

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.623:537.621.32

ВЛИЯНИЕ ОСТАТОЧНЫХ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ
В ПОКРЫТИЯХ TiN НА УДЕЛЬНЫЕ ПОТЕРИ В АНИЗОТРОПНОЙ
ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ СТАЛИ

© 2010 г. А. А. Соловьев, Н. С. Сочугов, К. В. Оскомов

Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055 Томск, пр. Академический, 2/3

Поступила в редакцию 09.04.2008 г.

Методами рентгеноструктурного анализа, масс-спектрометрии, атомно-силовой микроскопии выполнен сравнительный анализ причин возникновения остаточных напряжений в покрытиях TiN, наносимых методом реактивного магнетронного распыления, и их влияние на удельные магнитные потери в электротехнической стали. Исследованы физические и механические характеристики покрытий, включающие определение твердости, модуля упругости, остаточных напряжений, микроструктуры и морфологии поверхности. Показано, что уровень внутренних напряжений в покрытии зависит от его толщины и повышается с увеличением количества и энергии ионов в осаждаемом потоке. Максимальные значения сжимающих напряжений в покрытиях (13 ГПа) были получены при использовании несбалансированного режима работы магнетрона и отрицательного смещения на подложке. Полученные в данных условиях покрытия имеют твердость до 29 ГПа. Продемонстрирована возможность снижения на примерно 15% потерь в электротехнической стали при нанесении на ее поверхность покрытий с большими сжимающими напряжениями.

PACS: 75.80. + q, 75.50. Bb

Ключевые слова: магнетронное распыление, покрытия, электротехническая сталь, внутренние напряжения, ионная бомбардировка

ВВЕДЕНИЕ

С увеличением производства электроэнергии быстро возрастает объем производства электротехнической стали. Современная холоднокатаная анизотропная электротехническая сталь (АЭС) используется, главным образом, для изготовления магнитопроводов силовых трансформаторов и других изделий электротехнической промышленности. Качество стали этого класса определяется рядом свойств, зависящих от содержания кремния, типа и интенсивности кристаллической текстуры, совершенства кристаллической решетки, величины зерна, количества включений и степени их дисперсности, внутренних напряжений, толщины листа, состояния поверхности листа. Современные АЭС имеют крупное зерно с острой ребровой текстурой (110) [001], при этом ось легкого намагничивания [001] ориентирована вдоль направления прокатки, что обеспечивает высокие эксплуатационные характеристики стали. Удельные магнитные потери $P_{1.7/50}$ (при индукции 1.7 Тл и частоте перемагничивания 50 Гц) являются одним из основных нормируемых показателей качества электротехнической стали [1].

В настоящее время на заключительных операциях процесса производства АЭС проводят обработки, способствующие улучшению магнитных

свойств стали. К таким обработкам относятся, например, нанесение магнитоактивных электроизоляционных покрытий, обеспечивающих возникновение ориентированных внутренних напряжений; создание структурных локальных поверхностных барьеров путем лазерной или других видов обработок, влияющих на размеры, форму зерен, вид магнитной доменной структуры [1–5]. Эффективность таких технологических операций определяют по величине изменения магнитных характеристик до и после обработки.

Целью данного исследования являлось определение влияния свойств тонкопленочных покрытий, наносимых на финишных этапах производства АЭС и создающих в стали упругие растягивающие напряжения, на изменения уровня магнитных потерь в стали. Удельные потери мощности являются одной из основных характеристик, используемых для оценки качества этого материала.

О влиянии упругих напряжений в АЭС на ее магнитные свойства известно давно [6]. Формирование покрытий с большими сжимающими напряжениями (единицы ГПа) приводит к возникновению в подложке растягивающих напряжений, на порядки меньших по величине (до 25 МПа) в зависимости от соотношения толщин пленки и подложки. В качестве таких покрытий могут использоваться пленки нитридов или карбидов металлов

(TiN, BN, ZrN, AlN, TiC, ZrC, WC), аморфные углеродные пленки [7]. Эти покрытия способны создавать в подложке растягивающие напряжения и за счет улучшения доменной структуры стали приводить к снижению удельных магнитных потерь.

С одной стороны, высокие остаточные напряжения в покрытиях часто приводят к их отслаиванию от подложки в процессе эксплуатации. С другой стороны, известно, что износостойкие покрытия работают лучше в состоянии относительно больших сжимающих напряжений, которые предотвращают развитие усталостных трещин. Остаточные напряжения в покрытиях могут возникать по разным причинам. Одной из них является разница между коэффициентами термического расширения материала подложки и покрытия. Поэтому величина термических напряжений зависит от температуры на подложке в процессе осаждения покрытия. Величину остаточных термических напряжений можно оценить по формуле [8]:

$$\sigma_T = \frac{E_f}{1 - \nu_f} (\alpha_f - \alpha_s) (T_D - T_M), \quad (1)$$

где E_f – средний модуль упругости покрытия в диапазоне температур ΔT ; ν_f – коэффициент Пуассона для материала пленки; α_s , α_f – коэффициенты термического расширения подложки и покрытия, соответственно; T_D – температура нанесения пленки, T_M – температура, при которой измеряется напряжение в покрытии.

Исходя из этого карбиды и нитриды с высокими модулями Юнга и низкими коэффициентами термического расширения наиболее подходят в качестве растягивающих подложку покрытий. В работе [9], например, исследовалось влияние на потери в электротехнической стали покрытий TiN, наносимых методом высокотемпературного химического газофазного осаждения.

Другой причиной возникновения остаточных напряжений могут быть внутренние напряжения в покрытии, возникающие в результате бомбардировки растущей пленки энергетическими частицами. Такая бомбардировка характерна для ионно-ассистированных методов осаждения покрытий. В случае магнетронного распыления такими частицами могут быть нейтральные атомы, распыленные с катода, ионы рабочего газа (аргона), образующиеся в разряде, и нейтрализованные ионы, отраженные от катода [10]. Хотя подавляющее большинство ионов Ag, бомбардирующих распыляемый катод, нейтрализуется на нем, часть ионов отражается от катода в результате упругих соударений.

Полные остаточные напряжения в покрытиях являются суммой термических и внутренних напряжений:

$$\sigma = \sigma_T + \sigma_I. \quad (2)$$

Остаточные напряжения в пленках, наносимых магнетронным распылением, как правило, являются сжимающими и вызываются искажениями, вносимыми в кристаллическую решетку растущей пленки энергетическими частицами. Величина внутренних напряжений зависит от свойств наносимого материала, которые характеризуются коэффициентом Q [10]:

$$Q = \frac{EM}{(1 - \nu)D}, \quad (3)$$

где E – модуль упругости, M – атомная масса, D – плотность и ν – коэффициент Пуассона наносимого материала.

Так, например, для AlN характерны значения $Q = 5.5 \times 10^5$ Дж/моль и $\sigma = -3$ ГПа [10].

В данной работе проведено исследование влияния покрытий TiN с остаточными напряжениями сжатия на уровень магнитных потерь в электротехнической стали и определение оптимальных условий осаждения покрытий, ведущих к наибольшему эффекту снижения этих потерь энергии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Осаждение покрытий проводилось в установке с вакуумной камерой изготовленной из нержавеющей стали и имеющей размер $600 \times 600 \times 600$ мм³, с помощью магнетронной распылительной системы, конструкция и характеристики плазмы которой были исследованы в [11]. Покрытия наносилось на подложки из электротехнической стали и кремния, которые располагались на расстоянии 12 см от магнетрона. В качестве основного материала исследования была взята электротехническая холоднокатаная анизотропная сталь марки 3405 в виде полос размером 50×150 мм и толщиной 0.35 мм (изготовленная из сплава Fe с 3 мас. % Si). Перед нанесением покрытий TiN изоляционное покрытие с поверхности образцов удалялось. Расход аргона в экспериментах поддерживался постоянным и равнялся 68 см³/мин. Суммарное рабочее давление в камере не превышало 0.15 Па и зависело от расхода азота, который изменялся от 10 до 17 см³/мин. Мощность разряда поддерживалась постоянной и равнялась 1.5 кВт. Таким образом, регулируемые параметрами, влияние которых на свойство покрытий исследовалось в данной работе, были парциальное давление азота, ток в разбалансирующей электромагнитной катушке магнетрона и напряжение смещения подложки.

Температура образцов в процессе осаждения покрытия контролировалась с использованием хромель-алюмелевой термопары, допустимые отклонения показаний которой в исследуемом диапазоне температур составляют ± 0.16 мВ. Толщина покрытий измерялась с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Исследование фазового состава и структурных параметров покрытий TiN на Si подложках

проводилось на дифрактометре XRD-60 с использованием CuK_α -излучения. Анализ образцов проводился по асимметричной схеме Брегга–Брентано при угле сканирования $\alpha = 5^\circ$. Твердость и модуль упругости полученных пленок измерялись с использованием наноиндентора NanoTest 100. При этом нагрузка на индентор составляла не более 5 мН для того, чтобы глубина его проникновения в покрытие не превышала 10% от толщины последнего. В каждом случае на образцах получалось от 5 до 10 отпечатков для вычисления средних значений измеряемых параметров. Кроме этого, производился контроль морфологии покрытий с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47. Для данных видов анализа покрытия наносились на подложки из полированного кремния.

Магнитные потери измерялись на установке для измерения магнитных свойств полосовых образцов методом ваттметра и амперметра по ГОСТ 12119.4-98. Для этого покрытия TiN наносились на образцы анизотропной электротехнической стали марки 3405 толщиной 0.35 мм, имеющие удельные магнитные потери $P_{1,7/50} = 1.44\text{--}1.5$ Вт/кг согласно ГОСТ 21427.1-87. Результаты измерения магнитных потерь усредняли по 3 образцам, обработанным по одному и тому же режиму.

Внутренние напряжения в исследуемых покрытиях измерялись двумя методами. В случае подложек из кремния использовался метод рентгеновской дифракции. В этом случае непосредственно определяется деформация материала пленки при условии, что не достигнут предел ее упругости, т.е. выполняется закон Гука. Исходя из него, имеем [12]:

$$\sigma = \frac{E_f d_0 - d}{2\nu_f d_0}, \quad (4)$$

где ν_f – коэффициент Пуассона для материала пленки ($\nu_{\text{TiN}} = 0.29$ [13]), E_f – модуль Юнга пленки, d_0 – равновесное межплоскостное расстояние, d – межплоскостное расстояние в пленке с напряжениями.

Для подложек из электротехнической стали остаточные напряжения определялись по изменению радиуса кривизны подложки, измеренного до и после нанесения покрытия по формуле [10]:

$$\sigma = \frac{E_s d_s^2}{6(1 - \nu_s) d_f} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right), \quad (5)$$

где $E_s/(1 - \nu_s)$ – модуль упругости подложки; d_s и d_f – толщина подложки и пленки, соответственно; R_1 и R_2 – радиусы кривизны подложки до и после нанесения покрытия, соответственно.

Для исследования влияния ионной бомбардировки в процессе осаждения покрытий TiN на уровень остаточных напряжений в пленках с помощью 45° электростатического анализатора HIDEN EQP были измерены энергетические спектры положи-

тельных ионов в магнетронном разряде. Измерительное устройство располагалось на оси магнетрона на расстоянии 13.5 см от его катода. Отверстие, в которое извлекались ионы из плазмы разряда, имело диаметр 0.1 мм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве материала покрытия для исследований был выбран нитрид титана, как наиболее изученный и широко используемый в промышленности для защиты поверхностей износостойкий материал. Известно, что область гомогенности TiN очень широка, поэтому его свойства сильно зависят от количества азота в нитриде. При высокой скорости осаждения может быть получена очень мелкозернистая и, следовательно, очень искаженная структура, содержащая метастабильные фазы, в то время как при низких скоростях осаждения формируется чешуйчатая структура. Микротвердость пленок TiN изменяется в широких пределах (20–40 ГПа) в зависимости от содержания азота и структурных особенностей. Большая твердость конденсированного TiN является следствием высокого уровня внутренних напряжений. Покрытия, полученные методами физического газофазного осаждения, часто имеют внутренние сжимающие напряжения величиной $10^9\text{--}10^{10}$ Па. Наличие таких напряжений подтверждается увеличением параметра решетки (a). Для стехиометрических пленок наиболее часто приводят величину $a = 0.425$ нм (для стехиометрического массивного TiN $a = 0.424$ нм). Значение параметра решетки определяется рядом факторов: отмечают рост a с увеличением содержания азота в кристаллической решетке, с уменьшением толщины пленки, а также с ростом внутренних напряжений [14].

Свойства полученных нами в ходе экспериментов покрытий TiN на Si подложках представлены в табл. 1. Для достижения основной цели работы, снижения удельных потерь в трансформаторной стали, необходимо было получить покрытия с наибольшими внутренними напряжениями, такими, чтобы вызываемый ими эффект, был максимальным. При этом не должно было происходить разрушения покрытия и отслаивания его от подложки.

На первом этапе были исследованы свойства покрытий в зависимости от расхода азота. Расход аргона при этом поддерживался постоянным и равнялся 68 см³/мин. Как и ожидалось, при добавлении N_2 в рабочую камеру скорость нанесения TiN начинает уменьшаться с увеличением расхода азота (рис. 1). Это связано с “отравлением” распыляемого катода, т.е. образованием на его поверхности диэлектрической пленки с меньшим коэффициентом распыления, чем у чистого Ti.

Таблица 1. Зависимость характеристик покрытий TiN от параметров осаждения (Si подложки)

№	Q_{Ar} , см ³ /мин	Q_{N_2} , см ³ /мин	d , нм	H , ГПа	E , ГПа	a , Å	ОКР, нм	$\Delta d/d \times 10^3$	I , %	hkl	σ , ГПа
1К	68	10	1815	19.8	292	4.2392	15	2.7	52	111	2.71
2К	68	12	1865	22.1	295	4.2424	12	0.55	34	111	0.55
3К	68	14	1570	17.5	281	4.2500	16	2.1	43	111	2.03
4К	68	16	1330	18.3	236	4.2555	16	5.5	31	100	4.47
5К	68	18	1065	24.4	261	4.2302	13	2.5	48	100	2.25
6К	68	16	370	—	—	4.2155	10	3.8	42	100	3.14
7К	68	16	720	—	—	4.2638	11	2.3	50	111	1.9
8К	68	16	815	—	—	4.2580	20	6.4	71	110	5.3
9К	68	16	860	—	—	4.2388	19	7.2	70	111	5.96

Q – расход газов, d – толщина покрытия, H – твердость покрытия, E – модуль упругости, ОКР – область когерентного рассеивания, $\Delta d/d$ – микродеформации, I – относительная интенсивность пиков на дифрактограмме, hkl – плоскости преимущественной ориентации, σ – внутренние напряжения.

Из работы [15] известно, что для нанесения стехиометрических покрытий TiN методом реактивного осаждения в смеси газов Ag + N₂ парциальное давление азота должно составлять 17% от суммарного давления в камере. В нашем случае такое соотношение парциальных давлений газов наблюдалось при $Q_{N_2} = 16$ см³/мин. При таком расходе азота наблюдались и наибольшие остаточные напряжения в покрытиях (4.41 ГПа). Поэтому все последующие эксперименты были проведены при $Q_{N_2} = 16$ см³/мин.

В зависимости от расхода азота покрытия TiN показали нанотвердость $H = 18–25$ ГПа при модуле упругости $E = 240–290$ ГПа (табл. 1). Известно, что твердость покрытия зависит от парциального давления реактивного газа, температуры подложки и потенциала на подложке. В зависимости от параметров процесса при магнетронном распылении покрытие TiN_x (x меняется от 1 до 0.6) может иметь микротвердость от 13.7 до 39.2 ГПа (при температуре подложки 300–330°C). Давление реакционного газа оказывает непосредственное влияние на микротвердость однослойных покрытий типа MN_x в процессе их формирования. С увеличением давления реакционного газа, микротвердость покрытий возрастает, так как поступление большего объема реактивного газа способствует более полному протеканию плазмохимических реакций. Но при дальнейшем увеличении давления микротвердость покрытия снижается, что обусловлено образованием покрытий, имеющих в своем составе повышенную концентрацию атомов реакционного газа, приводящих к дефектности структуры и снижению микротвердости [16].

Рентгеноструктурные исследования фазового состава покрытий на Si подложках показали наличие только одной фазы нитрида титана с ГЦК-решеткой. У образцов имело место уменьшение периода кристаллической решетки по отношению к

табличным значениям для массивного TiN. Анализ интенсивностей дифракционных линий в зависимости от параметров осаждения (толщина покрытия, расход азота, дополнительная ионная бомбардировка) показывает преобладание в текстуре покрытия различных фаз [111], [100] и [110]. На рис. 2 показаны дифрактограммы покрытий с различной толщиной, полученных в одинаковых условиях. Оценка размеров кристаллитов из ширины рентгеновских линий дает средние значения 10–20 нм.

Считается, что при плазменном напылении в вакууме покрытий TiN наблюдается формирование сжимающих остаточных напряжений, значения которых с ростом толщины покрытия возрастают по абсолютному значению. Однако полученные нами результаты говорят о том, что

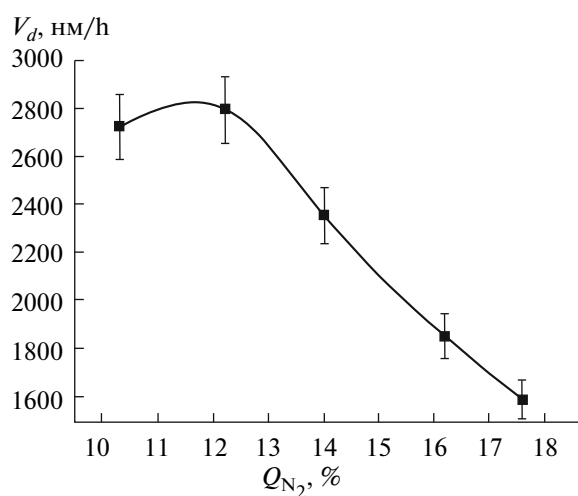


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения V_d покрытий TiN от расхода азота Q_{N_2} ($Q_{Ar} = 68$ см³/мин, мощность разряда = 1.5 кВт).

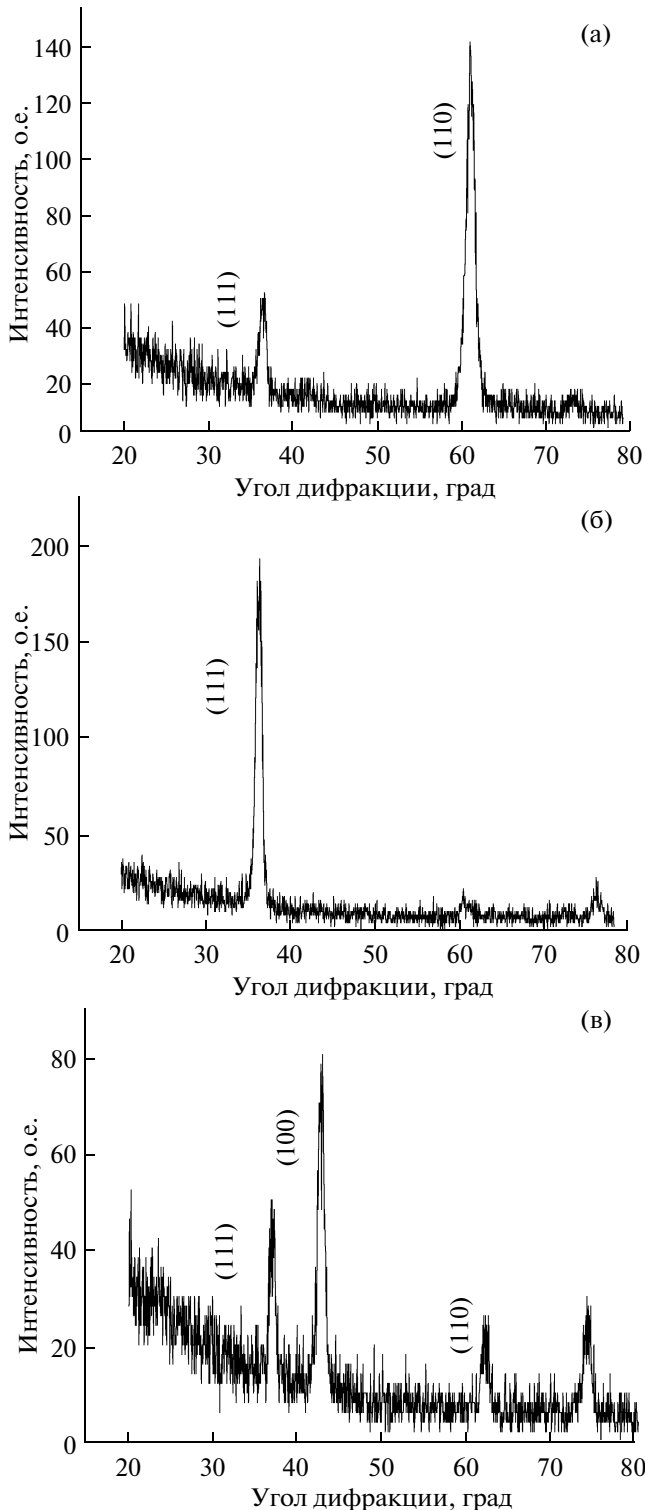


Рис. 2. Дифрактограммы покрытий TiN различной толщины ($Q_{Ar} = 68 \text{ см}^3/\text{мин}$, $Q_{N_2} = 16 \text{ см}^3/\text{мин}$, мощность разряда = 1.5 кВт): а – $d = 815 \text{ нм}$; б – $d = 860 \text{ нм}$; в – $d = 1330 \text{ нм}$.

существует оптимальная толщина покрытия, при которой внутренние напряжения в покрытии максимальны. Зависимости остаточных напря-

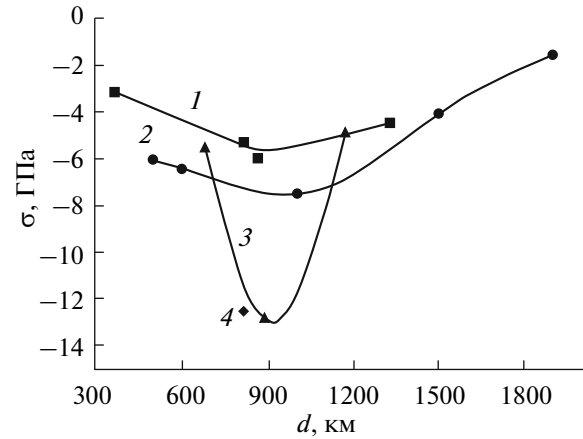


Рис. 3. Зависимость остаточных напряжений σ в пленках TiN от их толщины d при различных параметрах осаждения ($Q_{Ar} = 68 \text{ см}^3/\text{мин}$, $Q_{N_2} = 16 \text{ см}^3/\text{мин}$, мощность разряда = 1.5 кВт):

1 – $I_c = 0 \text{ А}$, $U_b = 0 \text{ В}$ (Si); 2 – $I_c = 0 \text{ А}$, $U_b = 0 \text{ В}$ (АЭС); 3 – $I_c = 0.5 \text{ А}$, $U_b = 0 \text{ В}$ (АЭС); 4 – $I_c = 0 \text{ А}$, $U_b = -150 \text{ В}$ (АЭС); 1 – TiN на Si подложке; 2–4 – TiN на электротехнической стали.

жений в покрытии TiN от его толщины приведены на рис. 3. Видно, что как на Si подложках, так и на подложках из электротехнической стали внутренние напряжения имеют максимум около 5–7 ГПа при толщине покрытия 900–950 нм (кривые 1 и 2). При включении электромагнитной катушки ($I_c = 0.5 \text{ А}$) плотность ионного тока на подложку увеличивается, что приводит к существенному увеличению внутренних напряжений до 13 ГПа (кривая 3). При этом максимум напряжений также приходится на покрытие толщиной 900 нм.

Причина возникновения остаточных напряжений в пленках TiN, наносимых методом магнетронного распыления, по-видимому, связана не с различием коэффициентов термического расширения материалов пленки и подложки. Анализ зависимости температуры подложки от времени осаждения покрытия TiN, представленный на рис. 4, показывает, что метод магнетронного распыления обеспечивает более низкую тепловую нагрузку подложки по сравнению с другими вакуумно-плазменными методами. Поскольку температура подложки в экспериментах не превышала 100°C то, вклад термических напряжений в остаточные напряжения пренебрежимо мал по сравнению с вкладом внутренних напряжений, возникающих в процессе роста пленки. Так, на кремниевой подложке ($F_f = 300 \text{ ГПа}$, $\nu_{TiN} = 0.29$, $\alpha_s = 4 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, $\alpha_f = 9.4 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, $T_D = 100^\circ\text{C}$, $T_M = 20^\circ\text{C}$) напряжения в покрытии, вычисленные по формуле 1, были растягивающими $\sigma_T = 182 \text{ Па}$. На подложках из электротехнической стали, имеющих больший коэффициент термического расширения, чем у покрытия ($\alpha_s = 11 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$), термические напряжения были сжимающими и равнялись -54 МПа .

Поэтому причиной возникновения больших внутренних напряжений в пленках TiN является ионная бомбардировка поверхности покрытия в процессе его роста, что подтверждается увеличением уровня напряжений при увеличении степени несбалансированности магнетрона.

Причины образования остаточных напряжений в тонких пленках при ионной бомбардировке можно объяснить с помощью модели термических пиков [17], представляющих собой области в которых энергия бомбардирующих ионов передается в покрытие. Атомы покрытия приобретают энергию от бомбардирующих ионов через каскад упругих соударений. В результате этого они становятся более подвижными и могут смещаться от своего первоначального положения.

Если энергия бомбардирующих ионов увеличивается, то увеличивается и объем области с повышенной температурой, который может оцениваться как

$$V_{\text{spike}} = \frac{E}{\rho E_A}, \quad (6)$$

где E — энергия бомбардирующего иона, ρ — количество атомов в объеме покрытия, E_A — средняя энергия активации, требуемая для смещения каждого атома в термическом пике.

Расчеты показывают, что температура внутри этих областей может достигать до 5000 К [17]. Время жизни термических пиков обычно порядка пикосекунд.

Как правило, внутренние напряжения при ионной бомбардировке являются сжимающими, а их уровень сначала увеличивается до определенной величины с ростом энергии бомбардирующих частиц, а затем уменьшается [17]. При этом максимум приходится на энергию 100–200 эВ.

В работе [18] было показано, что с увеличением напряжения смещения до приблизительно минус 150 В остаточные напряжения в покрытии увеличиваются. При этом уменьшается размер кристаллитов TiN до значения 11–250 нм. Внутренние напряжения являются сжимающими и увеличиваются от примерно 1 ГПа при $U_b = 0$ В до 14 ГПа при $U_b = -150$ В. Дальнейшее увеличение U_b выше минус 150 В сопровождается постепенным уменьшением сжимающих напряжений до 5 ГПа при $U_b = -500$ В.

Для того чтобы оценить величину энергии положительных ионов, бомбардирующих поверхность растущей пленки в магнетронном разряде, были измерены энергетические спектры ионов в реактивном режиме распыления магнетрона при выключенной ($I_c = 0$ А) и включенной ($I_c = 1$ А) электромагнитной катушке (рис. 5).

Энергетические спектры ионов Ar^+ , N_2^+ , N^+ и Ti^+ имеют максимумы на энергии примерно 2–4 эВ, а также высокоэнергетические хвосты на энергии 5–25 эВ. Максимум соответствует термализован-

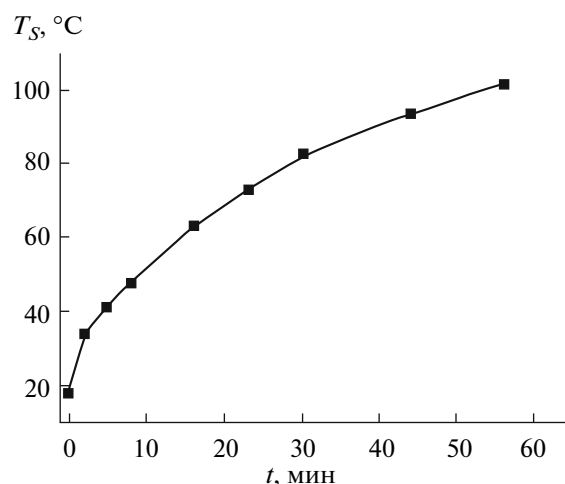


Рис. 4. Зависимость температуры подложки T_s в процессе нанесения пленок TiN от времени ($Q_{Ar} = 68 \text{ см}^3/\text{мин}$, $Q_{N_2} = 16 \text{ см}^3/\text{мин}$, мощность разряда = 1.5 кВт).

ным ионам, энергия которых равняется разнице между потенциалом плазмы и анодным потенциалом. Наличие ионов с энергией до 25 эВ может быть объяснено либо отраженными от катода нейтрализованными ионами либо атомами газа, которые приобрели энергию в соударениях с распыленными атомами катода. В обоих случаях нейтральные атомы с высокой энергией затем были ионизованы в плазме между магнитной ловушкой у поверхности катода и подложкой. Интенсивности пиков ионов увеличиваются в несколько раз при увеличении тока в электромагнитной катушке от 0 до 1 А. Высокоэнергетический хвост ионов Ti существенно увеличивается при увеличении I_c .

Таким образом, увеличение тока в электромагнитной катушке приводит к существенному увеличению потока ионов на обрабатываемую подложку. Для того, чтобы увеличить энергию бомбардирующих ионов на подложку были поданы импульсы отрицательного смещения частотой 100 кГц и амплитудой 150 В. Это привело к увеличению твердости покрытия TiN до 29 ГПа и увеличению внутренних напряжений в покрытии до 13 ГПа (точка 4 на рис. 3).

Рост твердости может быть связан с измельчением зеренной структуры (правило Холла–Петча) в процессе дополнительной ионной бомбардировки при приложении отрицательных импульсов смещения к подложке [19]. Это подтверждают изображения поверхности пленок TiN, нанесенных при $U_b = 0$ и -150 В, полученные с помощью атомно-силового микроскопа (рис. 6). При отсутствии напряжения смещения покрытия имеют обычную для магнетронного распыления столбчатую структуру с размером зерна до 100 нм (рис. 6а). Увеличение энергии бомбардирующих ионов за счет приложенного к подложке отрицательного смещения

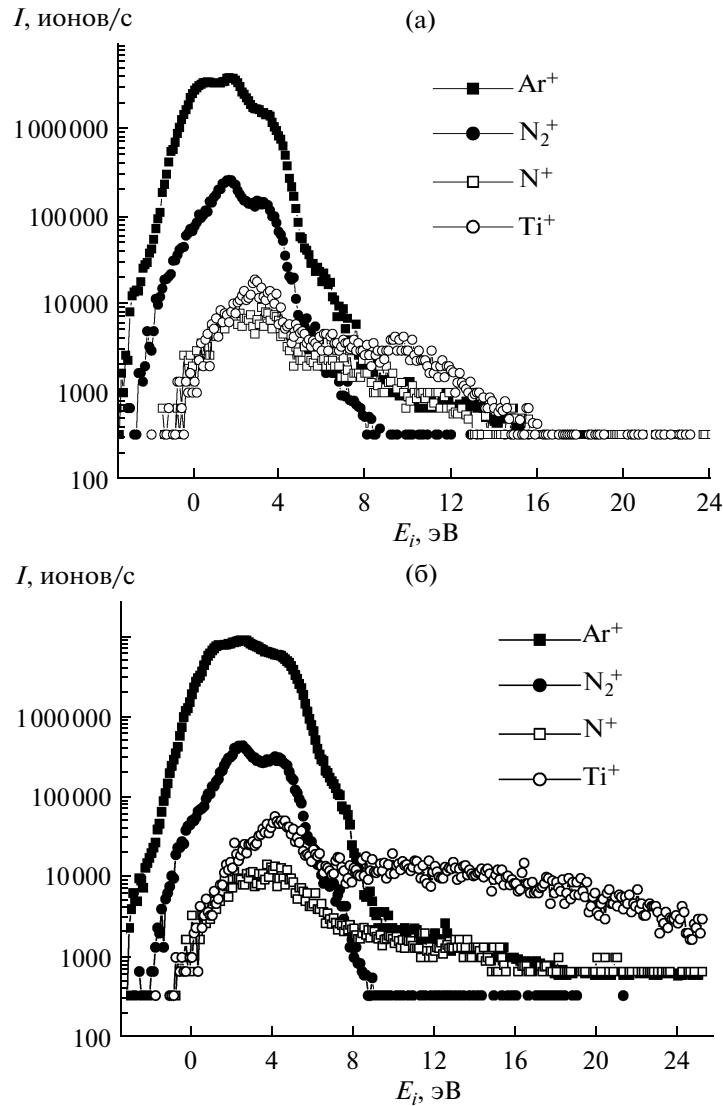


Рис. 5. Энергетические спектры ионов в магнетронном разряде при различных токах в электромагнитной катушке ($P_{\text{Ar}} = 0.38$ Па, $P_{\text{N}_2} = 0.07$ Па):
 а – $I_c = 0$ А, $U_d = 312$ В, $I_d = 3$ А, $P_d = 0.9$ кВт; б – $I_c = 1$ А, $U_d = 364$ В, $I_d = 3$ А, $P_d = 1.1$ кВт.

приводит к формированию мелкозернистой структуры покрытия с низкой шероховатостью поверхности (рис. 6б).

Ионная бомбардировка приводит не только к изменению уровня внутренних напряжений в покрытии, но и изменению микроструктуры покрытий TiN. Наиболее часто встречающиеся ориентации кристаллов в покрытиях TiN – это [111], [100] и [110]. Во многих работах было показано, что преимущественная ориентация меняется от [100] к [111] при увеличении толщины покрытия.

В работе [16] было показано, что пленки TiN, наносимые вакуумным дуговым распылением, с большими сжимающими напряжениями имеют преимущественную ориентацию кристаллов [111], которая изменяется на [100] при малых сжимающих

напряжениях. Согласно модели, предложенной Пеллегом в работе [20], эти трансформации основываются на механизме минимизации энергии в покрытии. Поэтому ниже определенного уровня внутренних напряжений преимущественная ориентация зерен в покрытии TiN будет [100], а выше этого уровня будет преобладать ориентация [111]. Таким образом, вероятность формирования пленки с преимущественной ориентацией [111] будет увеличиваться с увеличением ее толщины и внутренних напряжений в ней.

Чоу и др. [21] показали, что твердость покрытий TiN с преимущественной ориентацией [111] наибольшая. Это может объясняться тем, что уровень напряжений в таких покрытиях наибольший, а хорошо известно, что материалы с боль-

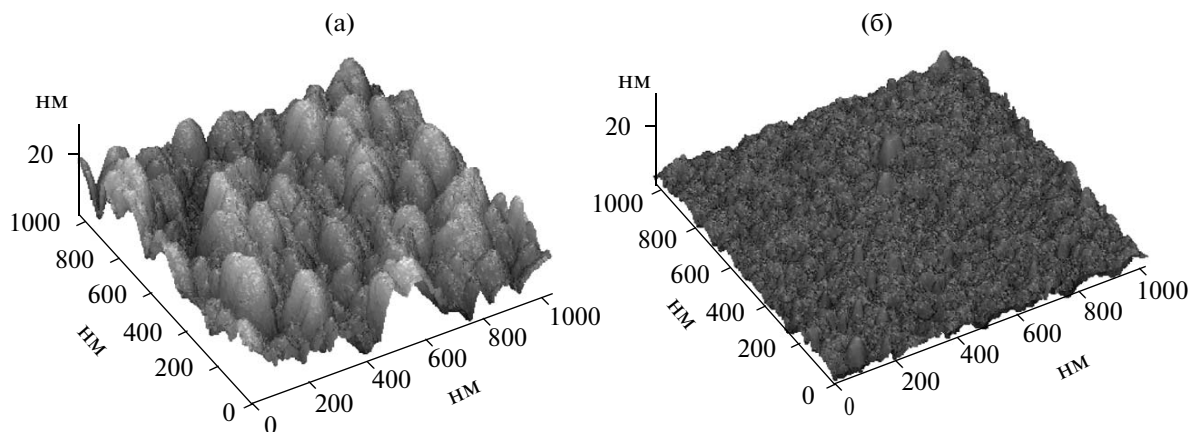


Рис. 6. Изображения поверхности покрытий TiN на кремнии, полученные без напряжения смещения (а) и с отрицательным смещением подложки:

а – $Q_{Ar} = 68 \text{ см}^3/\text{мин}$, $Q_{N_2} = 16 \text{ см}^3/\text{мин}$, $I_c = 0$, $U_b = 0$, $d = 860 \text{ нм}$. б – $Q_{Ar} = 68 \text{ см}^3/\text{мин}$, $Q_{N_2} = 16 \text{ см}^3/\text{мин}$, $I_c = 0$, $U_b = -150 \text{ В}$, $d = 860 \text{ нм}$.

шими внутренними напряжениями показывают наибольшую твердость [22].

Полученные нами результаты хорошо согласуются с указанными выше литературными данными (см. табл. 1). Показано, что внутренние напряжения в покрытии увеличиваются как при увеличении потока ионов на подложку (увеличении степени несбалансированности магнетрона), так и при увеличении энергии этих ионов (подаче отрицательного смещения на подложку). При этом немаловажную роль играет толщина покрытия.

Далее нами была исследована зависимость удельных потерь мощности в образцах электротехнической стали марки 3405, на которые наносилось покрытие TiN, от толщины этих покрытий и параметров осаждения (табл. 2).

В необработанных образцах электротехнической стали марки 3405 толщиной 0.35 мм с заводским изоляционным покрытием удельные потери мощности составили 1.47 Вт/кг. Перед нанесением покрытий изоляционное покрытие стравливалось в

водном растворе HCl, а затем образец механически полировался до зеркальной поверхности. При этом толщина образца уменьшалась до 0.33 мм. После такой обработки удельные потери мощности в образцах увеличивались до 1.62 Вт/кг. Как видно из табл. 2, удельные потери в образцах с покрытием TiN зависят от толщины последнего так же, как от толщины покрытия зависят внутренние напряжения в них. Это подтверждает тот факт, что покрытия с высокими остаточными напряжениями, наносимые на электротехническую сталь, способны влиять на удельные потери мощности в ней. Максимальное снижение удельных потерь наблюдается при толщине покрытия 800–900 нм, т.е. в случае, когда внутренние напряжения в покрытии имеют максимальные значения (см. рис. 3).

Наибольший эффект снижения удельных потерь был достигнут на образцах 10С и 11С, покрытие на которые наносилось одновременно с подачей на подложку отрицательного напряжения смещения. В этих образцах удельные потери

Таблица 2. Зависимость удельных потерь мощности $P_{1.7/50}$ в образцах электротехнической стали от толщины d покрытий TiN, полученных при различных токах I_c в разбалансирующей катушке и напряжениях смещения U_b (Q – расход газов, мощность разряда = 1.5 кВт)

№	Q_{Ar} , см ³ /мин	Q_{N_2} , см ³ /мин	I_c , А	U_b , V	d , нм	$P_{1.7/50}$, Вт/кг
1С	68	16	0	0	600	1.77
2С	68	16	0	0	1000	1.4
3С	68	16	0	0	1500	1.51
4С	68	16	0.5	0	680	1.7
5С	68	16	0.5	0	880	1.47
6С	68	16	0.5	0	1170	1.69
10С	68	16	0	–100	810	1.27
11С	68	16	0	–150	800	1.27

мощности $P_{1.7/50}$ были уменьшены до 1.27 Вт/кг, т.е. приблизительно на 15%.

Снижение удельных магнитных потерь связывается нами, как и в работе [23], с формированием сжимающих напряжений в тонком поверхностном слое материала, которые приводят к образованию специфической измельченной поверхностной структуры магнитных доменов и многослойности доменной структуры по сечению образцов, дроблению основных доменов, особенностям динамики доменов при перемагничивании, влияющим на образование зародышей перемагничивания и скорость движения доменных границ. Снижение скорости движения границ на поверхности материала с покрытием TiN, вызванное напряженным состоянием тонких поверхностных слоев, может приводить к изменению кривизны доменных границ (по сечению материала) и снижению средней скорости их движения.

Исследования структуры доменов и их ориентации относительно оси легкого намагничивания в планы настоящей работы не входили. Однако из литературы известно, что максимальное снижение магнитных потерь обеспечивается созданием магнитной структуры в виде узких поперечно-ориентированных 180-градусных доменов. Подобную структуру на кремнистом железе, формирующуюся под действием сжимающих напряжений, ориентированных вдоль направления [001], наблюдали в работе [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

В результате экспериментальных исследований по нанесению покрытий TiN на электротехническую сталь с помощью магнетронной распылительной системы с электромагнитной катушкой было показано, что остаточные напряжения в покрытиях, наносимых с ионным ассистированием, зависят от толщины покрытия, потока и энергии бомбардирующих ионов. Исследовано влияние параметров осаждения покрытий TiN на уровень формируемых в них внутренних напряжений. Подтвержден тот факт, что нанесение покрытий с высокими остаточными напряжениями позволяет уменьшить удельные потери мощности в листовой электротехнической стали. Были найдены оптимальные режимы осаждения покрытий TiN с остаточными напряжениями до 13 ГПа, высокой твердостью и хорошей адгезией к подложке. Нанесение таких покрытий позволяет на 15% снизить удельные потери мощности в электротехнической стали.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (ГК № 02.516.11.6117).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Каюков С.В., Зайчиков Е.Г., Дудоров И.А. и др. Оптимизация режимов лазерной обработки анизотропной электротехнической стали // Известия Самарского научного центра РАН. 2003. Т. 5. № 1. С. 66–73.
2. Соколов Б.К., Губернаторов В.В., Драгошанский Ю.Н., Яценко Б.П. Лазерная обработка электротехнических материалов // Сталь. 1996. № 5. С. 63–66.
3. Счастливцева И.К., Казаджан Л.Б., Соколов Б.К. и др. Влияние формы и величины зерна на магнитные свойства текстурованной трансформаторной стали // ФММ. 1976. № 3. С. 542–548.
4. Корзунин Г.С., Чистяков В.К., Драгошанский Ю.Н. и др. Влияние электроизоляционного покрытия на анизотропию магнитных характеристик текстурованных электротехнических сталей // Дефектоскопия. 2000. № 8. С. 34–46.
5. Корзунин Г.С., Сысолятина И.П., Чистяков В.К. Влияние распределения химических элементов в изоляционном покрытии и поверхностных слоях электротехнической стали на ее магнитные свойства // ФММ. 2003. Т. 95. № 6. С. 1–7.
6. Brailsford F., Abu-eid Z.H.M. Effect of tensile stress on the magnetic properties of grain-oriented silicon-iron lamination // Proc. Inst. Electr. Engrs. 1963. V. 110. № 4. P. 751–757.
7. Schuhmacher B., Guenther K., Hingmann H. et al. Grain-oriented magnetic steel sheet comprising an electrically insulating coating // US Patent 7169479. 2007.
8. Bielawski M. Residual stress control in TiN/Si coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 200. P. 3987–3995.
9. Yamaguchi H., Muraki M., Komatsubara M. Application of CVD method on grain-oriented electrical steel // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 200. P. 3351–3354.
10. Mounier E., Pauleau Y. Effect of energetic particles on the residual stresses in nonhydrogenated amorphous carbon films deposited on grounded substrates by dc magnetron sputtering // J. Vac. Sci. Technol. A. 1996. V. 14. № 4. P. 2535–2543.
11. Соловьев А.А., Сочугов Н.С., Оскомов К.В., Работкин С.В. Исследование характеристик плазмы в несбалансированной магнетронной распылительной системе // Физика плазмы. 2009. Т. 35. № 4. С. 1–10.
12. Трунов М.Л., Анчугин А.Г., Савченко Н.Д., Фирцак Ю.Ю. Контроль внутренних напряжений в вакуумноосажденных пленках // Вакуумная техника и технология. 1991. Т. 1. № 5–6. С. 12–21.
13. Shuangbiao L., Wang Q.J. Determination of Young's modulus and Poisson's ratio for coatings // Surf. Coat. Technol. 2007. V. 201. № 14. P. 6470–6477.
14. Асанов Б.У., Макаров В.П. Нитридные покрытия, полученные вакуумно-дуговым распылением // 2002. Вестник КРСУ. № 2. С. 1–3.
15. Mayrhofer P.H., Kunc F., Musil J., Mitterer C. A comparative study on reactive and non-reactive unbalanced magnetron sputter deposition of TiN coatings // Thin Solid Films. 2002. V. 415. P. 151–159.

16. *Белый А.В., Карпенко Г.Д., Мышкин Н.К.* Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев. М.: Машиностроение. 1991. 208 с.
17. *Bilek M.M.M., McKenzie D.R., Moeller W.* Use of low energy and high frequency PVD during thin film deposition to achieve relief of intrinsic stress and microstructural changes // *Surf. Coat. Technol.* 2004. V. 186. P. 21–28.
18. *Soukup Z., Lhotka J., Musil J., Rafaja D.* Effect of Ti interlayer and bias on structure and properties of TiN films // *Czechoslovak Journal of Physics.* 2000. V. 50. № 5. P. 655–663.
19. *Шулаев В.М., Андреев А.А., Горбань В.Ф., Столбовой В.А.* Сопоставление характеристик вакуумно-дуговых наноструктурных TiN покрытий, осаждаемых при подаче на подложку высоковольтных импульсов // *Физическая инженерия поверхности.* 2007. Т. 94. № 1–2. С. 94–97.
20. *Pelleg J., Zevin L.Z., Lungo S.* Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates // *Thin Solid Films.* 1991. V. 197. P. 117–128.
21. *Chou M.-J., Yu G.-P., Huang J.-H.* Mechanical properties of TiN thin film coatings on 304 stainless steel substrates // *Surf. Coat. Technol.* 2002. V. 149. P. 7–13.
22. *Martin P., Bendavid A., Kinder T.* The deposition of TiN thin films by filtered cathodic arc techniques // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 1997. V. 25. № 4. P. 675–679.
23. *Соколов Б.К., Губернаторов В.В., Драгошанский Ю.Н. и др.* Влияние ионно-лучевой обработки на магнитные свойства магнитомягких материалов // *ФММ.* 2000. Т. 89. № 4. С. 32–42.