

PACS: 52.77.Dq, 81.15.Jj

INTRINSIC STRESSES IN COATINGS DEPOSITED AT PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION

A.I. Kalinichenko, S.A. Kozionov, S.S. Perepelkin, V.E. Strel'nitskij

NSC "Kharkiv Institute of Physics and Technology" NASU

Kharkiv, 61108, st. Akademicheskaya 1, Ukraine

E-mail: aikalinichenko@kipt.kharkov.ua

Received October 14, 2014

The intrinsic stresses in the coatings deposited at plasma immersion ion implantation (PIII) in pulsed bias potential mode including case of differently charged ions are theoretically investigated. An expression for dependence of internal stress on ion species and its energy, as well as duration, and pulse repetition frequency is derived. The condition of applicability of the expressions for stress is discussed, that allows identifying the critical parameters of pulsed bias potential mode. The possibility of taking into account differently charged ions in calculation of internal stress by introducing the average charge of deposited ions is discussed. Calculation of stresses in TiN coatings during deposition of low-energy differently charged ions Ti^+ from filtered vacuum arc plasma is executed. The comparison of the calculated stresses with the experimental data is carried out. It is shown that the approximation of the average charge can lead to large errors at stress determination in the coating deposited from the ion beam. The important role of deposition temperature in the control of internal stress in deposited coating is noted.

KEY WORDS: plasma-ion coating deposition, ion charge, pulsed bias potential mode, intrinsic stress, non-local thermoelastic peak of ion, TiN coating

ВНУТРІШНІ НАПРУЖЕННЯ В ПОКРИТТЯХ, ЩО ОСАДЖУЮТЬСЯ ПРИ ПЛАЗМОВО-ІМЕРСІЙНІЙ ІОННІЙ ІМПЛАНТАЦІЇ

О.І. Калініченко, С.А. Козіонов, С.С. Перепелкін, В.Є. Стрельницький

Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України

Харків, 61108, вул. Академічна, 1

Теоретично досліджуються внутрішні напруження в покриттях, що осаджуються при плазмово-імерсійній іонній імплантації (plasma immersion ion implantation, PIII) у режимі імпульсного потенціалу, у тому числі при осадженні потоку різнозаряджених іонів. Отримано вираз для залежності внутрішніх напружень від сорту й енергії іонів, тривалості й частоти повторення імпульсів. Обговорюється умова застосовності виразу для внутрішніх напружень, що дозволяє визначити критичні параметри режиму імпульсного потенціалу. Досліджується можливість урахування різнозарядності іонів при розрахунку внутрішніх напружень шляхом введення середнього заряду іонів, що осаджуються. Наведено розрахунки напруг у покриттях TiN при осадженні низькоенергійних іонів Ti^+ з фільтрованої плазми вакуумної дуги з урахуванням різнозарядженості іонів, що осаджуються. Проводиться порівняння розрахункових напруг з експериментальними даними. Показується, що наближення середнього заряду може приводити до великих помилок при визначенні напруг у покритті, що осаджується з пучка іонів. Відзначається важлива роль температури осадження при контролі внутрішніх напружень в покритті, що осаджується.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: плазмово-іонне осадження покриттів, зарядність іона, режим імпульсного потенціалу, внутрішнє напруження, нелокальний термопружний пік іона, TiN покриття

ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ПОКРЫТИЯХ, ОСАЖДАЕМЫХ ПРИ ПЛАЗМЕННО-ИММЕРСИОННОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

А.И. Калинин, С.А. Козионов, С.С. Перепелкин, В.Е. Стрельницкий

Национальный Научный Центр «Харьковский физико-технический институт»

61108, Харьков, Академическая, 1

Теоретически исследуются внутренние напряжения в покрытиях, осаждаемых при плазменно-иммерсионной ионной имплантации (plasma immersion ion implantation, PIII) в режиме импульсного потенциала, в том числе при осаджении потока разнозарядных ионов. Получено выражение для зависимости внутренних напряжений от сорта и энергии ионов, длительности и частоты повторения импульсов. Обсуждается условие применимости выражения для внутренних напряжений, позволяющее определить критические параметры режима импульсного потенциала. Исследуется возможность учета разнозарядности ионов при расчете внутренних напряжений путем введения среднего заряда осаждаемых ионов. Приведены расчеты напряжений в покрытиях TiN при осаджении низкоэнергетических ионов Ti^+ из фильтрованной плазмы вакуумной дуги с учетом разнозарядности ионов. Проводится сравнение расчетных напряжений с экспериментальными данными. Показано, что приближение среднего заряда может приводить к большим ошибкам при определении напряжений в покрытии, осаждаемом из пучка ионов. Отмечается важная роль температуры осаджения при контроле внутренних напряжений в осаждаемом покрытии.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: плазменно-ионное осаждение покрытий, зарядность иона, режим импульсного потенциала, внутреннее напряжение, нелокальный термоупругий пик иона, TiN покрытие

Внутренние напряжения σ , возникающие в покрытиях при осаджении из потока ионов, в значительной степени определяют эксплуатационные характеристики получаемых покрытий. В [1] была предложена простая

модель формирования σ , согласно которой внутренние напряжения возникают в результате двух разнонаправленных процессов: 1) подповерхностного внедрения ионов, приводящего к возникновению напряжений сжатия, и 2) убыли дефектов за счет их миграции в термических пиках ионов, что приводит к релаксации напряжений. В результате было получено выражение для внутренних напряжений как функции энергии иона E :

$$\sigma(E, u) \sim \frac{E_Y}{1 - \Pi} \cdot \frac{\sqrt{E}}{\xi + w_0(E, u)}, \quad (1)$$

где E_Y и Π – модуль Юнга и коэффициент Пуассона материала мишени, ξ - отношение потока осаждаемых атомов R к потоку ионов j . Число термоактивированных переходов, w_0 вызываемых ионом, вычислялось в рамках модели точечного теплового пика (ТПП):

$$w_0(E, u) \approx 0,016p(E/u)^{5/3}, \quad (2)$$

где u - энергия миграции дефекта, p – константа, которая, как правило, принимается равной единице.

Однако использование модели ТПП для описания релаксации механических напряжений противоречит факту нелокальности передачи энергии от иона веществу мишени и поэтому не вполне корректно. Вследствие этого качественное согласие с экспериментальными данными достигается при величинах $u = 3 - 11$ эВ, многократно превосходящих известные значения для процессов миграции дефектов. Таким образом, u служит в модели Дэвиса [1] подгоночным параметром, и возможность ее физической интерпретации затруднительна. Отметим и внутреннюю противоречивость модели, построенной исключительно для случая нулевой температуры среды, и, в то же время, предполагающей постоянство ее теплоемкости. Последнее условие находится в противоречии, как с теорией Дебая, так и с данными эксперимента. Вследствие этого модель Дэвиса принципиально не может объяснить экспериментально наблюдаемую зависимость возникающих напряжений от температуры осаждения.

В [2] была предложена модификация формулы (1):

$$\sigma(E, u) \sim \frac{E_Y}{1 - \Pi} \cdot \frac{\sqrt{E}}{\xi + w(E, u)}, \quad (3)$$

Совпадая по структуре с (1), модифицированная формула использует для расчета числа термоактивированных переходов $w(E, u, T_0)$, создаваемых первичным ионом, модель нелокального термоупругого пика (НТП), согласно которой:

$$w(E, u, T_0) = n_0 \nu \int_0^{\tau_c} V(t, E) \left(e^{-\frac{u}{k_B T(t, E, T_0)}} - e^{-\frac{u}{k_B T_0}} \right) e^{\nu \int_0^t \left(e^{-\frac{u}{k_B T(t, E, T_0)}} - e^{-\frac{u}{k_B T_0}} \right) dt} dt, \quad (4)$$

где k_B – постоянная Больцмана, n_0 – концентрация атомов мишени, ν - частота колебаний атома, T_0 – начальная температура мишени, T – температура в пике, $V(t, E)$ - объем НТП, порождаемого ионом, τ_c - время жизни НТП с радиусом R_{NTP} : $\tau_c \sim R_{NTP}^2 / (4\kappa)$ [3]. При численных расчетах τ_c выбирается на основе анализа поведения подынтегральной функции в зависимости от величин E и u . Выражение (4) получено в предположении, что число термоактивированных переходов, вызванных возникновением НТП, должно стремиться к нулю при стремлении температуры в пике к температуре подложки T_0 .

Модифицированная формула позволила объяснить ряд закономерностей, наблюдающихся при осаждении углеродных и VN покрытий, характеризующихся однозарядностью осаждаемых ионов, в режиме постоянного потенциала. Однако, внедрение новых прогрессивных технологий плазменно-ионного осаждения покрытий, в частности, использование режима импульсного потенциала, требует обобщения теории возникновения внутренних напряжений в покрытии. Кроме того, при осаждении ионов Ti, Al, Mo и др. из фильтрованной плазмы вакуумной дуги приходится иметь дело с потоком разнозарядных ионов, приобретающих различные кинетические энергии при падении на подложку, что также требует учета при выводе формулы для внутренних напряжений.

Целью работы является вывод формулы для расчета внутренних напряжений в покрытиях, осаждаемых из потока ионов в режимах постоянного и импульсного потенциала, учитывающей разнозарядность осаждаемых ионов, а также расчет напряжений в TiN покрытиях, осаждаемых из пучка ионов Ti^+ в обоих режимах и сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

При выводе формулы для внутренних напряжений, в основном, повторяется ход рассуждений, использованный в работе [1]. Мы предполагаем, что стационарные напряжения в покрытии при ионном осаждении возникают в результате двух процессов, взаимно уравновешивающих друг друга: имплантации ионов, приводящей к объемной деформации и напряжениям сжатия, и убыли дефектов за счет их миграции в

термических пиках ионов, что приводит к релаксации напряжений.

В режиме импульсного потенциала попеременно осаждаются ионы двух различных энергий $E_0 + ie(U + U_0)$ и $E_0 + ieU_0$. Здесь E_0 – начальная энергия иона, U – потенциал, подаваемый на подложку, U_0 – плавающий потенциал, e – заряд протона, i – зарядность иона. Если длительность и частота следования импульсов высокой энергии, соответственно, равны t_p и f , то длительность периода, когда мишень облучается ионами низкой энергии, составляет $f^{-1} - t_p$. Внутренние напряжения сжатия, которые устанавливаются в покрытии, в этом случае зависят от вида возникающего покрытия. Так, если длительности импульсов достаточно велики, чтобы рассматривать осаждаемый в течение каждого импульса материал как твердотельный слой макроскопической толщины, то внутреннее напряжение, возникающее в каждом слое, следует оценивать с помощью выражения (3), в котором E – это энергия ионов, формирующих рассматриваемый слой. В этом случае покрытие можно рассматривать как многослойный сэндвич, а равновесные напряжения в нем рассчитывать, исходя из напряжений и толщины каждого слоя [4]. Однако если эффективная толщина каждого слоя не превышает межатомного расстояния a , то бессмысленно говорить о формировании напряжения в каждом из таких «слоев», поскольку возникающие тепловые пики ионов имеют размеры, значительно превышающие толщину «слоя» [2] и, таким образом, вносят вклад в процессы релаксации в нескольких «слоях» одновременно. В этом случае можно считать, что покрытие формируется смесью ионов двух различных энергий (приближение смешанного пучка), причем доли ионов с энергиями $E_0 + ie(U + U_0)$ и $E_0 + ieU_0$ составляют ft_p и $1 - ft_p$, соответственно. Критерий реализации последнего случая имеет вид:

$$f \geq Ra^2, \quad (5)$$

где a – среднее межатомное расстояние в осаждаемом покрытии.

Принимая для оценок $R = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, $a = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, получаем из (5) условие $f \geq 20 \text{ Гц}$. Поскольку при осаждении покрытий в режиме импульсного потенциала использовались частоты $f = 1..20 \text{ кГц}$, то для описания возникающих в покрытии напряжений необходимо использовать приближение смешанного пучка.

Излагаемая модель, как и модель Дэвиса [1] опирается на гипотезу о линейной зависимости между объемной деформацией твердотельной пленки, бомбардируемой энергичными частицами, и плотностью дефектов, образующихся в результате рассеяния первичного иона на атомах мишени. В [5], исходя из линейной теории каскадных столкновений Зигмунда, показано, что скорость образования дефектов \dot{n}_i , в расчете на единицу площади, связана с плотностью потока налетающих ионов j и энергией ионов E соотношением $\dot{n}_i \sim jE^{1/2}$. Следует, однако, отметить, что указанная зависимость, вытекающая из модельных предположений, является лишь аналитической аппроксимацией, удовлетворительно описывающей процесс дефектообразования только при достаточно большой энергии налетающего иона $E \gg E_d$, где E_d – энергия дефектообразования. В настоящей работе мы используем зависимость для \dot{n}_i , даваемую прямым расчетом доли энергии иона, идущей на образование вакансий $\nu(E)$, создаваемых ионом с энергией E . Расчет функции $\zeta(E)$ проводился с помощью программы SRIM2000 в приближении “Detailed Calculation with full Damage Cascade” [10]. Будем полагать, что каждой вакансии соответствует междоузлие, образующее с ней пару Френкеля. В соответствии с определением функции $\nu(E)$, число точечных дефектов (пар Френкеля), образуемых первичным ионом, равно $E\nu(E)/E_d$. При расчетах принималось $E_d = 25 \text{ эВ}$. Следует также учесть вклад в объемную деформацию первичного иона, являющийся постоянной величиной для всех ионов с энергией $E > E_s$, при которых он проникает под поверхность твердого тела ($E_s \sim 10 \text{ эВ}$). В результате выражение для скорости образования дефектов можно представить в виде:

$$\dot{n}_i \sim j \left[\frac{E \nu(E)}{E_d} + \Upsilon \right], \quad (6)$$

где Υ – собственный вклад первичного иона в объемную деформацию за счет его имплантации, в единицах вклада пары Френкеля.

Если в потоке присутствуют ионы двух различных энергий, то (6) переписывается в виде:

$$\dot{n}_i \sim j \left[ft_p \zeta (ie(U + U_0) + E_0) + (1 - ft_p) \zeta (ieU_0 + E_0) \right], \quad (7)$$

где введено обозначение $\zeta(E) = (E\nu(E)/E_d + \Upsilon)$.

На рис. 1 приведены функции $AE^{1/2}$ и $\zeta(E)$ для случая бомбардировки ионами Ti^+ мишени TiN (нормировочная константа A выбрана так, чтобы функции совпадали на границе применимости модели НТП, то есть при $E = 3 \text{ кэВ}$).

Как видно из рисунка, предлагаемая зависимость $\zeta(E)$ числа дефектов, образуемых первичным ионом, от

энергии иона при энергиях $E > 1$ кэВ близка к корневой зависимости $\sim \sqrt{E}$, которая использовалась в работах [1,5]. Однако в области малых энергий отличие между кривой $\zeta(E)$ и аппроксимационной корневой зависимостью является существенным, что сказывается на виде кривой напряжений при низких энергиях.

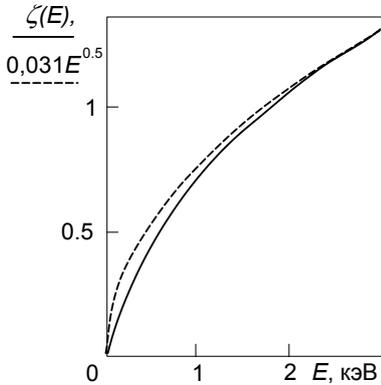


Рис 1. Функции $\zeta(E)$ (сплошная кривая) и $0,031\sqrt{E}$ (пунктирная кривая) для случая бомбардировки ионами Ti^+ мишени TiN .

равновесие между процессами возникновения дефектов при ионной имплантации и их убыли за счет миграции, в результате чего плотность имплантированных атомов не зависит от времени.

Скорость, в расчете на единицу площади, с которой имплантированные атомы внедряются в пленку, равна $R(n/n_0)$, где R – суммарная скорость, в расчете на единицу площади, с которой атомы присоединяются к растущей пленке. С другой стороны, результирующая скорость привнесения дефектов задается разностью между скоростью появления дефектов за счет имплантации и скоростью их убыли за счет термоактивированной миграции. Следовательно, условие стационарности (постоянства плотности дефектов) приводит к соотношению:

$$\dot{n}_i = R \frac{n}{n_0} + \dot{n}_R. \quad (10)$$

Подставив в (10) \dot{n}_i и \dot{n}_R и выразив в полученном уравнении долю имплантированных ионов в пленке n/n_0 , получаем:

$$\frac{n}{n_0} \sim \frac{ft_p \zeta (ie(U+U_0)+E_0) + (1-ft_p) \zeta (ieU_0+E_0)}{\xi + ft_p w (ie(U+U_0)+E_0) + (1-ft_p) w (ieU_0+E_0)}. \quad (11)$$

По предположению, объемная деформация ε пропорциональна доле имплантированных атомов в пленке n/n_0 . Для тонкого покрытия сжимающее напряжение, действующее в плоскости покрытия, связано с деформацией соотношением $\sigma = E_Y \varepsilon / (1-\Pi)$. В результате получаем окончательно:

$$\sigma(U) = A \frac{E_Y}{1-\Pi} \frac{ft_p \zeta (ie(U+U_0)+E_0) + (1-ft_p) \zeta (ieU_0+E_0)}{\xi + ft_p w (ie(U+U_0)+E_0) + (1-ft_p) w (ieU_0+E_0)}, \quad (12)$$

где A – нормировочная константа, зависящая, в общем случае, от материала покрытия и сорта осаждаемых ионов.

Если в потоке присутствуют ионы различной зарядности, то они также будут приобретать различные энергии в поле ускоряющего потенциала U и, следовательно, характеризуются различными дефектообразующими способностями и скоростями миграции дефектов. Рассуждения, аналогичные приведенным при выводе формулы (12), приводят к следующему выражению для напряжений в покрытии, осаждаемом в импульсном режиме из пучка разнозарядных ионов:

$$\sigma(U) = A \frac{E_Y}{1-\Pi} \frac{ft_p \sum_i \chi_i \zeta (ie(U+U_0)+E_0) + (1-ft_p) \sum_i \chi_i \zeta (ieU_0+E_0)}{\xi + ft_p \sum_i \chi_i w (ie[U+U_0]+E_0) + (1-ft_p) \sum_i \chi_i w (ieU_0+E_0)}. \quad (13)$$

Здесь χ_i – доля ионов с зарядом ie , причем $\sum_i \chi_i = 1$.

В режиме постоянного потенциала выражение для напряжений в случае пучка разнозарядных ионов

Релаксация напряжений определяется количеством термоактивированных переходов атомов в НТП иона, задаваемых выражением (4). Скорость релаксации атомов \dot{n}_R в расчете на единицу площади пропорциональна числу термоактивированных переходов атомов, доле атомов, которые находятся в метастабильных положениях n/n_0 , и потоку имплантированных ионов j :

$$\dot{n}_R = \frac{n}{n_0} j w (E, u, T_0), \quad (8)$$

где n – концентрация дефектов.

Если в осаждаемом ионном потоке присутствуют ионы двух различных энергий, то такие ионы создают различные НТП, вносящие различный вклад в продукцию термоактивированных переходов. С учетом этого, выражение для \dot{n}_R приобретает вид:

$$\dot{n}_R = \frac{n}{n_0} j \left[ft_p w (ie(U+U_0)+E_0, u, T_0) + (1-ft_p) w (ieU_0+E_0, u, T_0) \right]. \quad (9)$$

Напряжение в покрытии при плазменно-ионном осаждении может быть теперь вычислено, исходя из предположения, что имеется

получаем, положив $ft_p = 1$:

$$\sigma(U) = A \frac{E_Y}{1 - \Pi} \frac{\sum_i \chi_i \zeta (ie(U + U_0) + E_0)}{\xi + \sum_i \chi_i w (ie[U + U_0] + E_0, u, T_0)} \quad (14)$$

В случае потока однозарядных ионов следует положить $\chi_i = \delta_{i1}$, в результате чего (14) преобразуется в известное выражение (3).

Нетрудно обобщить формулу (13) на случай многоимпульсного режима осаждения, когда потенциал смещения представляет собой набор импульсов с амплитудой $U_1, U_2, \dots, U_k, \dots$ и длительностями $t_{p1}, t_{p2}, \dots, t_{pk}, \dots$, соответственно, повторяющихся с частотой f , причем $f \sum_k t_{pk} = 1$. Если выполняется «критерий смешанного пучка» (5), то выражение для внутренних напряжений в осаждаемом покрытии приобретает вид:

$$\sigma(U) = A \frac{E_Y}{1 - \Pi} \frac{f \sum_k t_{pk} \sum_i \chi_i \zeta (ie(U_k + U_0) + E_0)}{\xi + f \sum_k t_{pk} \sum_i \chi_i w (ie[U_k + U_0] + E_0)} \quad (15)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для расчета внутренних напряжений в TiN покрытии при имплантации ионов Ti^+ использовалась формула (13), в которой в случаях режимов импульсного и постоянного потенциалов принималось $ft_p = 0,12$ и $ft_p = 1$, соответственно. Согласно данным, представленным в [6], ионы Ti при осаждении их из фильтрованной плазмы вакуумной дуги имеют зарядность от 1 до 3, причем $\chi_1 = 0,27$; $\chi_2 = 0,67$; $\chi_3 = 0,06$. В этом случае имеем для среднего заряда иона Ti^+ : $\bar{q} = 1,79e$.

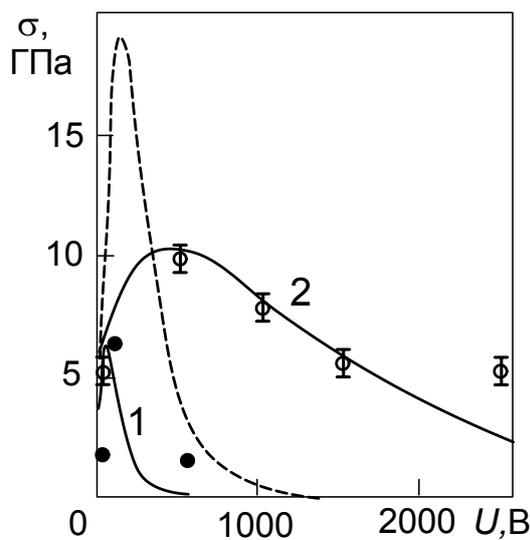


Рис 2. Расчетные зависимости внутренних напряжений от потенциала на подложке U в покрытии TiN, осаждаемом в режимах постоянного (кривая 1) и импульсного (кривая 2) потенциалов. Черные кружки - данные эксперимента [7] (режим постоянного потенциала, температура осаждения 573 К); светлые кружки - данные эксперимента [8] (режим импульсного потенциала, температура осаждения 473 К). Расчетные напряжения получены при температурах осаждения, соответствующих экспериментальным значениям. Пунктирная кривая - напряжения в покрытии, осаждаемом в режиме постоянного потенциала при температуре осаждения 473 К.

полученным в эксперименте по осаждению TiN покрытия в режиме постоянного потенциала [7]. Для сравнения приведена также кривая напряжений, соответствующая температуре осаждения $T(0 \text{ В}) = 473 \text{ К}$ (штриховая кривая). Как видно из рисунка, снижение температуры осаждения ведет к существенному росту напряжений.

Кривая 2 соответствует внутренним напряжениям в покрытии TiN, осаждаемом в режиме импульсного потенциала со следующими параметрами: $u = 0,59 \text{ эВ}$, $f = 24 \text{ кГц}$, $t_p = 5 \text{ мкс.}$, $U_0 = 20 \text{ В}$, $E_0 = 40 \text{ эВ}$,

При расчете внутренних напряжений в осаждаемом покрытии необходимо учитывать температуру осаждения T_0 , которая может существенно изменяться с изменением энергии осаждаемых ионов, поскольку поток ионов греет поверхность покрытия. Можно показать, что в приближении линейного уравнения теплопроводности с постоянным коэффициентом теплопроводности и в стационарном режиме температура осаждения T_0 связана с потенциалом U линейной зависимостью: $T_0(U) = \lambda [\bar{q}(U + U_0) + E_0] + T_{00}$, где $\bar{q} = e \sum_i i \chi_i$ - средний заряд ионов, T_{00} - температура необлучаемой подложки. Величина λ зависит от технических параметров установки по осаждению покрытия и, в рамках настоящего исследования, подбирается из условия равенства температуры осаждения ее экспериментальному значению при известной энергии осаждаемых ионов. В соответствии с данными, приведенными в [7] принималось $T(0 \text{ В}) = 573 \text{ К}$ и $T(540 \text{ В}) = 873 \text{ К}$, что дает оценку $\lambda = 0,3 \text{ К/эВ}$.

На рис. 2 приведена зависимость внутренних напряжений от потенциала на подложке U в покрытии TiN, осаждаемом в режиме постоянного потенциала (кривая 1). При расчетах использовались следующие значения параметров: $u = 0,59 \text{ эВ}$, $U_0 = 20 \text{ В}$, $E_0 = 40 \text{ эВ}$, $\lambda = 0,3 \text{ К/эВ}$ $T(0 \text{ В}) = 573 \text{ К}$. Как видно из рисунка, максимум напряжений $\sigma_m = 6,6 \text{ ГПа}$ достигается при потенциале $U = 50 \text{ В}$. Черные кружки соответствуют значениям,

$T(0 \text{ В}) = 473 \text{ К}$. Максимум напряжений $\sigma_m = 10,2 \text{ ГПа}$ достигается при потенциале на подложке $U = 430 \text{ В}$. Светлыми кружками отмечены значения напряжений, полученные в эксперименте по осаждению TiN покрытия в режиме импульсного потенциала [8]. Близкие результаты получены и в [9]. Теоретические кривые нормированы на максимальное значение напряжений полученных в эксперименте [8].

Как видно из рис. 2, в режиме импульсного потенциала имеет место значительное смещение максимума кривой напряжений в область больших энергий, по сравнению с режимом постоянного потенциала, что согласуется с экспериментальными данными. Кроме того, расчеты показали, что в случае импульсного потенциала снижение температуры осаждения также ведет к существенному росту напряжений в покрытии. В то же время осаждение в режиме импульсного потенциала приводит к значительно меньшим напряжениям, нежели осаждение в режиме постоянного потенциала при той же температуре. Таким образом, режим импульсного потенциала позволяет получать покрытия с малыми напряжениями при относительно невысоких температурах осаждения, что позволяет осаждавать покрытия на материалы с низкой температурой отпуска. Последнее обстоятельство существенно расширяет номенклатуру материалов, используемых в качестве подложек. Кроме того, низкотемпературный режим осаждения в целом ряде случаев обеспечивает получение покрытия необходимого качества.

В целом, можно констатировать, что имеет место качественное согласие теоретических кривых с данными экспериментов. Наблюдающееся расхождение может объясняться неточным выбором при расчетах величин среднего заряда и начальной энергии, по сравнению с реальными величинами.

В ряде работ анализ возникающих напряжений проводился на основе среднего заряда \bar{q} осаждаемых ионов [7]. В связи с этим представляет интерес сравнить результаты расчетов, основанных на точном учете разнорядности осаждаемых ионов, с расчетами на основе среднего заряда \bar{q} . Выражения для внутренних напряжений, возникающих в режиме импульсного (13) и постоянного (14) потенциалов, в приближении среднего заряда приобретают, соответственно, вид:

$$\sigma(U) = A \frac{E_Y}{1 - \Pi} \frac{f_t p \zeta(\bar{q}(U + U_0) + E_0) + (1 - f_t p) \zeta(\bar{q}U_0 + E_0)}{\xi + f_t p w(\bar{q}[U + U_0] + E_0) + (1 - f_t p) w(\bar{q}U_0 + E_0)} \quad (16)$$

и

$$\bar{\sigma}(U) = A \frac{E_Y}{1 - \Pi} \frac{\zeta(\bar{q}(U + U_0) + E_0)}{\xi + w(\bar{q}[U + U_0] + E_0, u, T_0)}, \quad (17)$$

где величина среднего заряда \bar{q} вычисляется по формуле:

$$\bar{q} = e \sum_i \chi_i. \quad (18)$$

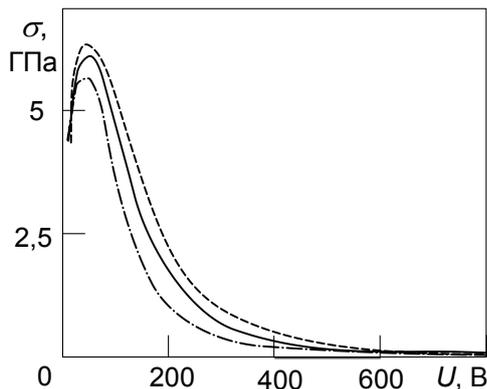


Рис. 3. Внутренние напряжения в покрытии TiN, рассчитанные с учетом реального распределения осаждаемых ионов Ti^+ по зарядам (сплошная кривая) и в приближении среднего заряда (штриховая кривая). Штрих-пунктирная кривая – внутренние напряжения в модельном случае с большой дисперсией распределения ионов по зарядам: $\chi_1 = 0,605$; $\chi_2 = 0$; $\chi_3 = 0,395$. Расчет проведен для режима постоянного потенциала.

возрастает до ~65 % при увеличении энергии до 200 эВ.

Таким образом, расчет внутренних напряжений в приближении среднего заряда может приводить к

На рис. 3 представлены результаты расчетов внутренних напряжений в осаждаемом покрытии TiN с учетом разнорядности падающих ионов Ti^+ (сплошная кривая) и в приближении среднего заряда $q = 1,79e$ (штриховая кривая). Расчет проведен для режима постоянного потенциала. При расчетах принималось $T(0 \text{ В}) = 573 \text{ К}$ и $\lambda = 0,3 \text{ К/эВ}$.

Как видно из рисунка, максимальные значения напряжений, реализующиеся вблизи потенциала $U \sim 50 \text{ В}$, отличаются незначительно (погрешность составляет ~4 %), однако при увеличении энергии ионов до 200 эВ погрешность быстро возрастает до величины ~30 %.

Еще больше возрастает различие в величинах напряжений в случае большой дисперсии в распределении ионов по зарядам. Так на рис. 3 представлены результаты расчетов внутренних напряжений в осаждаемом покрытии TiN в модельной ситуации, характеризующейся следующим распределением ионов по зарядам: $\chi_1 = 0,605$; $\chi_2 = 0$; $\chi_3 = 0,395$ (штрих-пунктирная кривая). Легко убедиться, что выбранное распределение характеризуется тем же средним зарядом. В то же время расхождение в максимуме напряжений с величинами, рассчитанными в приближении среднего заряда, составляет более 10 % и

большим ошибкам, по сравнению с расчетом, учитывающим распределение осаждаемых ионов по зарядам, причем ошибка возрастает для случаев распределений по зарядам с большой дисперсией.

ВЫВОДЫ

1. В рамках модели нелокального термоупругого пика получено выражение для внутренних напряжений в покрытии, осаждаемом в плазменной среде при одновременной бомбардировке потоком ионов, справедливое в режимах как постоянного, так и импульсного потенциала и учитывающее возможную разнозарядность ионов.

2. Показано, что снижение температуры осаждения ведет к существенному росту внутренних напряжений в осаждаемом покрытии в режимах как постоянного, так и импульсного потенциалов.

3. Сравнение результатов расчетов внутренних напряжений в TiN покрытии, осаждаемом из пучка ионов Ti, с экспериментальными данными показало их качественное согласие. Осаждение в режиме импульсного потенциала приводит к значительно меньшим напряжениям, нежели осаждение в режиме постоянного потенциала при той же температуре. Режим импульсного потенциала позволяет получать покрытия с малыми напряжениями при относительно невысоких температурах осаждения, что позволяет осаждавать покрытия на материалы с низкой температурой отпуска. Последнее обстоятельство существенно расширяет номенклатуру материалов, используемых в качестве подложек. Кроме того, низкотемпературный режим осаждения в целом ряде случаев обеспечивает получение покрытия необходимого качества.

4. Расчет внутренних напряжений в приближении среднего заряда может приводить к большим ошибкам по сравнению с расчетом, учитывающим распределение осаждаемых ионов по зарядам, причем ошибка тем больше, чем больше дисперсия распределения ионов по зарядам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davis C.A. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment // *Thin Solid Films*. – 1993. – Vol.226. – P. 30-34.
2. Kalinichenko A.I., Perepelkin S.S., Strel'nickij V.E. Formirovanie naprjazhenij szhatija v tonkih plenkah pri ionnom obluchenii // *Voprosy atomnoj nauki i tehniki*. Serija: «Fizika radiacionnyh povrezhdenij i radiacionnoe materialovedenie». – 2007. – No.6. - S. 116-119.
3. Kalinichenko A.I., Perepelkin S.S., Strel'nickij V.E. Thermodynamic conditions of ta-C formation at implantation of noble-gas ions in carbon // *Diamond and Related Materials*. – 2006. – Vol.15. – No. 2-3. - P. 365-370.
4. Kalinichenko A.I., Vasylijev V.V., Strel'nickij V.E. Characteristics of DLC Coating Prepared by Pulse Biasing: Analysis in Model of Thermoelastic Peak of Ion // *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*. – 2012. - Vol.1. - No 4. - 04PITSE07(3pp).
5. Windischmann H.. An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion beam sputtering // *J. Applied Physics*. - 1987. – Vol. 62(5). - P. 1800-1807.
6. Aksenov I.I., Andreev A.A., Belous V.A. i dr. Vakuumnaja duga: istochniki plazmy, osazhdenija pokrytij, poverhnostnoe modifizirovanie. - Kyjiv: Naukova dumka, 2012. – 727s.
7. Ljungerantz H., Hultman L., Sundgren J.-E., Karlsson L. Ion induced stress generation in arc-evaporated TiN films // *J. Appl. Phys*. Vol.78(2). – 1995. – P. 832-837.
8. Akkaya S.S., Vasylijev V.V., Reshetnyak E.N., Kazmanl K., Solak N., Strel'nickij V.E., Ürgen M. Structure and properties of TiN coatings produced with PIII&D technique using high efficiency rectilinear filter cathodic arc plasma // *Surface & Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 236. – P. 332–340.
9. Mukherjee S., Prokert F., Richter E., Moeller W. Compressive stress, preferred orientation and film composition in Ti-based coatings developed by plasma immersion ion implantation-assisted deposition // *Surface & Coatings Technology*. – 2004.- Vol. 186. – P. 99– 103.
10. Ziegler J. F., Biersack J. P., Littmark U. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. - New York: Pergamon Press, 1996.