

# Электронные и ионные пучки

УДК 533.924:538.975

## Остаточные напряжения и микротвердость конденсата, полученного вблизи титанового катода при нанесении TiN-покрытий методом конденсации с ионной бомбардировкой

Н. А. Панькин, Н. А. Смоланов

Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарева, г. Саранск, Россия

*Исследованы остаточные напряжения и микротвердость конденсата, полученного вблизи титанового катода установки ННВ-6.6И4 при нанесении TiN-покрытий.*

PACS: 68.37.-d

### Введение

При нанесении ионно-плазменных покрытий нитрида титана (TiN) методом конденсации с ионной бомбардировкой значительная часть эмитированных с поверхности катода ионов, атомов, макрочастиц и частиц капельной фазы осаждается около катодного узла на стенках кольцевого анода. Структура и свойства данного конденсата несмотря на большое число работ по исследованию TiN-покрытий [1—3] недостаточно изучены.

Цель настоящей работы — исследование микротвердости и остаточных макронапряжений конденсата, полученного вблизи титанового катода при нанесении покрытий нитрида титана методом конденсации с ионной бомбардировкой [4].

### Методика эксперимента

Исследуемый конденсат был получен на поверхности образцов, расположенных вблизи катодного узла установки ННВ-6.6И4 при работе одного испарителя. Материал подложки — пластины из стали 08X18H10T с размерами 120×20×2 мм. Схема размещения образцов представлена на рис. 1. Режим осаждения TiN-покрытий для образцов, находящихся в объеме вакуумной камеры, был следующим: ток дуги 75 А, потенциал смещения 250 В, парциальное давление азота 0,05 Па, время осаждения 15 мин, расстояние  $L$  — в пределах 40—60 мм.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-6 в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Обработку рентгенограмм проводили с помощью программного комплекса PDWin (НПО "Буревестник"). Величину остаточных напряжений в конденсате определяли наклонными съемками по методу  $\sin^2\psi$ , микротвердость по Виккерсу измеряли

на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузке на индентор 100 г.

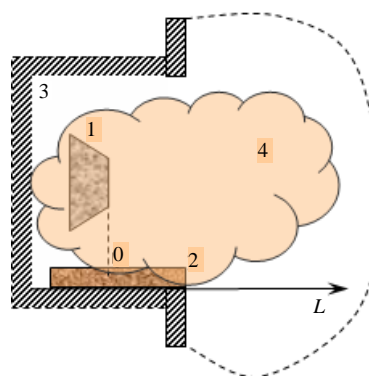


Рис. 1. Схема размещения образцов вблизи титанового катода:

1 — катод; 2 — образец; 3 — стенки вакуумной камеры; 4 — поток ионов и макрочастиц; 0 — начало отсчета;  $OL$  — направление оси

### Результаты и их обсуждение

Получаемый вблизи титанового катода конденсат характеризуется довольно сложным фазовым составом. Наряду с дифракционными линиями материала подложки и  $\delta$ -фазы нитрида титана обнаружено присутствие линий, соответствующих  $\alpha$ -фазе титана и, возможно, интерметаллоида  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ . Ввиду того, что на образцах, расположенных в вакуумной камере, линий  $\alpha$ -фазы титана не наблюдалось (пленки были получены при аналогичных условиях) [5], можно предположить, что их появление обусловлено наличием в конденсате титана, не вступившего в реакцию с азотом. Вследствие этого суммарная интенсивность рефлексов отражения от титана может служить количественной характеристикой содержания капель-

ной фазы, макрочастиц и непрореагировавшего титана в получаемом конденсате.

Из анализа отношения суммарных интенсивностей рефлексов отражения от титана и нитрида титана следует, что объемная доля капельной фазы и несвязанного с азотом титана изменяется вдоль плазменного потока от 5 до 39 % и достигает максимума при  $L = 10$  мм (рис. 2, а). Наличие столь большого количества макрочастиц и изменение их числа должно существенно сказываться на дефектной структуре получаемых покрытий и, как следствие — величине остаточных напряжений.

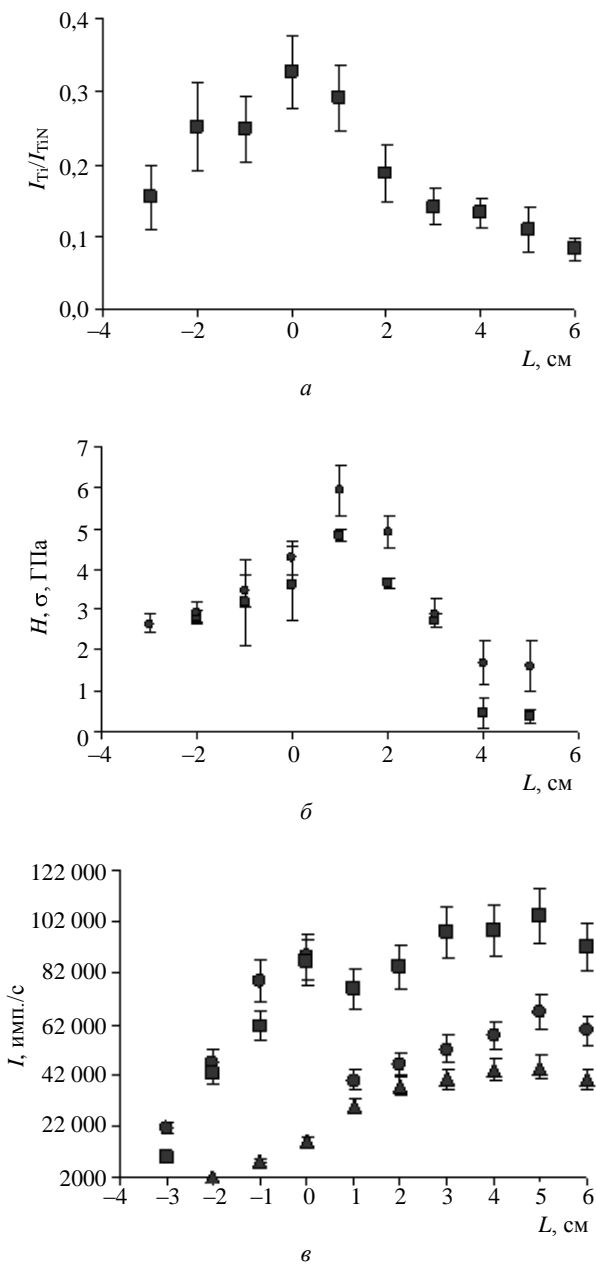


Рис. 2. Зависимость от расстояния  $L$ :

а — отношения интегральных интенсивностей линий титана;  
 б — величины макронапряжений (■)  
 и микротвердости (●) TiN-конденсата; в — интенсивности  
 дифракционных линий нитрида титана:  
 ● — (111) TiN; ■ — (200) TiN; ▲ — (220) TiN

На рис. 2, б показана зависимость величины остаточных напряжений в конденсате и его микротвердости. Макронапряжения носят сжимающий характер. Как показывает анализ дифракционных картин, полученных при различных углах поворота образца относительно оси гониометра,  $\delta$ -фаза нитрида титана и  $\alpha$ -фаза титана находятся в различных напряженных состояниях.

Величина термических напряжений в покрытиях, полученных вблизи катода, рассчитанных по методике [1], составляет 0,2 ГПа. Сравнение термонапряжений с результирующими макронапряжениями в покрытии показывает, что основной вклад вносят остаточные напряжения, связанные с неоднородностью и неравновесностью процесса ионно-плазменной конденсации пленок. В результате покрытие пресыщается разными несовершенствами кристаллического строения, в том числе замурованными микропорами [6]. Кроме того, высокая плотность потока ионов вблизи катода способствует формированию мелкозернистой структуры с большой объемной долей границ, что сопровождается существенными микроискажениями кристаллической решетки. В пользу данного факта свидетельствуют зависимости ширины дифракционных линий нитрида титана и макронапряжений от расстояния катод—подложка. При этом максимум остаточных напряжений соответствует максимальному уширению дифракционных линий.

Значительную роль на величину макронапряжений может оказывать взаимодействие растущей пленки с остаточной атмосферой вакуумной камеры. Вследствие этого в покрытии возможно появление оксидных включений, которые вызывают увеличение объема (радиус атома кислорода несколько больше радиуса атома азота), что приводит к деформации несоответствия и появлению внутренних напряжений. Помимо вышеуказанных причин, существенный вклад в макронапряжения TiN-покрытий вносят макрочастицы и частицы капельной фазы.

Микротвердость конденсата  $H$  (см. рис. 2, б) изменяется от 1,8 до 6,0 ГПа и достигает максимума при расстоянии  $L = 10$  мм от границы катода до подложки. Это расстояние соответствует максимальным значениям величины остаточных напряжений, максимальной толщине и наибольшему содержанию макрочастиц, капельной фазы и непрореагировавшего титана в материале покрытия. При этом твердость конденсата превышает твердость подложки в исходном состоянии (1,7 ГПа) и сравнима с микротвердостью массивного образца титана (5 ГПа), но существенно меньше твердости TiN-покрытия (от 12 ГПа [5]).

Сравнение зависимостей  $I(L)$  и  $H(L)$  (см. рис. 2, б, в) показывает, что резкое падение интенсивности линии (111) нитрида титана соответствует снижению значений твердости. Как известно, направление (111) в ГЦК-кристалле является наиболее твердым [6], но у образцов, находящихся при осаждении на расстоянии  $L > 20$  мм, увеличение интенсивности дифракционной линии (111) TiN не приводит к росту микротвердости. Возможно, это связано с изменением пористости и увеличением вклада подложки в интегральное значение твердости.

Таким образом, малые значения твердости конденсата, полученного вблизи титанового катода, по сравнению с пленками, осажденными в объеме вакуумной камеры, обусловлены, вероятно, влиянием макрочастиц и частиц капельной фазы. Сравнение зависимостей  $H(L)$  и  $\sigma(L)$  указывает на корреляцию между микротвердостью и величиной остаточных напряжений в ионно-плазменном конденсате (рис. 3). Связь между ними достаточно хорошо описывается линейной зависимостью, что указывает на существенный вклад дефектной структуры в конечное значение твердости.

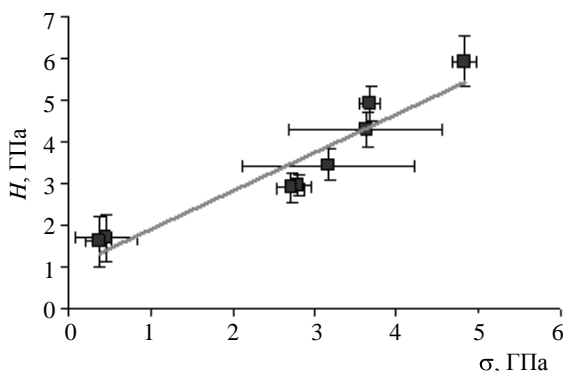


Рис. 3. Зависимость микротвердости от величины сжимающих остаточных напряжений

### Выводы

1. Конденсат, полученный вблизи кольцевого анода, характеризуется сложным фазовым составом.

Наряду с линиями δ-фазы нитрида титана обнаружено присутствие дифракционных линий, соответствующих α-фазе титана и интерметаллоида Fe<sub>2</sub>Ti. Появление линий от титана обусловлено наличием в конденсате непрореагировавшего с азотом титана, что свидетельствует о различных условиях формирования распыляемого титана в камере и вблизи катода.

2. Макронапряжения в конденсате носят сжимающий характер, основной вклад в них вносят остаточные напряжения, связанные с неоднородностью и неравновесностью процесса ионно-плазменной конденсации вблизи катодного узла. Существенный вклад в формирование напряженного состояния вносит наличие в TiN-покрытии макрочастиц и частиц капельной фазы, которые значительно замедляют или полностью останавливают скорость перемещения дефектов в объеме конденсата.

3. Микротвердость конденсата изменяется в пределах 1,8—6,0 ГПа и достигает максимума при расстоянии 10 мм от плоскости титанового катода. Резкое падение интенсивности линии (111) TiN сопровождается снижением значений твердости. Сравнение микротвердости и макронапряжений в ионно-плазменном конденсате при различной геометрии расположения образцов указывает на их линейную взаимосвязь.

### Литература

1. Бецофен С. Я., Петров Л. М., Лазарев Э. М., Коротков Н. А. // *Металлы*. 1990. № 3. С. 158—165.
2. Андриевский Р. А. // *Успехи химии*. 1997. Т. 66. № 1. С. 57—77.
3. Гусев А. И. // *УФН*. 2000. Т. 170. № 1. С. 3—40.
4. Аксенов И. И., Андреев А. А., Брень В. Г. и др. // *УФЖ*. 1979. Т. 24. № 4. С. 515—525.
5. Смоланов Н. А., Бузлаев А. В., Панькин Н. А. // *Поверхность*. 2006. № 10. С. 58—62.
6. Matsue T., Hanabusa T., Miki Y. et al. // *Thin Solid Films*. 1999. V. 343, 344. P. 257—260.

Статья поступила в редакцию 15 мая 2008 г.

## Residual stress and microhardness of the condensate received near to the titanic cathode at drawing of TiN-coatings by a method of condensation with ionic bombardment

N. A. Pan'kin, N. A. Smolanov

The Mordovian State University of a name of N. P. Ogarev, Saransk, Russia

*Residual stresses and microhardness of the condensate received near to the titanium cathode of installation NNV-6.6I4 at drawing of TiN-coatings are explored.*