

## О ХАРАКТЕРЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВ НА ПРОЦЕСС КОНДЕНСАЦИИ ПОКРЫТИЙ ИЗ ПЛАЗМЫ ВАКУУМНОЙ ДУГИ

**В.М. Хороших, С.А. Леонов**

*Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий*

*ИНЦ ХФТ( Харьков)*

*Украина*

Поступила в редакцию 12.09.2009

Изучено влияние давления аргона, кислорода и азота на скорость конденсации потоков плазмы вакуумной дуги. Для аргона основным процессом, определяющим характер зависимости скорости осаждения от давления газа, является упругое рассеяние частиц металла на атомах газа. Для кислорода наряду с упругим рассеянием на характер данных зависимостей может оказывать химическая сорбция кислорода пленкой титана. При давлении азота  $1,5 \div 5$  Па происходит увеличение скорости осаждения покрытий, существенным образом зависящее от размеров подложки. Повышение скорости осаждения в азоте в области давлений  $1,5 \div 5$  Па может быть связано с появлением в объеме разрядной камеры возбужденных частиц обладающих повышенной рассеивающей способностью.

**Ключевые слова:** скорость конденсации, давление газа, упругое рассеяние, скорость осаждения, химическая сорбция.

Вивчений вплив тиску аргону, кисню і азоту на швидкість конденсації потоків плазми вакуумної дуги. Для аргону основним процесом, що визначає характер залежності швидкості осадження від тиску газу, є пружне розсіяння частинок металу на атомах газу. Для кисню разом з пружним розсіянням на характер даних залежностей може надавати хімічна сорбція кисню плівкою титану. При тиску азоту  $1,5 \div 5$  Па відбувається збільшення швидкості осадження покриттів, істотним чином залежне від розмірів підкладки. Підвищення швидкості осадження в азоті в області тиску  $1,5 \div 5$  Па може бути пов'язані з появою в об'ємі розрядної камери збуджених частинок тих, що володіють підвищеною розсіюючою здатністю.

**Ключові слова:** швидкість конденсації, тиск газу, пружне розсіювання, швидкість осадження, хімічна сорбція.

Influencing of pressure for argon, oxygen and nitrogen is studied, on deposition rate s of vacuum arc plasma streams. For argon a basic process, determining character of deposition rate, is resilient dispersion of metal particles on the atoms of gas. For oxygen along with resilient dispersion on character of these dependences chemical sorption of oxygen can render by of titanium film. At pressure of nitrogen  $1,5 \div 5$  Pa take place multiplying of deposition rate, by substantial appearance depending on the substrate sizes. Increase of deposition rate in nitrogen in range of pressures  $1,5 \div 5$  Pa can be related to appearance in the volume of discharge chamber of the excited particles of possessing the promoted dispersive ability.

**Keywords:** condensation rate, gas pressure, elastic scattering, deposition rate, chemical sorption.

Процесс получения покрытий из плазмы вакуумной дуги, уже более тридцати лет, используют для упрочнения деталей машин и режущего инструмента [1]. Чаще всего такие покрытия получают при наличии газа в объеме разрядного промежутка. В присутствии активных газов получают покрытия на основе химических соединений, а добавление аргона в рабочий объем позволяет существенно повысить стабильность горения разряда. Изучению особенностей методов получения дуговых покрытий при осаждении газо-метал-

лической плазмы посвящены многочисленные работы, направленные на исследование свойств осаждаемых плазменных потоков и структурных особенностей получаемых конденсатов.

Большая часть публикаций, посвященных изучению плазменных, потоков выполнена для диапазона давлений рабочего газа  $\sim 0,001 \div 1$  Па. В работах [2, 3], исследуется влияние геометрии подложек и взаимосвязь между свойствами плазмы и особенностями процесса конденсации на объектах малых (порядка

толщины слоя объемного заряда) размеров при давлении азота или аргона  $\sim 0,01 \div 10$  Па. Установлено, что на проволочных образцах диаметром 0,6 мм при давлении азота  $\sim 2$  Па и потенциале  $-350$  В наблюдается резкое увеличение скорости осаждения покрытия. В указанных работах данный эффект объясняется потерей направленности и уменьшением энергии ионов плазмы потока с ростом давления газа. В хаотизированном потоке скорость конденсации определяется отбором частиц на границе плазма-подложка (закон Чайльда-Лэнгмюра). Уменьшение энергии ионов за счет столкновений с частицами газа улучшает условия их отбора поверхностью, находящейся под отрицательным потенциалом, и ведет к росту скорости осаждения покрытий. Несколько меньшее повышение скорости осаждения, наблюдаемое для дисковых образцов диаметром 30 мм, объясняется влиянием краевых эффектов, т.е. захватом частиц боковой поверхностью диска толщиной 0,5 мм. Для аргона с ростом давления наблюдается монотонное уменьшение скорости осаждения для проволочек и лицевой поверхности диска. Отсутствие роста скорости осаждения при увеличении давления газа связывали с высокой распыляющей способностью аргона. При этом эффект снижения

энергии ионов титана, приводящий к росту захвата частиц поверхностью образца компенсировался увеличением скорости распыления (потенциал подложек  $-100$  В), обусловленной увеличением содержания ионов аргона в плазме при росте его давления.

Целью данной работы, которая продолжает ранее начатые исследования [2, 3], является более детальное изучение отличий в характере влияния рода газа на процесс осаждения покрытий, а также изучение влияния размера подложки на скорость осаждения покрытий.

Эксперименты по получению покрытий проводили на ионно-плазменной установке, снабженной источником плазмы с фокусировкой плазменного потока, используемой в работах [2, 3]. В качестве катодного материала использовали титан марки ВТ-1. Диаметр катода  $-60$  мм. Анод, диаметром 180 мм и длиной 200 мм, был изготовлен из нержавеющей стали. Индукция магнитного поля, создаваемого стабилизирующей магнитной катушкой составляла 15 мТ, а фокусирующим соленоидом  $-6$  мТ. Ток дугового разряда в источнике плазмы был равен 100 А. Анод источника плазмы пристыковывали к фланцу цилиндрической вакуумной камеры диаметром и длиной 500 мм.

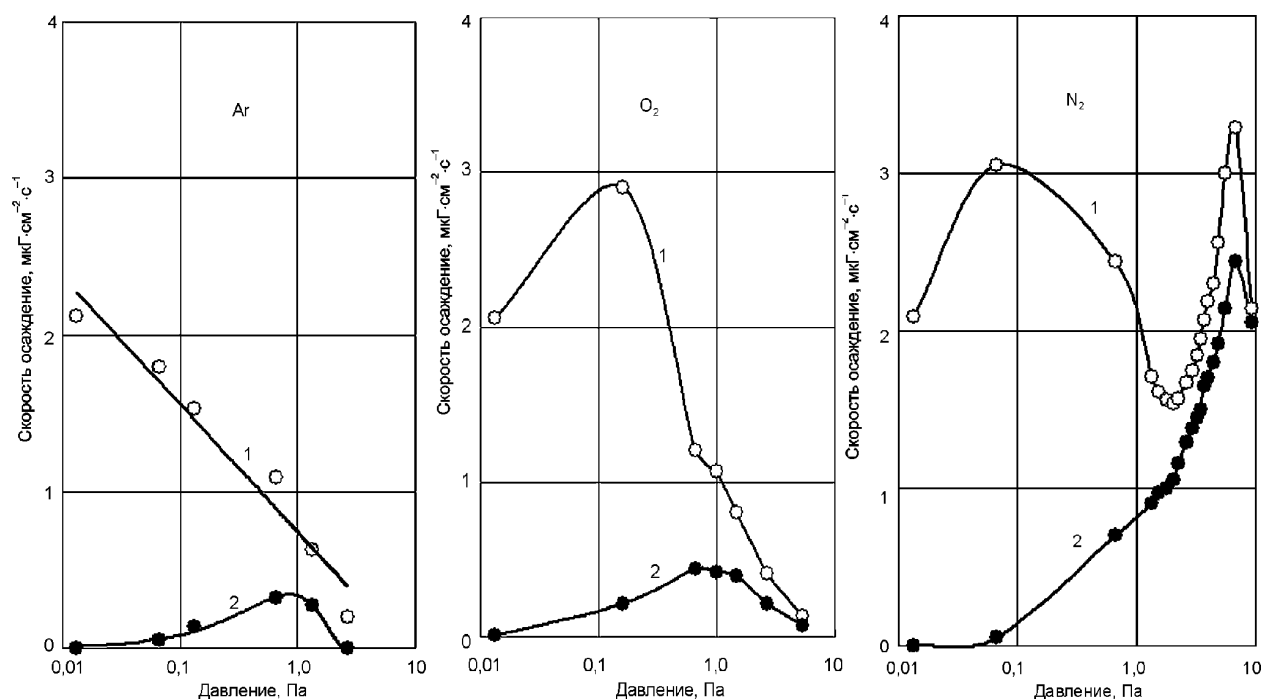


Рис. 1. Зависимости скорости осаждения на лицевую (1) и обратную (2) поверхность диска от давления аргона, кислорода и азота.

Исследовали влияние давления азота и аргона на скорость осаждения покрытий для дисков диаметром 30 мм и толщиной 0,5 мм. Материал подложек сталь Ст. 3. Для оценки скорости конденсации на обратную сторону дисковых подложек использовали два диска, плотно прижатых друг к другу [2].

Скорость конденсации в граммах на единицу поверхности в единицу времени оценивали по привесу материала, конденсируемого на образцах за время 30 мин.

Кроме весовых измерений для дисков различного диаметра (15, 25, 45, 60 и 120 мм) с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4 по методу “теневых ножей” исследовали скорость осаждения TiN покрытий в центре дисков различного диаметра.

Зависимости скорости конденсации титана, осаждаемого на диски диаметром 30 мм в присутствии аргона, кислорода и азота, представлены на рис. 1. Измерения проводили при плавающем потенциале образцов.

При росте давления аргона наблюдается монотонное уменьшение скорости осаждения на лицевой поверхности и небольшой максимум при давлении  $\sim 1$  Па для обратной поверхности дискового образца. Для кислорода характер зависимостей скорости осаждения от давления в области давлений более 0,2 Па аналогичен зависимостям, получаемым для аргона. Повышение скорости осаждения, наблюдаемое в области давлений  $\sim 0,01 \div 0,2$  Па также как и в случае измерений в азоте, связано с повышением коэффициента конденсации для покрытий, состоящих из химических соединений, и захватом металлической пленкой частиц газа [4]. Снижение скорости осаждения на лицевую поверхность образцов при дальнейшем росте давления кислорода, также как и для аргона во всем исследуемом диапазоне давлений связано с упругим рассеянием ионов и нейтральных атомов металла на частицах газа. Рассеяние частиц металла в газе объясняет, очевидно, наличие пленки на обратной поверхности образцов, обрабатываемых в кислороде и аргоне, при давлении  $\sim 0,1 \div 4$  Па.

Характер кривых  $E_k(p)$  (здесь  $E_k$  – скорость осаждения, а  $p$  – давление газа) для азота, как для лицевой, так и для обратной

поверхности диска, в области давлений  $\sim 2 \div 10$  Па существенно отличается от аналогичных зависимостей для аргона и кислорода. При таких давлениях в азоте наблюдается резкое возрастание скорости осаждения пленки на обе поверхности диска. Зависимость плотности ионного тока от давления азота, полученная в работе [2] с помощью плоского одиночного зонда, свидетельствует о том, что плотность тока при давлении, соответствующем максимуму кривой  $E_k(p)$  примерно на порядок меньше его значения в высоком ( $\sim 10^{-3}$  Па) вакууме. Данное обстоятельство позволяет сделать заключение о том, что наблюдаемый рост скорости осаждения связан с относительным увеличением потока нейтральных частиц на поверхность конденсации.

Скорость генерации частиц на катоде дугового разряда при указанных давлениях азота уменьшается с ростом его давления [5]. Следовательно, очевидно, что рост величины  $E_k$  связан с уменьшением радиальных диффузионных потоков нейтральных атомов титана при соответствующем повышении концентрации данных частиц в приосевой области разряда.

Газодинамические сечения столкновения молекул для исследованных газов достаточно близки и составляют 3,5; 4,05, и  $4,2 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup> для аргона, кислорода и азота, соответственно [6]. Также близки сечения упругого рассеяния частиц металла на газовых молекулах [7]. В связи с этим, одним из вероятных процессом, который, на наш взгляд, может привести к уменьшению радиальных диффузионных потоков нейтральных атомов титана, может быть процесс возбуждения молекул  $N_2$  при их столкновениях с ионами и электронами плазмы. Если допустить, что сечение упругого рассеяния атомов титана на возбужденных молекулах азота существенно превышает его значение для нейтральных частиц [8], а повышенная концентрация возбужденных молекул азота наблюдается в области больших углов к оси разряда, то в этом случае следует ожидать уменьшение радиальной диффузии, что приведет к повышению концентрации частиц металла на оси разряда. Неоднородность углового распределения частиц возбужденного азота может

быть связана с пространственной неоднородностью состава плазмы вакуумной дуги. Так, пространственные распределения ионов существенно отличаются для частиц различной кратности заряда. Кроме того, от угла к оси разряда зависят температура электронов и энергия ионов [4].

Повышение концентрации нейтральных атомов металла в приосевой области разряда приводит к повышению скорости осаждения покрытий на основе соединений титана с азотом. Отметим, что при давлении азота  $>1,5$  Па в течение часа горения дуги не наблюдается запыления смотровых окон вакуумной камеры, расположенных на ее боковой цилиндрической поверхности. Для аргона и кислорода при любых используемых давлениях газа, а также для титана, при его давлении  $<1$  Па, запыление смотровых окон происходит через 10 минут горения дуги.

Предварительные исследования, проведенные для катодов, изготовленных из меди, алюминия и циркония, показали, что для данных металлов наблюдается приблизительно двукратное увеличение скорости осаждения покрытий в диапазоне давлений азота  $\sim 2 \div 10$  Па.

Наличие дополнительных элементов конструкции установки, находящихся в объеме разряда оказывает влияние на характер движения радиальных диффузионных потоков, в связи с чем в области давлений азота более 1,5 Па, скорость осаждения покрытий существенно образом зависит от диаметра дисковой подложки (рис. 2).

С ростом диаметра подложки происходит уменьшение скорости осаждения покрытий, связанное с экранировкой отражаемых частиц подложкой. В случае использования подложек большого диаметра ( $>50$  мм) конденсация покрытия на обратную поверхность диска практически прекращается, а на лицевой поверхности скорость осаждения покрытия уменьшается вдвое. То обстоятельство, что в большинстве случаев используются подложки больших размеров, не позволяло наблюдать эффект повышения скорости осаждения металла при указанных давлениях азота другими авторами (см. например [9]). Исключение составляет работа [10], в кото-

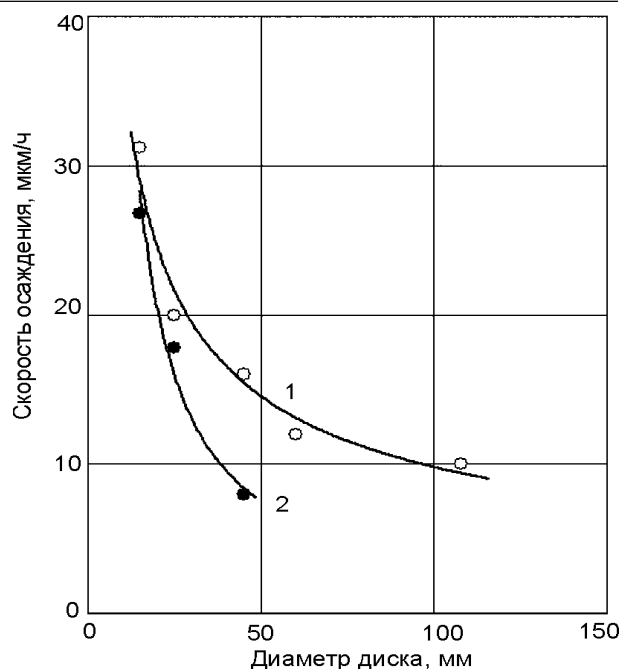


Рис. 2. Зависимость скорости осаждения в центре диска на его лицевую (1) и обратную (2) поверхность для дисков различных диаметров. Давление азота 5 Па.

рой исследовали процесс осаждения титан-алюминиевого сплава испаряемого вакуумной дугой в азоте. В качестве образцов использовали металлические диски диаметром 27 и толщиной 10 мм. При этом наблюдался заметный рост скорости осаждения при давлении азота  $0,8 \div 3$  Па. Этот эффект авторы данной работы объясняют уменьшением энергии ионов металла при столкновениях с молекулами газа. В этом случае снижается вклад процесса распыления конденсирующейся пленки ионами, поступающего на поверхность образцов, находящихся под отрицательным потенциалом 100 В. Влияние геометрии подложки и рода газа в данной работе не исследовалось.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов установлено:

1. Характер влияния давления газа на скорость осаждения покрытий, получаемых осаждением потоков плазмы вакуумной дуги, отличается для различных газов.
2. Для аргона основным процессом, определяющим характер зависимости скорости осаждения от давления газа, является упругое рассеяние частиц металла на атомах газа.
3. Для кислорода наряду с упругим рассеянием на характер данных зависимостей может оказывать химическая сорбция

кислорода пленкой титана, приводящая к росту скорости осаждения на лицевую поверхность образцов при давлениях  $\sim 0,01 \div 0,2$  Па.

4. При давлении азота  $1,5 \div 5$  Па происходит увеличение скорости осаждения покрытий, существенным образом зависящее от размеров подложки.
5. Повышение скорости осаждения в азоте в области давлений  $1,5 \div 5$  Па может быть связано с появлением в объеме разрядной камеры возбужденных частиц обладающих повышенной рассеивающей способностью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аксенов И.И., Андреев А.А., Романов А.А., Падалка В.Г., Толоч В.Т., Хороших В.М. и др. Покрытия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме (способ конденсации с ионной бомбардировкой)//УФЖ. – 1979. – Т.24, № 4. – С. 515-525.
2. Хороших В.М., Леонов С.А., Белоус В.А. Влияние геометрии подложки на процесс конденсации ионно-плазменных покрытий//Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (17). – 2008. – № 1. – С. 72-76.
3. Хороших В.М., Леонов С.А., Белоус В.А., Носов Г.И., Куриленко Г.Н. Параметры плазмы вакуумной дуги и особенности процесса получения TiN покрытий на изделиях малых размеров. Вестник Харьковского университета, серия физическая “Ядра, частицы, поля”. – 2007 – № 784, Вып. 4 (36). – С. 108-112.
4. Хороших В.М. Плазма вакуумной дуги в присутствие газа в разрядном промежутке//Физическая инженерия поверхности. – 2005. – Т. 3, № 1-2. – С. 82-96.
5. Хороших В.М. Эрозия катода и расход массы катодного материала в стационарной дуге низкого давления//Физическая инженерия поверхности.– 2004. – Т. 2, № 4. – С. 184-199.
6. Энгель А. Ионизованные газы. – М.: Физматгиз, 1959.
7. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. Учеб. руководство. – М.: Наука, 1987. – 592 с.
8. Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. – М.: Наука, 1980. – 310 с.
9. Lousa A., Esteve J., Mejia J.P., Devia A. Influence of deposition pressure on the structural mechanical and decorative properties of TiN films deposited by cathodic arc evaporation//Vacuum. – 2007. – Vol. 81. – P. 1507-1510.
10. Bujak J., Walkowicz J., Kusinski J. Influence of the nitrogen pressure on the structure and properties of (Ti, Al)N coatings deposited by cathodic vacuum arc PVD process//Surface and Coating Technology. – 2004. – Vol. 180-181. – P. 150-157.

© В.М. Хороших, С.А. Леонов, 2009.