

12,13

Об управлении структурой и напряженным состоянием тонких пленок и покрытий в процессе их получения ионно-плазменными методами

© О.В. Соболев

Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“, Харьков, Украина

E-mail: sool@kpi.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 1 ноября 2010 г.)

Проведен системный анализ влияния температуры подложки при осаждении на два основных фактора неравновесности состояния материала ионно-плазменных пленок и покрытий: наноразмерность структурных образований и высокие напряжения. Показано, что повышение температуры при осаждении приводит к преимущественному росту нанокристаллитов в направлении падения пленкообразующих частиц, что ведет к формированию анизотропной кристаллической структуры.

Основными причинами возникновения высоких упругих напряжений в ионно-плазменных конденсатах являются ионно-атомная бомбардировка в процессе осаждения (приводит к развитию напряжений сжатия) и различие коэффициентов термического расширения материалов конденсата и подложки (термические напряжения; знак определяется разностью коэффициентов термического расширения материалов конденсата и подложки). Увеличение температуры при осаждении приводит к релаксации сжимающих напряжений, стимулированных ионно-атомной бомбардировкой, и к повышению влияния термических напряжений на состояние ионно-плазменного конденсата. Это позволяет управлять напряженным состоянием ионно-плазменных пленок и покрытий путем изменения температуры подложки при осаждении.

Работа выполнена в соответствии с планом МОН Украины (тема М2017).

1. Введение

Современное состояние развития нанотехнологий в значительной мере определяется материалами, полученными вакуумной конденсацией [1–3]. Способы получения таких материалов достаточно разнообразны, однако все они относятся к схеме получения наноматериалов построением структуры „снизу вверх“ и основаны на механизме интенсивной диссипации энергии [4–7]. На начальном этапе имеет место процесс зародышеобразования, который из-за отсутствия соответствующих термодинамических условий не переходит в полномасштабную кристаллизацию. В дальнейшем формируется еще одно термодинамически нестабильное образование — межкристаллитная граница. Поэтому при рассмотрении свойств наноматериалов следует учитывать неравновесность их структурного состояния и как следствие высокую избыточную энергию таких материалов [8–16]. Наличие такого термодинамически метастабильного состояния значительно затрудняет моделирование структурно-фазового и напряженного состояния материала, однако открывает совершенно новые возможности для достижения в таких материалах уникальных функциональных свойств [17–25].

Определяющей степень метастабильности структурного состояния материалов, получаемых в вакууме при конденсации, является кинетика процесса термализации пленкообразующих частиц. Даже при такой, казалось бы, небольшой энергии пленкообразующих частиц, как 1–100 eV (что соответствует характерному диапазону энергий ионно-плазменных методов, приме-

няемых для получения пленок и покрытий с аморфно-нанокристаллическим структурным состоянием [16]), путем уменьшения амплитуды колебаний атомов вокруг положения равновесия происходит их термализация за сверхмалое (по отношению к возможному диффузионному перемещению) время. Такие условия термализации соответствуют скорости переохлаждения (заковки), достигающей $10^{12}–10^{14}$ K/s. Поэтому при формировании покрытия возможен практически бездиффузионный переход из состояния расплава в твердое состояние с образованием пересыщенного твердого раствора [8–11].

При сверхбыстрой термализации (заковке) можно различить два принципиально различающихся вида метастабильного состояния материала: 1) связанное с увеличением свободной энергии материала в результате возрастания суммарной энергии границы раздела; 2) связанное с увеличением суммарной свободной энергии в объеме кристаллитов в результате образования пересыщенного твердого раствора, возникновения напряжений, стабилизации метастабильных фаз и др.

Ионно-плазменные методы получения покрытия из-за высокой скорости термализации высокоэнергетических частиц создают условия для достижения очень высокой степени неравновесности состояния материала, чем и обуславливают формирование уникальных свойств таких материалов. Однако неравновесность (метастабильность) конденсированных ионно-плазменных покрытий, позволяющая получить материалы с уникальными свойствами, делает очень актуальной проблему стабилизации таких структурных состояний и управляемого их изменения.

В этой связи в настоящей работе делается попытка обобщения полученных в этом направлении автором результатов для разных условий формирования ионно-плазменных пленок и покрытий.

2. Материалы и методика эксперимента

Пленки (толщиной 2–7 нм) и покрытия (толщиной 0.5–8 мкм) были получены методом магнетронного распыления (планарная схема) в среде инертного газа аргона. В качестве мишеней были выбраны пластины вольфрама и мишени, полученные методом горячего прессования. В качестве материалов мишеней использовались бинарные системы WC, TiC, W₂B₅, TiB₂, интерметаллид 87 mol.% W–13 mol.% Ti, а также квазибинарные системы 69 mol.% WC–31 mol.% TiC, 21 mol.% TiC–79 mol.% WC, 15 mol.% TiC–85 mol.% WC, 90 mol.% TiC–10 mol.% WC, 75 mol.% TiC–25 mol.% WC, 50 mol.% WB₂–50 mol.% TiB₂, 61 mol.% WB₂–39 mol.% TiB₂, 75 mol.% WB₂–25 mol.% TiB₂. Использовались также мишени переменного состава по TiB₂ от 40 до 5 mol.%. Покрытия наносились на полированные подложки из монокристаллического кремния и ситалла толщиной 320–380 мкм, алюминиевые, бериллиевые и медные фольги толщиной 15–30 мкм, медные, танталовые, ниобиевые и никелевые пластины толщиной 3–4 мм. Температура подложек при нанесении T_s составляла 300–1200 К.

Рентгенодифракционные исследования образцов осуществлялись на дифрактометре ДРОН-3 в излучении $\text{CuK}\alpha$ при регистрации рассеяния в дискретном режиме с шагом сканирования, изменяющимся в интервале $2\theta = 0.01\text{--}0.05$ deg в зависимости от полуширины и интенсивности дифракционных линий. Время экспозиции в точке составляло 20–100 с. Выделение дифракционных профилей в случае их наложения осуществлялось по программе разделения накладывающихся линий „New_profile“ разработки НТУ „ХПИ“ [26]. Объемная доля фаз в пленке рассчитывалась по стандартной методике, учитывающей интегральную интенсивность и отражательную способность нескольких линий каждой из фаз [27]. Анализ фазового состава проводился с использованием картотеки ASTM.

Степень совершенства текстуры ($\Delta\psi$) определялась по ширине на полувысоте дифракционной линии, полученной при ψ -сканировании. Макронапряженное состояние в ионно-плазменных конденсатах с кубической кристаллической решеткой изучалось методом рентгеновской тензометрии путем проведения многократных наклонных съемок ($\sin^2\psi$ -метод [27]). В случае поликристаллических пленок карбидов титана, вольфрама или квазибинарной системы TiC–WC использовалась стандартная схема съемки отражений от плоскости (511) при углах наклона ± 30 , ± 45 и ± 60 deg. В случае сильной

текстуры ($\Delta\psi < 10^0$) для съемки использовался модифицированный $\sin^2\psi$ -метод, в котором производилась съемка дифракционных пиков от плоскости текстуры, а также от плоскостей (331), (420), (422) и (511) под соответствующими кристаллографическими углами к плоскости текстуры [11]. В случае вольфрамовых покрытий с ОЦК-кристаллической решеткой при анализе упругодеформированного состояния использовались плоскости (222), (321), (400).

Структурные характеристики определялись во взаимно перпендикулярных направлениях. Для этого проводилась съемка по стандартной θ – 2θ -схеме (на отражение), при которой дифракционный вектор перпендикулярен поверхности и при этом получается значение периода a_{\perp} . Для получения значения периода a_{\parallel} и структурных характеристик параллельно поверхности покрытия проводилась съемка образца „на просвет“, при которой дифракционный вектор параллелен поверхности.

Концентрацию элементов определяли по вторичным спектрам испускания (рентгенофлуоресцентный анализ — РФА). РФА-исследования проводились на спектрометре СПРУТ (Украина). В качестве первичного возбуждающего излучения использовалось излучение рентгеновской трубки прострельного типа с Ag-анодом при возбуждающем напряжении 42 кВ.

3. Результаты и их обсуждение

Если провести сравнительный анализ структурного состояния ионно-плазменных покрытий различного типа в соответствии с температурой подложки при их осаждении (T_s), то видно (рис. 1), что при понижении T_s размер кристаллитов уменьшается. При $T_s < 400$ К размер кристаллитов для всех систем становится менее 10 нм. При этом размер кристаллитов в фазах внедрения и твердых растворах фаз внедрения меньше, чем в металлических покрытиях (кривые 1–3 на рис. 1), а в фазах внедрения с высокой теплотой образования, таких как TiB₂, больше, чем в менее стабильных фазах на основе вольфрама.

Учитывая, что $T_s = 300$ К для большинства тугоплавких материалов, представленных на рис. 1, соответствует величине, близкой к $0.1T_m$, можно ожидать, что при меньшей T_s будут формироваться покрытия и пленки со структурой, близкой к статистической (аморфно-подобной). При этом наличие легкой составляющей в фазах внедрения в значительной степени усиливает процесс диспергирования структурных образований в осаждаемых материалах.

Следует отметить, что приведенные на рис. 1 данные получены при стандартном режиме съемки по схеме θ – 2θ (на отражение) [27], что характеризует размер кристаллитов в направлении, перпендикулярном плоскости пленки, т. е. в направлении падения пленкообразующих частиц в процессе роста покрытия [28,29].

С целью построения объемной модели структуры покрытий были получены рентгенодифракционные данные

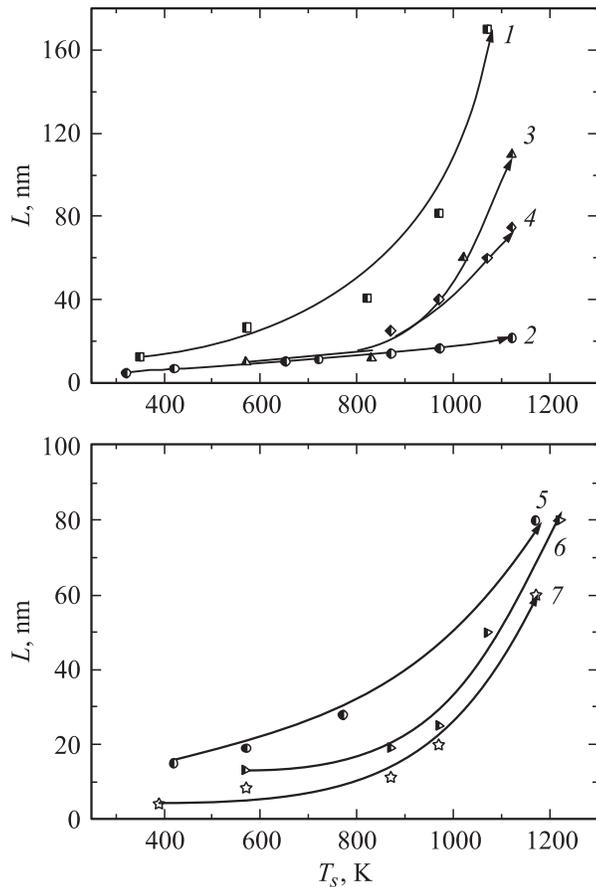


Рис. 1. Зависимости размера кристаллитов от температуры подложки при осаждении (T_s) в различных покрытиях. 1 — W, 2 — WC, 3 — 69 mol.% WC–31 mol.% TiC, 4 — W/Ti, 5 — TiB_2 , 6 — 50 mol.% WB_2 –50 mol.% TiB_2 , 7 — 61 mol.% WB_2 –39 mol.% TiB_2 .

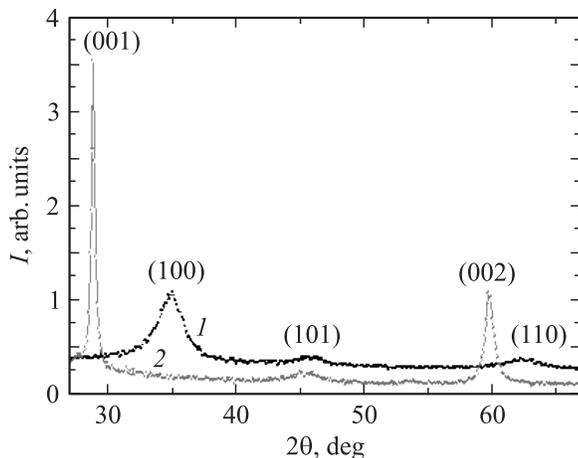


Рис. 2. Участки дифрактограмм от покрытия твердого раствора $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ с гексагональной решеткой состава 50 mol.% TiB_2 –50 mol.% WB_2 , измеренных при условии параллельности дифракционного вектора поверхности подложки (1) и для условия, когда дифракционный вектор перпендикулярен плоскости поверхности (2). Излучение $\text{CuK}\alpha$.

как для случая дифракционного вектора (\mathbf{k}), перпендикулярного поверхности покрытия, так и для случая, когда дифракционный вектор лежит в плоскости покрытия.

Возможность сравнения результатов по размеру кристаллитов в плоскости роста и перпендикулярно плоскости роста появляется при исследовании отделенных от подложки покрытий или при использовании в качестве подложек тонких фольг из материалов с низкой плотностью. В этом смысле наиболее подходящими являются относительно тугоплавкие бериллиевые фольги.

Рассмотрим результаты таких исследований на примере покрытий твердых растворов квазибинарных систем TiB_2 – WB_2 и TiC – WC .

Проведенный для первой из квазибинарных систем — диборидной (TiB_2 – WB_2 , соотношение $\text{Ti/W} = 1$) — анализ субструктурных характеристик позволил установить следующую закономерность: в направлении нормали к плоскости (00.1) с повышением T_s размер кристаллитов увеличивается. При $T_s = 570 \text{ K}$ $L_{\perp} = 13 \text{ nm}$, при $T_s = 970 \text{ K}$ $L_{\perp} = 25 \text{ nm}$ и при $T_s = 1220 \text{ K}$ $L_{\perp} = 80 \text{ nm}$. В плоскости роста покрытия размер кристаллитов (L_{\parallel}) значительно меньший и составляет 4.1–5.7 nm (табл. 1, рис. 2). Таким образом, с увеличением T_s наблюдается появление анизотропии в средних размерах кристаллитов с преимущественным увеличением размера вдоль оси текстуры [00.1], т.е. перпендикулярно поверхности роста.

Таблица 1. Размер кристаллитов в покрытиях $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ (соотношение $\text{Ti/W} = 1$), полученных при различных T_s

T_s, K	L_{\perp}, nm	$L_{\parallel}^*, \text{nm}$	L_{\perp}/L_{\parallel}
370	5.2	3.1	1.68
570	13.0	3.7	3.51
870	19.0	4.7	4.04
970	25.0	4.3	5.81
1070	50.0		
1220	80.0		

* Определен при съемке „на просвет“.

Аналогичный характер изменения размеров кристаллитов показали и результаты исследования карбидных покрытий $(\text{Ti,W})\text{C}$ (с соотношением $\text{Ti/W} = 3/1$). При съемке на отражение (когда дифракционный вектор перпендикулярен плоскости пленки) при увеличении T_s от 550 до 1050 K происходит увеличение размера кристаллитов в направлении падения пленкообразующих частиц от 6 nm при 550 K до 17 nm при 1050 K. В то же время при съемке на просвет (когда дифракционный вектор лежит в плоскости роста покрытия) значение размера кристаллитов в этом температурном интервале изменяется слабо и находится в пределах 5.7–6.7 nm.

Таким образом, основное влияние T_s в температурном интервале 300–1200 K оказывает на размер кристаллитов в направлении падения частиц, в то время как в

Таблица 2. Значения $\Delta\psi$, L и $\langle\varepsilon\rangle$ при разной толщине покрытий твердого раствора $(\text{Ti,W})\text{B}_2$ с соотношением $\text{Ti/W} = 1$, полученных при $T_s = 1120\text{ K}$

Толщина покрытия, μm	$\Delta\psi$, rad	L , nm	$\langle\varepsilon\rangle$, %
1.5	0.16	40	0.74
4.0	0.13	52	0.52
8.0	0.12	79	0.48

плоскости роста размер кристаллитов, определяемый в значительной степени числом мест зарождения, с повышением температуры осаждения увеличивается менее чем на 10%. Таким образом, даже при высокой T_s материал ионно-плазменного конденсата оказывается в нанокристаллическом метастабильном состоянии.

Для построения структурной модели ионно-плазменных покрытий исследовалось изменение степени совершенства текстуры $[00.1]$, размера кристаллитов и микродеформации при изменении толщины покрытия. Соответствующие результаты обобщены в табл. 2.

Видно, что с увеличением толщины покрытия наблюдается рост совершенства текстуры и большая анизометрия кристаллитов (с преимущественным ростом в направлении падения пучка пленкообразующих частиц, т.е. в направлении нормали к плоскости поверхности покрытия). В этой связи можно предположить, что полученный из анализа субструктурных характеристик покрытий большой толщины (например, толщиной $1\ \mu\text{m}$ и более) размер кристаллитов является существенно завышенным применительно к начальным слоям роста и существенно заниженным для приповерхностных слоев. Таким образом, модель распределения размерного состояния кристаллитов по его толщине, по-видимому, имеет следующий вид: слабоанизомерные кристаллиты в начальных слоях роста покрытия сменяются все более и более анизомерными (вытянутыми в направлении, перпендикулярном плоскости роста) по мере увеличения толщины покрытия. Усиление анизомерности с увеличением толщины приводит к образованию в толстых (толщиной более $1\ \mu\text{m}$) покрытиях вытянутой перпендикулярно поверхности волокнистой структуры роста кристаллитов [13,14,30].

Появлению такой анизомерности, по-видимому, в немалой степени способствуют действующие в плоскости роста покрытия структурные напряжения сжатия [31–38]. В этом случае стимулируются диффузионные потоки междоузельных атомов из зоны сжатия в растянутую область. В случае характерного для пленок и покрытий плосконапряженного состояния это соответствует преимущественной диффузии междоузельных атомов из напряженного объема в направлении поверхности роста, т.е. диффузионный поток перпендикулярен плоскости роста. Это стимулирует преимущественный рост кристаллитов в направлении падения пленкооб-

разующих частиц и образование анизомерных кристаллитов.

Упругие напряжения являются вторым важным фактором, определяющим уровень метастабильности состояния и свойств покрытий.

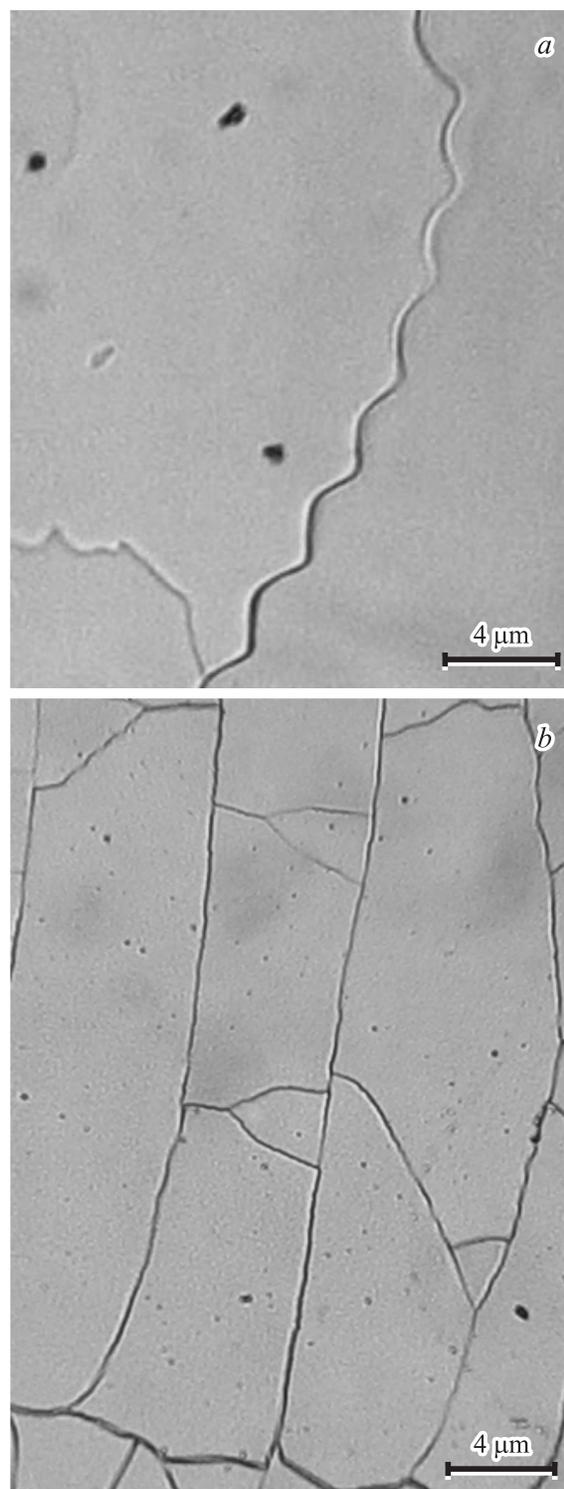


Рис. 3. Поверхность покрытий $(\text{Ti,W})\text{C}$ после осаждения при $T_s = 530\text{ K}$ на полированную поликристаллическую никелевую (а) и монокристаллическую кремниевую (б) подложки.

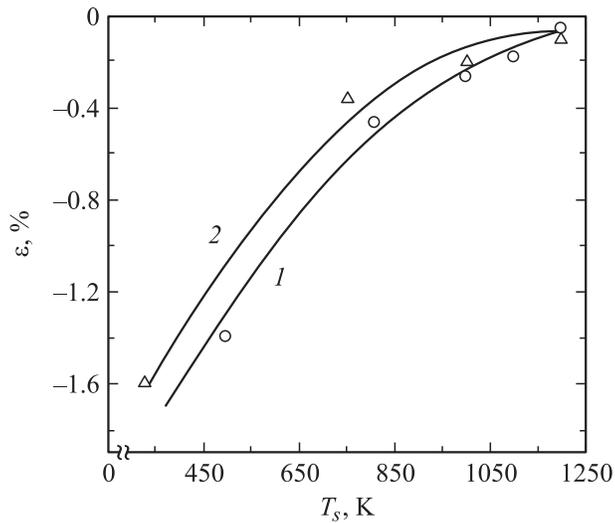


Рис. 4. Зависимости от T_s величины макродеформации покрытий твердого раствора $(\text{Ti,W})\text{C}$, осажденных на кремниевую подложку. Соотношение Ti/W составляет $1/2$ (1) и $1/4$ (2).

Необходимо разделить два процесса формирования напряженно-деформированного состояния при получении пленок: 1) развитие конденсационных (структурных) напряжений сжатия в результате ионной и атомной бомбардировки непосредственно в процессе нанесения („atomic peening“ эффект [39,40]); 2) изменение напряженного состояния за счет разности коэффициентов термического расширения при изменении температуры системы пленка–подложка, которое происходит после нанесения покрытий. Следует отметить, что изменение температуры можно проводить и в процессе осаждения, получая таким образом градиентные по структуре и напряженному состоянию покрытия.

В значительной мере напряженное состояние ионно-плазменных покрытий определяется структурными (конденсационными) напряжениями в отличие, например, от напряженного состояния покрытий, полученных термическим испарением, развитие напряжений в которых в основном определяется различием коэффициентов термического расширения (КТР , α) пленки и подложки [27].

Исследование поверхности покрытий, осажденных при невысокой температуре ($T_s/T_m = 0.1-0.15$) на никелевую подложку, показало, что в ряде случаев высокие макронапряжения, появляющиеся при формировании покрытия, приводят к „слушиванию“ (отрыву) части покрытия со связанными участками подложки. Как видно из рис. 3, *a*, наблюдаемая граница частичного отрыва покрытия при осаждении имеет в основном волнообразный периодический вид. При осаждении на монокристаллическую кремниевую подложку разрушение покрытия происходит по упорядоченным линиям, определяемым, по-видимому, плоскостями скольжения монокристаллической подложки (рис. 3, *b*).

Для нанесенных на кремниевую подложку без ее разрушения покрытий $(\text{Ti,W})\text{C}$ на рис. 4 приведены

результатирующие значения величины макродеформации в зависимости от T_s . Видно, что при низкой температуре осаждения и относительно высоком содержании TiC в конденсатах развиваются сжимающие макронапряжения, которые приводят к развитию высокой макродеформации сжатия. Следует отметить, что такая высокая макродеформация развивается при относительно низкой температуре ($T_s/T_m = 0.1-0.15$) в покрытиях, осажденных на подложках из материалов с высоким модулем упругости E (ниобий, тантал, никель).

Анализ зависимости „давление распыляющего газа–деформация (напряжение)“, проведенный для ионно-плазменных конденсатов вольфрама [40], позволил сделать вывод о том, что определяющим фактором в формировании сжимающих напряжений (и соответственно деформации сжатия кристаллической решетки) в ионно-плазменных покрытиях является „atomic peening“ эффект, связанный с внедрением собственных междоузельных атомов и примесных атомов рабочей атмосферы, а появление растягивающих напряжений в тонких пленках и покрытиях может быть обусловлено возникновением межзеренных пустот при низкой подвижности пленкообразующих частиц. Теоретический расчет величины растягивающих макронапряжений, обусловленных наличием межзеренных пустот в покрытиях, проведен в [41].

Характер формирования упругодеформированного состояния ионно-плазменных покрытий для подложек с разным α в значительной степени изменяется при относительно высокой T_s .

В случае подложек с относительно низким α , таких как кремний и ситалл, с увеличением T_s суммарная упругая макродеформация сжатия покрытия уменьшается — как для металлических покрытий, так и для покрытий фаз внедрения и квазибинарных систем. Как видно из характерного хода кривых, приведенных для двух составов квазибинарной системы $\text{TiC}-\text{WC}$ на рис. 4, при $T_s > 1000$ К в покрытиях, нанесенных на такую подложку, деформация сжатия становится близкой к нулевой.

В табл. 3 для различных составов покрытий, осажденных на полированную кремниевую подложку, приведены величины макродеформации. Видно, что при низкой T_s покрытия находятся под действием сжимающих напряжений (приведены со знаком минус), что сопровождается развитием деформации сжатия кристаллической решетки. Влияние TiC -составляющей на макродоформированное состояние покрытия, как следует из полученных данных (табл. 3), проявляется в увеличении значения упругой остаточной макродоформации сжатия, выдерживаемой покрытием. Как при низкой температуре нанесения покрытия (500 К), так и при высокой (1050 К) максимальная упругая макродоформация, выдерживаемая покрытием, соответствует составу 75 mol.% $\text{TiC}-25$ mol.% WC и при осаждении на хрупкую кремниевую подложку составляет -2.9 и -0.37% соответственно.

Таблица 3. Макродеформация ε в покрытиях разного состава системы WC–TiC, осажденных на полированную кремниевую подложку

T_s, K	$\varepsilon, \%$				
	WC	79 mol.% WC– 21 mol.% TiC	69 mol.% WC– 31 mol.% TiC	25 mol.% WC– 75 mol.% TiC	10 mol.% WC– 90 mol.% TiC
550	–1.3	–1.6	–1.8	–2.9	–2.1
900–1050	–0.15	–0.1	–0.3	–0.37	–

В аналогичных покрытиях, осажденных на полированные никелевые подложки с высоким коэффициентом термического расширения ($\alpha_{Ni} \approx 17.1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [42]), большая по величине конденсационная деформация сжатия (–1.05–1.4%) сохранялась даже при высокой $T_s = 1120–1170 K$.

При нанесении на бериллиевую подложку покрытий состава 25 mol.% WC–75 mol.% TiC оценка деформированного состояния производилась исходя из значений периода решетки в направлении, перпендикулярном поверхности a_{\perp} , и периода решетки в направлении, параллельном поверхности a_{\parallel} . При относительно низкой температуре осаждения 550 K значения деформации, определенные как для плоскости (111) ($a_{\perp} = 0.4371 nm$, $a_{\parallel} = 0.4332 nm$), так и для плоскости (200) ($a_{\perp} = 0.4376 nm$, $a_{\parallel} = 0.4337 nm$), соответствуют близкой по величине деформации сжатия $\varepsilon = -0.8\%$.

В случае высокой температуры осаждения 1050 K значения периодов составляют $a_{\perp} = 0.4331 nm$, $a_{\parallel} = 0.4319 nm$, что соответствует величине деформации $\varepsilon = -0.42\%$. Такое уменьшение величины макродеформации не может быть связано с различием КТР (малым КТР подложки), так как $\alpha_{Be} = 16.7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [42], что является большой величиной, и при охлаждении в этом случае можно ожидать дополнительного усиления макродеформации сжатия в покрытии. Поэтому такое различие можно объяснить частичной релаксацией напряжений и соответственно макродеформации покрытия в результате прогиба системы пленка–подложка непосредственно в процессе получения, что и наблюдается в эксперименте. При этом корректная оценка напряжений по прогибу не может быть проведена из-за частичной релаксации таких напряжений путем пластической деформации тонкой бериллиевой подложки.

Таким образом, как показали эксперименты, приведенные выше, а также в работах [43–45], появляющиеся непосредственно в процессе осаждения напряжения сжатия могут быть релаксированы как в процессе осаждения, так и по его завершению. Основными путями релаксации структурных или, более точно, радиационно-стимулированных конденсационных напряжений являются: при сильной связи с подложкой — ее изгиб или отрыв участков пленки и подложки, релаксация за счет развития компенсирующих термических напряжений противоположного знака, а также в результате пластического течения на границе раздела.

При этом с увеличением толщины подложки в основном релаксация идет через пластическое течение в приповерхностной области, что в случае хрупкой подложки приводит к механическому разрушению области вблизи границы пленка–подложка.

В случае тонких подложек с достаточно высоким модулем упругости (например, в работе для этого использовался Ве толщиной $15 \mu m$) начиная с самых низких температур осаждения напряжения в основном релаксируют путем изгиба подложки.

В случае тонких подложек с низким модулем упругости, таких как, например, использовавшиеся нами алюминиевые подложки, при осаждении пленок наблюдаются одновременно и изгиб, и пластическое течение,

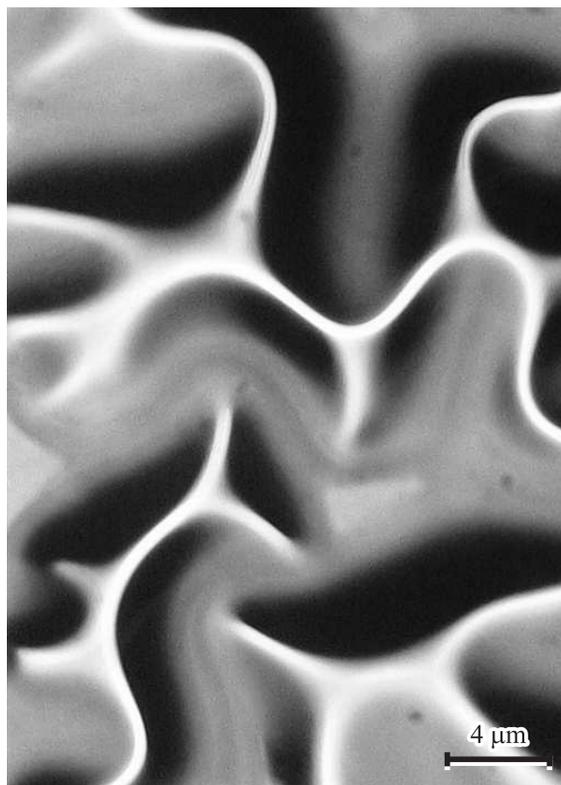


Рис. 5. Вид формирующихся в результате действия структурных сжимающих напряжений трехмерных поверхностных образований в покрытиях $(Ti,W)B_2$, нанесенных на кремниевую подложку с тонким слоем осажденного хрома (10 nm).

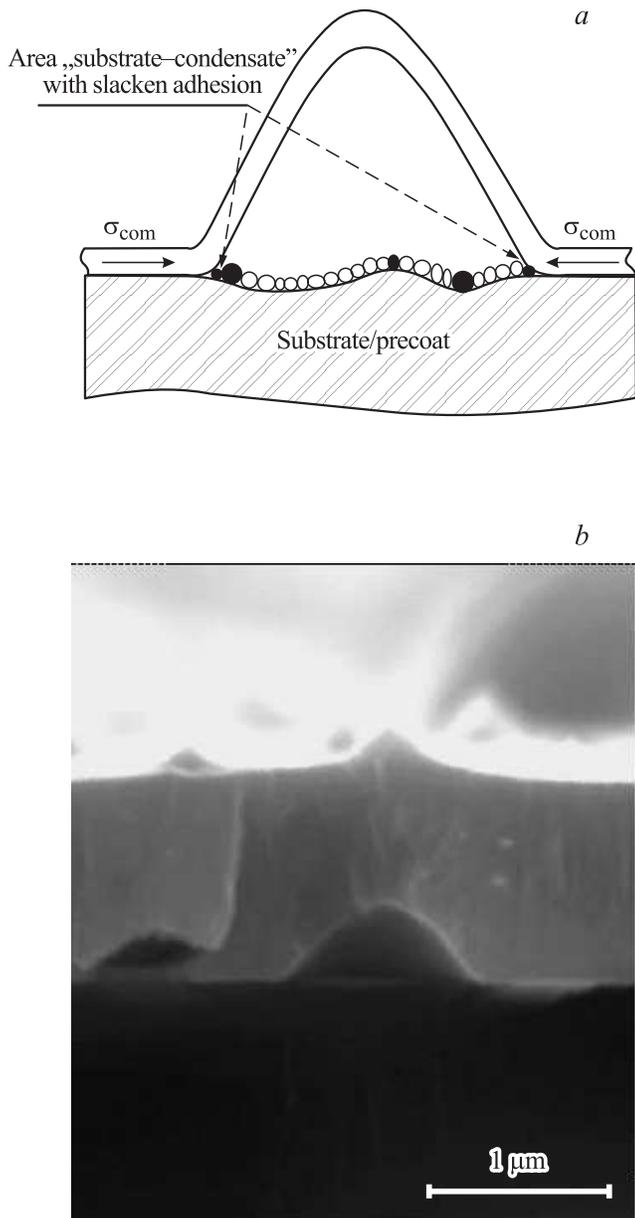


Рис. 6. Схема формирования трехмерных куполообразных образований конденсированной пленки под действием сжимающих напряжений (а) и снимок сечения объемных несплошностей, полученных в пленках нитрида титана на кремниевой подложке в работе [46] (b).

что приводит к очень низким остаточным напряжениям (менее 50 МПа).

Также одним из видов релаксации напряжений в конденсатах в случае их локально-ослабленной связи с подложкой (из-за наличия, например, остаточного окисла на поверхности роста) является формирование на поверхности специфических трехмерных образований с фрактальной размерностью (рис. 5) [3]. Последние вследствие развивающихся при конденсации радиационно-стимулированных напряжений сжатия приводят к формированию куполообразных выпуклых образований

с дробной размерностью границ в плоском сечении таких структур [29].

Основной признак фрактальности — скейлинговая инвариантность, т.е. самоподобие при разных масштабах. Оценить значение фрактальной размерности D_f можно сеточным методом: по числу квадратов сетки N , через которые проходит линия пересечения при изменении стороны масштабной сетки l , из соотношения $N(l) = al^{-D_f}$ или графическим способом как тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg N(l) - \lg l$ [6]. Полученные значения $D_f = 1.23 - 1.25$ превышают единицу (для прямолинейной границы $D_f = 1$) и к тому же коррелируют с фрактальной размерностью неравновесных извилистых границ кристаллитов, формирующихся, как известно, в результате самоорганизационных процессов [5]. Это дает основание предположить аналогичную природу процесса формирования фрактографической картины вспученных областей пленки, схема образования которых под действием напряжений сжатия и снимок поперечного сечения из работы [46] приведены на рис. 6.

Для получения невысоких конденсационных напряжений можно снижать энергию осаждаемых частиц, например, путем замены распыляющего газа аргона на более тяжелый — ксенон [47]. Также снижение напряжений может быть достигнуто в результате нанесения покрытия на подслоя (между подложкой и наносимым покрытием) или подложку (если это позволяют эксплуатационные условия) из материала с невысоким E

В качестве такой подложки в работе использовалась имеющая низкий модуль упругости медная пластина (чистотой 99.5) толщиной 1 мм, а в качестве наносимого покрытия — вольфрам толщиной 1.5 μm.

Исследование упругонапряженного состояния вольфрамового покрытия методом многократных наклонных съемок показало, что максимальная деформация $\approx -0.5\%$, соответствующая напряжениям сжатия в пленке величиной 1.3 ГПа (рис. 7), была достигнута при наиболее низкой температуре подложки при оса-

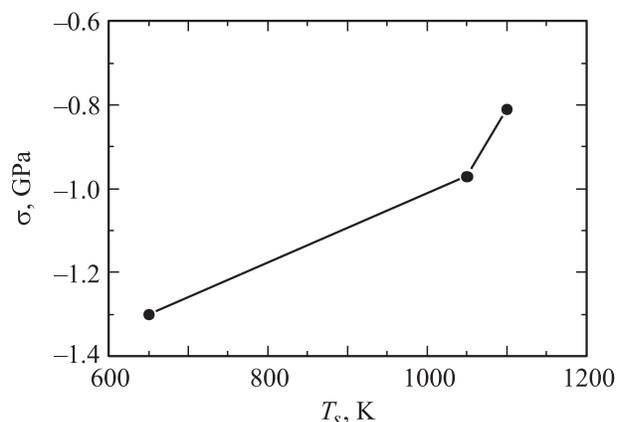


Рис. 7. Зависимость упругих напряжений в покрытиях вольфрама на медной подложке от T_s .

ждении $T_s = 670$ К. При повышении температуры величина упругой деформации уменьшалась до -0.37% (-0.97 GPa) при $T_s = 1070$ К и до -0.31% (-0.81 GPa) при $T_s = 1120$ К. Причиной такого поведения, по-видимому, является уменьшение предела текучести меди при повышении T_s , что приводит к уменьшению максимально возможной для этого бислойного композита упругой деформации в области контакта.

Таким образом, формирование напряженного состояния ионно-плазменных покрытий можно условно разделить на два этапа. Первый этап — это формирование структурных (конденсационных) напряжений непосредственно в процессе осаждения. В этом случае в результате эффекта „atomic reeping“ при достаточной поверхностной подвижности атомов, что практически выполняется в случае нанесения без специального охлаждения, формируются сжимающие напряжения. Исходя из определяющей конденсационные напряжения поверхностной подвижности осаждаемых атомов можно предположить, что при специальном охлаждении поверхности при нанесении до температуры существенно ниже комнатной (чему в случае ионно-плазменных конденсатов отвечает температура менее $0.05T_m$) низкая поверхностная подвижность атомов порождает высокую пористость и должна в результате приводить к формированию структурных напряжений растяжения.

Если брать стандартные условия нанесения, при которых происходит формирование структурных напряжений сжатия, это может приводить к двум характерным результатам в системе покрытие—подложка в зависимости от свойств подложки и границы покрытие—подложка: при высокой адгезии — частичная релаксация напряжений путем изгиба системы (или путем пластического течения в приграничной области), при меньшей адгезии — путем частичной или полной релаксации напряжений в приграничной области. В первом случае это приводит к образованию трехмерных поверхностных образований с фрактальной размерностью, а во втором — к полному отделению пленки от подложки.

Второй этап формирования напряженного состояния происходит при охлаждении от температуры осаждения до комнатной. На этой стадии изменение напряженного состояния определяется разницей КТР покрытия и подложки. При сравнительно большом КТР покрытия в нем при охлаждении развиваются напряжения растяжения.

Таким образом, предлагаемая для случая ионно-плазменных методов получения схема формирования напряженного состояния по результатам работ [14,18,40,41,48–54] имеет вид, изображенный на рис. 8. Для учета вклада термического фактора используется соотношение [27]

$$\sigma_T = \frac{E}{1 - \mu} (\alpha_c - \alpha_s)(T_s - T_0),$$

где α_c — КТР покрытия, α_s — КТР подложки, T_s — температура подложки при осаждении, T_0 — темпера-

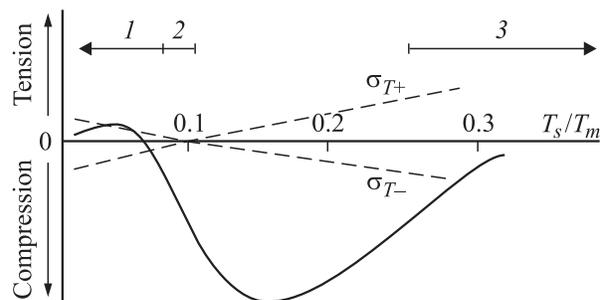


Рис. 8. Схема формирования напряженного состояния покрытия, получаемого ионно-плазменным распылением для среднего потока осаждения пленкообразующих частиц $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (σ_{T+} и σ_{T-} — термические напряжения растяжения и сжатия соответственно). 1 — область низкой поверхностной подвижности осаждаемых нейтральных и заряженных частиц и высокой пористости покрытий, 2 — область средней поверхностной подвижности осаждаемых частиц (для тугоплавких материалов при $T_s = 300$ К это соответствует $\approx 0.1T_m$), 3 — область отжига дефектов и релаксации структурных напряжений (высокая подвижность частиц).

тура стационарного состояния после нанесения покрытия. При построении рис. 8 бралась $T_0 = 300$ К, что соответствует средней комнатной температуре и для тугоплавких материалов составляет около $0.1T_m$. Для материалов, имеющих среднюю и низкую температуру плавления, величина 300 К превышает $0.1T_m$, т. е. в этом случае при осаждении покрытий подвижность атомов большая и достаточна для образования плотной пленки с развитием в ней напряжений сжатия. В этом случае для $(\alpha_c - \alpha_s) < 0$ мы будем иметь усиление напряжений сжатия в покрытии, а при $(\alpha_c - \alpha_s) > 0$ будет происходить релаксация структурных напряжений. Поскольку для ионно-плазменных покрытий с нанокристаллически-кластерным структурным состоянием характерно повышение КТР [11], это для большинства используемых подложек должно приводить к развитию напряжений растяжения в пленке при охлаждении.

При переходе через точку T_0 (взятую в данном случае на рис. 8 как $0.1T_m$) и охлаждении покрытия во время нанесения низкая T_s приводит к кинетическим ограничениям поверхностной подвижности осаждаемых атомов, что сопровождается формированием пористого и неоднородного по структуре покрытия. Как было показано в [41], в этом случае силы взаимодействия в высокопористых материалах должны приводить к развитию напряжений растяжения, что схематически изображено в виде участка 1 на рис. 8.

Еще одна характерная область напряженно-деформированного состояния ионно-плазменного покрытия для большинства материалов соответствует $T_s/T_m > 0.3$ и связана со значительными релаксационными процессами при формировании структурных напряжений и определяющим влиянием термических напряжений на напряженное состояние покрытий.

Таким образом, увеличением разницы между температурой осаждения и комнатной (постконденсационной) температурой можно либо усилить структурные напряжения сжатия (при отрицательной разнице $\alpha_c - \alpha_s$), либо добиться их релаксации (при положительной разнице $\alpha_c - \alpha_s$).

Следует отметить, что для легкоплавких материалов область комнатной температуры смещается в зону $T_s/T_m = 0.3$, что определяет в этом случае протекание релаксационных процессов непосредственно во время нанесения пленок и покрытий.

4. Заключение

Кинетические ограничения диффузионных процессов при образовании ионно-плазменных покрытий приводят к формированию сильно неравновесного структурного состояния. Эта неравновесность в первую очередь определяется наноразмерным структурным состоянием и развитием высоких напряжений в ионно-плазменных покрытиях.

При низкой температуре осаждения $T_s = (0.05 - 0.1)T_m$ происходит формирование аморфно-нанокристаллического структурного состояния с близким к равносному размером кристаллитов. Увеличение температуры подложки при осаждении в интервале $(0.1 - 0.3)T_m$ приводит к преимущественному росту кристаллитов в направлении падения пленкообразующих частиц и формированию анизомерных кристаллитов.

Можно выделить два основных фактора, определяющих формирование напряженно-деформированного состояния при ионно-плазменных методах получения пленок и покрытий. Первый — это развитие конденсационных (структурных) напряжений сжатия в результате ионной и атомной бомбардировки непосредственно в процессе нанесения („atomic reeping“ эффект). Второй — это изменение напряженного состояния за счет разности коэффициентов термического расширения при изменении температуры системы пленка—подложка, которое происходит после нанесения покрытий. Таким образом, учитывая действие этих двух факторов и изменяя температуру осаждения, можно минимизировать вклад фактора напряжений в метастабильность состояния ионно-плазменных материалов.

Список литературы

- [1] Nanocomposite thin films and coatings: processing, properties and performance / Eds S. Zhang, A. Nasar. Imperial College Press, London (2007). 617 p.
- [2] Nanostructured materials: processing, properties and applications / Ed. C.C. Koch. William Andrews Publ., N.Y. (2002). 546 p.
- [3] А.П. Шпак, П.Г. Черемской, Ю.А. Куницкий, О.В. Соболев. Кластерные и наноструктурные материалы. Академперіодика, Киев (2005). Т. 3. 516 с.
- [4] В.С. Иванова. Синергетика. Прочность и разрушение металлических материалов. Наука, М. (1992). 160 с.
- [5] В.С. Иванова, А.С. Буланкина, И.Ж. Бунин, А.А. Окагоев. Синергетика и фракталы в материаловедении. Наука, М. (1994). 383 с.
- [6] А.П. Шпак, О.В. Соболев, Ю.А. Куницкий, П.Г. Черемской. Самоорганизация в низкоразмерных системах. ИМФ НАНУ, Киев (2005). 128 с.
- [7] О.В. Соболев, Г.Я. Дульфан. Теория фракталов (бесконечное приближение). НТУ „ХПИ“, Харьков (2006). 206 с.
- [8] O.V. Sobol, O.N. Grigorjev, Yu.A. Kunitsky, S.N. Dub, A.A. Podtelezhnikov, A.N. Stetsenko. Sci. Sintering **38**, 63 (2006).
- [9] О.В. Соболев. ФТТ **49**, 6, 1104 (2007).
- [10] O.V. Sobol. Functional Mater. **14**, 3, 392 (2007).
- [11] O.V. Sobol. Functional Mater. **14**, 4, 436 (2007).
- [12] О.В. Соболев. В сб.: Наноструктурные материалы. Харьков. нанотехнол. ассамблея, Харьков (2008). Т. 1. С. 34.
- [13] О.В. Соболев. Физ. инженерия поверхности **6**, 1–2, 20 (2008).
- [14] А.П. Шпак, О.В. Соболев, Ю.А. Куницкий, М.Ю. Барабаш. Порошковая металлургия **1/2**, 72 (2008).
- [15] А.П. Шпак, О.В. Соболев, В.А. Татаренко, Ю.А. Куницкий, М.Ю. Барабаш, Д.С. Леонов, В.А. Дементьев. Металлофизика и новейш. технологии **30**, 4, 525 (2008).
- [16] О.В. Соболев. Физ. инженерия поверхности **6**, 3–4, 134 (2008).
- [17] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нанокристаллические материалы. Физматлит, М. (2001). 224 с.
- [18] А.П. Шпак, А.И. Наконечная, Ю.А. Куницкий, О.В. Соболев. Механические свойства покрытий на основе титана. ИМФ НАНУ, Киев (2005). 84 с.
- [19] Ю.И. Головин. ФТТ **50**, 2113 (2008).
- [20] Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. ФММ **89**, 1, 91 (2000).
- [21] А.П. Шпак, О.В. Соболев, Ю.А. Куницкий. УФМ **9**, 3, 357 (2008).
- [22] О.В. Соболев, С.Н. Дуб, О.Н. Григорьев, А.Н. Стеценко, А.А. Подтележников. Сверхтвердые материалы **35**, 5, 38 (2005).
- [23] В.М. Береснев, О.В. Соболев, А.Д. Погребняк, П.В. Турбин, В.В. Мамон, С.Д. Лавриненко, Е.В. Фурсова. ВАНТ. Сер. Вакуум, чистые металлы, сверхпроводники, **18**, 6, 158 (2009).
- [24] В.М. Береснев, О.В. Соболев, А.Д. Погребняк, П.В. Турбин, С.В. Литовченко. ЖТФ **80**, 6, 117 (2010).
- [25] Springer handbook of nanotechnology / Ed. V. Bhushan. Springer-Verlag, Berlin (2007). 1916 p.
- [26] М.В. Решетняк, О.В. Соболев. Физ. инженерия поверхности **6**, 3–4, 180 (2008).
- [27] Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. Наука, М. (1972). 320 с.
- [28] А.П. Шпак, О.В. Соболев, П.Г. Черемской, Ю.А. Куницкий, А.Н. Стеценко. Наносистемы. Наноматеріали. Нанотехнології **4**, 2, 373 (2006).
- [29] О.В. Соболев. Наносистемы. Наноматеріали. Нанотехнології **4**, 3, 707 (2006).
- [30] О.В. Соболев. В сб.: Вакуумные нанотехнологии и оборудование. Харьков. нанотехнол. ассамблея. Харьков (2006). Т. 1. С. 260.
- [31] J.A. Thornton. Ann. Rev. Mater. Sci. **7**, 239 (1977).

- [32] J.A. Thornton, D.W. Hoffman. *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 164 (1997).
- [33] G. Keller, I. Barzen, W. Dotter. *Mater. Sci. Eng. A* **139**, 137 (1991).
- [34] А.А. Козьма, О.В. Соболев, Е.А. Соболев. *Вісн. Харків. держав. ун-ту. Сер. Фізика* **440**, 3, 149 (1999).
- [35] D.W. Hoffman. *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 4, 953 (1994).
- [36] T.J. Vink, W. Walrave, J.L.C. Daams, A.G. Dirks. *J. Appl. Phys.* **74**, 2, 988 (1993).
- [37] Y.G. Shen, Y.W. Mai, Q.C. Zhang, D.R. McKenzie, W.D. McFall, W.E. McBride. *J. Appl. Phys.* **87**, 1, 177 (2000).
- [38] P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens. *Prog. Mater. Sci.* **51**, 1032 (2006).
- [39] F.M. d'Heurle, J.M. Harper. *Thin Solid Films* **171**, 81 (1989).
- [40] О.В. Соболев. *ФММ* **91**, 1, 63 (2001).
- [41] M. Itoh, M. Hori, S. Nadahara. *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1, 149 (1991).
- [42] *Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.*
- [43] O.V. Sobol', E.A. Sobol', A.A. Podtelezhnikov. *Functional Mater.* **6**, 5, 868 (1999).
- [44] O.V. Sobol', E.A. Sobol', L.I. Gladkikh, A.N. Gladkikh. *Functional Mater.* **9**, 3, 486 (2002).
- [45] O.V. Sobol', E.A. Sobol', A.A. Podtelezhnikov, S.T. Roshchenko. *Functional Mater.* **7**, 2, 305 (2000).
- [46] L. Bardos, H. Barankova, L.-E. Gustavsson, D.G. Teer. *Surf. Coat. Tech.* **177–178**, 651 (2004).
- [47] A.A. Koz'ma, O.V. Sobol', E.A. Sobol', S.S. Borisova, A.A. Podtelezhnikov. *Functional Mater.* **6**, 2, 267 (1999).
- [48] J.A. Floro, E. Chason, R.C. Cammarata, D.J. Srolovitz. *MRS Bull.* **2**, 19 (2002).
- [49] R.W. Hoffman. *Thin Solid Films* **34**, 185 (1976).
- [50] W.D. Nix, B.M. Clemens. *J. Mater. Res.* **14**, 3467 (1999).
- [51] L.B. Freund, E. Chason. *J. Appl. Phys.* **89**, 4866 (2001).
- [52] C.V. Thompson. *J. Mater. Res.* **8**, 237 (1993).
- [53] J. Musil, J. Suna. *Mater. Sci. Forum* **502**, 291 (2005).
- [54] О.В. Соболев. В сб.: *Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов. Харьков (2005). Т. 2. С. 209.*