

**А.Л. Каменева**

Пермский государственный технический университет,  
Научный центр порошкового материаловедения  
Пермского государственного технического университета

**УСТАНОВЛЕНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СВЯЗИ ПРОЦЕССА  
ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ Ti–Al–N МЕТОДОМ  
ЭЛЕКТРОДУГОВОГО ИСПАРЕНИЯ И ПРОЦЕССОВ,  
ПРОТЕКАЮЩИХ НА ПОВЕРХНОСТИ  
ИСПАРЯЕМЫХ КАТОДОВ**

Изучены процессы, протекающие в приповерхностных слоях испаряемого материала титанового и алюминиевого катодов в условиях электродугового испарения. Установлено, что все процессы, участвующие в формировании пленки, неравновесные. Равномерность и постоянство температуры поверхности катода способствует равномерному травлению его материала, позволяет управлять и контролировать процесс получения пленок со стабильной структурой и свойствами.

Многочисленными комплексными исследованиями накоплен большой опыт по установлению взаимосвязи состава, структуры и условий осаждения многокомпонентных пленок Ti–Al–N методом электродугового испарения [1–4]. За последние десятилетия исследователи добились значительного повышения надежности изделий с указанными пленками; были выяснены и устранены многие факторы, ухудшающие их эксплуатационные характеристики, однако проблема их стабилизации находится на стадии совершенствования. В определенной степени невозпроизводимость результатов закладывается уже в процессе формирования пленки. Для повышения эффективности технологического процесса и получения пленок с контролируемой структурой и стабильными свойствами существует необходимость в экспериментальном изучении процессов, протекающих не только на поверхности формируемой пленки, но и на поверхности испаряемых катодов. Представляет значительный интерес изучение морфологических особенностей областей испарения катодов для выявления структурных свойств, наследуемых в процессе осаждения пленок.

Целью настоящей работы являлось изучение процессов, протекающих в приповерхностных слоях материала титанового и алюминиевого катодов

в условиях электродугового испарения, и установление их взаимосвязи с процессом формирования пленки на основе Ti–Al–N.

*Методика проведения эксперимента.* Рельеф поверхности титанового и алюминиевого катодов после процесса испарения электродуговым испарителем при оптимальных технологических условиях исследовали на растровом электронном микроскопе BS 300 с приставкой для микроанализа EDAX Genesis 2000. Использовали различные способы охлаждения катодов: комплексной и оборотной водой для установления влияния температурного состояния поверхности катодов в процессе их испарения. Экспериментально установили, что при охлаждении поверхности катода комплексной водой ее температура на входе ( $T_{\text{охл.вод}}$ ) соответствовала  $\sim 291\text{--}292$  К, на выходе  $\sim 293\text{--}294$  К; оборотной водой: на входе  $\sim 299\text{--}300$  К, на выходе  $\sim 301\text{--}302$  К.

*Результаты эксперимента и обсуждение.* Установлено [5], что на процессы, протекающие на поверхности катодов в результате их испарения и пленок в процессе их формирования методом электродугового испарения, оказывают влияние функциональные характеристики материалов катодов (таблица).

#### Функциональные характеристики распыляемых материалов [5]

Параметр	Al	Ti
Пространственная группа	Fm3m	C6mmc
Параметр элементарной ячейки, нм	0,4040	$\alpha\text{-Ti: } a = 0,2951, c = 0,4697$
Температура плавления, К	933	1944
Коэффициент распыления, атом/ион	1,24	0,33

Показано [6], что при длительной эксплуатации катода происходит ее деформирование и, как следствие, нарушение теплоотвода от отдельных участков, ведущее к локальному плавлению поверхностного слоя области распыления катода, перераспределению концентрации фаз по поверхности катода и значительному отличию состава сформированной пленки от состава катода. Металлические однофазные однокомпонентные катоды со средним размером кристаллитов (областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения) 20–100 нм имеют гладкую поверхность области испарения. На изучаемых поверхностях областей испарения однофазных катодов со следами механообработки на исходной поверхности, изготовленных методомковки и имеющих средний размер кристаллитов несколько миллиметров (рис. 1, а), из-за анизотропии скорости испарения различно кристаллографически ориентированных зерен формируется рельефная поверхность (рис. 1, б). Для катода, изготовленного из легкоплавкого материала Al с размером зерен до 5 мкм, наблюдается различная картина рельефа поверхности различно ориентированных зерен (рис. 1, в).

В условиях охлаждения испаряемого алюминиевого катода комплексной водой ( $T_{\text{охл.вод}} \approx 291\text{--}292\text{ К}$ ) в области испарения образуются локальные области рекристаллизации катода, являющиеся следствием недостаточного охлаждения катода (рис. 2).

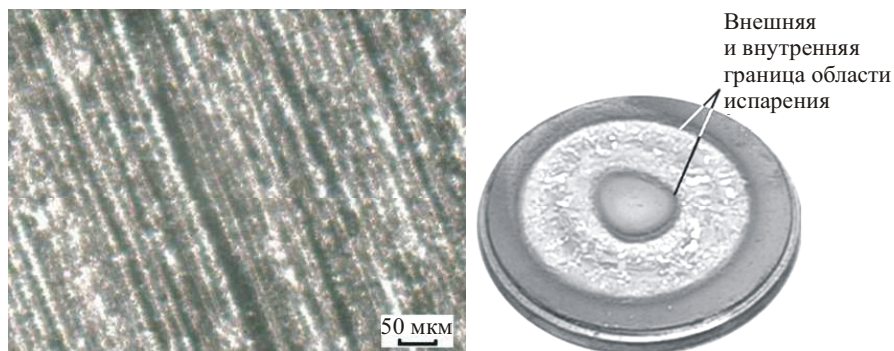


Рис. 1. Состояние поверхности алюминиевого катода: до (а) и после (б) технологического процесса осаждения пленки

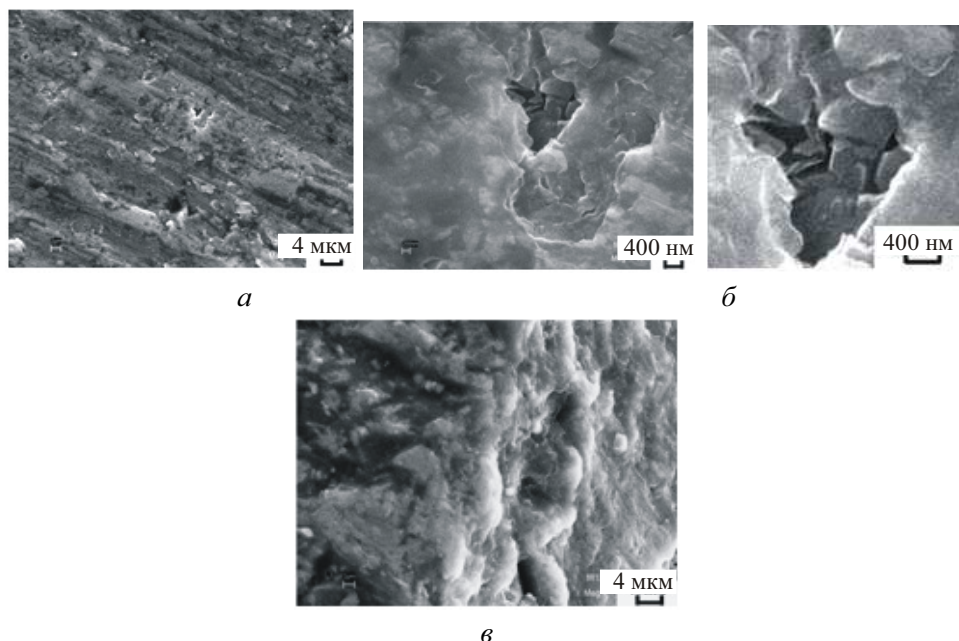


Рис. 2. Морфологические особенности области испарения алюминиевого катода с локальными областями рекристаллизации катода ( $T_{\text{охл.вод}} \approx 291\text{--}292\text{ К}$ ): а – общий вид; б, в – тонкое строение выделенных фрагментов

Следует отметить, что даже незначительное увеличение поверхности алюминиевого катода при охлаждении его оборотной водой ( $T_{\text{охл.вод}} \approx 299\text{--}300\text{ К}$ )

в процессе электродугового испарения приводит к возникновению в области его испарения термических (часто называемые внешними) напряжений и механических напряжений, вызванных различием в коэффициентах термического расширения материалов пленки и подложки или различными фазами внутри пленки, и, как следствие, протеканию пластической деформации с развитием характерного рельефа (рис. 3, *а–в*). Шероховатость поверхности катода развивается до фрактальной геометрии (рис. 3, *з*). Характерные ступеньки разрушения катода свидетельствуют о его хрупком разрушении (рис. 3, *д*).

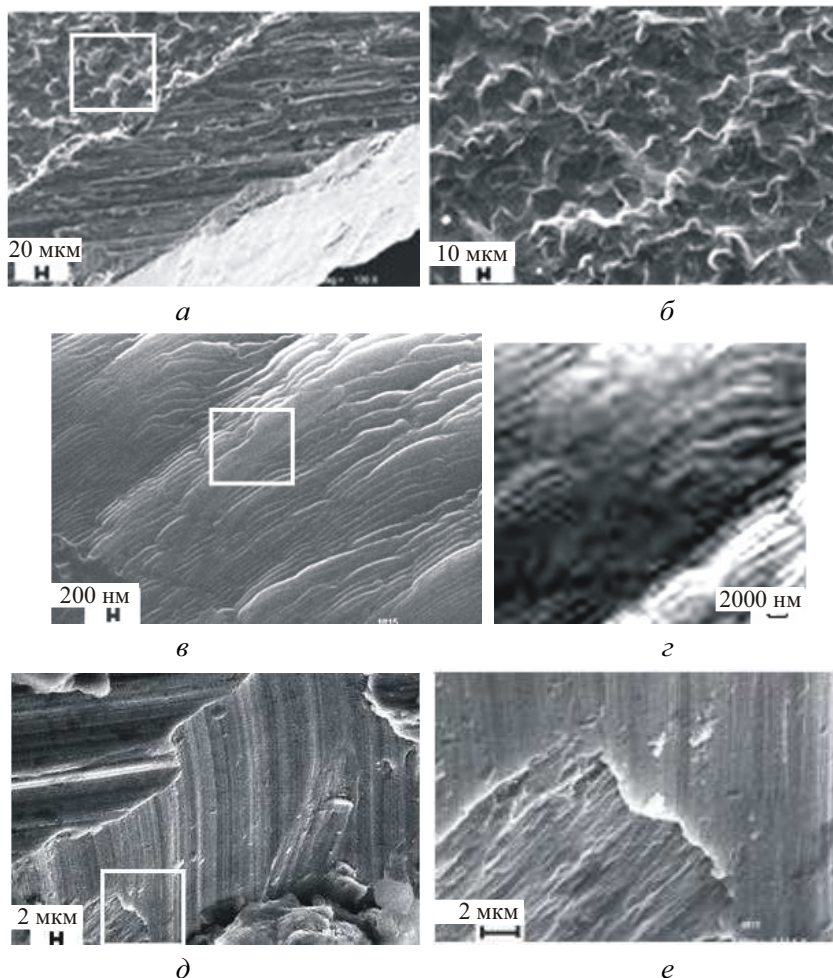


Рис. 3. Морфологические особенности области испарения алюминиевого катода в условиях ограниченного охлаждения ( $T_{\text{охл.вод}} \approx 299\text{--}300\text{ К}$ ) (*а*). Тонкое строение выделенных фрагментов (*б*, *з*, *е*). Развитие фрактальной поверхностной структуры (*з*, *д*); излом катода (*е*)

Установлено, что при испарении титанового катода не образуются столбчатые подструктуры, а происходит равномерное стравливание материала катода с выявлением ямок травления в местах выхода различных дефектов (рис. 4, *а, в*). В ямках травления образуются первичные неравновесные структуры (рис. 4, *з*). Шероховатость поверхности области испарения катода развивается до фрактальной геометрии (рис. 4, *б*). В условиях ограниченного охлаждения ( $T_{\text{охл.вод}} \approx 291\text{--}292\text{ K}$ ) в процессе электродугового испарения материал катода находится в напряженном состоянии, вследствие чего при изготовлении тестового образца из области испарения катода обнаружен участок с протяженной сквозной трещиной (рис. 4, *д*).

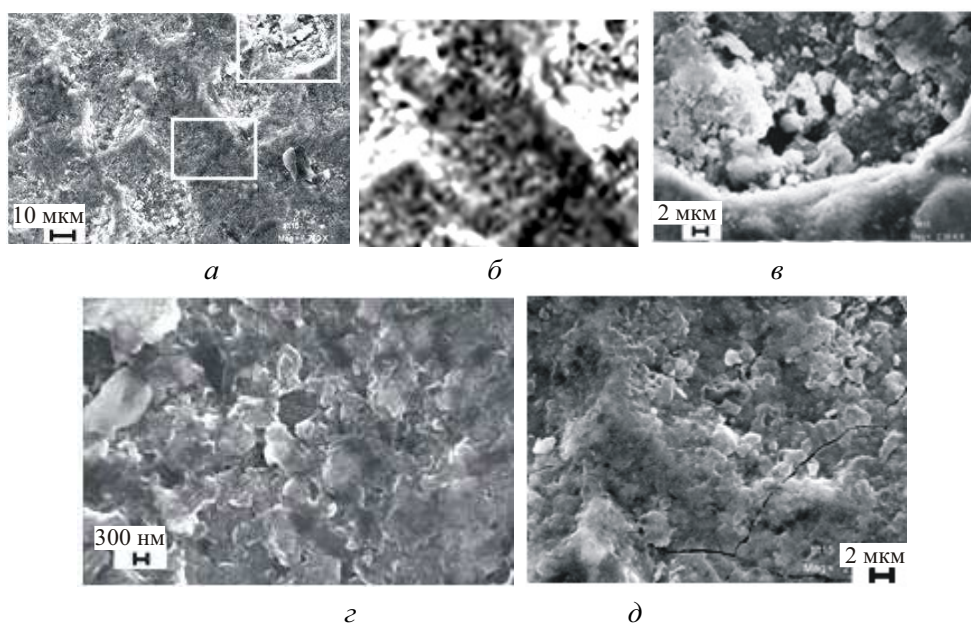


Рис. 4. Морфологические особенности области испарения титанового катода ( $T_{\text{охл.вод}} \approx 291\text{--}292\text{ K}$ ): *а* – общий вид; *б, в* – тонкое строение выделенных фрагментов; *з* – участок катода с сквозной трещиной

В результате исследования электронно-микроскопических снимков области испарения титанового катода установлено, что при охлаждении его в процессе испарения оборотной водой ( $T_{\text{охл.вод}} \approx 299\text{--}300\text{ K}$ ) наблюдается совершенно отличный от предыдущих опытов механизм испарения материала катода (рис. 5). Выявлено, что каплевидные образования в области испарения титанового катода с диаметром менее 2 мкм испаряются, при большем радиусе – служат зародышами трубчатых (рис. 5, *б*) и стержневых образований (рис. 5, *в–ж*). Шероховатость поверхности плоских участков титанового ка-

тогда после испарения развивается до фрактальной геометрии (рис. 5, з). Аналогичные структуры наблюдались на поверхности сформированной пленки Ti–Al–N в неравновесных условиях электродугового испарения.

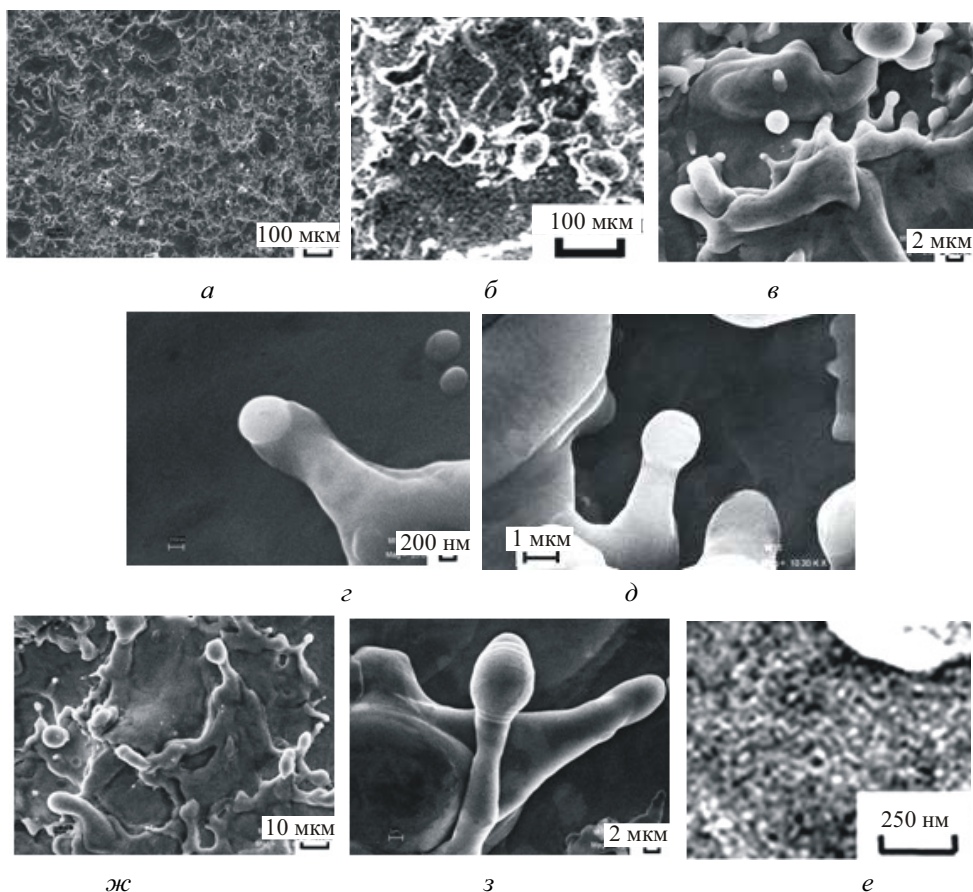


Рис. 5. Морфологические особенности области испарения титанового катода с каплевидными образованиями ( $T_{\text{охл.вод}} \approx 299\text{--}300\text{ K}$ ): *a* – общий вид; *б–з* – тонкое строение выделенных фрагментов

Сделаем следующее заключение. Процесс электродугового испарения легкоплавкого алюминиевого катода наиболее чувствителен к температуре охлаждающей воды. Процессы рекристаллизации, протекающие в пленке в процессе осаждения вследствие низкой температуры поверхности подложки или ее высокой скорости нагрева в испаряемом материале алюминиевого катода вызваны недостаточным охлаждением катода. Возникающие термические и механические напряжения в материале алюминиевого катода приводят к пластической деформации или хрупкому разрушению, а термические и ме-

ханические напряжения в материале подложки – к формированию неравновесных стержневых и трубчатых структур пленки. Неравновесные процессы, протекающие на поверхности катода и пленки, вызваны динамикой изменения тепловых условий процессов.

Установлено, что охлаждение в процессе электродугового испарения тугоплавкого титанового катода комплексной водой способствует равномерному стравливанию материала катода. Ограниченное охлаждение поверхности титанового катода приводит к образованию каплевидных и стержневых образований на поверхности катода, а впоследствии – на поверхности пленки, что ухудшает качество ее поверхности. Шероховатость поверхности титанового катода, как и шероховатость пленки Ti–Al–N, развивается до фрактальной геометрии.

Впервые выявлены процессы, оказывающие влияние на формирование пленки. Установлена наследственность процессов, непосредственно участвующих в формировании пленки: на поверхности испаряемых катодов и формируемой пленки.

Впервые установлено, что на повторяемость состава и строения материала катода и пленки оказывает влияние способ охлаждения и постоянство температуры катода. Подструктуры на поверхности пленки Ti–Al–N, сформированной при оптимальных технологических параметрах электродугового испарения, аналогичны структурам, образуемым на поверхности катода. Таким образом, прослеживается наследственность между процессами, участвующими в формировании пленки.

Все процессы, участвующие в формировании пленки, неравновесные, равномерность и постоянство температуры поверхности катода способствует равномерному стравливанию его материала, позволяет контролировать процесс получения пленок со стабильной структурой и свойствами.

### Список литературы

1. Mayrhofer P.H., Music D., Schneider J.M. Influence of the Al distribution on the structural properties and phase stabilities of supersaturated  $Ti_{1-x}Al_xN$ . *J. // Appl Phys*, submitted for publication.
2. Xia Q., Xia H., Ruoff A. Pressure-induced rocksalt phase of aluminum nitride: a metastable structure at ambient condition // *J. Appl. Phys.* 1993; 73:8198–200.
3. Skriver H.L. LMTO method: muffin-tin orbital and electronic structures. Springer series in solid state sciences. – Vol. 41. – Berlin: Springer, 1984.
4. Self-organized nanostructures in the Ti–Al–N system / P.H. Mayrhofer [et. al.] // *Appl. Phys. Lett.* 2003;83 (10):2049–51.

5. Белянин А.Ф., Самойлович М.И. Тонкие пленки алмазоподобных материалов как наноструктурированные системы // Наноматериалы ОАО ЦНИТИ «Техномаш». – М., 2006. – 241 с.

6. Морфологические особенности рельефа на поверхности мишеней при бомбардировке ионами / А.Ф. Белянин // Высокие технологии в промышленности России (материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники): Москва, 9–11 сент. 2004 г. / ОАО ЦНИТИ «Техномаш». – М., 2004. – С. 302–310.

Получено 15.07.2010