ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
Т. 57, № 11/3 ФИЗИКА 2014

УДК 537.525.5; 533.9.08; 621.793.1

*О.В. КРЫСИНА***, Н.Н. КОВАЛЬ***, И.В. ЛОПАТИН*, В.В. ШУГУРОВ**

ГЕНЕРАЦИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ДУГОВЫХ РАЗРЯДОВ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ИЗНОСОСТОЙКИХ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ[1]

Показана возможность управления элементным составом покрытий на основе нитрида титана путем изменения параметров дугового разряда плазменного источника с комбинированным накаленным и полым катодом «ПИНК» при вакуумно-дуговом плазменно-ассистированном осаждении покрытий. Выявлено влияние тока разряда «ПИНК» на параметры газометаллической плазмы и концентрацию элементов в покрытиях.

Ключевые слова: *дуговой разряд, газометаллическая плазма, параметры плазмы, вакуумно-дуговое осаждение, плазменное ассистирование, нитридные покрытия.*

Введение

Синтез защитных ионно-плазменных покрытий на поверхности деталей, инструментов и изделий является перспективным методом увеличения их срока службы и расширения области применения за счет уникальности свойств наносимых покрытий. Одним из примеров успешного применения защитного покрытия является известная бинарная система нитрид титана, наносимая как износостойкое покрытие с высокой твердостью (HV = 20–25 ГПа) на режущий инструмент или как декоративное покрытие золотистого цвета на изделия широкого круга применения. Вакуумно-дуговой метод осаждения покрытий, созданный на основе конденсации плазмы дугового разряда низкого давления с катодным пятном [1], обладает универсальностью, высокой скоростью осаждения (~10 мкм) и другими преимуществами, что дает ему право на лидирующие позиции среди других ионно-плазменных методов синтеза функциональных покрытий. Несмотря на огромное количество работ по получению функциональных покрытий ионно-плазменными методами, в каждом случае авторы используют или дополнительные устройства (ионные или электронные источники, плазменные фильтры и др.) [2–4], или сложные составы испаряемых мишеней, или смеси рабочих газов и т.п., что делает каждую работу оригинальной и дает возможность в широком диапазоне варьировать структуру и свойства формируемых покрытий. В нашем случае синтез покрытий осуществляется вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием при использовании дополнительного плазменного источника с комбинированным накаленным и полым катодом «ПИНК» [5, 6], хорошо зарекомендовавшим себя в процессах очистки, активации и нагрева поверхности изделий, ионно-плазменного стравливания слоев различной толщины, азотирования, а также ионно-плазменного ассистирования при осаждении покрытий различного назначения [7–9]. Целью данной работы было изучение генерации металлической и газометаллической плазмы, при конденсации которой формируются покрытия чистых металлов и нитридные покрытия, а также выявление влияния плазменного ассистирования на характеристики покрытий, синтезируемых вакуумно-дуговым методом.

Оборудование и методики

Для проведения экспериментов по исследованию низкотемпературной плазмы дуговых разрядов низкого давления и синтеза покрытий по режиму с плазменным ассистированием использовалась автоматизированная ионно-плазменная установка «КВИНТА» [10]. Генерация плазмы в данных экспериментах осуществлялась с помощью двух плазменных источников: электродугового испарителя ДИ-100 [7, 11] на основе дугового разряда с катодным пятном и источника газовой плазмы на основе несамостоятельного дугового разряда с комбинированным накаленным и полым катодом «ПИНК» [5–7]. Измерения параметров плазмы велись с помощью одиночного цилиндрического ленгмюровского зонда и уникальной автоматизированной системы зондовых измерений [12, 13]. Во всех измерениях зонд располагался в центре рабочей камеры непосредственно на пе-

[1] Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект №13-08-98108-р_сибирь_а, 14-08-00997-а).

ресечении осей плазменных источников, на расстоянии 450 мм от выходной апертуры «ПИНК» и на расстоянии 300 мм от выходной апертуры дугового испарителя. Для каждого выбранного режима снималась зондовая характеристика, по которой графическим методом определялись плавающий потенциал и потенциал плазмы. Температура электронов определялась из зондовой характеристики в полулогарифмическом масштабе. Концентрация плазмы рассчитывалась по электронной ветви зондовой вольт-амперной характеристики.

Вакуумная система установки «КВИНТА», которая включает пластинчато-роторный и турбомолекулярный насосы, позволяет получать в объеме вакуумной камеры остаточное давление $p \sim 10^{-3}$ Па. В качестве рабочих газов были выбраны инертный аргон и реактивный азот. Давление рабочего газа в экспериментах составляло $p \approx 0.3$ Па при всех выбранных режимах. Варьируемым параметром при зондовых измерениях газовой и газометаллической плазмы была концентрация газовой составляющей плазмы, регулируемая током дугового разряда «ПИНК» (I_p = 0–100 А). Исследования металлической и газометаллической плазмы проводились при токах дугового разряда испарителя I_d = 50 и 100 А. В качестве материалов катода использовались технически чистый титан (сплав ВТ1-0) и спеченный порошковый материал системы Ti–Al [10]. Концентрация элементов в покрытиях TiN и Ti–Al–N, где варьируемым параметром была концентрация газовой составляющей газометаллической плазмы, была измерена методом оже-спектроскопии. Другие параметры режима осаждения для покрытий оставались постоянными (ток разряда испарителя с титановым катодом $I_{d,\mathrm{Ti}}$ = 100 А; ток разряда испарителя с катодом Ti–Al $I_{d,\mathrm{Ti–Al}}$ = 50 А; давление азота $p_{\mathrm{N_2}}$ = 0.3 Па; напряжение смещения $U_b = U_{fl}$).

Результаты и их обсуждение

Предварительные исследования газовой плазмы, генерируемой с помощью «ПИНК», показали (таблица), что при увеличении тока разряда (I_p = 10–100 А) «ПИНК» с использованием реактивного газа азота наблюдается рост потенциала (φ_{pl}) и концентрации газовой плазмы (n) в пределах от 3.3 до 4.3 В и от $0.2\cdot10^{16}$ до $2.3\cdot10^{16}$ м$^{-3}$ соответственно. В случае металлической плазмы при токе разряда I_d = 100 А без использования «ПИНК» концентрация плазмы составляет $n = 3.8\cdot10^{16}$ м$^{-3}$, потенциал плазмы – φ_{pl} = 3.0 В. В случае одновременной работы источника металлической и газоразрядной плазмы рост тока разряда «ПИНК» при постоянном токе разряда испарителя приводит к аналогичному росту потенциала и концентрации смешанной газометаллической плазмы. Как видно из таблицы, значения концентраций газометаллической плазмы соответствуют сумме концентраций газоразрядной плазмы при определенном токе разряда «ПИНК» и металлической плазмы без работы «ПИНК». Аналогичная тенденция наблюдается для газовой и газометаллической плазмы при использовании инертного газа аргона.

Параметры газовой, металлической и газометаллической плазмы, генерируемой дуговыми разрядами низкого давления в зависимости от параметров дугового разряда (I_d – ток дугового разряда испарителя, I_p – ток дугового разряда «ПИНК», U_{pl} – потенциал плазмы, T_e – температура электронов, n – концентрация плазмы, газ – азот, $p \approx 0.3$ Па)

Плазменные источники	I_d, А	I_p, А	U_{pl}, В	T_e, эВ	$n\cdot 10^{-16}$, м$^{-3}$
ПИНК	0	10	3.3	1.4	0.2
		20	3.4		0.4
		50	3.8		1.1
		100	4.3		2.3
ДИ-100	50	0	2.4	0.9–1.0	2.2
ДИ-100 +ПИНК		10	2.5		2.3
		20	2.8		2.5
		50	3.4		3.0
		100	4.5		4.2
ДИ-100	100	0	3.0		3.8
ДИ-100 +ПИНК		10	3.2		4.0
		20	3.4		4.1
		50	3.8		4.7
		100	4.6		6.0

Результаты измерений показали, что средняя температура электронов в случае газоразрядной плазмы составляет $T_e \approx 1.4$ эВ, в случае газометаллической плазмы $T_e = 0.9–1.0$ эВ как при использовании аргона, так и азота.

По экспериментально полученным данным видно, что изменением тока разряда «ПИНК» при вакуумно-дуговом осаждении нитридных покрытий (режим ионно-плазменного ассистирования) можно увеличивать концентрацию заряженных частиц азота, что способствует интенсификации образования нитридных соединений на подложке и в промежутке катод – подложка.

Для подтверждения этого были проведены работы по осаждению покрытий системы TiN и Ti–Al–N по режимам с плазменным ассистированием при различных значениях тока дугового разряда «ПИНК». Зависимости элементного состава этих покрытий приведены на рис. 1, *а*. При осаждении покрытий TiN из металлической плазмы в среде молекулярного азота при $p_{Ar} \sim 0.1$ Па (режим без использования «ПИНК») соотношение концентраций титана и азота в пределах погрешности равно 1:1. Соотношение Ti:N для покрытия, напыленного с плазменным ассистированием при относительно невысоком токе разряда «ПИНК» (до ≈ 20 А), также в пределах погрешности можно принять равным 1:1. При дальнейшем увеличении тока разряда, а следовательно и доли заряженных частиц азота (концентрации газовой составляющей плазмы), происходит одновременное увеличение доли азота в покрытии TiN и соответственное уменьшение концентрации титана. При соотношении тока разряда дугового испарителя и тока разряда «ПИНК» 1:1, концентрация титана примерно в 2 раза ниже, чем концентрация азота.

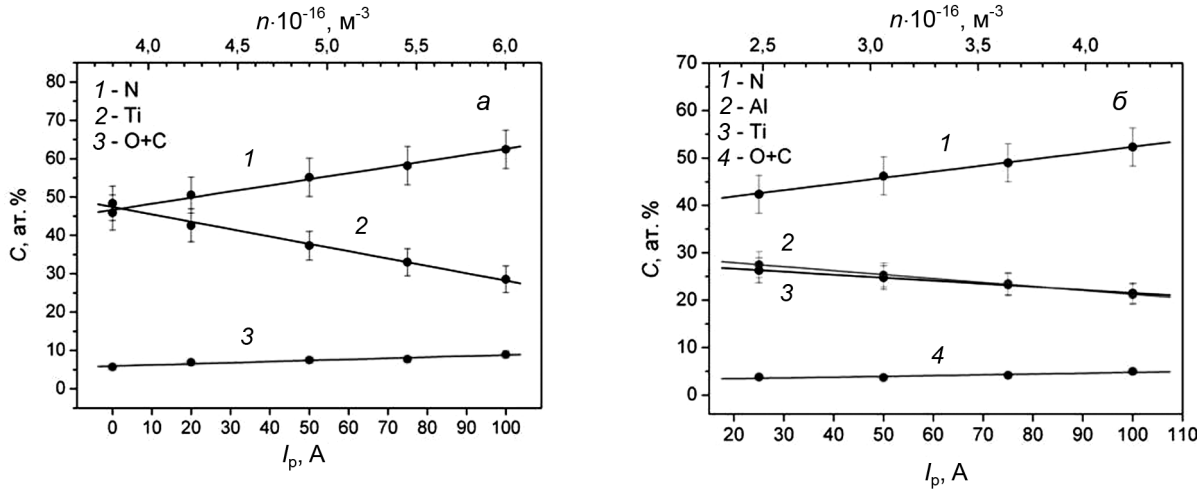

Рис. 1. Зависимость концентрации элементов в покрытиях TiN (*а*) и Ti–Al–N (*б*) от тока дугового разряда ПИНК и концентрации газометаллической плазмы

В случае многокомпонентного покрытия Ti–Al–N наблюдается похожая тенденция (рис. 1, *б*): при увеличении тока разряда «ПИНК» происходит увеличение концентрации газовой составляющей смешанной плазмы и, как следствие, в формируемом покрытии увеличивается концентрация азота. В диапазоне тока дугового разряда от 25 до 100 А концентрация азота в покрытии Ti–Al–N увеличивается на 10 %. Концентрация металлических элементов (Ti, Al) уменьшается обратно пропорционально увеличению концентрации азота. Стоит отметить, что во всех покрытиях, синтезированных выбранным методом, фиксировалось наличие кислорода и углерода, что связано с условиями вакуумной откачки. Общая концентрация этих элементов в покрытиях не превышала 9 ат. %.

Для точного объяснения данного результата необходимы комплексные исследования структурно-фазового состояния и тонкой структуры всех полученных покрытий и, в частности, определение параметра решетки основной фазы. В предыдущих работах авторского коллектива [7, 9, 14, 15] выявлено, что покрытия TiN и Ti–Al–N сформированы из кристаллитов δ-TiN без выделенной ориентации. В случае бинарной системы TiN средний размер кристаллитов составляет ~100 нм, в то время как средний размер кристаллитов Ti–Al–N равен 5–6 нм. Увеличение концентрации азота возможно из-за: 1) внедрения азота в кристаллическую решетку δ-TiN, что приводит к увеличению параметра решетки; 2) образования других фаз (например, Ti_xN_y) и др. Это является следствием изменения условий синтеза покрытий и, в частности, таких параметров, как плотности ионного тока на подложку, соотношения концентрации газовых и металлических ионов, скорости роста

покрытий при значительном изменении тока разряда «ПИНК»; температуры подложки во время осаждения при большем токе «ПИНК» и др.

Заключение

В работе экспериментально показана возможность управления элементным составом покрытий на основе нитрида титана путем изменения параметров дугового разряда плазменного источника с комбинированным накаленным и полым катодом «ПИНК» при вакуумно-дуговом плазменно-ассистированном осаждении покрытий. Выявлено влияние тока разряда «ПИНК» на параметры газометаллической плазмы и концентрацию элементов в покрытиях. Выявленный эффект можно применять для синтеза градиентных или многослойных покрытий с изменением стехиометрии слоев без изменения давления рабочего газа и тока разряда испарителя, что является удобным способом при использовании автоматизированных технологических установок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барвинок В.А., Богданович В.И. Физические основы и математическое моделирование процессов вакуумного ионно-плазменного напыления. – М.: Машиностроение, 1999. – 309 с.
2. Borisov D.P., Goncharenco I.M., Schanin P.M., Koval N.N. Plasma-Assisted Deposition of a Three-Layer Structure by Vacuum Gas Arcs // IEEE Transaction on Plasma Science. – 1998. – V. 26. – No. 6. – P. 1680–1684.
3. Ryabchikov A.I., Ryabchikov I.A., Stepanov I.B., et al. Recent advances in surface processing with the filtered DC vacuum-arc plasma // Vacuum. – 2005. – V. 78. – No. 2–4. – P. 445–449.
4. Ryabchikov A.I., Nasyrov R.A. Sources and methods of repetitively pulsed ion plasma material treatment // Review of Scientific Instruments. – 1992. – V. 63. – No. 4. – P. 2428–2430.
5. Борисов Д.П., Щанин П.М., Коваль Н.Н. Генерация объемной плазмы дуговым разрядом с накаленным катодом // Изв. вузов. Физика. – 1994. – Т. 37. – № 3. – С. 115–121.
6. Винтизенко Л.Г., Григорьев С.В., Коваль Н.Н. и др. Дуговые разряды низкого давления с полым катодом и их применение в генераторах плазмы и источниках заряженных частиц // Изв. вузов. Физика. – 2001. – Т. 44. – № 9. – С. 28–35.
7. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. и др. Генерация низкотемпературной газоразрядной плазмы в больших вакуумных объемах для плазмохимических процессов // Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2013. – Т. LVII. – No. 3–4. – С. 121–133.
8. Будилов В.В., Коваль Н.Н., Киреев Р.М., Рамазанов К.Н. Интергрированные методы обработки конструкционных и инструментальных материалов с использованием тлеющих и вакуумно-дуговых разрядов. – М.: Машиностроение, 2013. – 320 с.
9. Ivanov Yu.F., Koval N.N., et al. Superhard nanocrystalline Ti–Cu–N coatings deposited by vacuum arc evaporation of a sintered cathode // Surface and Coatings Technology. – 2012. – V. 207. – P. 430–434.
10. Kalushevich A.A., Koval N.N., et al. Automated vacuum ion-plasma installation // Изв. вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 12/3. – С. 118–122.
11. Koval N.N., Ivanov Yu.F., Krysina O.V., Shugurov V.V. Arc plasma-assisted deposition of nanocrystalline coatings // Proceedings of the 25th International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum, Tomsk, Russia, September 2–7, 2012. – Tomsk, 2012. – V. 2. – P. 537–540.
12. Lopatin I.V., Koval N.N., Kovalsky S.S., Schanin P.M. Study of plasma parameters of non-self sustained arc discharge of «PINK» plazmogenerator // Изв. вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 12/2. – С. 206–210.
13. Крысина О.В., Лопатин И.В. и др. Влияние режимов горения дугового разряда низкого давления и генерируемой им газоразрядной плазмы на травление поверхности материалов // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 3/3. – С. 176–179.
14. Goncharenko I.M., Ivanov Yu.F., Lobach M.I., Krysina O.V., et al. Nanostructured Nitride Coatings Produced by Vacuum Arc Evaporation of Sintered Ti–Al Cathodes // 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. Tomsk, 21–26 September 2008: Proceedings. – Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS, 2008. – P. 430–433.
15. Тимченко Н.А., Крысина О.В. и др. Определение структуры локального окружения атомов титана в нанокристаллических покрытиях на основе нитрида титана методами XAFS-спектроскопии с синхротронным излучением // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 11/3. – С. 53–56.

*Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия
**Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия
E-mail: krysina_82@mail.ru

Поступила в редакцию 01.10.14.

Крысина Ольга Васильевна, мл. науч. сотр. ИСЭ СО РАН, мл. науч. сотр. НИ ТГУ;
Коваль Николай Николаевич, д.т.н., профессор, зам. директора по НР, зав. лабораторией ИСЭ СО РАН; профессор НИ ТГУ;
Лопатин Илья Викторович, к.т.н., мл. науч. сотр.;
Шугуров Владимир Викторович. мл. науч. сотр. ИСЭ СО РАН, гл. инженер ООО «ППТ».

O.V. KRYSINA, N.N. KOVAL, I.V. LOPATIN, V.V. SHUGUROV

GENERATION OF LOW-TEMPERATURE PLASMA OF LOW-PRESSURE ARC DISCHARGES FOR SYNTHESIS OF WEAR-RESISTANT NITRIDE COATINGS

The parameters of mixed gas-metal plasma were measured and analyzed. The results were compared with those of independent gas and metal plasmas. The influence of ion-plasma assistance on the element composition of coatings based on titanium nitride is shown, specifically in regard to the influence of parameters of non-self-sustained arc discharge based on a combined filament and hollow cathode ("PINK"). The possibility of element concentration control in coatings based on titanium nitride by change of parameters of arc discharge of a plasma source "PINK" is experimentally shown at the vacuum arc plasma-assisted deposition. It is revealed influence of arc current of "PINK" on parameters of gas-metal plasma and concentration of elements in coatings. The detected effect can be applied to synthesis of gradient or multilayered coatings with change of stoichiometry of layers without changing pressure of working gas and arc current of evaporator.

Keywords: *arc discharge, gas-metal plasma, plasma parameters, vacuum arc deposition, plasma assistance, nitride coatings.*

REFERENCES

1. Barvinok V.A., Bogdanovich V.I. *Physical Grounds and Mathematical Simulation of Ion-plasma Evaporation*. Moscow, Mashinostroenie, 1999. [in Russian]
2. Borisov D.P., Goncharenco I.M., Schanin P.M., Koval N.N. (1998) Plasma-Assisted Deposition of a Three-Layer Structure by Vacuum Gas Arcs. *IEEE Transaction on Plasma Science*, 26(6), 1680–1684.
3. Ryabchikov A.I., Ryabchikov I.A., Stepanov I.B., et al. (2005). Recent advances in surface processing with the filtered DC vacuum-arc plasma. *Vacuum*, 78(2–4), 445–449.
4. Ryabchikov A.I., Nasyrov R.A. (1992). Sources and methods of repetitively pulsed ion plasma material treatment. *Review of Scientific Instruments*, 63(4), 2428–2430.
5. Borisov D.P., Schanin P.M., Koval N.N. (1994). Generation of volume plasma by arc discharge with filament. *Izv. Vuzov. Fizika*, 37(3), 115–121. [in Russian]
6. Vintizenko L.G., Grigoriev S.V., Koval N.N., Tolkachev V.S., Lopatin I.V., Schanin P.M. (2001). Hollow-cathode low-pressure arc discharge and their application in plasma generators and charged-particle sources. *Russian Physics Journal*, 44(9), 927–936.
7. Koval N.N., Ivanov Yu.F., Lopatin I.V., Akhmadeev Yu.Kh., Shugurov V.V., Krysina O.V., Denisov V.V. (2013). Generation of low-temperature gas-discharge plasma in large vacuum volume for plasma-chemical processes. *Russian Chemical Journal*, LVII(3–4), 121–133. [in Russian]
8. Budilov V.V., Koval N.N., Kireev R.M., Ramazanov K.N. *Integrated methods of treatment of construction and instrumental materials with the use of glow and vacuum arc discharges*. Moscow, Mashinistroenie, 2013, 320 p. [in Russian]
9. Ivanov Yu.F., Koval N.N., Krysina O.V., Baumbach T., Doyle S., Slobodsky T., Timchenko N.A., Galimov R.M., Shmakov A.N. (2012). Superhard nanocrystalline Ti–Cu–N coatings deposited by vacuum arc evaporation of a sintered cathode. *Surface and Coatings Technology*, 207, 430–434.
10. Kalushevich A.A., Koval N.N., Denisov V.V., Yakovlev V.V., Shugurov V.V. (2012). Automated vacuum ion-plasma installation. *Izv.Vuzov.Fizika*, 55(12/3), 118–122. [in Russian]
11. Koval N.N., Ivanov Yu.F., Krysina O.V., Shugurov V.V. Arc plasma-assisted deposition of nanocrystalline coatings. *Proceedings of the 25th International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum*. Tomsk, Russia, 2012, vol. 2, p. 537–540.
12. Lopatin I.V., Koval N.N., Kovalsky S.S., Schanin P.M. (2012). Study of plasma parameters of non-self sustained arc discharge of "PINK" plazmogenerator. *Izv. Vuzov. Phizika*, 55(12/2), 206–210. [in Russian]
13. Krysina O.V., Lopatin I.V., Koval N.N., Kovalsky S.S., Petrikova E.A. (2014). Influence of mode of arc low-pressure discharge burning and generated plasma on etching of material surface. *Izv. Vuzov. Fizika*, 57(3/3), 176–179. [in Russian]
14. Goncharenko I.M., Ivanov Yu.F., Lobach M.I., Krysina O.V., Pribytkov G.A., Andreeva I.A., Korjova V.V. Nanostructured Nitride Coatings Produced by Vacuum Arc Evaporation of Sintered Ti–Al Cathodes. *9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows*. Proceedings. Tomsk. Publishing house of the IAO SB RAS, 2008, p. 430–433.
15. Timchenko N.A., Krysina O.V., Moskvin P.V., Murzin V.Yu., Veligzhanin A.A., Zubavichus Ya.V. (2013). Structure identification of local envelope of titanium atoms in nanocrystalline coatings based on titanium nitride by methods of XAFS-spectroscopy with synchrotron radiation. *Izv. Vuzov. Fizika*, 56(11/3), 53–56. [in Russian]