.В. Соболев*

Методами структурного аналізу (рентгенівська дифрактометрія і високоришальна скануюча електронна мікроскопія) у поєднанні з елементним аналізом і вивченням твердості мікроіндентуванням досліджений вплив аргону в суміші газів  $N_2+Ar$  на елементно-фазово-структурний стан і мікротвердість вакуумно-дугових покриттів системи *Ti-Si-N*. Встановлена можливість отримання в суміші  $N_2+Ar$  (8...12 %) надтвердого стану (твердість близько 50 ГПа). Показано, що такий стан визначається нанометровим (25...30 нм) розміром кристалітів нітриду і текстурою зростання з сімейством площин {100}, паралельних поверхні росту, що відповідає мінімуму поверхневої енергії. Особливістю процесу осадження в суміші  $N_2+Ar$  при тиску  $p > 5 \cdot 10^{-3}$  Торр є підвищення ефективності іонізації плівкоутворюючих часток, що призводить до збільшення твердості конденсату. Обговорені механізми іонно-атомної взаємодії в газовому середовищі з аргонною складовою.

## **INFLUENCE OF ARGON ON STRUCTURE AND PROPERTIES Ti-Si-N OF THE COATING RECEIVED AT VACUUM-ARC DEPOSITION IN GAS MIXTURE "NITROGEN+ARGON"**

*V.A. Belous, Yu.A. Zadneprovskiy, N.S. Lomino, O.V. Sobol*

Influence of argon in mixture of gases  $N_2+Ar$  on elemental-phase-structural state and micro hardness of vacuum-arc coating of system *Ti-Si-N* was researched by methods of structure analysis (x-ray diffractometry and high-resolution scanning electronic microscopy) in combination with elemental analysis and studying of hardness by micro indentation. The opportunity of reception in mixture  $N_2+Ar$  (8...12 %) superhard state (hardness nearby 50 ГПа) was demonstrated. It is shown, that such state is defined nanometer (25...30 nanometers) by size of crystal grains of nitride and growth of the texture with family of planes {100}, which parallel surface of growth that corresponds to minimum of surface energy. Feature of process of deposition in mixture  $N_2+Ar$  at pressure  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr is increasing of efficiency of ionization of the film-forming particles, leading magnification of hardness of condensate. Mechanisms of ionic-atomic interaction in gas medium with argon component are discusses.