

ПЕРЕНОС И УДЕРЖАНИЕ КРЕМНИЯ В Ti-Si-N-ПОКРЫТИЯХ В ПРОЦЕССЕ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАЖДЕНИЯ

*И.И. Аксёнов¹, В.А. Белоус¹, С.К. Голтвяница², В.С. Голтвяница²,
Ю.А. Заднепровский¹, А.С. Куприн¹, Н.С. Ломино¹, О.В. Соболев³*

¹ННЦ ХФТИ, ³НТУ ХПИ, Харьков, Украина

²ООО «Риал», Запорожье, Украина

На примере титан-кремниевых композитов (содержание кремния в катоде 4...5 вес.%) изучались особенности переноса составляющих катодного материала к покрытиям, осаждаемым вакуумно-дуговым методом в присутствии азота. Изучалась эволюция свойств покрытий (микротвёрдости, элементного и фазового составов) с изменением давления газа в реакционном объёме. Установлен немонотонный характер зависимости содержания кремния в покрытии от давления газа с минимумом в области 10^{-3} Торр. Описан предположительный механизм формирования такой зависимости.

1. ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные покрытия на основе нитридов двух и более элементов отличаются высокими физико-механическими характеристиками, повышенной термостойкостью и широко применяются в качестве износостойких антифрикционных поверхностных слоёв в машиностроении и в микроэлектромеханических системах, а также в качестве барьерных слоёв в микроэлектронике. Такие покрытия могут быть сформированы вакуумно-дуговым методом либо испарением мишени (катода, изготовленного из композиционного материала определённого состава) либо смешением плазменных потоков, генерируемых несколькими источниками плазмы [1, 2]. В обоих случаях наиболее неопределённым является вопрос процентного содержания компонентов катодного материала в покрытии. Перенос материала с рабочей поверхности катода на подложку в атмосфере реакционных газов определяется целым рядом физических процессов. На поверхности катода синтезируются эрозионно-стойкие соединения (в данном случае это нитриды титана), в дрейфовом пространстве между катодом и подложкой происходит рассеяние продуктов эрозии на молекулах газа, конденсат на подложке подвергается распыляющему воздействию со стороны конденсирующихся частиц. Все эти явления могут приводить к тому, что исходный состав материала катода и результирующий состав покрытия будут существенно отличаться. В работе [3] на примере композиционных катодных материалов Ti-Si и Ti-Al экспериментально исследованы особенности переноса компонентов этих материалов к осаждаемым покрытиям. Эксперименты проводились при остаточном давлении в вакуумной камере $2 \cdot 10^{-5}$ Торр. Было установлено, что процентное содержание компонентов покрытий существенно отличается от соотношения их концентраций в катоде. Оставалось не выясненным влияние азота, напускаемого в камеру, на процесс переноса осаждаемых компонентов катодного материала при синтезе нитридов. Задачей настоящей работы было

выяснение именно этого вопроса. На примере титан-кремниевых композитов изучались особенности переноса составляющих катодного материала к покрытию в присутствии азота, изучалась скорость осаднения покрытий в функции давления азота, а также эволюция свойств покрытия (микротвёрдости, элементного и фазового составов) с изменением давления газа в реакционном объёме.

2. УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах использовался вакуумно-дуговой источник плазмы с магнитной стабилизацией катодного пятна и фокусировкой плазменного потока [3,4]. В качестве катодного материала использовались композиты Ti-Si с 4 вес.% или 5 вес.% кремния. Ток вакуумной дуги при осаднении покрытий составлял 90...100 А. Покрытия осаждались на образцы-подложки размером $20 \times 10 \times 1$ мм, закрепляемые на подложкодержателе в виде массивного медного диска диаметром 100 мм и толщиной 15 мм. Расстояние между катодом и подложкодержателем составляло 350 мм. На подложкодержатель подавался отрицательный относительно стенок камеры потенциал смещения – 50 или – 250 В. Неоговоренные здесь условия осаднения покрытий аналогичны тем, которые описаны в предыдущей работе [3]. Концентрация кремния в покрытиях (C_{Si}) определялась рентгенофлуоресцентным методом с помощью анализатора СПРУТ (производство АО „Укррентген“). (Величина C_{Si} определялась без учёта концентрации азота, т.е. за 100 % принималась сумма концентраций титана и кремния). Микротвёрдость покрытий (H_{μ}) измеряли микротвердомером ПМТ-3 с пирамидой Виккерса при нагрузках 50 и 100 Г и толщинах конденсата ~ 10 мкм. Фазовый состав покрытий исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. СКОРОСТЬ ОСАЖДЕНИЯ

На рис.1 приведены результаты измерений скорости осаднения покрытий в функции давления азота $V(p)$, полученные при напряжениях смещения на подложке – 50 и – 250 В. Кривая для Ti-катода

(для $U_{см} = -50$ В) лежит несколько выше, чем аналогичная кривая, полученная при использовании катода из титана с добавкой кремния. Из рис. 1 следует также, что при низких давлениях азота скорость осаждения конденсатов остаётся практически на одном уровне и быстро падает с ростом давления свыше примерно $3 \cdot 10^{-4}$ Торр. (Снижение скоростей осаждения на краях диска-подложкодержателя по сравнению с его центром не превысило 5...10 % во всём исследованном диапазоне давлений азота). В диапазоне давлений до 10^{-3} Торр наблюдается заметное снижение скорости осаждения при подаче повышенного напряжения смещения на подложку ($U_{см} = -250$ В), что можно отнести за счёт самораспыления конденсата в процессе его осаждения. В области давлений свыше 10^{-3} Торр этот процесс сходит на нет вследствие рассеяния энергии падающих частиц на более плотной газовой мишени.

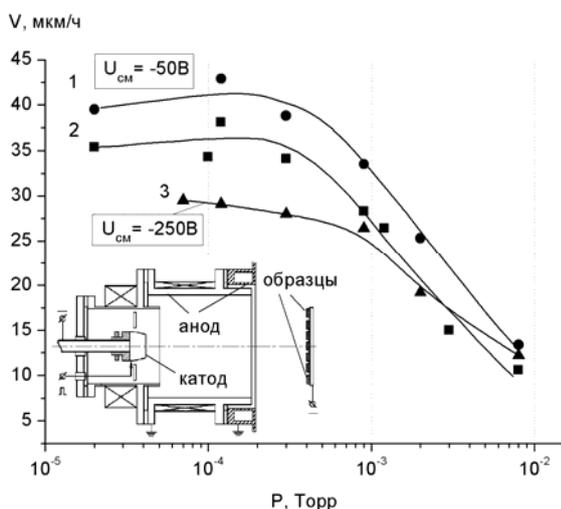


Рис. 1. Скорость осаждения конденсатов в зависимости от давления азота; схема размещения образцов-подложек. $U_{см} = -50$ В (1, 2), $U_{см} = -250$ В (3). Катод из Ti (1), из Ti + 4 вес.%Si (2 и 3)

3.2. КОНЦЕНТРАЦИЯ КРЕМНИЯ И МИКРОТВЁРДОСТЬ

В этом же диапазоне давлений с использованием Ti-Si-катода получены зависимости концентрации кремния $C_{Si}(p)$ в покрытиях, осаждённых при разных потенциалах на подложке (рис. 2). С ростом давления рабочего газа (азота) вплоть до величины $p \approx 10^{-3}$ Торр происходит плавное снижение концентрации кремния, обусловленное тем, что, с одной стороны, согласно [5], средняя кинетическая энергия вылетающих из катода ионов титана (122 эВ) выше, чем у ионов кремния (97 эВ), и в результате столкновений с газовой мишенью происходит «обеднение» плазменного потока менее энергичными частицами. С другой стороны, этому процессу также способствует селективное распыление кремния налетающим потоком частиц [6]. При дальнейшем увеличении давления происходит достаточно крутое повышение содержания Si в покрытии. Кривая 2, полученная

при более высоком потенциале смещения на подложке, иллюстрирует влияние величины энергии конденсируемых частиц на величину C_{Si} : концентрация кремния в конденсате при $U_{см} = -250$ В снижается на несколько десятков процентов.

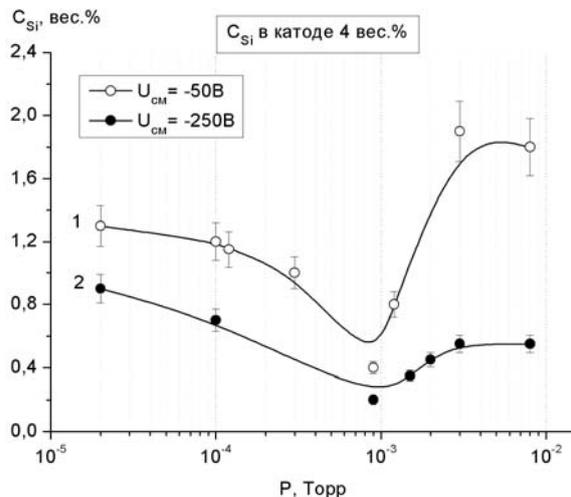


Рис. 2. Относительные содержания кремния в конденсате в зависимости от давления азота

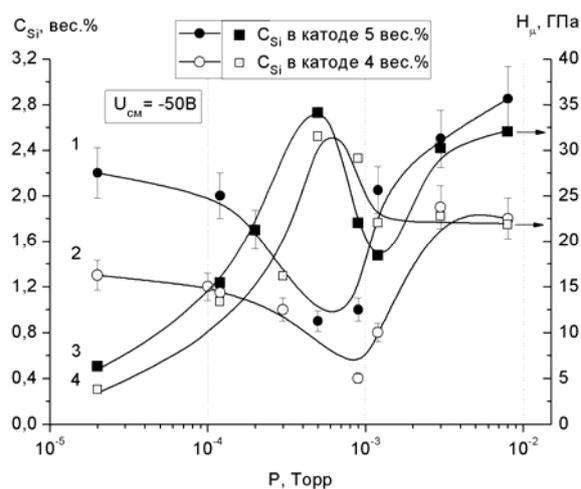


Рис. 3. Относительные содержания кремния в конденсатах Ti-Si (кривые 1 и 2) и микротвёрдости покрытий (кривые 3 и 4) в зависимости от давления азота

С целью обнаружения возможных корреляций между поведением $C_{Si}(p)$ и ходом кривых микротвёрдости $H_{\mu}(p)$ соответствующие графики помещены на одном рисунке (рис. 3). Из него видно, что в интервале давлений $10^{-5} \dots 10^{-3}$ Торр ход зависимостей содержания кремния в конденсате и микротвёрдости этих конденсатов находится «в противофазе»: с уменьшением C_{Si} наблюдается рост H_{μ} и, наоборот, – уменьшение содержания кремния приводит к увеличению микротвёрдости. Этот вывод справедлив как для катода с добавкой 4 % Si, так и для катода с 5 % Si. При более высоких давлениях азота (примерно свыше 10^{-3} Торр) поведение H_{μ} начинает коррелировать с содержанием кремния в покрытии, причём такое соответствие повышается с увеличением содержания кремния в катоде.

Для того чтобы оценить роль небольших добавок Si на ход зависимости $H_{\mu}(p)$ были изготовлены две серии образцов с покрытиями, осаждёнными в одинаковых технологических условиях: одна серия – с использованием титанового катода, а другая – с катодом из титана с добавкой кремния (4 вес.%). Полученные зависимости $H_{\mu}(p)$ для двух значений потенциала на подложке приведены на рис.4.

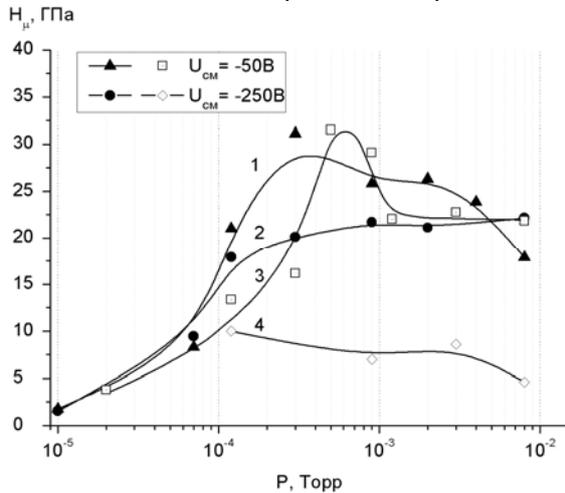


Рис. 4. Микротвёрдость покрытий в зависимости от давления азота. Кривые 1 и 2 - катод из Ti, кривые 3 и 4 - катод из Ti +4 вес.%Si

Как следует из этого рисунка, с ростом давления, вплоть до 10^{-4} Торр, значения микротвёрдости покрытий, полученных с использованием катодов из обоих материалов, также возрастают и практически мало отличаются друг от друга. В диапазоне давлений $10^{-4} \dots 10^{-2}$ Торр зависимость $H_{\mu}(p)$ для случая Ti-катада характеризуется наличием широкого плато, а для катада с добавкой Si на графике наблюдается достаточно узкий максимум вблизи давления $5 \cdot 10^{-4}$ Торр.

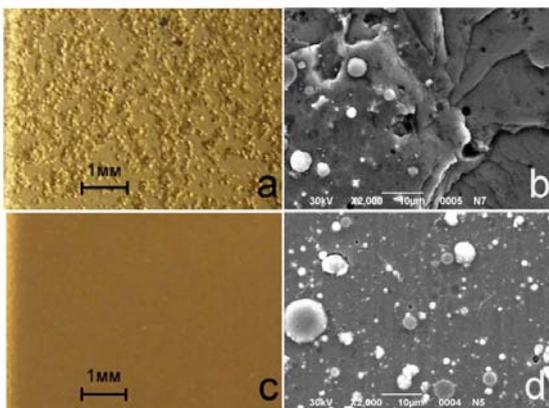


Рис.5. Поверхность образцов с Ti-Si-N покрытиями, полученными при давлениях азота $5 \cdot 10^{-4}$ Торр (a и b), и $8 \cdot 10^{-3}$ Торр (c и d). Справа – фрагменты снимков, расположенных слева, при увеличении $\times 1000$. Катод – Ti +4 вес.% Si

Покрытия, осаждённые при разных давлениях азота, имеют разный уровень внутренних напряжений: более высокая микротвёрдость, как правило, сопровождается более высокими внутренними напряжениями [7], которые активно

релаксируют, и это наглядно демонстрирует рис. 5. Верхний ряд фотографий относится к образцу с покрытием, полученным при давлении азота $5 \cdot 10^{-4}$ Торр, т. е. вблизи максимума кривой $H_{\mu}(p)$ (см. рис. 4). В данном случае практически вся поверхность образца представлена участками с межслойными “отстрелами” плёнки, что является, по-видимому, результатом её сильно напряжённого состояния. На нижних фотографиях – образец покрытия, полученного в области повышенного давления. Микротвёрдость этого конденсата ниже, на уровне 23 ГПа, и на его поверхности дефекты типа “отстрелов” отсутствуют полностью.

3.3. ВРЕМЕННАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

Представляет интерес выяснение стабильности свойств полученных покрытий во времени. С этой целью спустя 10 месяцев были повторно измерены значения H_{μ} для образцов с покрытиями, полученными при разных давлениях и разных процентных содержаниях кремния в катоде. Результаты показаны на рис. 6. Видно, что разные участки зависимости $H_{\mu}(p)$ характеризуются разным уровнем стабильности во времени твёрдости, с которой в определённой степени коррелируют и другие механические свойства покрытий. При этом повышение содержания кремния в материале катода демонстрирует тенденцию к улучшению их стабильности.

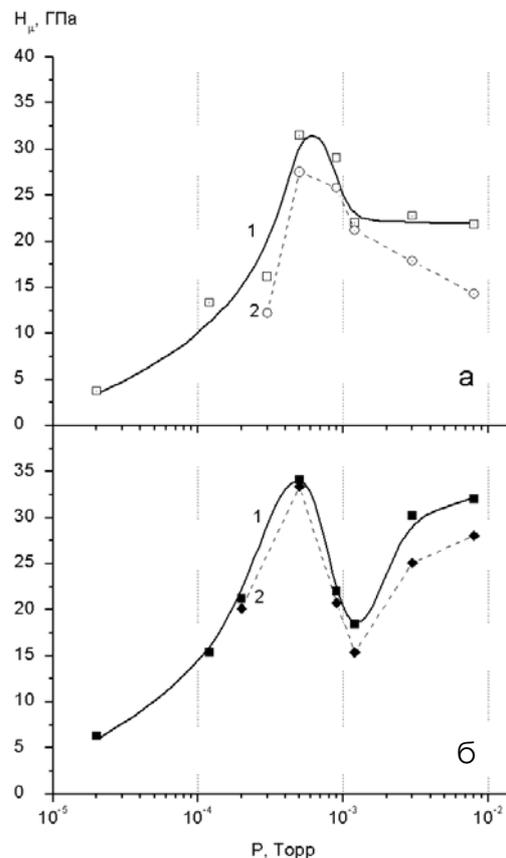


Рис. 6. Микротвёрдость покрытий в зависимости от давления азота. Катод из Ti +4 вес.%Si (a), катод из Ti + 5 вес.%Si (б) Сплошные линии – измерения непосредственно после осаждения, пунктирные – через 10 месяцев

3.4. ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

В разное время на разных рентгеновских установках – дифрактометрах ДРОН-3 авторами были получены рентгенограммы покрытий, осаждённых при различных давлениях азота в схожих экспериментальных условиях (расстояние от катода и потенциал на подложке) при использовании Ti-катода марки МЧВП и катода из титана с добавкой 4% кремния. Для сравнения они приведены на рис. 7.

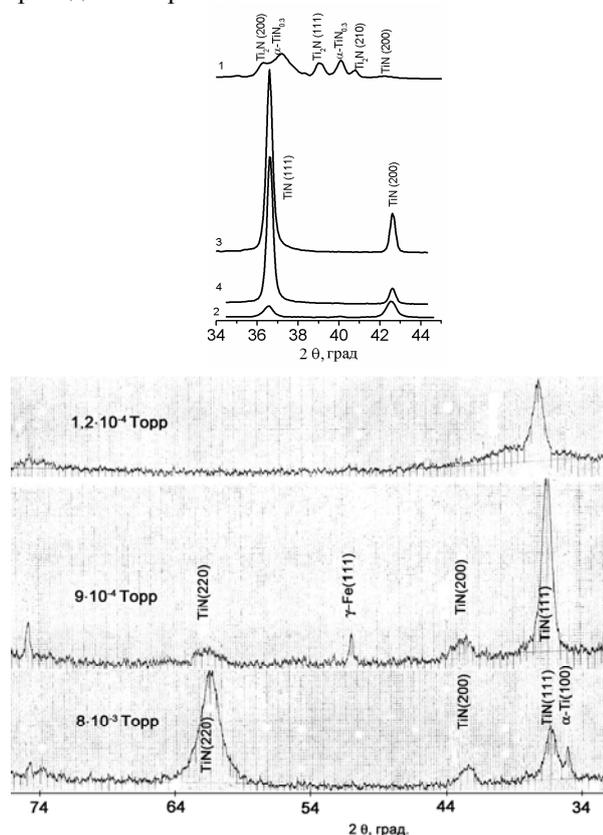


Рис.7. Рентгенограммы покрытий, полученных при разных давлениях азота. Верхний блок – для катода из Ti: $1,7 \cdot 10^{-4}$ Торр (1); $6 \cdot 10^{-4}$ Торр (2); $5 \cdot 10^{-3}$ Торр (3); $2 \cdot 10^{-3}$ Торр (4). Нижний блок – для катода из Ti + 4 вес.%Si

В обоих случаях, в условиях низкого давления азота (вблизи 10^{-4} Торр) рентгеновские спектры исследуемых покрытий характеризуются наличием в них многофазного материала. Так, в системе Ti-N при этом давлении газа помимо фазы TiN происходит формирование фаз с меньшим содержанием азота: Ti_2N - с тетрагональной решёткой, а также $TiN_{0,3}$ - с гексагональной решёткой. В системе Ti-Si-N рентгенограмма при низком давлении также свидетельствует о гетерофазности осаждённого материала. Причём на дифрактограмме образцов помимо дифракционных пиков основной фазы, TiN, присутствует широкая кривая с положением максимума нитридной фазы, характерным для нитрида титана с тетрагональной решеткой и содержанием азота ниже стехиометрического. С ростом давления азота покрытия, получаемые из катодов разного состава – и Ti, и Ti+4% Si, становятся однофазными и

представляют собой TiN с кубической решёткой типа NaCl. Характерной особенностью для этих покрытий является появление текстуры [111]. Никакие другие фазы, в том числе нитрид кремния, не выявляются.

Весьма вероятно, что при низкой концентрации кремния формируется фаза (Ti,Si)N, которая представляет собой твёрдый раствор Si в решётке TiN. Период кристаллической решетки нитрида титана составляет 0.4275 нм, что несколько превышает табличное значение, характерное для массивного TiN стехиометрического состава (0,4243 нм). Такое отклонение может быть обусловлено влиянием высоких сжимающих остаточных напряжений в плёнках, которые характерны для ионно-плазменных конденсатов. При давлении азота $9 \cdot 10^{-4}$ Торр в покрытии выявлена сильная текстура аксиального типа с осью, перпендикулярной плоскости подложки, т.е. кристаллографические плоскости (111) расположены преимущественно параллельно плоскости подложки. Размер областей когерентного рассеяния в плёнках составляет около 15 нм. На рентгенограмме образца, полученного при более высоком давлении ($8 \cdot 10^{-3}$ Торр), также хорошо видны линии фазы TiN, однако с другим соотношением интенсивности отражений, которое свидетельствует об изменении текстуры. В конденсате формируется текстура аксиального типа с осью [110], перпендикулярной плоскости подложки, т.е. кристаллографические плоскости (220) преимущественно расположены параллельно плоскости подложки. Отражение (220) усилено на рентгенограмме по сравнению с не текстурированным образцом. Период кристаллической решётки составляет 0,4271 нм, что ниже, чем при давлении азота $9 \cdot 10^{-4}$ Торр. Это может быть обусловлено рядом причин: увеличением концентрации кремния, снижением остаточных напряжений, отклонением от стехиометрического содержания азота. Размер ОКР в плёнке составляет 10...12 нм.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для анализа приведенных на рис. 3 зависимостей $C_{Si}(p)$ проведем согласно [8] оценку поступающих на подложку металлических атомов n_{Me} , исходя из скорости осаждения и потока молекул азота n_{N_2} при разных давлениях этого газа. Такая оценка показывает, что при давлении 10^{-5} Торр имеем отношение $n_{N_2}/n_{Me} \cong 0,1$, при давлении 10^{-4} Торр - отношение $n_{N_2}/n_{Me} \cong 1,0$, при 10^{-3} Торр - $n_{N_2}/n_{Me} \cong 12$, а при 10^{-2} Торр - $n_{N_2}/n_{Me} \cong 300$. Следует отметить, что если при малых давлениях на подложку в основном попадает молекулярный азот, то при повышении давления вследствие увеличения частоты соударений газовых молекул с ионами в промежуток между катодом и подложкой значительная часть азота будет поступать в атомарном состоянии. Это упрощает процесс образования нитрида, поскольку в случае

молекулярного азота молекула, адсорбированная на поверхности конденсации, должна вначале диссоциировать на атомы, и только после этого происходит образование нитрида путем возникновения двух ковалентных связей металл–азот.

Процесс, проходящий по такой схеме, термодинамически возможен, так как изменение энергии Гиббса в результате этой реакции отрицательно. Действительно, энергия диссоциации нитрида титана равна 807,33 кДж/моль. Как видно, эти значения превышают половину энергии диссоциации молекулы азота, равную 471,52 кДж/моль [9]. Это свидетельствует о том, что энергия активации образования нитрида на поверхности конденсации в результате диссоциативной хемосорбции адсорбированного молекулярного азота будет равна энергии диссоциации азота. В то же время при образовании нитрида из атомарного азота такого активационного барьера нет.

В случае системы Ti-Si-N помимо нитрида титана возможно образование и нитрида кремния. Такой процесс из составляющих атомов Si и N также энергетически выгоден из-за отрицательной энергии такой реакции. Однако в зависимости от концентрации поступающего азота он может проходить разными путями. Один путь – при относительно невысоком давлении, когда $n_{N_2}/n_{Me} \leq 1$. В этом случае, как показано в работах [10, 11], может происходить образование фазы SiN с кубической решеткой по типу TiN-матрицы. Выигрыш свободной энергии при этом относительно невелик и составляет –192 кДж/моль. Другой путь реализуется при больших потоках азота на поверхность роста, когда в соответствии с термодинамическим подходом, основанном на минимизации свободной энергии Гиббса, при достаточно большой активности азота может протекать реакция $3SiN + 0.5N_2 = Si_3N_4$, что дает выигрыш –168 кДж/(моль·атом) [10]. Это указывает на высокий термодинамический выигрыш в системе при образовании термодинамически более стабильного Si_3N_4 (выигрыш свободной энергии при образовании Si_3N_4 напрямую из атомов Si и N составляет –745,1 кДж/моль в системе TiN–(SiN) Si_3N_4).

Таким образом, можно предположить, что наблюдаемые нами изменения концентрации C_{Si} при увеличении давления (см. рис. 2 и 3) можно связать с образованием нитрида титана и двух путей синтеза нитрида кремния. В частности, при давлениях выше 10^{-3} Торр, высокий выигрыш свободной энергии при образовании фазы Si_3N_4 ответственен, по-видимому, за повышение относительного содержания кремния в покрытии. Действительно, в этом случае образование связанного комплекса атомов с высокой суммарной массой должно приводить к снижению распыляющего воздействия атомами титана в процессе конденсации [12].

В заключение остановимся на имеющихся в настоящее время моделях формирования

двухфазного материала в покрытиях тройной системы Ti-Si-N. В своей первой статье Ли и др. [13] предложили в качестве объяснения большого повышения твердости, обнаруженного в Ti-Si-N-покрытиях, образование нанокристаллических частиц TiN, окруженных аморфноподобной фазой Si_3N_4 . Однако, когда эти результаты были проанализированы более детально и определены размеры кристаллитов [14], стало ясно, что это объяснение неверно, поскольку такие выделения Si_3N_4 не могут сформироваться в пределах маленьких кристаллитов размером в несколько нанометров. Была разработана новая концепция, основанная на сильной, термодинамически управляемой и диффузионно контролируемой (спинодальной) фазовой сегрегации, которая ведет к формированию стабильной наноструктурной самоорганизации. Самоупорядочение в бинарных системах, обнаруженное Кнотеком и Баримани [15], а позже Андриевским [16], связано с последовательными концентрационными колебаниями при спинодальном распаде.

Напомним, что спинодальная фазовая сегрегация реализуется в смешанной бинарной системе $A_{1-x}B_x$, для концентрационного интервала, в котором вторая производная свободной энергии смешанной фазы отрицательная, а энергия межфазной деформации является величиной, существенно меньшей по сравнению с энергией расслоения этой фазы, и конечные стабильные фазы являются когерентными [17]. При низком давлении азотной атмосферы это применимо к ГЦК-системе $Ti_{1-x}Si_xN_y$, в которой энергия расслоения составляет 6 кДж/(моль·атом) [10], а результирующее состояние представляется двумя решетками: ГЦК–TiN и ГЦК–SiN.

Следует отметить, что для учета вклада энергии деформации в когерентную спинодальную кривую, необходимо знать межфазное несоответствие. Рассчитанное несоответствие между объемом, приходящимся на один атом в ГЦК–TiN и ГЦК– $Ti_{0.75}Si_{0.25}N$, составляет 0.14%, а в ГЦК–SiN и ГЦК– $Ti_{0.75}Si_{0.25}N$ – 0.49%, что намного меньше, чем величина несоответствия 9.4% для $\beta-Si_3N_4$ и ГЦК– $Ti_{0.75}Si_{0.25}N$ [411]. Следовательно, в условиях постоянной стехиометрии метастабильный ГЦК– $Ti_{0.75}Si_{0.25}N$ должен вначале разлагаться на ГЦК–TiN и ГЦК–SiN с малым несоответствием решетки, так как переход в равновесное $\beta-Si_3N_4$ -состояние связано с большими объемными изменениями и увеличением содержания азота.

Таким образом, можно сделать вывод, что образование Si_3N_4 -фазы может быть достигнуто уже в процессе осаждения Ti-Si-N-покрытия при высоком давлении азота ($>10^{-3}$ Торр). В этом случае уже в процессе формирования покрытия становится возможным расслоение твердого раствора диффузионным путем на две фазы: фазу TiN и энергетически выгодную, хотя и с более сложной гексагональной решеткой, фазу Si_3N_4 .

Если теперь остановиться на структурном состоянии формируемого покрытия, то следует отметить, что при низком давлении азота, когда

наблюдается непрерывное повышение твердости (от 10^{-5} до $4 \cdot 10^{-4}$ Торр) происходит формирование низшего по азоту нитрида титана Ti_2N , который с повышением давления в этом интервале переходит в TiN стехиометрического состава с текстурой (111). Отмеченные структурные преобразования в указанном интервале давлений практически в точности совпадают с эволюцией структуры в аналогичном интервале давлений при получении нитрида титана распылением чистой (без кремния) титановой мишени. Никаких фаз нитрида кремния не обнаружено, и сам кремний при относительно невысоком потоке азота, характерном для этого интервала давлений, по-видимому, находится в твердом растворе $(Ti,Si)N$. С этим можно связать то, что в отличие от чистого TiN , у которого с повышением давления текстура не изменяется, в случае $Ti-Si-N$ -системы при давлении $8 \cdot 10^{-3}$ Торр происходит формирование текстуры (110).

Обобщая полученные данные фазового анализа, исследования элементного состава и твердости, можно отметить, что повышение твердости при одновременном относительном уменьшении Si -составляющей в интервале давлений $10^{-5} \dots 7 \cdot 10^{-4}$ Торр коррелирует с эволюцией фазового состава от низшей по азоту Ti_2N -фазы до стабильной стехиометрической TiN -фазы с кубической решеткой. Вследствие высокого выигрыша энергии при образовании нитрида титана (выше была приведена эта величина $-807,33$ кДж/моль) в этом интервале давлений кремний, попадающий в покрытие, из-за относительно невысокого потока атомов азота на подложку может образовывать только моонитрид кремния с относительно невысокой энергией образования и массой. Такой кремний может достаточно интенсивно десорбировать с поверхности в результате вторичного распыления более тяжелыми атомами титана. Этим можно объяснить понижение относительного содержания Si в покрытии. Высокая твердость при этом обусловлена в основном формированием преимущественно ориентированных нанокристаллитов (10...12 нм) нитрида титана (с высокой энергией связи, а потому – с высокими механическими характеристиками).

При более высоком давлении азотной атмосферы большая плотность потока азотных атомов на подложку в процессе роста покрытия позволяет формироваться не только нитриду титана, но и второй фазе с высокой энергией образования – Si_3N_4 . Формирование такой стабильной фазы способствует удержанию большей относительной концентрации атомов Si в формируемом покрытии. При этом избыток атомов азота, попадающий в покрытие сверх того количества атомов, которое необходимо для образования основной TiN -фазы, делает покрытие несколько менее твердым.

5. ВЫВОДЫ

При осаждении покрытий из плазмы вакуумной дуги с катодом из композита $Ti-Si$, в котором содержание кремния составляло 4...5 вес.%, установлены закономерности, позволяющие сделать следующие выводы.

1. Процентное содержание компонентов покрытий отличается от соотношения их концентраций в катоде и меняется в широких пределах в зависимости от параметров процесса осаждения – напряжения отрицательного смещения на подложке и давления рабочего газа в реакционной камере. При этом концентрация кремния в покрытии в любых условиях осаждения всегда ниже, чем в $Ti-Si$ -катоде. В условиях эксперимента она принимала значения от 10 до 50% его содержания в катодах.

2. Зависимости содержания кремния в покрытии от давления газа в процессе осаждения имеют немонокотный характер с минимумом в области 10^{-3} Торр.

3. В этой же области находится максимум зависимости твердости от давления азота.

4. В покрытиях, полученных в указанной области давлений, наблюдается тенденция к наибольшей временной стабильности микротвердости.

5. Анализ приведенных экспериментальных данных даёт основания предположить, что механизм формирования покрытий в рассматриваемых условиях, основан на том, что с изменением плотности газовой мишени в конденсате помимо нитрида титана образуются нитриды кремния различной стехиометрии: SiN – в условиях низкого давления и Si_3N_4 – при повышенных давлениях азота.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. PalDey, S.S. Deevi. Single layer and multilayer wear resistant coatings of $(Ti,Al)N$; a review // *Materials Science and Engineering*. 2003, v. A342, p. 58-79.
2. И.И. Аксёнов, В.В. Васильев, А.А. Лучанинов, Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий. Двух-катодный источник фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы // *ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2008, №1, с.136-141.
3. І.І. Аксьонов, В.А. Білоус, С.К. Голтвяниця, В.С. Голтвяниця, Ю.О. Задніпровський, О.С. Курпрін, М.С. Ломіно, В.Д. Овчаренко. Перенесення катодного матеріалу в процесі вакуумно-дугового формування покриттів // *ВАНТ. Серия «Фізика радіаційних пошкоджень і радіаційне матеріалознавство»*. 2009, №2, с. 181-184.
4. И.И. Аксёнов. *Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы*. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005, 212 с.

5. G.Yu. Yushkov, A. Anders, E.M. Oks, I.G. Brown. Ion velocities in vacuum arc plasmas // *Journal of Applied Physics*. 2000, v.88, №10, p.5618-5622.
6. *Распыление твёрдых тел ионной бомбардировкой* / Под ред. Р. Бердиша. М.: «Мир», 1984, 335 с.
7. А.А. Андреев, Л.П. Саблев, С.Н. Григорьев. *Вакуумно-дуговые покрытия*. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010, 317 с.
8. С. Дэшман. *Научные основы вакуумной техники*. М.: «Мир», 1964, 716с.
9. В.А. Барвинок. *Управление напряженным состоянием и свойствами плазменных покрытий*. М.: «Машиностроение», 1990, 384 с.
10. R.F. Zhang, A.S. Argon, S. Veprék. Electronic structure, stability, and mechanism of the decohesion and shear of interfaces in superhard nanocomposites and heterostructures // *Physical Review*. 2009, v. B 79.24: 245426. (C)2010 The American Physical Society.
11. R.F. Zhang, S. Veprék. Phase stabilities of self-organized nc-TiN/a-Si₃N₄ nanocomposites and of Ti_{1-x}Si_xN_y solid solutions studied by *ab initio* calculation and thermodynamic modeling // *Thin Solid Films*. 2008, v. 516, p. 2264-2275.
12. J. Musil, S. Kadlec, V. Valvoda, R. Kuzel, Jr., and R. Cemy. Ion-assisted sputtering of TiN films // *Surf. Coat. Technol.* 1990, v. 43-44, p. 259.
13. S.U. Li, Y. Shi, H. Pen. Ti-Si-N films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Plasma Chem. Plasma Process.* 1992, v. 12, p. 287.
14. S. Veprék, S. Reiprich, S.Z. Li, and Li Shizh. Superhard nanocrystalline composite materials: The TiN/Si₃N₄ system // *Phys. Letters*. 1995, v. 66, p. 2640.
15. O. Knotek, A. Barimani. On spinodal decomposition in magnetron-sputtered (Ti,Zr) nitride and carbide thin films // *Thin Solid Films*. 1989, v. 174, p.51-56.
16. R.A. Andrievski, I.A. Anisimova, A.P. Anisimov. Structure and microhardness of TiN compositional and alloyed films // *Thin Solid Films*. 1991, v. 205, p. 171.
17. А. П. Шпак, О. В. Соболев, В. А. Татаренко, Ю. А. Куницкий, М. Ю. Барабаш, Д. С. Леонов, В. А. Дементьев. Закономерности формирования неравновесной структуры ионно-плазменных конденсатов квазибинарных карбидных и боридных систем // *Металлофиз. и новейшие технологии*. 2008, т. 30, № 4, с. 525–535.

Статья поступила в редакцию 16.09.2010 г.

ПЕРЕНОСЕННЯ Й УТРИМАННЯ СИЛІЦІУ В Ti-Si-N-ПОКРИТТЯХ У ПРОЦЕСІ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАДЖЕННЯ

І.І. Аксьонов, В.А. Білоус, С.К. Голтвяниця, В.С. Голтвяниця, Ю.О. Задніпровський, О.С. Купрін, М.С. Ломіно, О.В. Соболев

На прикладі титан-силіциєвих композитів (вміст силіцію в катоді 4...5 ваг.%) вивчалися особливості переносу складових катодного матеріалу до покриттів, осаджуваних вакуумно-дуговим методом у присутності азоту. Вивчалась еволюція властивостей покриттів (мікротвердість, елементного й фазового складів) із зміною тиску газу в реакційному області. Встановлено немонотонний характер залежності вмісту силіцію в покритті від тиску газу з мінімумом в області 10⁻³ Торр. Описані припущення щодо механізму формування такої залежності.

TRANSPORT AND CONFINEMENT OF SILICON IN Ti-Si-N COATINGS IN THE COURSE OF VACUUM-ARC DEPOSITION

I.I. Aksenov, V.A. Belous, S.K. Goltvyanitsa, V.S. Goltvyanitsa, Yu.A. Zadneprovsky, A.S. Kuprin, N.S. Lomino, O.V. Sobol

On an example of the titanium-silicon composites (the silicon content in the cathode of 4...5 wt.%) features of cathodic material components transport to the coatings, deposited by a vacuum-arc method in presence of nitrogen, were studied. Evolution of properties of the coatings (microhardness, element and phase structures) with change of the gas pressure in reaction area was studied. Nonmonotonic character of dependences of the silicon content in the coating on the gas pressure with a minimum in region of 10⁻³ Torr is revealed. The hypothetical mechanism of formation of such dependence is described.