

# СИНТЕЗ Ti-Si И Ti-Si-N ПОКРЫТИЙ КОНДЕНСАЦИЕЙ ФИЛЬТРОВАННОЙ ВАКУУМНО-ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ

*Исследовалось осаждение Ti-Si и Ti-Si-N покрытий, синтезируемых с применением вакуумно-дугового источника фильтрованной плазмы с расходуемым титан-кремниевым катодом. Толщина плёнок и содержание компонентов в них определялись методом рентгено-флюоресцентного анализа. Установлено, что путём регулировки параметров процесса осаждения (давления рабочего газа в реакционном объёме установки, отрицательного потенциала смещения на подложке, напряжённости и формы распределения магнитных полей в плазменном источнике) концентрацию кремния в конденсате можно изменять в широких пределах – от нуля до максимального значения, определяемого его содержанием в катоде*

**Д.С. Аксёнов**

Младший научный сотрудник\*

**И.И. Аксёнов**

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник\*

Контактный телефон: (057)335-64-52

e-mail:iaksenov@kipt.kharkov.ua

**А.А. Лучанинов**

Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник\*

**Е.Н. Решетняк**

Кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник\*

**В.Е. Стрельницкий**

Доктор физико-математических наук\*

Институт физики твёрдого тела, материаловедения и технологий  
ННЦ «Харьковский физико-технический институт»  
ул. Академическая, 1, г. Харьков, Украина

## 1. Введение

Синтез плёнок Ti-Si-N композитов с микротвёрдостью свыше 40 ГПа – одно из наиболее значимых достижений в области тонких функциональных покрытий. Замечательные свойства покрытий из этого материала обусловлены особенностями их структуры: наноразмерные кристаллиты нитрида титана внедрены в аморфную матрицу нитрида кремния. Покрытия обладают высокими механическими и триботехническими характеристиками, которые сохраняются и при повышенных температурах. В ряде случаев это делает их незаменимыми при осаждении на режущий инструмент.

Один из перспективных методов синтеза рассматриваемого композита является вакуумно-дуговой. Поскольку распыление кремния с помощью вакуумной дуги – задача довольно проблематичная, пользуются следующим приёмом: дугой распыляют электропроводящий материал, состоящий из титана и кремния в необходимой пропорции. Продукты распыления в виде плазменного потока направляются на подложку, где

они, конденсируясь в условиях вакуума или в присутствии аргона, образуют Ti-Si плёнку, а в присутствии азота – Ti-Si-N плёнку. Однако сегодня пока нет опубликованных данных, относящихся к формированию потоков фильтрованной, очищенной от макрочастиц (МЧ), плазмы, генерируемой вакуумно-дуговым разрядом с титан-кремниевым катодом, и к процессам синтеза Ti-Si и Ti-Si-N плёнок путём конденсации этих потоков.

В настоящей работе исследованы некоторые особенности осаждения упомянутых плёнок с помощью вакуумно-дугового источника плазмы с T-образным магнитным фильтром.

## 2. Методика экспериментов

Осаждение Ti-Si и Ti-Si-N плёнок осуществлялось на лабораторной установке с помощью двухканальной системы формирования потоков вакуумно-дуговой плазмы с T-образным плазменным фильтром. Устройство и принцип действия системы подробно описаны

в [1]. В настоящей работе использовался её однокатодный вариант, схематически изображённый на рис. 1.

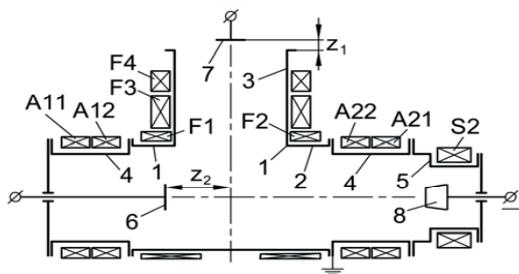


Рисунок 1. Схема источника фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы. 1, 2 и 3 – входные и выходная секции Т-образного плазмоведа, 4 – анод, 5 – корпус катодного узла, 6 – коллектор, 7 – подложкодержатель, 8 – катод, S2 – стабилизирующая катушка; A21, A22, A11, A12, F1 – F4 – катушки плазмоведающего тракта

Активным здесь являлось только одно входное плечо (канал) фильтра (на рисунке – правое). В другом плече катодный узел источника плазмы отсутствовал, входной торец анода был закрыт фланцем, а вместо катода на герметичном токовводе установлен коллектор 6. Расстояние  $z_1$  между подложкодержателем 7 и плоскостью выходного торца плазмоведа во всех экспериментах (кроме измерений скорости осаждения  $v$  конденсата и концентрации кремния  $C_{Si}$  в нём в зависимости от положения подложки) было постоянным и составляло + 25 мм. Знак “-” означает, что подложка находилась внутри выходной секции плазмоведа. Расстояние  $z_2$  между коллектором и осью выходной секции плазмоведа 3 составляло 140 мм. Катушки пассивного (левого) плеча во всех экспериментах (кроме оговоренного в тексте) были отключены, и за ним оставалась только роль ловушки МЧ. Величины и направления токов в катушках для трёх режимов (а, б и с) приведены в таблице 1. Здесь величины со знаком “-” соответствуют токам, текущим в направлении противоположном направлению токов во всех остальных катушках.

Таблица 1

Токи в катушках исследуемой системы в режимах а, б, с.

Режим	Ток, А					
	$I_S$	$I_{A21}$	$I_{A22}$	$I_{F2}$	$I_{F3}$	$I_{F4}$
а	1,5	- 0,4	0,5	4,0	2,0	3,0
б	1,5	- 0,4	0,5	4,0	2,0	- 3,0
с	1,5	0,4	0,5	4,0	2,0	- 3,0

В качестве катодного материала использовался титан-кремниевый сплав с содержанием кремния 5 вес.%. Покрытия осаждались на полированные образцы подложек из листового молибдена размером 20×17×0,3 мм. В каждом эксперименте на подложкодержателе 7 по обе стороны от его центра (совмещённого с осью выходной секции плазмоведа) закреплялись два образца с зазором 5 мм. Данные, полученные по двум образцам, усреднялись. В некоторых экспериментах на коллекторе 6 закреплялся третий образец. Для исследования радиального распределения  $v$  и  $C_{Si}$  на подложкодержателе в один ряд размещались 9 образцов с шагом 20 мм (слева направо по рис. 1).

Напуск рабочего газа ( $A_r, N_2$ ) в камеру установки производился после её откачки до остаточного давления  $2 \cdot 10^{-5}$  Торр. Давление азота  $P_N$  на заданном уровне поддерживалось с помощью автоматического натекателя. Осаждение покрытий осуществлялось при плавающем потенциале на подложках. Для качественной оценки влияния более высокого отрицательного потенциала  $U_s$  на состав и скорость осаждения конденсата процесс осаждения проводили при  $U_s = -100$  В. Ток дуги  $I_a$  во всех экспериментах составлял 100 А. Толщина покрытия и концентрация кремния в нём определялись методом рентгено-флуоресцентного анализа при помощи спектрометра “СПРУТ” производства АО “Укрентген”.

### 3. Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 2 и 3 представлены кривые зависимости скорости осаждения покрытий  $v$  и весовой концентрации кремния  $C_{Si}$  в нём от давления аргона  $P_{Ar}$  и азота  $P_N$  в рабочей камере. Кривые получены при включении катушек системы, соответствующем режиму “а” (см. табл. 1). Из рисунка видно, что при плавающем потенциале подложки зависимости  $v(P_{Ar})$  и  $C_{Si}(P_{Ar})$  сходны по характеру с зависимостями  $v(P_N)$  и  $C_{Si}(P_N)$ .

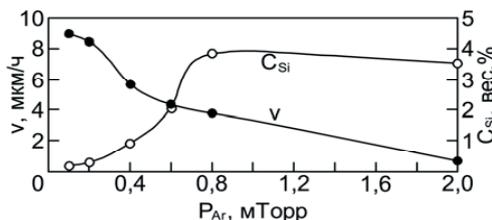
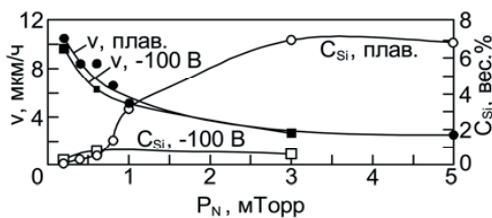
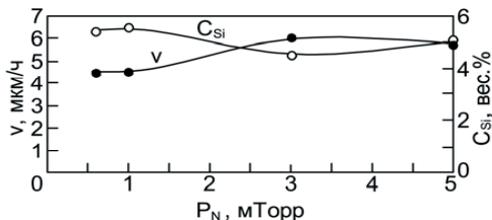


Рисунок 2. Зависимость скорости осаждения покрытия и концентрации кремния в нём от давления аргона. Катушка F4 включена согласно.



а)



б)

Рисунок 3. Зависимость скорости осаждения покрытия и концентрации кремния в нём от давления азота при потенциале подложки – 100 В при плавающем потенциале для согласного (а) и для встречного (б) включения выходной катушки F4.

Скорость осаждения в обоих случаях с повышением давления монотонно снижается. Концентрация кремния в конденсате при низких давлениях остаточных газов (около  $10^{-4}$  Торр и ниже) составляет доли процента, с напуском газа быстро растёт и по достижении максимального значения с дальнейшим повышением давления практически остаётся неизменной. Такой характер приведенных зависимостей можно интерпретировать следующим образом. Низкое содержание кремния в покрытиях, характерное для левой ветви кривых  $C_{Si}(P_{Ar})$  и  $C_{Si}(P_N)$ , по-видимому, может быть результатом распылительных процессов при осаждении Ti-Si конденсата. Следует ожидать, что в случае титан-кремниевой вакуумно-дуговой плазмы процесс распыления достаточно интенсивен даже при потенциалах подложки, близких к плавающему, что вытекает из следующих рассуждений. Энергия  $E_{iZ}$  иона, взаимодействующего с подложкой, определяется, в основном, тремя составляющими:

$$E_{iZ} = E_{iZ,0} + ZeU_s + E_{iZ,p}, \quad (1)$$

где  $E_{iZ,0}$  – энергия, с которой ион покидает зону своего зарождения (у катодного пятна),  $Z$  – кратность ионизации,  $e$  – элементарный заряд,  $U_s$  – ускоряющий потенциал подложки (в данном случае плавающий),  $E_{iZ,p}$  – потенциальная энергия (энергия затраченная на ионизацию атома). Подставив характерные для одно-, двух- и трёхзарядных ионов титана значения величин правой части равенства (1) [2], получим следующие значения энергий:  $E_{i1} = 114$  эВ,  $E_{i2} = 190$  эВ и  $E_{i3} = 260$  эВ для падающих на подложку ионов  $Ti^{1+}$ ,  $Ti^{2+}$  и  $Ti^{3+}$ , соответственно. Такие величины энергии существенно превышают порог распыления конденсата (для металлов этот порог составляет величину около 20 – 30 эВ [4]).

В предположении, что коэффициент распыления кремния ионами титана, как и другими ионами [3], выше коэффициента самораспыления титана, можно ожидать значительного снижения концентрации кремния в конденсате по сравнению с её значением для катодного материала, что и наблюдается в левой ветви кривых  $C_{Si}(P_{Ar})$  и  $C_{Si}(P_N)$  на рис. 2 и 3а. Можно также предположить, что сечение взаимодействия ионов кремния с частицами газа меньше, чем более тяжёлых и с более высоким средним зарядовым состоянием ионов титана, и потому поток кремниевой составляющей в меньшей степени подвержен рассеянию. Если это так, то следует ожидать, что с ростом давления по мере снижения количества приходящих на подложку ионов титана, составляющих основную часть потока, относительное содержание титана и кремния в конденсате должно изменяться в пользу кремния, что и подтверждается соответствующими кривыми на рис. 2 и 3а. Из рисунков следует также, что концентрация кремния в покрытии при осаждении его в азоте достигает больших значений, чем при осаждении в аргоне. Это может быть обусловлено преимущественным распылением кремния, которое в случае аргона происходит более интенсивно в связи с высокой распыляющей способностью ионов этого газа [3].

При  $U_s = -100$  В, концентрация кремния в покрытии не превышала 1% во всем исследуемом диапазоне давлений азота в то время, как кривая  $v(P_{Ar})$  и  $v(P_N)$  для этого случая практически совпадает с кривой, полученной при плавающем потенциале подложки (рис.3а). Резкое снижение  $C_{Si}$  с повышением ускоряющего потенциала

на подложке можно отнести на счет увеличения роли ионов титана в преимущественном распылении кремния

Характер приведенных на рис. 2 и 3а зависимостей  $v(P_{Ar})$  и  $v(P_N)$  типичен для источников с магнитным управлением плазменными потоками: скорость осаждения снижается с ростом давления газов, что обусловлено рассеянием частиц плазменного потока на газовой мишени [4].

Рис. 3б демонстрирует изменения в характере зависимости  $v(P_N)$ , вызванные изменением полярности тока в выходной катушке плазмоведа (режим "с"). Встречное направление тока в выходной катушке приводит к образованию поля щелевого типа [1]. Из рисунка следует, что при такой геометрии полей на выходе системы скорость осаждения и содержание кремния в покрытии практически не зависят от давления азота в камере. В поле такого типа снижается энергия ионов участвующих в распылении покрытия [4]. Кроме того, возможно, происходит перераспыление покрытия со стенок плазмоведа в области магнитной щели. Причём, преимущественно распыляется кремний (см. выше), который в виде нейтрального пара движется к подложке, не реагируя на электромагнитные поля. Об этом свидетельствует слабая зависимость  $C_{Si}(z_1)$  в окрестностях выходного среза плазмоведа (рис. 4).

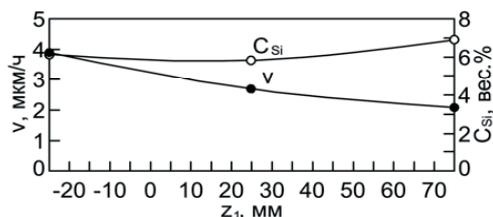
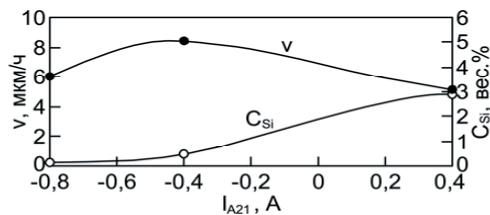


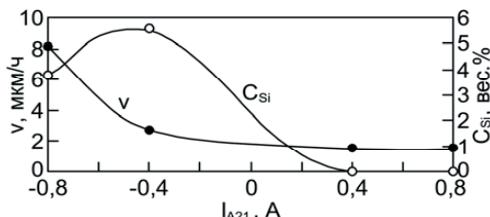
Рисунок 4. Зависимость скорости осаждения конденсата и концентрации кремния в нём от расстояния между подложкой и выходом плазмоведа.

Некоторая тенденция к повышению концентрации кремния с удалением от выхода системы обусловлена снижением плотности поступающего на подложку потока титана, который, будучи полностью ионизованным, следует вдоль расходящегося пучка магнитных силовых линий [4].

Примечательно, что концентрация кремния в покрытии, нанесенном на образец, закреплённый на коллекторе 6, для некоторых значений давлений азота превышала его концентрацию в используемом катоде. Это явление можно объяснить следующим образом. Поскольку коллектор находится в прямой видимости с катодом, то на закреплённый на нём образец беспрепятственно осаждается капельная фракция эрозии катода, концентрация кремния в которой соответствует его концентрации в катодном материале. Ионная компонента первичного потока при низких давлениях отводится магнитным полем в выходную секцию плазмоведа. При повышенных давлениях (несколько милиторр) вследствие рассеяния первичного потока в газовой среде на коллектор поступает также поток ионов и нейтральных атомов. Поскольку этот рассеянный поток обогащён кремнием (см. выше), конденсат может содержать кремния больше, чем катод. Действительно, при  $P_N = 5$  мТорр концентрация кремния в конденсате достигала 7,4 вес.% (против 5 вес.% в катоде).

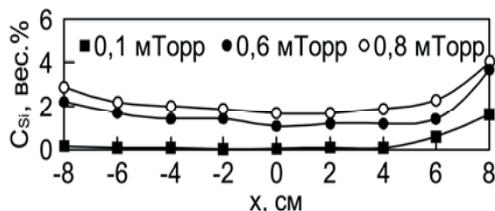


a)

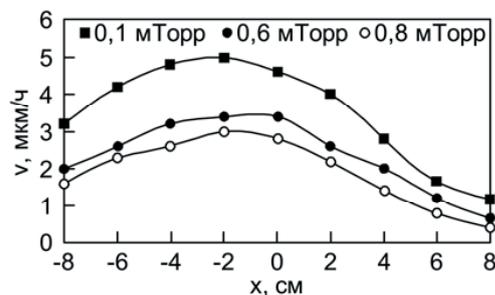


б)

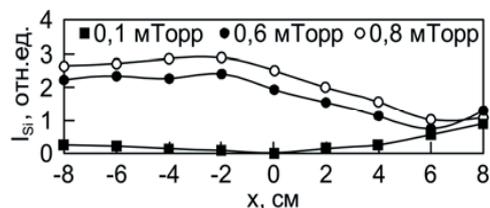
Рисунок 5. Зависимость скорости осаждения покрытия и концентрации кремния в нём от тока в анодной катушке A21 при давлении азота в камере 0,6 мТорр (а) и 3 мТорр (б). Выходная катушка F4 включена согласно.



a)



б)



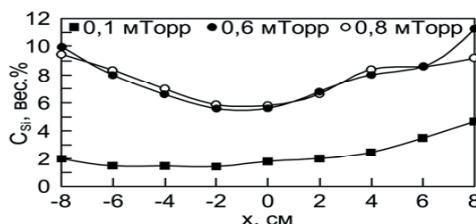
в)

Рисунок 6. Кривые радиального распределения концентрации кремния (а), скорости осаждения покрытия (б) и количества кремния в конденсате (в) для аргона; выходная катушка F4 включена согласно (режим "а")

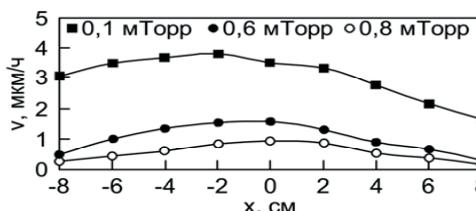
На рис. 5 показаны зависимости скорости осаждения и концентрации кремния в конденсате от величины и направления тока в анодной катушке A21. Отрицательные значения тока соответствуют встречному включению катушки. Приведенные данные свидетельствуют о сильном влиянии топографии магнитных полей в анодной области системы как на скорость осаждения покрытий, так и на содержание кремния в них. В частности, при  $P_{Ar} = 3$  мТорр с изменением тока  $I_{A21}$  от  $-0,4$  А до  $+0,4$  А концентрация кремния в покрытии монотонно падает от максимального значения  $\sim 5$  вес.% до нуля. Механизмы, ответственные за характер приведенных зависимостей пока не ясны.

На рис. 6а,б показаны кривые радиального распределения концентрации кремния и скорости осаждения покрытия на выходе плазмовода в зависимости от давления аргона в камере.

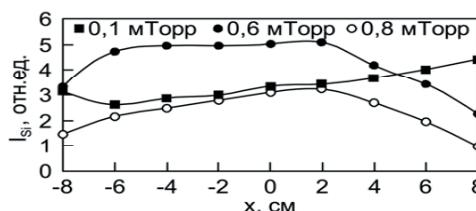
Из рисунка следует, что при повышении плотности газовой среды в камере концентрация кремния в покрытии растёт, а скорость его осаждения снижается. Это согласуется с приведенными выше данными (рис. 2). Значение  $C_{Si}$  в направлении к центру подложкодержателя понижается, что также следует отнести на счёт распыления кремния более плотным к центру потоком ионов титана. При встречном включении выходной катушки F4 (режим "б") характер радиальных распределений  $C_{Si}$  и  $v$  (рис. 7) остаётся почти таким же, как и в случае согласного включения этой катушки (режим "а").



a)



б)



в)

Рисунок 7. Кривые радиального распределения концентрации кремния (а), скорости осаждения покрытия (б) и количества кремния в конденсате (в) для аргона; выходная катушка F4 включена встречно (режим "б")

Кривые радиального распределения концентрации кремния и скорости осаждения покрытия по радиусу при использовании азота в качестве рабочего газа приведены на рис. 8 и 9. Характер кривых – практически тот же, что и для случая аргона при некотором изменении абсолютных значений измеряемых параметров. В экспериментах с азотом были проведены измерения  $C_{Si}$  и  $v$  при согласном включении анодной катушки A21 (режим "с"). Скорость осаждения в этих условиях снизилась примерно вдвое, а концентрация кремния в покрытии упала практически до нуля (штриховые кривые на рис. 8)

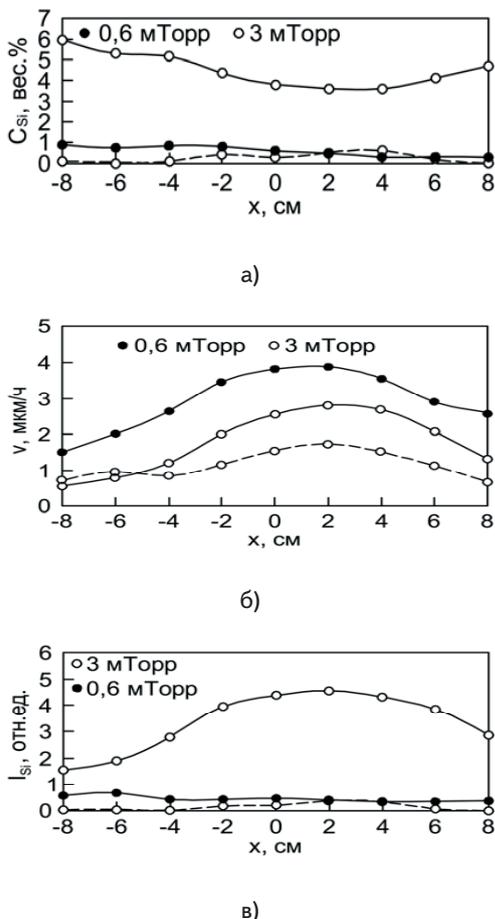


Рисунок 8. Кривые радиального распределения концентрации кремния (а), скорости осаждения покрытия (б) и количества кремния (в) для – азота; выходная катушка F4 включена согласно (режим "а"). Штриховые линии – режим "с"

Возвращаясь к рис. 6, следует отметить, что максимум скорости осаждения конденсата здесь в отличие от других рисунков смещён влево. Причиной смещения является включение магнитной катушки F1 левого плеча магнитной системы, с целью выяснения возможности корректировки потока смещением по радиусу.

Рассмотренные результаты измерений свидетельствуют о том, что характер зависимостей  $C_{Si}$  и  $v$  на оси системы от давления газов во всех случаях не противоречит предположениям, сделанным при рассмотрении результатов, приведенных на рис. 2 – 5. Что же касается радиальных распределений  $C_{Si}$  и  $v$ , то здесь сделать какие-либо однозначные и чёткие выводы о механизме их формирования не представляется возможным

вследствие большого количества взаимосвязанных факторов, влияющих на конечный результат. К таким факторам следует отнести род газа и плотность газовой среды, степень её ионизации, пространственное распределение зарядового и энергетического состава ионной компоненты потока металлической плазмы, интенсивность ионного распыления формируемого конденсата.

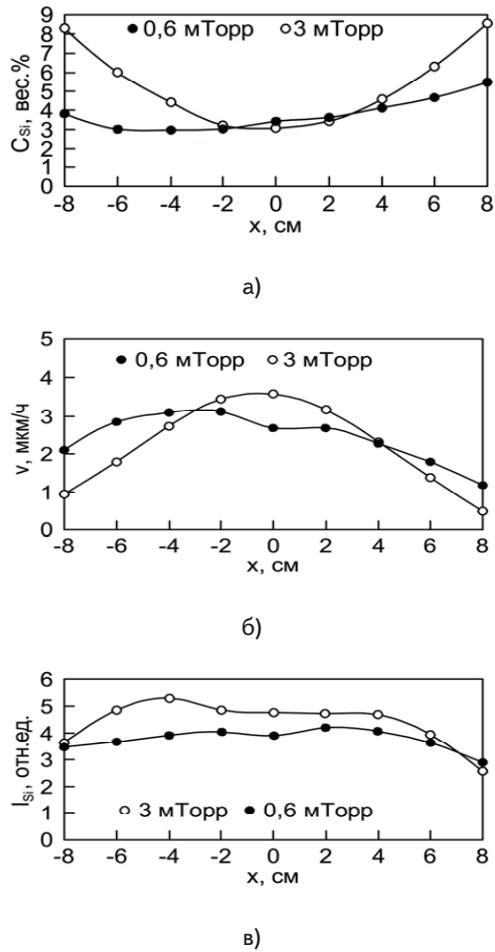


Рисунок 9. Кривые радиального распределения концентрации кремния (а), скорости осаждения покрытия (б) и количества кремния (в) для азота, выходная катушка F4 включена встречно (режим "б")

Мера воздействия большинства этих факторов на процесс формирования конденсата для вакуумно-дуговых технологических систем даже более простых, чем рассматриваемая в настоящей работе, пока что неизвестна. Для установления природы механизмов, ответственных за характер полученных зависимостей, а также для подтверждения (или опровержения) предположений и допущений, которые мы сделали, интерпретируя результаты экспериментов, требуются дальнейшие, более детальные, исследования

#### 4. Выводы

Представленные в данной работе результаты свидетельствуют о возможности осаждения вакуумно-дуговым методом композитных покрытий на основе Ti и Si путём конденсации фильтрованной плазмы

вакуумно-дугового розряда при використанні титан-кремнієвого катода. Показано, що швидкість осаження покриттів і співвідношення компонентів в конденсаті можна регулювати в широких межах шляхом зміни густоти (тиску) газової середовища, потенціала підкладки, інтенсивності і геометрії розподілу магнітних полів в системі. В умовах описаних експериментів контролюються зміни концентрації кремнію в Ti-Si-N покриттях в межах від нуля до величини, приблизно вдвічі перевищує відсотковий вміст цього елемента в катоді.

Представляється цілесообразним подальше вивчення впливу параметрів процесу осаження покриттів розглянутого типу на їх фізичні властивості та службові характеристики.

#### Література

1. И.И. Аксёнов, Д.С. Аксёнов, В.В. Васильев, А.А. Лучанинов, Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий. Двухкатодный источник фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы// ВАНТ, серия: "Вакуум, чистые металлы, сверхпроводники", 2008, №1, с.136 – 141.
2. A. Anders. Atomic scale heating in cathodic arc plasma deposition// Appl. Phys. Let., 2002, vol.80, pp.1100 – 1102.
3. Л.И. Майселл. Нанесение тонких плёнок катодным распылением// Физика тонких плёнок, ред. Г. Хасс и Р.Э. Тун. М. «Мир», 1968, с.59 – 134.
4. И.И. Аксёнов. Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005, 212с.

УДК 616.314-089.23

## СУЧАСНІ ПІДХОДИ ПРИ ВИБОРІ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ МІКРО ПРОТЕЗУВАННЯ В СТОМАТОЛОГІЇ

**І.А. Шинчуковський**

Кандидат медичних наук, асистент  
Кафедра ортопедичної стоматології  
Національний медичний університет імені О.О. Богомольця  
вул. Зоологічна 1, м. Київ, Україна, 03057  
Контактний тел.:(044) 287-37-13

**В.А. Свідерський**

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри  
Кафедра хімічної технології композиційних матеріалів  
Національний технічний університет України "КПІ"  
пр. Перемоги 37, м. Київ, Україна, 03056  
Контактний тел.: (044) 241-76-09

*Показано особливості науково обґрунтованого підходу до вибору конструкційних стоматологічних матеріалів для формування надійного адгезійного контакту з поверхнею зубів наведено результати досліджень енергетичного стану поверхні конструкційних стоматологічних матеріалів різних видів, фіксуючих цементів та вітальних і депульпованих зубів. Встановлено наявність взаємного впливу відмічених компонентів на ефективність формування адгезійного контакту в системі поверхня зуба – фіксуючий цемент – функціональна вставка*

### 1. Вступ

Дефекти коронкової частини бокових зубів призводять до порушення функції жування, розвитку загальної деформації, появи різних досліджень загального характеру. Найчастіше дефекти коронки зуба утворюються внаслідок карієсу, що вражає від 80 до 88

% населення, не каріозних уражень у вигляді гіпоплазії флюорозу, патологічного стирання, травми зубів.

Технологія виготовлення вкладок для заміщення дефектів зубів протягом останніх років постійно вдосконалюється, що зумовлює високу перспективу їх використання в лікувальній практиці. Вкладка може бути виготовлена з зубопротезних матеріалів різної