

УДК 539.219.2: 548.73

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-4-48-59>

Научная статья

Research article



Исследование влияния условий напыления системой инвертированных магнетронов на текстуру и остаточные напряжения в четырехслойных Ta/W/Ta/W-покрытиях

А.А. Лозован, С.Я. Бецофен, А.С. Ленковец, А.В. Шалин, Н.А. Иванов

Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет)
125993, Россия, г. Москва, Волоколамское шоссе, 4

✉ Александр Александрович Лозован (loz-plasma@yandex.ru)

Аннотация: Исследованы возможности нанесения с высокой скоростью осаждения многослойных покрытий на изделия сложной формы с помощью инвертированных магнетронов. Рентгеновским методом обратных полюсных фигур и методом « $\sin^2\Psi$ » оценивали формирование текстуры и остаточных напряжений в магнетронных четырехслойных Ta/W/Ta/W-покрытиях, нанесенных при напряжениях от 0 до -200 В на цилиндрическую и плоскую подложки из меди, имитирующие элементы поверхности изделий сложной формы. Показано, что закономерности формирования текстуры в покрытиях зависят в основном от напряжения смещения на подложке (U_n), при этом при $U_n = -200$ В они отличаются для слоев W и Ta. При $U_n = -100$ В реализуется эпитаксиальный механизм текстуробразования, который в случае цилиндрической подложки приводит к интенсивной (111) текстуре всех четырех слоев, а в случае плоской – к формированию во всех слоях монокристалльной (111) текстуры с шириной текстурного максимума 12° – 14° . Наличие монокристалльной (111) текстуры тантала соответствует максимальным значениям модуля Юнга и, соответственно, сил межатомной связи нормально плоскости покрытия, что предполагает у многослойных покрытий с внешним Ta-слоем высокие трибологические характеристики. Увеличение напряжения на плоской подложке от 0 до -200 В приводит к повышению остаточных сжимающих напряжений от 0,5 до 2,7 ГПа для исследуемого четырехслойного покрытия.

Ключевые слова: Ta/W/Ta/W-покрытия, метод « $\sin^2\Psi$ », текстура, остаточные напряжения, напряжение смещения.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-19-00754).

Для цитирования: Лозован А.А., Бецофен С.Я., Ленковец А.С., Шалин А.В., Иванов Н.А. Исследование влияния условий напыления системой инвертированных магнетронов на текстуру и остаточные напряжения в четырехслойных Ta/W/Ta/W-покрытиях. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2023;29(4):48–59. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-4-48-59>

Sputtering by inverted magnetrons: influence on the texture and residual stresses in four layer Ta/W/Ta/W coatings

A.A. Lozovan, S.Ya. Betsofen, A.S. Lenkovets, A.V. Shalin, N.A. Ivanov

Moscow Aviation Institute (National Research University)
4 Volokolamskiy Prosp., Moscow 125993, Russia

✉ Alexander A. Lozovan (loz-plasma@yandex.ru)

Abstract: The aim of the study is to examine the possibilities of sputtering of multilayer coatings at a high rate of deposition on products of complex shape using inverted magnetrons. The formation of texture and residual stresses in magnetron four-layer Ta/W/Ta/W coatings deposited at voltages from 0 to -200 V on cylindrical and flat copper substrates imitating elements of the surface of complex shape products was evaluated

using the X -ray method of inverse pole figures and the $\sin^2\Psi$ method. The patterns of texture formation in coatings depend mainly on the bias voltage on the substrate (U_s), while at $U_s = -200$ V they differ for W and Ta layers. At $U_s = -100$ V, the epitaxial mechanism of texture formation is realized. In the case of a cylindrical substrate, this leads to intense texture (111) of all four layers. In the case of a flat substrate, this can lead to the formation of a single-crystal texture (111) in all layers with a texture maximum width of 12° – 14° . The presence of a single-crystal (111) tantalum texture corresponds to the maximum Young moduli and, accordingly, the interatomic bonding forces normal to the coating plane. This suggests that multilayer coatings with an external Ta layer have high tribological characteristics. Increasing the voltage on a flat substrate from 0 to -200 V leads to an increase in residual compressive stresses from 0.5 to 2.7 GPa for the four-layer coating under study.

Keywords: Ta/W/Ta/W coatings, « $\sin^2\Psi$ » method, texture, residual stresses, bias voltage.

Acknowledgements: This research was supported by the Russian Science Foundation (grant no. 22-19-00754).

For citation: Lozovan A.A., Betsofen S.Ya., Lenkovets A.S., Shalin A.V., Ivanov N.A. Sputtering by inverted magnetrons: influence on the texture and residual stresses in four layer Ta/W/Ta/W coatings. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023;29(4):48–59. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-4-35-59>

Введение

Тугоплавкие покрытия, прежде всего на основе вольфрама, являются перспективными для различных областей применения, таких как микроэлектроника [1], в том числе спинтроника [2; 3], термофотовольтаические преобразователи в энергетике, высокотемпературная нанофотоника [4]. Они могут быть востребованы в качестве термобарьерных покрытий для деталей будущих ядерных реакторов, таких как ITER [5; 6], которые будут подвергаться экстремальным тепловым нагрузкам и ионной бомбардировке, а также для других теплонагруженных изделий, например камер сгорания ракетных двигателей. Ключевыми проблемами для таких покрытий являются термомеханическая стабильность в отношении расслоения, образование оксида вольфрама и диффузия при высоких рабочих температурах, а также сложность достижения долговременной высокотемпературной стабильности в плане предотвращения роста зерна [4].

Покрытия из тантала представляет особый интерес, поскольку являются перспективным кандидатом на замену электролитических хромовых покрытий, часто используемых для различных трибологических и коррозионно-стойких применений. Замена этих покрытий оправдана, поскольку отходы хрома содержат 6-валентный хром — известный канцероген, опасный для окружающей среды. В работе [7] приведены результаты исследования формирования тонких магнетронных пленок α - и β -Ta. Показано, что при их нанесении на аморфную подложку (α -Si, α -SiO_x, α -SiN_x) образуется β -Ta, принадлежащий к пространственной группе тетрагональной сингонии $P-42_1m$ ($a = 10,194$ Å, $c = 5,313$ Å) с сильной аксиальной текстурой [001]. Нагревание Ta-покрытия до 176 °C приводит к образованию наряду с β -Ta

также и α -Ta, а при температуре > 326 °C формируется однофазная структура α -Ta. При нанесении таких покрытий на кристаллический молибден образуется α -Ta с текстурой [110].

Для многослойных покрытий важную роль играет формирующаяся в них текстура отдельных слоев, поскольку от этого зависит эффективность процессов релаксации напряжений на межфазной границе. Кроме того, текстура является определяющей характеристикой для многих служебных свойств из-за их выраженной ориентационной зависимости. В этом плане особое внимание следует уделить Ta, который в отличие от W обладает выраженной анизотропией упругих и, с большой вероятностью, также трибологических свойств. В работе [8] исследованы фазовый состав, текстура и остаточные напряжения в магнетронных Ta-покрытиях толщиной (h) до 40 мкм, напыленных при $t = 20$ – 400 °C. Показано, что при комнатной температуре образуется β -Ta с текстурой (001), при $t = 300$ °C — двухфазная смесь β - и α -Ta с доминированием β -Ta с текстурой (001) (при этом α -Ta не обладает выраженной текстурой), при $t = 400$ °C — α -Ta с выраженной (110) текстурой.

Обнаружена зависимость текстуры α -Ta от толщины пленки. При $h > 10$ мкм текстура (110) переходит к (111). Фазовый состав и текстура меняются по мере формирования окончательной толщины покрытия.

В работе [9] проведено рентгеновское *in situ* исследование роста пленок тантала в процессе осаждения с помощью планарного магнетрона при расстояниях от мишени до стеклянной подложки 25 и 108 мм. В первом случае осаждение происходило со скоростью 6,4 нм/мин, при этом ближайшим к подложке был аморфный слой толщиной 45 нм, затем следовал слой β -Ta с $h = 15$ нм, а за ним — слой

α -Та с $h = 190$ нм. Во втором случае скорость осаждения составляла 1,6 нм/мин, а аморфный слой занимал почти 90 % от общей толщины пленки в 36 нм. β -Та имел текстуру (002), а α -Та характеризовался текстурой (110), и степень текстурированности увеличивалась со временем осаждения пленки.

Авторы [10] исследовали структуру Та-покрытий, которые наносили с использованием магнетронного напыления при различных величинах напряжения смещения на подложке ($U_{\text{п}}$) в диапазоне от 0 до -100 В, которое оказывает заметное влияние на фазовую структуру этих покрытий. При увеличении напряжения смещения от 0 до -70 В их структура изменялась от однофазной β -фазы при $U_{\text{п}}$ от 0 до -20 В до двухфазной структуры в диапазоне от -30 до -40 В и до полной α -фазы, когда значения $U_{\text{п}}$ были в интервале от -50 до -100 В. Авторам удалось получить покрытие толщиной 100 мкм с хорошими механическими свойствами и сравнительно невысокими для такой толщины остаточными напряжениями ($-2,1$ ГПа).

В работе [11] исследовано влияние давления аргона (P_{Ar}) от 0,3 до 1,4 Па на фазовый состав, текстуру, остаточные напряжения и твердость магнетронных Та-покрытий толщиной 10–1000 нм. При всех значениях P_{Ar} покрытия состояли из метастабильной β -фазы, и только при 0,7 Па обнаружена α -фаза Та. Для большинства покрытий наблюдались сжимающие напряжения от -200 до -1500 МПа, но в ряде покрытий обнаружены растягивающие напряжения от 400 до 1100 МПа. Твердость покрытий варьировалась от 10,2 до 17,7 ГПа. При этом не выявлено корреляций твердости с текстурой или с величиной остаточных напряжений.

Авторами [12] рассмотрено влияние условий нанесения магнетронных покрытий модулированным импульсным методом на структуру и свойства Та-покрытий. Обнаружено, что их фазовый состав зависит от температуры. α -Та-фаза формируется при температуре подложки более 365 – 375 °С, что достигается за ~ 150 мин. При более низких температурах образуется β -Та-фаза. По этой причине на начальной стадии формирования покрытий образуется β -Та и только при удалении от подложки до >14 мкм начинает доминировать фаза α -Та. Измерения остаточных напряжений в покрытиях толщиной 5–20 мкм показали наличие сжимающих напряжений от $-2,0$ до $-2,2$ ГПа для покрытий с $h = 5, 8, 14$ и 20 мкм и растягивающие напряжения в 1,7 ГПа только для покрытия с $h = 6$ мкм.

Композитные многослойные W/Ta-покрытия, оба имеющие ОЦК-структуру и близкую поверхностную энергию 3,26 и 2,9 Дж/м² соответственно, интенсивно исследуются с целью установления возможности их применения для решения различных прикладных задач [13–15], важной из которых является разработка метода нанесения многослойного равномерного по толщине W/Ta-покрытия на поверхность изделий сложной формы.

Для нанесения W/Ta успешно используют распыление планарными магнетронами постоянного тока (DCMS — Direct Current Magnetron Sputtering), а также импульсное магнетронное распыление высокой мощности (HPPMS — High Power Pulsed Magnetron Sputtering) [16]. Покрытие HPPMS получается более плотным и имеет более гладкую поверхность, чем у DCMS, что является следствием осаждения потока с более высокой степенью ионизации распыленных атомов [17]. Однако с точки зрения промышленного применения основным недостатком технологии HPPMS является значительно более низкая скорость осаждения по сравнению с DCMS [16].

Актуальным является изучение возможности одновременного решения обеих указанных задач путем использования инвертированных полокатодных магнетронов. В работе [17] было показано, что напыление с полым катодом, при котором подложки монтируются на оси удлиненного трубчатого источника, может быть эффективным способом нанесения покрытия на объекты сложной формы. В полокатодном магнетроне при равномерной плотности тока и косинусном угловом распределении распыленного материала распыленный поток (на единицу площади) во всех точках внутри катода (где конечные эффекты не важны) равен потоку эрозии катода независимо от давления рабочего газа. Авторами получена скорость осаждения меди 400 нм/мин. Однако следует иметь в виду, что, когда подложка большая и пространство между ней и катодом становится тонким кольцом, геометрия приближается к планарному катоду, а обратное рассеяние распыленных атомов снижает скорость осаждения.

В работах [18; 19] было показано, что для создания тонкостенных малогабаритных осесимметричных оболочечных конструкций из слоистых композитов, например трубных изделий с различным профилем поверхности, весьма эффективной оказывается система из последовательно расположенных инвертированных полокатодных магнетронов и одного прямого цилиндрического

магнетрона, применяемого для очистки подложек. Такая система позволяет формировать слоистые композитные оболочки путем напыления различных слоев на оправку (например, из меди), которая впоследствии вытравливается.

Задача достижения однородности покрытия на поверхности изделий сложной формы не может быть отделена от проблемы структуры, поскольку микроструктура напыленных в вакууме покрытий зависит от скорости осаждения, направлений прихода атомов покрытия, давления рабочего газа, потока ионной бомбардировки, напряжения смещения на подложке и ее температуры.

В настоящей работе исследовано формирование текстуры и остаточных напряжений в отдельных слоях четырехслойных Ta/W/Ta/W-покрытий, нанесенных системой инвертированных полокатодных магнетронов на подложки разной формы (плоские и цилиндрические) из меди при напряжениях смещения на подложке от 0 до –200 В.

Материалы и методики исследования

Напыление проводили с помощью системы последовательно установленных на расстоянии 30 мм друг от друга инвертированных магнетронов на специализированной установке МРМ-1, представленной в работе [18]. В качестве рабочего газа выбран аргон чистотой не ниже 99,9 %; материал катодов — W и Ta чистотой $\approx 99,9$ %; внутренний диаметр и длина катодов составляли 37 и 24 мм соответственно. В качестве подложки использовали трубку из меди М-1 диаметром 10 мм и длиной 20 мм. Перед напылением трубку полировали и промывали в ультразвуковой мойке в ацетоне и спирте. Затем устанавливали подложку на штوك

вертикального перемещения образцов в камере и осуществляли ее вакуумирование до остаточного давления 10^{-3} Па. Перед напылением в течение 30 мин проводили очистку плазмой тлеющего разряда при давлении аргона 5 Па и напряжении на подложке 1100 В. Далее проводили напыление тантала и вольфрама при различном напряжении смещения на подложке по режимам, представленным в табл. 1. Подложка при напылении совершала возвратно-поступательные движения вдоль оси катодов и периодически полностью покидала область катода, поочередно целиком выходя за его торцы. Каждый слой наносили в течение 2 ч, напыляя все образцы по 8 ч и получая общую толщину покрытий 198, 189, 167, 128 и 64 мкм при $U_{\text{п}} = 0, -50, -100, -150$ и -200 В соответственно. Слои чередовались в последовательности Ta/W/Ta/W.

Текстуру оценивали с помощью количественных обратных полюсных фигур (ОПФ) с помощью съемки дифрактограмм в диапазоне углов $2\theta = 30^\circ \div 140^\circ$ в фильтрованном $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Полюсную плотность для 6 нормалей hkl на стереографическом треугольнике (001, 011, 013, 111, 112, 123) определяли из соотношения

$$P_{(hkl)} = n \frac{I_{(hkl)} / R_{(hkl)}}{\sum_{i=1}^n (I_{(hkl)} / R_{(hkl)})}, \quad (1)$$

где $I_{(hkl)}$ и $R_{(hkl)}$ — интегральные интенсивности рефлексов (hkl) для текстурированного и бестекстурного (эталонного) образцов соответственно; $n = 6$ — число независимых (hkl) -рефлексов.

В дифракционной тензометрии широко используется метод « $\sin^2\Psi$ », в котором измеряют межплоскостные расстояния для рефлекса (hkl) при нескольких значениях угла наклона Ψ . Ве-

Таблица 1. Режимы напыления

Table 1. Sputtering regimes

Режим	Слой	$U_{\text{м}}, \text{В}$	$I_{\text{м}}, \text{А}$	$-U_{\text{п}}, \text{В}$	$I_{\text{п}}, \text{А}$	$P_{\text{Аг}}, \text{Па}$	$t, ^\circ\text{C}$
1	Ta	280–285	1	–	–	0,2	420
	W	290–305	1	–	–	0,2	430
	Ta	275–285	1	–	–	0,2	415
	W	290–305	1	–	–	0,2	430
2	Ta	270–280	1	50 (100, 150, 200)	0,14–0,05	0,2	430
	W	290–300	1	50 (100, 150, 200)	0,14–0,05	0,2	440
	Ta	270–285	1	50 (100, 150, 200)	0,14–0,05	0,2	430
	W	290–305	1	50 (100, 150, 200)	0,14–0,05	0,2	440

личину остаточных напряжений определяют из наклона ($\text{tg}\alpha$) экспериментальной зависимости d_Ψ (межплоскостного расстояния при угле наклона Ψ) от $\sin^2\Psi$:

$$\sigma_{\text{ост}} = \frac{\text{tg}\alpha E_{(hkl)}}{d_0(1 + \nu_{(hkl)})}, \quad (2)$$

где $E_{(hkl)}$ и $\nu_{(hkl)}$ — модуль Юнга и коэффициент Пуассона для направления нормали к (hkl) ; d_0 — межплоскостное расстояние при $\Psi = 0$.

Результаты исследований и их обсуждение

Исследование текстуры в четырехслойном покрытии

На рис. 1 и 2 приведены совмещенные дифрактограммы магнетронных покрытий Ta, Ta/W, Ta/W/Ta и Ta/W/Ta/W, нанесенных на цилиндрическую Cu-подложку при напряжениях $U_{\text{п}} = -100$ и -200 В. Анализ этих дифрактограмм, которые обобщены на рис. 3 в виде зависимостей полюсных плотностей рефлексов (211), (321) и (222) для последовательных слоев в четырехслойных покрытиях, свидетельствует о том, что закономерности текстуробразования зависят в основном от напряжения на подложке, но отличаются для слоев W и Ta. Особенно это заметно для покрытий, нанесенных при $U_{\text{п}} = -200$ В (см. рис. 3, б).

Следует отметить, что использование расчета полюсных плотностей дает более адекватную и, кроме того, количественную картину особенностей текстуробразования по сравнению с качественным рассмотрением интенсивностей рефлексов на дифрактограммах. Это связано с тем, что интенсивность рефлекса (222) в бестекстурном эталоне в 7 и 6 раз меньше, чем интенсивности рефлексов (321) и (211) соответственно. Кроме того, угловая ширина рефлекса (222) почти в 2 раза превышает рефлекс (211), поэтому при одинаковой высоте обоих рефлексов (211) и полюсная плотность (222) выше более чем на порядок, что наблюдается на рис. 3, а.

Влияние величины напряжения смещения на подложке на текстуробразование в четырехслойном покрытии проявляется в том, что при $U_{\text{п}} = -100$ В (рис. 3, а) реализуется эпитаксиальное соотношение между ориентировками слоев. Выраженная текстура (111), сформированная в первом Ta-слое, воспроизводится всеми последующими тремя слоями, при этом наблюдается даже некоторое усиление ее интенсивности.

При напряжении -200 В (см. рис. 3, б) наблюдается другой механизм текстуробразования, который включает отсутствие доминирования ориентировки (111), а также нарушение эпитаксии. В первом и третьем Ta-слоях полюсная плотность рефлекса (222) максимальна, но все-таки ниже, чем при напряжении -100 В. При этом во втором и

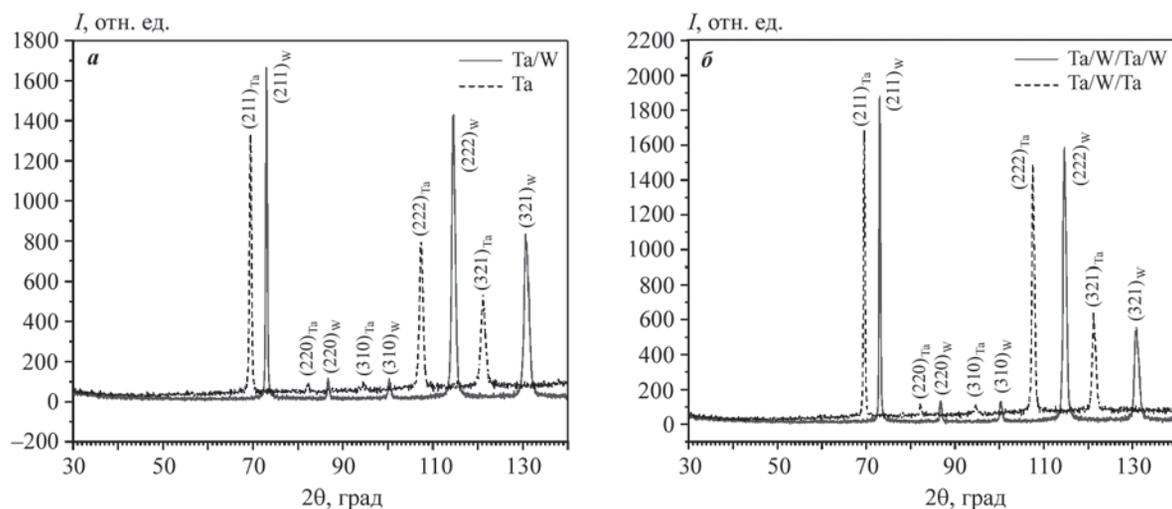


Рис. 1. Совмещенные дифрактограммы магнетронных покрытий Ta, Ta/W (а) и Ta/W/Ta, Ta/W/Ta/W (б) нанесенных на цилиндрическую Cu-подложку при напряжении $U_{\text{п}} = -100$ В

Fig. 1. Combined X-ray diffraction patterns of Ta, Ta/W (a) and Ta/W/Ta, Ta/W/Ta/W (b) magnetron coatings deposited on a cylindrical Cu substrate at $U_{\text{с}} = -100$ V

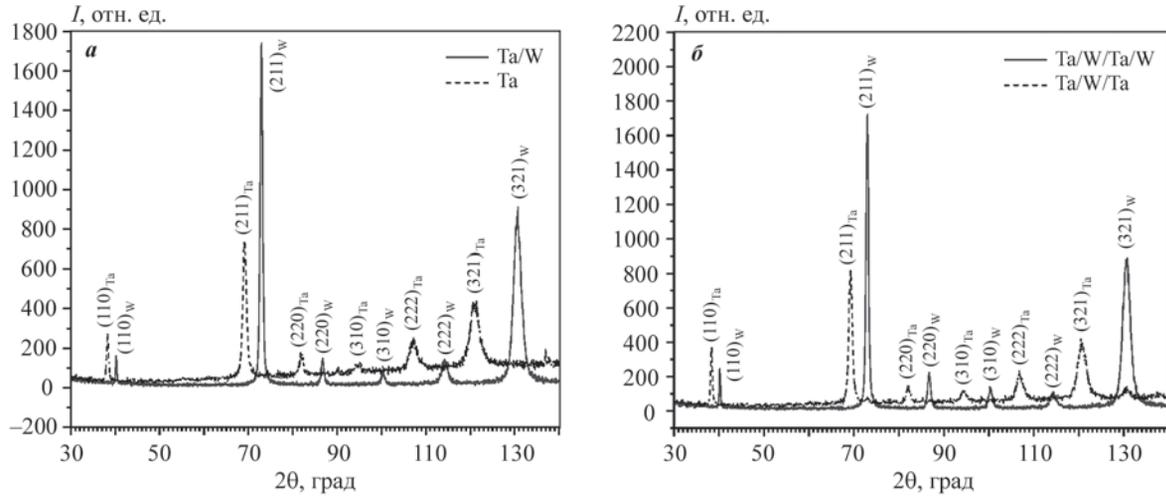


Рис. 2. Совмещенные дифрактограммы магнетронных покрытий Ta, Ta/W (**a**) и Ta/W/Ta, Ta/W/Ta/W (**б**), нанесенных на цилиндрическую Cu-подложку при напряжении $U_{\text{п}} = -200$ В

Fig. 2. Combined X-ray diffraction patterns of Ta, Ta/W (**a**) and Ta/W/Ta, Ta/W/Ta/W (**b**) magnetron coatings deposited on a cylindrical Cu substrate at $U_{\text{s}} = -200$ V

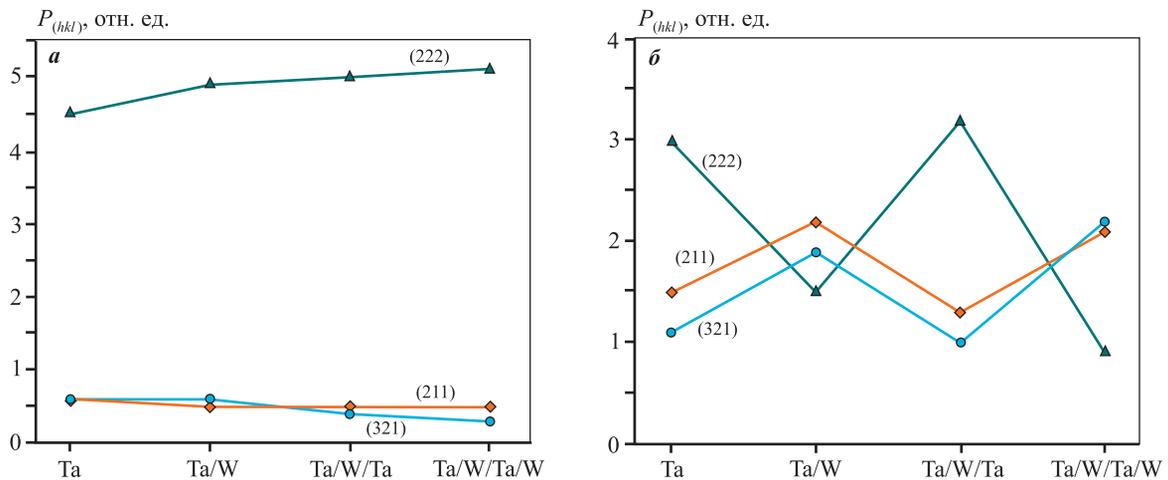


Рис. 3. Полюсные плотности рефлексов (hkl) для слоев четырехслойных покрытий, нанесенных на цилиндрическую Cu-подложку при напряжениях $U_{\text{п}} = -100$ В (**a**) и -200 В (**б**)

Fig. 3. Pole reflection densities (hkl) for layers of four-layer coatings deposited on a cylindrical Cu substrate at voltages $U_{\text{s}} = -100$ V (**a**) and -200 V (**b**)

четвертом W-слоях полюсная плотность рефлексов (211) и (321) выше, чем рефлекса (222). Тот факт, что текстура в третьем танталовом и четвертом вольфрамовом слоях полностью воспроизводит текстуру не предыдущего слоя, а текстуру, свойственную именно этому металлу соответственно в первом и втором слоях, свидетельствует не о частичном, а полном отсутствии эпитаксии. Частичное нарушение эпитаксии сопровождалось бы постепенным ослаблением интенсивности всех текстурных компонентов по мере удаления от подложки, од-

нако при $U_{\text{п}} = -200$ В в каждом слое формируется текстура, характерная именно для этого металла (см. рис. 3, б), что принципиально отличает механизм текстурообразования при этом напряжении на подложке от механизма, характерного для $U_{\text{п}} = -100$ В (см. рис. 3, а).

На рис. 4 приведены дифрактограммы четырехслойных покрытий Ta/W/Ta/W, нанесенных на плоскую подложку при напряжениях $U_{\text{п}} = 0, -50, -100$ и -200 В. В отсутствие напряжения на подложке (рис. 4, а) и при его значении -50 В (рис. 4, б)

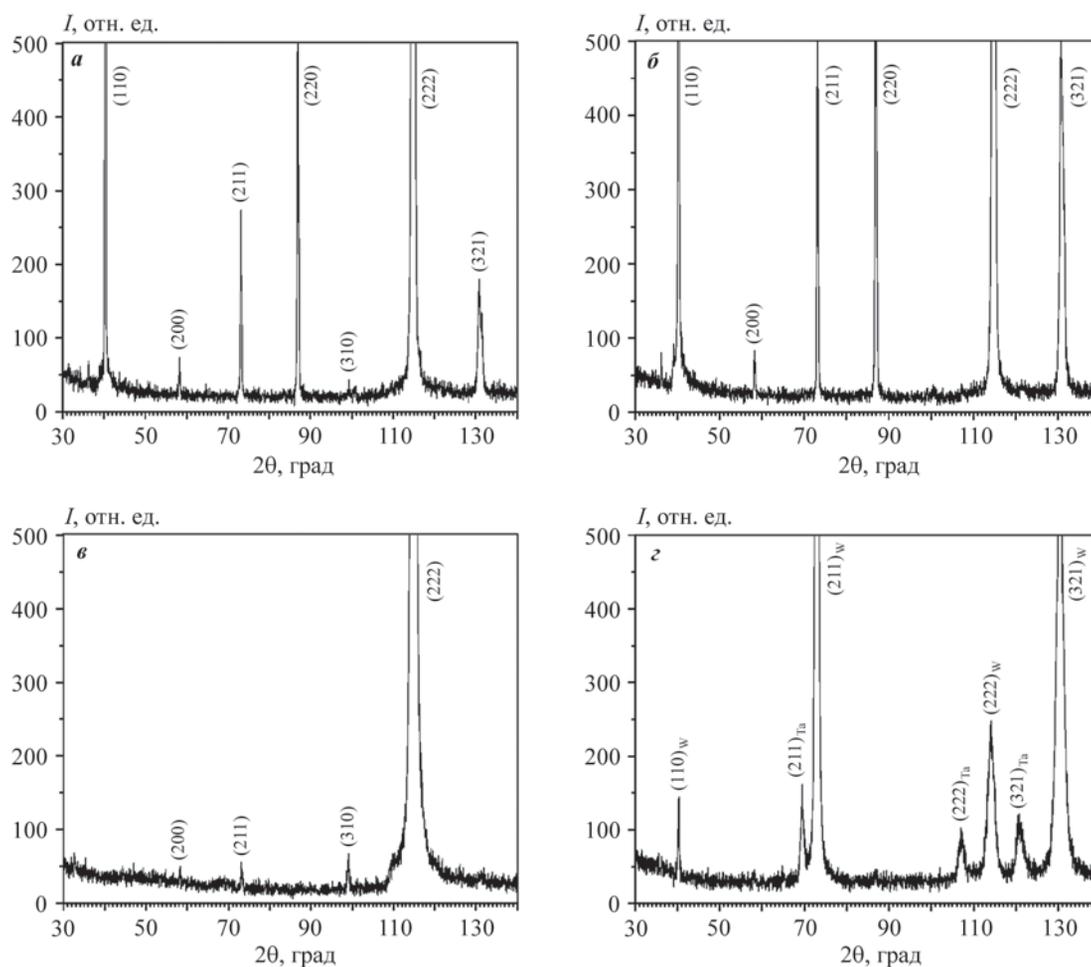


Рис. 4. Дифрактограммы внешних W-слоев четырехслойных магнетронных покрытий Ta/W/Ta/W, нанесенных при различных напряжениях на подложке

$U_{\text{п}} = 0$ (а), -50 В (б), -100 В (в) и -200 В (з)

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of outer W-layers of four-layer magnetron Ta/W/Ta/W coatings deposited at different substrate voltages

$U_{\text{s}} = 0$ (а), -50 V (б), -100 V (в) and -200 V (з)

доминирует текстура (111) и при $U_{\text{п}} = -100$ В (рис. 4, в) она усиливается настолько, что можно говорить о ее монокристалльном характере. При напряжении -200 В, так же как и на цилиндрической подложке, компонент текстуры (111) ослабляется. Особый интерес в этой связи вызывает монокристалльная текстура, приведенная на рис. 4, в, которая соответствует текстуре четвертого W-слоя.

На рис. 5, а приведены рефлексы (222) для внешнего W-слоя при углах наклона $\Psi = 0^\circ, 5^\circ$ и 10° . Видно, что при отклонении от нормали к образцу на угол больше 10° зерна с такой разориентировкой отсутствуют. Полуширина текстурного максимума для рефлекса (222) составляет $\sim 12^\circ$, что соответствует углам разориентировки монокристалльных никелевых жаропрочных сплавов [20]. Дифрак-

тограмма от первого Ta-слоя, нанесенного при $U_{\text{п}} = -100$ В, практически не отличается от таковой для четвертого W-слоя, что свидетельствует о том, что, так же как и при нанесении покрытий на цилиндрическую подложку (см. рис. 3, а), при указанном напряжении на ней реализуется эпитаксиальное соответствие ориентировок последовательных слоев.

На рис. 5, б приведены рефлексы (222) для однослойного Ta-покрытия при углах $\Psi = 0^\circ, 10^\circ$ и 15° , которые демонстрируют, что при отклонении от нормали к образцу на угол 15° зерна с таким углом разориентировки отсутствуют. Полуширина текстурного максимума для рефлекса (222) составляет для Ta-слоя $\sim 14^\circ$, что так же как и в случае цилиндрической подложки (см. рис. 3, а), свидетельству-

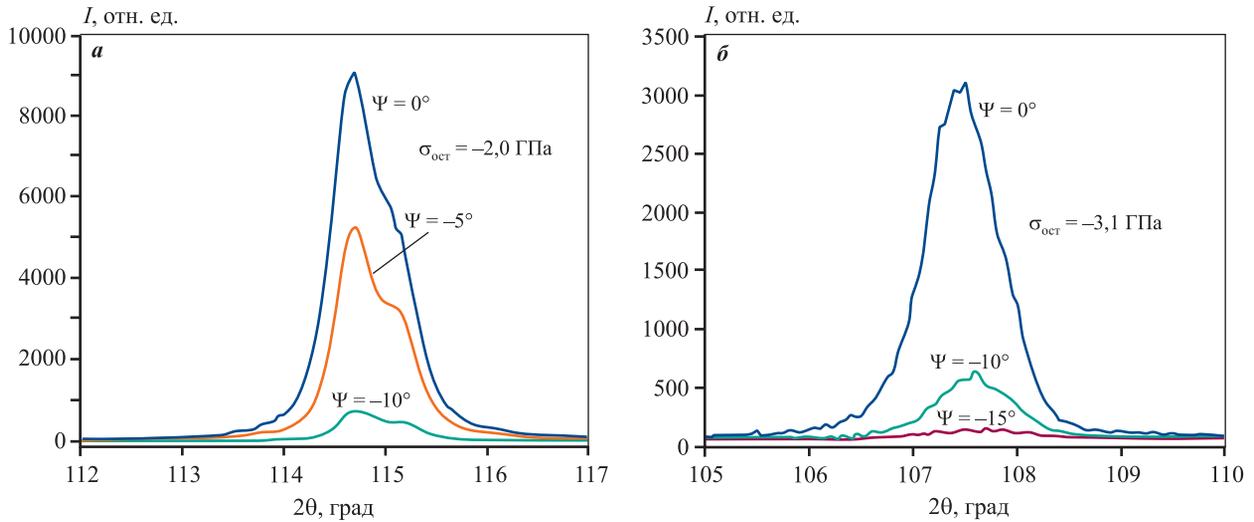


Рис. 5. Рефлекс (222) для псевдомоноткристалльных магнетронных покрытий, нанесенных при $U_{\text{п}} = -100$ В, при различных углах наклона Ψ

a – внешний W-слой четырехслойного Ta/W-Ta/W-покрытия; *b* – однослойное Ta-покрытие

Fig. 5. Reflection (222) for pseudo-single-crystal magnetron coatings deposited at $U_s = -100$ V at various tilt angles Ψ

a – the outer W layer of the four-layer Ta/W-Ta/W coating; *b* – single-layer Ta-coating

ет об усилении степени текстурированности четвертого слоя по сравнению с первым.

Важность полученного результата связана с тем, что Ta обладает «положительной» упругой анизотропией, для которой максимальный модуль Юнга (E_{max}) располагается вдоль направления $\langle 111 \rangle$ ОЦК-решетки Ta (табл. 2). Поэтому ориентация плоскости покрытия параллельно кристаллографической плоскости (111) соответствует расположению направления с E_{max} и, соответственно, с максимальной величиной сил межатомной связи нормально плоскости покрытия.

Таблица 2. Значения модуля Юнга для $\langle uvw \rangle$ направлений Ta и W

Table 2. Young's moduli for Ta and W $\langle uvw \rangle$ directions

$\langle uvw \rangle$	E , ГПа	
	Ta	W
$\langle 110 \rangle$	193,4	409,8
$\langle 100 \rangle$	145,8	409,8
$\langle 211 \rangle$	193,4	409,8
$\langle 310 \rangle$	160,0	409,8
$\langle 111 \rangle$	217,1	409,8
$\langle 321 \rangle$	193,4	409,8

В этой связи с большой степенью вероятности следует ожидать в многослойных покрытиях с внешним Ta-слоем высокой износостойкости. Вольфрам является единственным металлом, который не обладает упругой анизотропией (табл. 2), однако возможно, что «монокристалльная» ориентировка W-слоев будет полезна для реализации других физико-химических свойств, по отношению к которым этот металл будет обладать необходимой анизотропией.

Измерение остаточных напряжений в четырехслойном покрытии

Наши попытки оценить остаточные напряжения для покрытий, нанесенных на цилиндрические подложки, окончились неудачей, что по существу явилось причиной нанесения покрытий на плоскую подложку. Также возникли проблемы при оценке остаточных напряжений на покрытиях, в которых при $U_{\text{п}} = -100$ В сформировалась «монокристалльная» текстура (см. рис. 5) для внешнего слоя четырехслойного Ta/W-Ta/W и однослойного Ta-покрытия.

Метод « $\sin^2\Psi$ » предусматривает съемку при углах наклона в диапазоне от 0° до 40° – 60° , а для монокристалльных покрытий, как это видно из рис. 5, значение Ψ не может превысить 10° , что сильно ограничивает чувствительность метода. Только наличие сверхвысоких значений напряжений

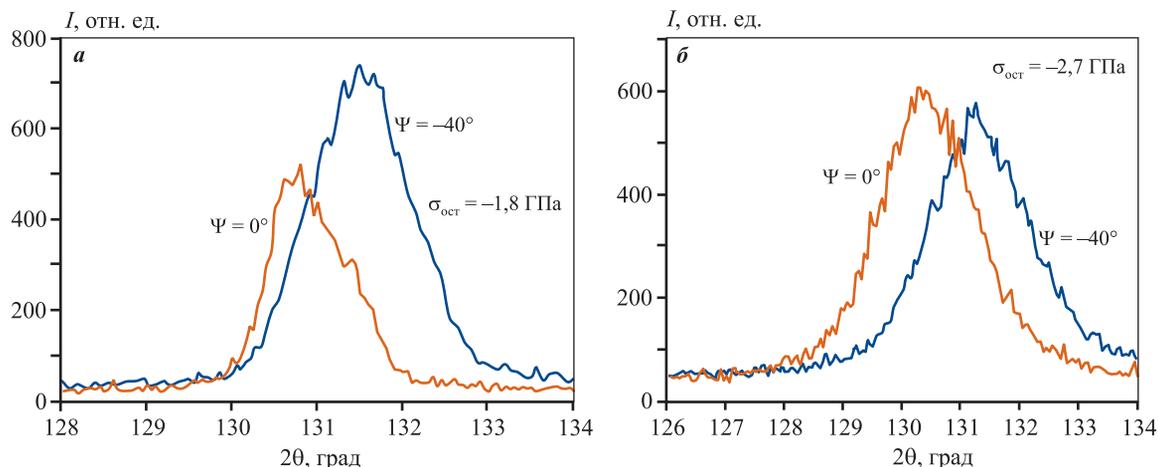


Рис. 6. Рефлекс (321) внешнего W-слоя для четырехслойных Ta/W/Ta/W магнетронных покрытий, нанесенных при $U_{\text{п}} = -50$ В (а) и -200 В (б) при углах наклона $\Psi = 0^\circ$ и -40°

Fig. 6. Reflection (321) of the outer W-layer for four-layer Ta/W/Ta/W magnetron coatings deposited at $U_s = -50$ V (а) and -200 V (б) at tilt angles $\Psi = 0^\circ$ and -40°

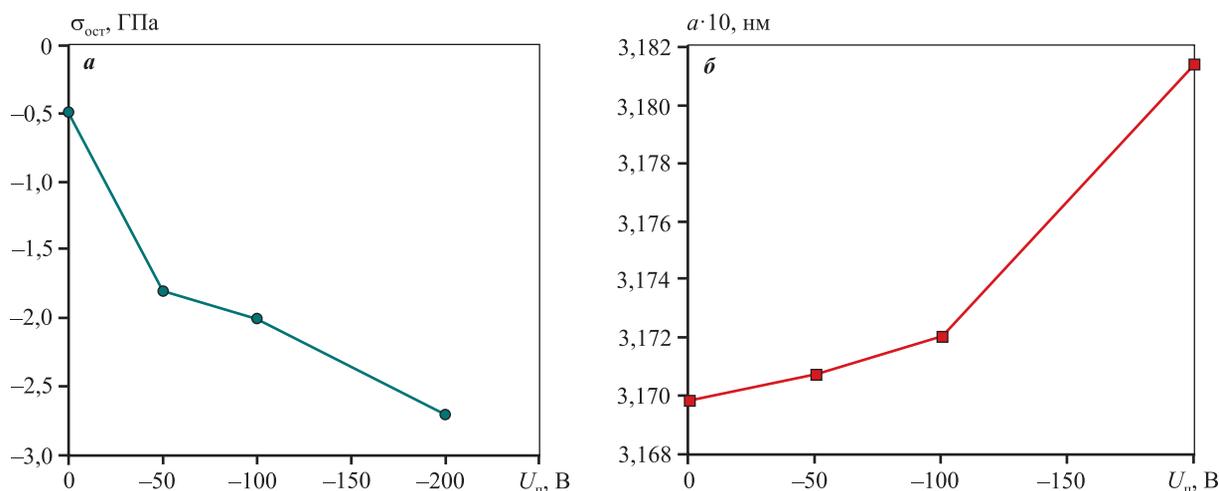


Рис. 7. Зависимости остаточных напряжений (а) и периодов решетки (б) четырехслойных магнетронных покрытий Ta/W/Ta/W от напряжения на подложке

Fig. 7. Residual stresses (а) and lattice periods (б) of four-layer magnetron Ta/W/Ta/W coatings as a function of voltage on the substrate

в обоих покрытиях позволило оценить для них величины остаточных напряжений, которые составили $-2,0$ ГПа для внешнего W-слоя в четырехслойном покрытии и $-3,1$ ГПа для однослойного Ta-покрытия.

Такая разница между значениями остаточных напряжений может быть обусловлена двумя причинами. Во-первых, возможно, что высокая величина напряжений однослойного Ta-покрытия снижается в последующих слоях за счет взаимной компенсации термической составляющей напряжений при чередовании слоев тугоплавких метал-

лов [21], отличающихся величинами термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) ($\alpha_{\text{W}} = 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha_{\text{Ta}} = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), что приводит к снижению напряжений в W-покрытии, которое является четвертым слоем. Вторая причина такой разницы в напряжениях может быть связана с тем, что первый Ta-слой наносится на медную подложку, величина ТКЛР которой ($\alpha_{\text{Cu}} = 16,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) почти в 5 раз больше отличается от Ta, чем ТКЛР W-слоя отличается от предшествующего Ta-слоя.

Для остальных покрытий использование ме-

тогда « $\sin^2\Psi$ » не представляет проблем. На рис. 6 приведены рефлексы (321) внешнего W-слоя четырехслойных покрытий, нанесенных при напряжениях -50 и -200 В. Видно, что при наклоне на -40° интенсивность может быть даже выше, чем при симметричной съемке ($\Psi = 0^\circ$). В целом величина остаточных сжимающих напряжений для четырехслойных покрытий увеличивается с ростом напряжения на подложке (рис. 7, а), за счет чего повышается и величина периода решетки (рис. 7, б).

Выводы

1. Показано, что закономерности текстурообразования в четырехслойном Ta/W-Ta/W-покрытии, полученном с помощью распылительной системы инвертированных магнетронов, зависят в основном от напряжения на подложке, но отличаются для слоев W и Ta. Последнее особенно очевидно для покрытий, нанесенных при $U_{\text{п}} = -200$ В.

2. Обнаружено, что при величине напряжения на подложке -100 В действует особый механизм текстурообразования, который проявляется в реализации эпитаксиального соотношения между ориентировками слоев. При этом для цилиндрической подложки сильная текстура (111) первого Ta-слоя воспроизводится всеми последующими тремя слоями, а при плоской подложке образуется монокристаллическая текстура (111) с шириной текстурного максимума 12° – 14° .

3. Наличие монокристаллической текстуры (111) Ta-слоя соответствует максимальной величине модуля Юнга и, соответственно, сил межатомной связи нормально плоскости покрытия, что предполагает у многослойных покрытий с внешним Ta-слоем наличие высоких трибологических характеристик.

4. Показано, что увеличение напряжения на плоской подложке от 0 до -200 В приводит к повышению остаточных сжимающих напряжений от 0,5 до 2,7 ГПа для четырехслойного Ta/W-Ta/W-покрытия.

5. В первом Ta-слое монокристаллического покрытия остаточные напряжения составили $-3,1$ ГПа, а в четвертом W-слое они были $-2,0$ ГПа, что может быть связано с релаксацией напряжений в промежуточных слоях, а также с тем фактом, что разница значений ТКЛР между первым Ta-слоем и Cu-подложкой в 5 раз превышает разницу между четвертым W-слоем и предшествующим Ta-слоем.

Список литературы/References

1. Dooho Choi, Bincheng Wang, Suk Chung, Xuan Liu, Amith Darbal, Adam Wise, Noel T. Nuhfer, Katayun Barmak. Phase, grain structure, stress, and resistivity of sputter-deposited tungsten films. *Journal of Vacuum Science & Technology: A*. 2011;29(5):051512. <http://dx.doi.org/10.1116/1.3622619>
2. Pai Chi-Feng, Liu Luqiao, Li Y., Tseng H.W., Ralph D.C., Buhrman R.A. Spin transfer torque devices utilizing the giant spin hall effect of tungsten. *Applied Physics Letters*. 2012;101:122404. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4753947>
3. Vüllers F.T.N., Spolenak R. Alpha-vs. Beta-W nanocrystalline thin films: A comprehensive study of sputter parameters and resulting materials' properties. *Thin Solid Films*. 2015;577:26–34. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.01.030>
4. Stelmakh V., Rinnerbauer V., Joannopoulos J.D., Soljačić M., Celanovic I., Senkevich J.J. Evolution of sputtered tungsten coatings at high temperature. *Journal of Vacuum Science & Technology: A*. 2013;31(6):061505. <http://dx.doi.org/10.1116/1.4817813>
5. Chargui A., Beainou R.El., Mosset A., Euphrasie S., Pottin V., Vairac P., Martin N. Influence of thickness and sputtering pressure on electrical resistivity and elastic wave propagation in oriented columnar tungsten thin films. *Nanomaterials*. 2020;10(1):81. <https://doi.org/10.3390/nano10010081>
6. Dutta N.J., Buzarbaruah N., Mohanty S.R. Damage studies on tungsten due to helium ion irradiation. *Journal of Nuclear Materials*. 2014;452(1-3):51–56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.04.032>
7. Liudas Pranevicius. Magnetron-sputter deposition of W coatings for fusion applications. *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2009;15(3):212–219.
8. Esteve J., Zambrano G., Rincon C., Martinez E., Galindo H., Prieto P. Mechanical and tribological properties of tungsten carbide sputtered coatings. *Thin Solid Films*. 2000;373(1–2):282–286. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01108-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01108-1)
9. Nygren R.E., Raffray R., Whyte D., Urlickson M.A., Baldwin M., Snead L.L. Making tungsten work—ICFRM-14 session T26 paper 501. *Journal of Nuclear Materials*. 2011;417(1-3):451–456. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.12.289>
10. Smid I., Akiba M., Vieider G., Plöchl L.. Development of tungsten armor and bonding to copper for plasma-interactive components. *Journal of Nuclear Materials*. 1998;258-263(1):160–172. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00358-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00358-4)
11. Dias M., Mateus R., Catarino N., Franco N., Nunes D., Correia J. B., Carvalho P. A., Hanada K., Sarbu C., Al-

- ves E. Synergistic helium and deuterium blistering in tungsten–tantalum composites. *Journal of Nuclear Materials*. 2013;442(1-3):69–74.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.08.010>
12. Colin J.J., Abadias G., Michel A., Jaouen C. On the origin of the metastable b-Ta phase stabilization in tantalum sputtered thin films. *Acta Materialia*. 2017;126:481–493.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.12.030>
 13. Gladczuk L., Patel A., Paur C.S., Sosnowski M. Tantalum films for protective coatings of steel. *Thin Solid Films*. 2004;467(1-2):150–157.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.04.041>
 14. Lee S.L., Windover D., Lub T.-M., Audino M. In situ phase evolution study in magnetron sputtered tantalum thin films. *Thin Solid Films*. 2002;420-421:287–294.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00941-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00941-0)
 15. Lin J., Moore J.J., Sproul W.D., Lee S.L., Wang J. Effect of negative substrate bias on the structure and properties of Ta coatings deposited using modulated pulse power magnetron sputtering. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2010;38(11):3071–3078.
<https://doi.org/10.1109/TPS.2010.2068316>
 16. Navid A.A., Hodge A.M. Nanostructured alpha and beta tantalum formation—Relationship between plasma parameters and microstructure. *Materials Science and Engineering: A*. 2012;536:49–56.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.12.017>
 17. Myers S., Lin J., Souza R.M., Sproul W.D., Moore J.J. The β to α phase transition of tantalum coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology*. 2014;214:38–45.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.061>
 18. Fritze S., Hans M., Riekehr L., Osinger B., Lewin E., Schneider J.M., Jansson U. Influence of carbon on microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered TaW coatings. *Materials and Design*. 2020;196:109070.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109070>
 19. Konuru S.L.K., Umasankar V., Sarma A. Deposition of tungsten–tantalum composite coating on RAFM steel by sputtering deposition process. *Fusion Engineering and Design*. 2020;160:111972.
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2020.111972>
 20. Konuru S.L.K., Umasankar V., Sarma A. Development and characterisation of W and W–25%Ta composite coatings on steel material. *Journal of Surface Science and Technology*. 2020;36(3-4):103–108.
<https://doi.org/10.18311/jsst/2020/20109>
 21. Emmerlich J., Mráz S., Snyders R., Jiang K., Schneider J.M. The physical reason for the apparently low deposition rate during high-power pulsed magnetron sputtering. *Vacuum*. 2008;82(8):867–870.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.10.011>
 22. Thornton J.A., Hedgcoth V.L. Tubular hollow cathode sputtering onto substrates of complex shape. *Journal of Vacuum Science & Technology*. 1975;12: 93–97.
<https://doi.org/10.1116/1.568631>
 23. Lozovan A.A., Lenkovets A.S., Ivanov N.A., Alexandrova S.S., Kubatina E.P. System of inverted magnetrons for the formation of multilayer composites on axisymmetric small-sized substrates. *Journal of Physics: Conference Series*. 2018;1121:012020.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1121/1/012020>
 24. Lozovan A.A., Betsofen S.Ya., Lenkovets A.S., Grushin I.A., Labutin A.A., Pavlov Yu.S. Research of the effect of bias voltage on the morphology, structure and lattice spacings of the Nb coatings deposited by inverted magnetron. *Journal of Physics: Conference Series*. 2018;1121:012019.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1121/1/012019>
 25. Шалин Р.Е., Светлов И.Л., Качанов Е.Б., Толораия В.Н., Гаврилин О.С. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. М.: Машиностроение, 1997. 336 с.
 26. Бецофен С.Я., Лозован А.А., Ленковец А.С., Лабутин А.А., Грушин И.А. Исследование формирования текстуры и остаточных напряжений в магнетронных Mo-, Nb- и Nb/Mo-покрытиях. *Металлы*. 2021;4:87–98.
Betsofen S.Ya., Lozovan A.A., Lenkovets A.S., Labutin A.A., Grushin I.A. Texture and residual stresses in Mo, Nb, and Nb/Mo magnetron coatings. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2021;(7): 883–891.
<https://doi.org/10.1134/S0036029521070028>

Информация об авторах

Александр Александрович Лозован – д.т.н., профессор кафедры 1101, Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет) (МАИ (НИУ)).

<http://orcid.org/0000-0001-9478-6793>

E-mail: loz-plasma@yandex.ru

Сергей Яковлевич Бецофен – д.т.н., профессор кафедры 1101, МАИ (НИУ).

<http://orcid.org/0000-0003-0931-2839>

E-mail: s.betsofen@gmail.com

Александр Сергеевич Ленковец – к.т.н., ст. преподаватель кафедры 1101, МАИ (НИУ).

<http://orcid.org/0009-0006-6271-2179>

E-mail: kompozitplasma@gmail.com

Алексей Владимирович Шалин – к.т.н., доцент кафедры 1102, МАИ (НИУ).

<http://orcid.org/0009-0009-0660-7026>

E-mail: shalinaleks@yandex.ru

Николай Андреевич Иванов – мл. науч. сотрудник кафедры 1101, МАИ (НИУ).

<http://orcid.org/0009-0002-3513-8571>

E-mail: el8i7presley@gmail.com

Information about the authors

Alexander A. Lozovan – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department 1101, Moscow Aviation Institute (National Research University) (MAI (NRU)).

<http://orcid.org/0000-0001-9478-6793>

E-mail: loz-plasma@yandex.ru

Sergey Ya. Betsofen – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department 1101, MAI (NRU).

<http://orcid.org/0000-0003-0931-2839>

E-mail: s.betsofen@gmail.com

Aleksandr S. Lenkovets – Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer of the Department 1101, MAI (NRU).

<http://orcid.org/0009-0006-6271-2179>

E-mail: kompozitplasma@gmail.com

Alexey V. Shalin – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor of the Department 1102, MAI (NRU).

<http://orcid.org/0009-0009-0660-7026>

E-mail: shalinaleks@yandex.ru

Nikolai A. Ivanov – Junior Research Scientist of the Department 1101, MAI (NRU).

<http://orcid.org/0009-0002-3513-8571>

E-mail: el8i7presley@gmail.com

Вклад авторов

А.А. Лозован – определение цели работы, участие в обсуждении результатов, написание текста статьи.

С.Я. Бецофен – участие в обсуждении результатов, написание текста статьи.

А.С. Ленковец – проведение экспериментов.

А.В. Шалин – проведение рентгенофазового анализа.

Н.А. Иванов – подготовка исходных образцов, проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

A.A. Lozovan – formulated the objectives of the study, conducted experiments, wrote the manuscript.

S.Ya. Betsofen – participated in the discussion of the results, wrote the manuscript.

A.S. Lenkovets – conducted experiments.

A.V. Shalin – conducted X-ray phase analysis.

N.A. Ivanov – prepared initial samples, conducted experiments, participated in the discussion of the results.

Статья поступила в редакцию 22.05.2023, доработана 25.05.2023, подписана в печать 29.05.2023

The article was submitted 22.05.2023, revised 25.05.2023, accepted for publication 29.05.2023