

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи



Грудинин Владислав Алексеевич

**Высокоскоростное осаждение покрытий на основе соединений
хрома и азота с использованием плазмы магнетронных
распылительных систем**

1.3.8 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
доцент Блейхер Галина Алексеевна

Томск – 2022

Оглавление

Введение.....	6
Глава 1. Реактивное магнетронное осаждение покрытий.....	14
1.1 Особенности реактивного магнетронного осаждения покрытий из нитридов и оксидов металлов	14
1.2 Свойства покрытий на основе соединений хрома и азота, осаждаемых с использованием традиционного реактивного магнетронного распыления, и способы управления ими	19
1.3 Анализ фактора горячей мишени в повышении скорости осаждения металлических, в том числе хромовых, покрытий	22
1.4 Постановка задачи о разработке и исследовании возможностей нового метода нанесения CrN_x покрытий, основанного на магнетронном распылении горячей хромовой мишени	26
Глава 2. Оборудование и методы исследования	28
2.1 Схема осаждения и оборудование.....	28
2.1.1 Комплектация плазменной установки	28
2.1.2 Система фиксации подложек	31
2.1.3 Конструкция магнетронной распылительной системы с горячей Cr мишенью.....	33
2.1.4. Подготовка подложек	35
2.2 Методы диагностики разряда, структурных свойств и элементного состава покрытий	35
2.2.1 Оптико-эмиссионная спектроскопия разряда	35
2.2.2 Измерение толщины покрытий.....	36
2.2.3 Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ покрытий.....	38

2.2.4	Опико-эмиссионная спектрометрия тлеющего разряда для анализа элементного состава покрытий.....	40
2.2.5	Сканирующая электронная микроскопия.....	42
2.2.6	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	43
2.3.	Анализ функциональных свойств покрытий.....	44
2.3.1.	Измерение твёрдости и модуля упругости	44
2.3.2	Анализ адгезионной прочности покрытий	46
2.3.3	Трибологические испытания покрытий.....	47
2.3.4	Коррозионные испытания	48
2.4	Математические модели, задействованные для анализа механизмов усиления скорости осаждения, расчёта пространственного распределения плотности потоков осаждаемых частиц и потоков энергии, поступающих на подложку	51
2.4.1.	Расчёт скорости удаления частиц с поверхности мишени	51
2.4.2.	Расчёт скорости осаждения и плотности потока осаждаемых частиц ..	52
2.4.3.	Величина кинетической энергии, поступающей на поверхность растущего покрытия в расчёте на один осаждаемый атом хрома.....	55
Глава 3.	Характеристики разряда и скорость осаждения CrN_x покрытий при магнетронном распылении горячей мишени	56
3.1	Особенности разряда при работе магнетрона с горячей хромовой мишенью по сравнению с традиционным реактивным магнетронным распылением	56
3.2	Механизмы и закономерности нелинейного роста скорости осаждения CrN_x покрытий при увеличении мощности магнетрона.....	65
3.3	Влияние концентрации азота на скорость осаждения CrN_x покрытий при умеренной мощности магнетрона	71

Глава 4. Элементный состав и кристаллическая структура CrN_x покрытий при магнетронном распылении горячей мишени в широком диапазоне мощности.....	75
4.1 Экспериментально наблюдаемые особенности формирования элементного состава и структуры CrN_x покрытий по толщине в широком диапазоне мощности МРС с горячей хромовой мишенью.....	75
4.2. Элементный и фазовый состав, кристаллическая структура CrN_x покрытий при умеренной плотности мощности магнетрона	79
4.2.1. Формирование элементного состава.....	80
4.2.2. Кристаллическая и микроструктура CrN_x покрытий.....	85
4.3 Формирование элементного состава, кристаллической и микроструктуры CrN_x покрытий при высокой плотности мощности магнетрона с горячей мишенью.....	94
4.3.1. Анализ соотношения потоков атомов хрома и частиц азота на поверхность растущего покрытия	94
4.3.2. Формирование элементного и фазового состава CrN_x покрытий в зависимости от положения подложки на карусели	97
4.3.3. Выявление позиции подложки, необходимой для формирования соединений хрома и азота	101
4.3.4. Влияние плотности мощности магнетрона и других параметров осаждения на структуру CrN_x покрытий, осаждаемых в режиме планетарного вращения	102
Глава 5. Функциональные свойства CrN_x покрытий, осаждаемых при магнетронном распылении сублимирующей хромовой мишени.....	111
5.1 Анализ значений ионного тока, поступающего на подложки при подключении отрицательного электрического потенциала	112
5.2 Микротвёрдость и модуль упругости CrN_x покрытий при умеренной скорости осаждения	115

5.3. Управление твёрдостью покрытий на основе нитрида хрома при высокой скорости осаждения	120
5.3.1. Твёрдость и упругость CrN _x покрытий для MPC со сбалансированной конфигурацией магнитного поля.....	120
5.3.2. Получение твёрдых покрытий при высокой плотности потока осаждаемых частиц	122
5.4 Анализ других механических характеристик CrN _x покрытий, полученных при распылении сублимирующей хромовой мишени.....	128
5.4.1 Адгезионная прочность, износостойкость и коэффициент трения CrN _x покрытий при умеренной плотности мощности MPC	128
5.4.2 Адгезионная прочность, износостойкость и коэффициент трения CrN _x покрытий при высокой интенсивности сублимации.....	134
5.5. Коррозионная стойкость и способы управления ею	139
Основные выводы	144
Благодарности.....	145
Список используемой литературы	146
Приложение 1	164

Введение

Актуальность работы. В настоящее время техника магнетронного распыления хорошо известна и распространена. Магнетронные распылительные системы (МРС) были разработаны как инструмент для повышения эффективности ионного распыления за счёт использования скрещенных электрического и магнитного полей. Благодаря этому стало возможным применение распылительных методов во многих отраслях промышленности, так как они обладают рядом преимуществ по сравнению с термическими и химическими методами получения покрытий. Например, МРС позволяют обеспечивать равномерность и однородность плёнок и покрытий по толщине, хорошую адгезию, высокий коэффициент использования исходного материала, отсутствие вредного воздействия на окружающую среду и др.

Кроме этого, методы на основе МРС обладают большими возможностями по управлению химическим и фазовым составом, структурными и функциональными свойствами осаждаемых покрытий. Так, большой интерес представляют технологии реактивного магнетронного распыления, когда поток распылённых металлических атомов, взаимодействуя на поверхности обрабатываемого изделия с частицами реактивного газа, специально подаваемого в рабочую камеру, образует плёнки и покрытия из химических соединений. Например, покрытия из нитридов металлов (ZrN, TiN, HfN, CrN и др.) обладают высокой температурой плавления, стойкостью к коррозии в различных агрессивных средах, повышенной твёрдостью, механической и термической стабильностью и т.д. Они находят широкое применение в различных областях промышленности. В настоящей работе рассмотрен случай формирования покрытий на основе нитрида хрома, которые часто наносятся в качестве защитных слоёв на различные изделия из-за их прочности, износостойкости и коррозионной стойкости [1-5].

В «классическом» методе реактивного магнетронного распыления основным механизмом формирования потока осаждаемых частиц является

столкновительное распыление поверхности мишени в атмосфере реактивного газа. В зависимости от концентрации реактивного газа в вакуумной камере оно может происходить в трех режимах: в металлическом, в переходном и в режиме химического соединения. В металлическом режиме преимущественно имеет место распыление атомов металла ионами рабочего газа (как правило, аргона). В переходном режиме распыляются поверхностные слои мишени, которые содержат некоторое количество химического соединения из атомов мишени и реактивного газа, концентрация которого неуправляемо изменяется. В режиме химического соединения распылению подвергаются поверхностные слои мишени, которые почти полностью прореагировали с реактивным газом (происходит так называемое отравление мишени), следовательно, имеет место распыление химического соединения. Все три режима находят применение. Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки в зависимости от конкретной задачи и требований к функциональным свойствам покрытий. Как правило, наибольшие скорости осаждения свойственны металлическому режиму. Но здесь часто возникает проблема, связанная с формированием стехиометрического элементного состава плёнки, который является критически необходимым для некоторых видов функциональных покрытий. Режим химических соединений позволяет довольно успешно регулировать стехиометрию. Однако коэффициенты распыления, α , следовательно, и скорости осаждения являются самыми низкими. В переходном режиме скорость осаждения оказывается выше, чем в режиме химического соединения, но нестабильность рабочих параметров осаждения приводит к плохой повторяемости результатов и ненадёжности технологий. В любом случае производительность технологий, основанных на реактивном магнетронном распылении, оказывается довольно низкой по сравнению с термическими и химическими методами получения покрытий, что уменьшает их привлекательность для применения в промышленных масштабах.

Степень разработанности темы

При работе МРС скорость осаждения металлических покрытий на неподвижные подложки обычно не превышает 10 нм/с, а при получении покрытий сложного состава – ещё меньше. В последнее время выявлены надёжные свидетельства того, что скорость магнетронного осаждения покрытий можно существенно, т.е. примерно на порядок, повысить за счёт создания испарения или сублимации на поверхности мишени дополнительно к распылению. Пока что эта возможность довольно глубоко изучена применительно к получению плёнок и покрытий из простых веществ (некоторых металлов, кремния и др.) [6-11]. В частности, в работах [8, 9] показано, что реализация высокоскоростного осаждения хромовых покрытий может быть облегчена использованием сильно разогретой мишени в твёрдом состоянии, так как хром имеет высокую скорость сублимации.

Для осаждения плёнок из химических соединений металлов с кислородом, азотом и другими реактивными газами подобная задача, связанная с повышением производительности осаждения за счёт испарения или сублимации вещества мишени, пока не нашла систематического решения. Появилась необходимость в проведении комплекса исследований, в результате которых были бы выявлены данные о механизмах и закономерностях, позволяющие эффективно применять потенциально высокопроизводительный метод на основе МРС с сублимирующей мишенью для нанесения CrN_x покрытий на практике.

В связи с этим **цель настоящей работы** состояла в создании метода высокоскоростного осаждения CrN_x покрытий за счёт использования магнетронной распылительной системы с горячей хромовой мишенью, а также в выявлении закономерностей формирования их структурных и функциональных свойств.

Для достижения этой цели были поставлены **следующие задачи**.

1. Разработать и реализовать на практике управляемый процесс осаждения покрытий на основе соединений хрома и азота с использованием магнетрона, оснащённого теплоизолированной хромовой мишенью.

2. Выяснить возможности разработанного метода в повышении скорости нанесения CrN_x покрытий за счёт появления сублимации дополнительно к распылению.

3. Исследовать особенности формирования элементного и фазового состава, кристаллической и микроструктуры CrN_x покрытий в зависимости от плотности мощности магнетрона с горячей хромовой мишенью, выявить возможные способы управления этими свойствами в широком диапазоне мощности.

4. Исследовать механические и антикоррозионные характеристики CrN_x покрытий в зависимости от плотности мощности МРС с горячей хромовой мишенью, определить диапазоны рабочих параметров, при которых обеспечиваются не только высокие скорости осаждения, но также хорошие показатели механических и антикоррозионных свойств.

Научная новизна

- Установлено, что при реализации магнетронного распыления с использованием теплоизолированной хромовой мишени скорость нанесения покрытий на основе соединений хрома и азота может существенно (до одного порядка) увеличиться за счёт сублимации мишени, возникающей дополнительно к распылению.
- Обнаружено, что при распылении сильно разогретой хромовой мишени нивелируется эффект гистерезиса в зависимостях тока и напряжения магнетронного разряда от концентрации в широком диапазоне реактивного газа азота и не наблюдается отравления поверхности мишени, за счёт чего поддерживается металлический режим работы МРС.
- Определена предельная скорость осаждения, при которой возможно формирование однородного по химическому составу CrN покрытия при реактивном магнетронном распылении горячей мишени.
- Выявлены особенности формирования элементного состава покрытий на основе соединений хрома и азота при магнетронном распылении сублимирующей

хромовой мишени, а также способы управления их структурными и функциональными свойствами.

Теоретическая и практическая значимость работы

- Установлено изменение соотношения потоков атомарных частиц хрома и азота, поступающих на поверхность растущего покрытия в режиме планетарного вращения подложек в широком диапазоне мощности магнетрона с горячей хромовой мишенью, объясняющее формирование чередующихся по толщине слоёв типа Cr/CrN_x/CrN.
- Установлены закономерности формирования кристаллической структуры, элементного состава, микроструктуры, функциональных свойств CrN_x покрытий при работе магнетронной распылительной системы с горячей хромовой мишенью с ассистированием радиочастотным плазменным генератором.
- Для широкого диапазона плотности мощности магнетронной распылительной системы с горячей хромовой мишенью определён набор рабочих параметров, при которых формируются CrN_x покрытия с высокой скоростью осаждения, обладающие хорошими механическими и антикоррозионными свойствами.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологий высокоскоростного осаждения износостойких, коррозионностойких и декоративных покрытий на основе соединений хрома и азота.

Практическая значимость работы подтверждается выполнением следующих научно-исследовательских работ, профинансированных различными научными фондами.

1. Грант РФФИ 15-19-00026 на тему «Создание оборудования и технологий высокоскоростного осаждения металлических покрытий с использованием магнетронных распылительных систем (МРС)».

2. Грант РФФИ Аспиранты 20-38-90134 на тему «Высокоскоростное реактивное магнетронное осаждение защитных покрытий на основе нитрида хрома».

3. Грант международного фонда Fondazione Cariplo на тему «Cutting tools regeneration by means of innovative vacuum plasma technologies» совместно с Миланским техническим университетом (Италия).

Реализация работы

Результаты диссертации используются в учебной и научной деятельности (см. Приложение 1) Томского политехнического университета при подготовке образовательных дисциплин «Ознакомительная практика», «Практика по получению первичных навыков научно-исследовательской работы», «Лабораторный практикум», «Специальный лабораторный практикум», а также при выполнении УИРС, НИРС, выпускных квалификационных работ и магистерских диссертаций студентами, обучающимися по направлениям 14.03.02 – Ядерная физика и технологии, 16.04.01 – Техническая физика.

Методология и методы исследования

В процессе выполнения работы использовались следующие методы исследования. Для изучения состава плазмы – оптико-эмиссионная спектроскопия. Для анализа толщины, элементного и фазового состава, а также структурных свойств формируемых покрытий – метод шарового истирания, сканирующая электронная спектроскопия, оптическая спектрометрия тлеющего разряда, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Для изучения механических и антикоррозионных свойств были задействованы метод индентирования на твердомере, метод царапания, метод трибометрии в геометрии «шар-диск», метод потенциодинамической поляризации.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Использование горячей хромовой мишени при работе магнетрона в атмосфере аргона и азота обеспечивает металлический режим распыления.

2. В диапазоне плотности мощности от 18 до 28 Вт/см² сублимация мишени увеличивает скорость осаждения в 2 – 12 раз по сравнению с распылением охлаждаемой мишени при прочих одинаковых параметрах экспериментов.

3. При плотности мощности магнетрона выше 20 Вт/см² элементный состав покрытий, осаждаемых в режиме планетарного вращения подложек, становится неоднородным по толщине из-за высокой плотности потока осаждаемых атомов хрома вблизи сублимирующей мишени.

4. Для достижения высокой твёрдости CrN_x покрытий (~20 ГПа и выше), осаждаемых при работе МРС с горячей Cr мишенью, увеличение плотности мощности магнетрона и, соответственно, наращивание скорости осаждения, должно сопровождаться ассистированием радиочастотным плазменным генератором с мощностью не ниже 1000 Вт и потоком ионов на подложку, составляющим не менее 10% от потока атомов хрома.

Достоверность полученных результатов подтверждается систематическим характером исследований, использованием современных приборов и методов измерений, соответствием данных, полученных из расчётов и экспериментов. Результаты носят непротиворечивый характер, взаимно дополняют друг друга и согласуются с современными представлениями о механизмах рассматриваемых процессов.

Апробация результатов работы.

Материалы диссертации были представлены и обсуждены на научных семинарах научно-образовательного центра Б.П. Вейнберга ТПУ, а также на 6-м Международном конгрессе по радиационной физике и химии конденсированных сред, сильноточной электронике и модификации материалов пучками частиц и потоками плазмы, г. Томск, 2018 г.; 14-й Международной конференции по модификации материалов пучками частиц и плазменными потоками (14thСММ), г. Томск, 2018 г.; 21-й Международной конференции по модификации поверхности материалов ионными пучками (SMMIB-2019), г.

Томск, 2019 г.; 14-й Международной конференции «Плазма газового разряда и её применения» (GDP-2019), г. Томск, 2019 г.; XIII Международной научно-технической конференции «Современные проблемы машиностроения», г. Томск, 2020 г.; 7-й Международном конгрессе по радиационной физике и химии конденсированных сред, сильноточной электронике и модификации материалов пучками частиц и потоками плазмы (EFRE 2020), г. Томск, 2020 г.; XIV Международной научно-технической конференции «Современные проблемы машиностроения», г. Томск, 2021 г.; 1-й Веб-конференции «Коррозия и деградация материалов» (CMDWC-2021), MDPI, 2021 г.; XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», г. Томск, 2022 г.

Публикации. Основные материалы диссертационной работы изложены в 16 научных публикациях, 7 из них – статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК и цитируемых SCOPUS и Web of Science.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения. Она изложена на 164 страницах, содержит 62 рисунка, 21 таблицу, 1 приложение и список цитируемой литературы из 178 наименований.

Глава 1. Реактивное магнетронное осаждение покрытий

В настоящей главе представлен анализ современного состояния исследований в области реактивного магнетронного распыления. Показано, что один из существенных недостатков реактивного магнетронного осаждения, приводящий к довольно низкой производительности технологического процесса, связан с механизмом формирования эрозионного потока металлических частиц, на базе которых формируются покрытия. Сделана постановка задачи о значительном увеличении производительности нанесения покрытий на основе нитрида хрома.

1.1 Особенности реактивного магнетронного осаждения покрытий из нитридов и оксидов металлов

Реактивное распыление и осаждение основано на возникновении химической реакции между распыленным с поверхности мишени веществом и химически активным газом, напускаемым в атмосферу вакуумной камеры. Например, при введении в вакуумную камеру дополнительно к плазмообразующему инертному газу небольшого потока кислорода становится возможным получать оксидные соединения материала мишени с различной стехиометрией.

Считается, что исследования реактивного распыления начались с работы К. Дж. Овербека, опубликованной в 1933 году, когда он, используя различные сочетания реактивных газов или паров (O_2 , N_2 , SiH_4 и др.), пытался получить оптические покрытия, однако тогда это не приобрело широкого распространения [12-15]. Он обнаружил, что при низких парциальных давлениях газа распыленные частицы не имеют возможности реагировать с его атомами или молекулами в процессе перемещения от мишени к подложке, поэтому формирование соединения происходит непосредственно на поверхности подложки. Плазма

активирует частицы, производя возбуждение либо диссоциацию (в случае молекул) частиц газа или пара.

Сам термин «реактивное распыление» был введён Г.А. Весци в 1953 году [16]. Первым масштабным и всеобъемлющим исследованием реактивного процесса была работа Д. Герштенберга и К. Дж. Колбрика в 1964 году [17]. Они использовали небольшую концентрацию реактивного газа (метан, кислород и азот) в дополнение к рабочему газу аргону при распылении танталовой мишени. Им удалось получить стехиометрические Ta_2O_5 , TaN , Ta_2N и TaC покрытия и исследовать структурные и электрические параметры танталовых соединений, полученных с помощью реактивного процесса, в зависимости от парциального давления реактивных газов. Электрическое сопротивление покрытий сильно зависело от парциального давления того или иного реактивного газа.

Позже было установлено, что в зависимости от содержания реактивного газа возникают разные режимы распыления мишени и, соответственно, формирования покрытий: (1) металлический режим, (2) переходный режим, (3) реактивный режим [18]. При низких концентрациях реактивного газа в атмосфере вакуумной камеры имеет место металлический режим реактивного процесса. В этом режиме реактивный газ не успевает реагировать с поверхностью мишени. В результате химическое соединение, например, оксидный слой, не образуется. Скорость осаждения покрытия определяется скоростью осаждения чистого металла, а на поверхности подложки образуется нестехиометрический недоокисленный слой материала мишени с преимущественно металлическим составом. Для переходного режима, который возникает при больших концентрациях реактивного газа по сравнению с металлическим режимом, характерно снижение скорости осаждения покрытий. Их состав варьируется от субстехиометрического до полного, в зависимости от концентрации реактивного газа. Когда мишень полностью покрывается слоем химического соединения, то создаётся реактивный режим, характеризующийся очень низкой скоростью осаждения покрытий со стехиометричным составом.

Важным шагом в развитии технологий на основе реактивного магнетронного осаждения была разработка методов контроля парциального давления газа у поверхности подложки и мишени [19, 20]. Это – одна из наиболее важных и актуальных проблем реактивного магнетронного распыления, т.к. функциональные параметры покрытий и скорость их получения чрезвычайно сильно зависят от парциального давления реактивного газа. Контроль необходим для поддержания оптимальных условий реактивного процесса (скорость осаждения, стехиометрия покрытий и др.)

Самым ранним промышленным применением реактивного процесса было осаждение TaN резисторов для интегральных микросхем. TaN обладал практически идентичным Ta сопротивлением, но был гораздо более стабильным резистивным материалом [21, 22]. Электрические параметры нитридных покрытий контролировались и менялись путём изменения концентрации реактивного газа, поступающего в разрядный промежуток [23].

В середине 1970-х годов реактивное магнетронное осаждение применили в промышленности для нанесения покрытий из нитрида титана (TiN), карбида титана (TiC) и плавающих соединений карбонитрида титана (т.е. TiC_xN_y) [24, 25]. Эти материалы использовались как упрочняющие твердые покрытия для профессиональных режущих инструментов. В 1987 году В.-Д. Мюнц предложил новое соединение $(Ti:Al)C_xN_y$ как перспективную альтернативу упрочняющим твердым покрытия TiN, с использованием для их нанесения реактивного магнетронного осаждения [26].

Реактивное магнетронное осаждение с использованием контроля парциального давления рабочего газа предоставило возможность создавать наноразмерные многослойные и микрокристаллические композитные «сверхтвердые» материалы в середине 1980-х годов [27-29].

Наиболее широкое распространение реактивное магнетронное осаждение получило в области нанесения низкоэмиссионных многослойных покрытий. В конце 1970-х годов вместе с изобретением длинных протяженных магнетронных

источников начали создаваться и низкоэмиссионные многослойные архитектурные стёкла [30].

Таким образом, реактивное магнетронное осаждение оксидов и нитридов является важным и актуальным направлением развития, так как этот метод позволяет получать покрытия разного назначения, с возможностью гибкого управления функциональными свойствами покрытий. Метод применяется для нанесения различного рода покрытий: декоративных, оптических, отражающих, просветляющих, диэлектрических, твердых износостойких, коррозионностойких и защитных.

Значительным недостатком технологии реактивного распыления является то, что поверхность мишени при больших концентрациях реактивного газа способна реагировать с ним и образовывать диэлектрический слой, который сначала снижает эффективность распыления, а затем приводит к образованию положительного электрического заряда и к появлению электрических пробоев на поверхности мишени. Образование слоя химического соединения на поверхности мишени при увеличении потока реактивного газа приводит не только к уменьшению скорости распыления, но также способствует появлению так называемого эффекта гистерезиса электрических характеристик МРС и, соответственно, ухудшению стабильности процесса. Резкие перепады парциального давления вследствие нестабильности электрических характеристик затрудняют контроль состава и свойств растущих покрытий. Своё видение механизмов резких переходов между крайними состояниями мишени опубликовала научная группа под руководством Дитриха Деллы [31-35]. Этот механизм был описан следующим образом. При добавлении реактивного газа в вакуумную камеру снижение скорости распыления мишени происходит из-за образования на её поверхности слоя химического соединения и наличия в приповерхностном слое имплантированных атомов кислорода, азота и т.д. Если концентрация реактивного газа в плазме МРС становится выше некоторой величины, то концентрация имплантированных в мишень атомов реактивного газа оказывается достаточно высокой, чтобы реакция между атомами мишени и

имплантированными атомами газа происходила ещё до того, как атомы газа будут удалены распылением из мишени. Химическая реакция с атомами мишени приводит к уменьшению скорости распыления мишени и, следовательно, к увеличению поверхностной концентрации имплантированных частиц, еще более уменьшающих скорость распыления. Так происходит лавинный переход к полностью покрытой химическим соединением поверхности мишени.

В случае распыления хромовой мишени в атмосфере рабочего газа аргона и реактивного газа азота наблюдаются вольтамперные характеристики (ВАХ) реактивного разряда, слабо зависящие от давления второго. При этом контролировать процесс по ВАХ разряда не представляется возможным, т.е. ни один тип источника питания не гарантирует стабилизации процесса [36]. Эта особенность обусловлена незначительным отличием коэффициента вторичной электронной эмиссии соединения (т.е. CrN) по сравнению с металлом. Следовательно, для эффективного контроля процесса нанесения покрытий на основе соединений хрома и азота требуется применять дорогостоящие и сложные системы контроля, такие как оптико-эмиссионные, масс-спектрометрические системы и др.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

Существенными достоинствами традиционного реактивного магнетронного распыления являются: высокая степень разработанности тематики, и, как следствие, обилие средств контроля процесса, а также простота получения стехиометрических соединений.

Однако, имеется ряд критически важных недостатков, таких как: снижение скорости осаждения покрытий по сравнению распылением в металлическом режиме (вплоть до 50-100 раз в отдельных случаях); нестабильность процесса вследствие образования соединения на поверхности мишени; сложность и дороговизна методов контроля процесса.

1.2 Свойства покрытий на основе соединений хрома и азота, осаждаемых с использованием традиционного реактивного магнетронного распыления, и способы управления ими

Покрытия из нитридов переходных металлов, преимущественно на основе титана и хрома, широко используются для защиты от износа и коррозии, а также в производстве режущих инструментов, оптических приборов и декоративных изделий [37].

Химический состав и структурные свойства (кристаллическая и микроструктура, морфология) во многом определяют функциональные характеристики. Они могут управляться условиями осаждения.

Покрытия из CrN как правило являются плотными и сплошными, в отличие от покрытий из хрома, которые часто содержат микротрещины. CrN образует превосходное сцепление с основным материалом, которое не вызывает вспучивания, отслаивания или сколов. По сравнению с другими нитридами и карбидами, CrN может быть сформирован при гораздо более низкой температуре подложки. Это позволяет наносить покрытия на материал, требующий низкой температуры осаждения [38]. Покрытия на основе соединений хрома и азота демонстрируют хорошую износостойкость, стойкость к истиранию, коррозионную стойкость, стойкость к окислению и термическую стабильность [39-42, 50]. Благодаря более низким остаточным сжимающим напряжениям по сравнению с TiN, CrN можно наносить более толстым слоем [43-45].

Твёрдость объёмного стехиометрического нитрида хрома, как правило, составляет 10-11 ГПа [46]. Соединения на основе хрома и азота со стехиометрическим составом Cr₂N обладают более высокой твёрдостью, которая может достигать максимального значения до 30 ГПа [47]. Более высокая твёрдость этого соединения обеспечивается более сильными ковалентными связями гексагональной кристаллической решётки β-Cr₂N по сравнению с кубическим CrN [48, 49].

Известно, что покрытие CrN обладает значением коэффициента трения на 10-20% ниже, чем TiN, что делает его более устойчивым к износу материалом. Низкие значения коэффициента трения CrN объясняются образованием стабильных, твердых и сильно связанных оксидных слоев CrO_3 и Cr_2O_3 , которые оказывают смазывающее действие на поверхность покрытия, улучшая свойства скольжения и износа покрытия [45, 50]. Фрикционные свойства также связаны со структурой и ориентацией кристаллов в пленке. Низкий коэффициент трения CrN позволяет уменьшить начальное растрескивание при взаимодействии с твердыми поверхностями, что делает его превосходным износостойким материалом, а высокая вязкость покрытия CrN предотвращает возникновение и распространение трещин от поверхности к внутренней части пленки при эрозионном воздействии [51, 52]. Ударная, антифрикционная и абразивная износостойкость повышается за счет растворения азота в решетке хрома. В работе [53] показано, что ударное сопротивление улучшается при увеличении содержания азота с образованием твердой и плотной фазы Cr_2N при получении покрытий методом реактивного магнетронного распыления. Износостойкость повышается за счет нанослойного структурирования чередующихся слоев более мягкого CrN и более твердого Cr_2N , что приводит к релаксации усталостных напряжений, возникающих в процессе износа. В работах [42, 50, 54-56] демонстрируется, что износостойкость и механические свойства CrN также могут быть улучшены благодаря добавкам кремния, углерода, алюминия, ванадия и иттрия. Твёрдость покрытий на основе соединений хрома и азота, получаемых методом реактивного магнетронного осаждения, может варьироваться в диапазоне от 4 до 22-24 ГПа. Она в значительной степени зависит от температуры подложки, величины электрического потенциала смещения, прикладываемого к подложке, общего давления в вакуумной камере и энергии, приходящейся на один осаждённый атом [57-60]. В работе [61] исследовались закономерности формирования механических свойств в зависимости от структуры и морфологии покрытий, полученных методами высокочастотного (ВЧ) реактивного магнетронного распыления и распыления на постоянном токе (DC – от англ. direct current –

постоянный ток). Твёрдость покрытий варьировалась от 4 до 28,6 ГПа, а модуль упругости – от 125,7 до 324,7 ГПа в зависимости от параметров осаждения покрытий. На механические свойства значительное влияние оказывает микроструктура покрытий. Наименьшая твёрдость и модуль упругости характерны для пористых низкоплотных выражено ориентированных либо для аморфоподобных покрытий, которые получаются при низком потенциале смещения либо при его отсутствии и высоких потоках распылённых атомов хрома. Увеличение подаваемого на подложку потенциала смещения в большинстве случаев благоприятно влияет на механические свойства покрытий, а также на коррозионную стойкость.

Хотя твердость Cr_2N выше, чем у фазы CrN , устойчивость к окислению Cr_2N уступает CrN . Низкая стойкость Cr_2N к окислению объясняется снижением концентрации хрома и высокой пористостью покрытия при повышении температуры, когда Cr_2N превращается в CrN [62, 63]. Стойкость CrN к окислению повышается при добавлении Si из-за содержания окисленного SiO_2 в фазе нитрида кремния, который препятствует диффузии кислорода в покрытие. Добавление Si также препятствует образованию фазы Cr_2N . Было обнаружено, что добавление кремния в концентрации до 3 ат.% достаточно для повышения температуры начала окисления почти на 150 °C по сравнению с чистыми CrN покрытиями [64, 65]. Добавление соответствующего количества иттрия в CrN также повышает стойкость к окислению [56]. При добавлении алюминия в нитридное покрытие плотный глиноземный слой, образующийся на поверхности покрытия, препятствует дальнейшему окислению покрытия, повышая стойкость к окислению. Было установлено, что стойкость покрытия к окислению также влияет на твердость покрытия [66].

Таким образом, методы реактивного магнетронного осаждения при сочетании оптимальных значений потенциала смещения подложки, её температуры, относительно низкого давления в вакуумной камере и необходимой концентрации азота позволяют получать покрытия на основе соединений хрома и азота с хорошими функциональными свойствами. Для получения покрытий на

основе нитрида хрома с высокими характеристиками твёрдости, износостойкости, коррозионной стойкости нужно стремиться к тому, чтобы формировалась плотная микроструктура покрытий с низкими показателями пористости. Это достигается путём тщательного подбора необходимой концентрации азота в камере и созданием потока высокоэнергетических частиц на поверхность растущего покрытия.

1.3 Анализ фактора горячей мишени в повышении скорости осаждения металлических, в том числе хромовых, покрытий

КПД распылительного процесса мишени при работе традиционных МРС в большинстве случаев не превышает 5%. Остальные ~95% энергии распыляющих ионов трансформируются в тепло, что приводит к значительному разогреву мишени. Так как разогрев мишени без принудительного охлаждения будет неизбежно приводить к нагреву магнитной системы до температур, превышающих точку Кюри, то производится охлаждение корпуса катодного узла и магнитной системы, обычно проточной водой. В типичных магнетронах мишень вплотную крепится к охлаждаемому корпусу магнетрона, поэтому её температура не повышается значительно в течение всего распылительного процесса. Но можно организовать крепление мишени с охлаждаемым корпусом магнетрона таким образом, чтобы теплопроводный контакт между ними был очень слабым. Тогда энергия плазмы будет сохраняться в веществе мишени (т.к. мощность теплового излучения на много ниже, чем теплопроводного стока), а вещество мишени может разогреться до температур фазовых превращений. В итоге может появиться испарение или сублимация дополнительно к распылению. Одна из первых таких работ, где описано одновременное распыление и испарение мишени, была опубликована в 1976 году группой Н.М. Windawi [67]. В зависимости от особенностей перехода вещества мишени из конденсированного состояния в пар, такие системы бывают двух видов: МРС с жидкофазной мишенью и МРС с горячей (твёрдофазной сублимирующей) мишенью.

Магнетронные распылительные системы с жидкофазной мишенью возможны только в конфигурации с горизонтальным расположением мишени, а также обязательно наличие тигля, в котором будет происходить расплавление мишени. Одна из разновидностей МРС с жидкофазной мишенью тороидальной формы в тигле из тугоплавкого металла представлена на рисунке 1.1.

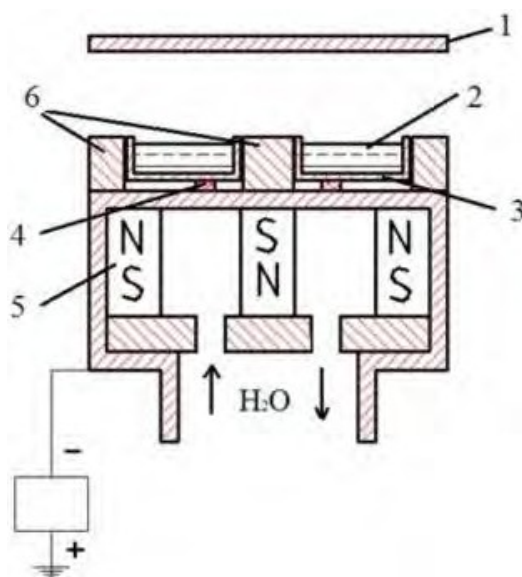


Рисунок 1.1. МРС с жидкофазной мишенью [68]: 1 – подложка, 2 – мишень, 3 – тигель, 4 – графитовые прокладки, 5 – магниты, 6 – полюсные наконечники.

Материал тигля в обязательном порядке должен быть выполнен из тугоплавкого металла, графита либо проводящей керамики, которые могут обеспечить сохранение проводимости магнетронного диода и температурную стойкость [68]. Скорость осаждения металлических покрытий в случае использования МРС с жидкофазной мишенью может достигать нескольких десятков и даже сотен нм/с [67-74], что на один-два порядка выше по сравнению с распылением холодных мишеней.

Некоторые материалы (например, хром и титан) обладают высокой скоростью сублимации, поэтому не нужно доводить распыляемую мишень до плавления и, следовательно, отпадает необходимость в тигле. Здесь можно задействовать распыление твердотельной горячей мишени, когда сублимация будет усиливать эрозионный поток с её поверхности. В этом случае возможны как вертикальная, так и горизонтальная конфигурация схемы осаждения. В работах

[75-78] рассмотрены зависимости коэффициентов распыления разогретых металлических мишеней от температуры. В работах [6, 8, 9, 79] было показано, что наряду с распылением может происходить заметная сублимация поверхности мишени. При распылении Ti мишени скорость осаждения покрытий может увеличиваться до 3 раз [6]. Это послужило основанием для проведения исследований о влиянии температуры мишени на интенсивность её эрозии и особенно поведения МРС с «горячей» мишенью [6, 80, 81].

В статьях [6, 80] было показано, что при увеличении температуры мишени напряжение разряда, необходимое для его поддержания, снижается. Это было обнаружено как для случая работы блока питания в режиме стабилизации тока разряда, так и его мощности. Данный эффект обусловлен тем, что при ионной бомбардировке горячей мишени повышается интенсивность эмиссии атомов с её поверхности [81], которая способствует снижению сопротивления в разрядном промежутке. Поэтому требуется меньшее напряжение для поддержания заданной мощности или тока разряда.

В работах [8, 9, 83-85] было подробно рассмотрено осаждение Cr покрытий методом магнетронного распыления горячей металлической мишени в инертной среде Ar в широком диапазоне параметров (плотность мощности магнетрона, потенциал смещения и др.). Выявлен ряд закономерностей, имеющих принципиальное значение для разработки промышленных технологий. Они перечислены ниже.

1). МРС с горячей хромовой мишенью обладает значительно большей производительностью, чем «классические», что обусловлено сублимацией поверхности мишени. Скорость осаждения покрытий при этом может достигать 50 нм/с и более.

2). При использовании МРС с горячей хромовой мишенью наблюдается значительное увеличение плотности потока энергии, поступающей на подложку, за счёт вклада теплового излучения с поверхности мишени до 2,2 Вт/см².

3). При распылении горячей мишени формируются покрытия с преобладающей направленностью роста кристаллитов. Размер зерна при этом

увеличивается по сравнению со случаем магнетронного распыления охлаждаемой мишени.

4). Для хромовых покрытий, полученных при работе МРС с горячей мишенью, характерны более упорядоченная и однородная микроструктура, меньшее количество структурных дефектов, более низкие показатели твёрдости (5-8 ГПа) и механической прочности. Их коррозионная стойкость выше и коррозия таких плёнок проходит равномерно по всей поверхности образца без локализации на отдельных её участках.

Магнетронное распыление с горячей мишенью перспективно и для реактивного осаждения покрытий [86,87]. Было показано, что нагрев мишени позволяет существенно снизить, а в ряде случаев практически исключить гистерезисные эффекты, которые усложняют управление процессом осаждения оксидных или нитридных покрытий. По мнению авторов указанных работ, этот результат обеспечивался за счёт диффузии атомов реактивных газов внутрь мишени, что приводит к меньшей степени окисления её поверхности и, соответственно, более плавному переходу к реактивному режиму осаждения. По мере увеличения температуры поверхности мишени диффузия атомов реактивных газов вглубь материала усиливается, в этих условиях реактивный процесс наиболее стабилен [86]. Этот эффект имеет и другое важное значение. Можно подобрать такой режим формирования покрытий, при котором скорость осаждения плёнки оксида либо нитрида будет соизмерима со скоростью напыления металла. Исследователи в области реактивного магнетронного распыления [87-90] показали, что нагрев распыляемой мишени поможет решить ряд ключевых проблем: снизить эффект гистерезиса разряда, повысить поток энергии на обрабатываемую поверхность, привести к стабилизации функционирования разряда и таким образом привести к некоторому увеличению скорости осаждения покрытий. Также была замечена тенденция к повышению производительности осаждения нитридных и оксидных покрытий в случае отдельного напуска в вакуумную камеру реактивного (азот, кислород) и рабочего (аргон) газов [91, 92]. Этот подход нашёл применение в получении плёнок из

Al_2O_3 и AlN , осаждение которых с помощью МРС весьма затруднительно. Однако скорости осаждения покрытий в представленных работах всё ещё невелики (0,8 – 3,6 нм/с для неподвижных подложек и расстояния мишень-подложка менее 6 см). Поэтому проблема разработки нового подхода к высокоскоростному осаждению плёнок и покрытий из химических соединений металлов при использовании МРС по-прежнему остаётся актуальной. К тому же до сих пор не рассматривался случай использования хромовой мишени для высокоскоростного осаждения покрытий на основе соединений хрома и азота. Однако, как отмечено выше, накопилось много свидетельств в пользу того, что магнетрон с сильно разогретой хромовой мишенью может существенно повысить производительность осаждения подобных материалов.

1.4 Постановка задачи о разработке и исследовании возможностей нового метода нанесения CrN_x покрытий, основанного на магнетронном распылении горячей хромовой мишени

Ключевой момент (главная цель) состоит в том, чтобы существенно повысить производительность осаждения за счёт обеспечения сублимации дополнительно к распылению. При этом функциональные свойства сформированных покрытий должны быть не хуже, чем при «классическом» реактивном магнетронном распылении охлаждаемой мишени.

Мы исходили из того, что для обеспечения стабильного и высокоскоростного формирования покрытий на основе CrN_x необходимо задействовать следующие приёмы.

1. Для создания высокоплотного потока осаждаемых атомов металла использовать магнетрон с горячей сублимирующей Cr мишенью. Благодаря этому фактору скорость осаждения покрытий должна быть существенно увеличена.

2. Подложка с растущим покрытием погружается в атмосферу аргона и азота. Чтобы минимизировать отравление хромовой мишени соединениями с азотом, напуск этих газов производить отдельно.

3. Радиочастотный плазменный генератор (далее - РПГ) использовать в качестве инструмента для диссоциации молекул азота и ионизации частиц в вакуумной камере. Этот приём должен усиливать хемосорбцию азота на поверхности растущего покрытия [93, 94].

4. К подложке прикладывать отрицательный электрический потенциал, чтобы экстрагировать высокоэнергетические ионы из области реактивной плазмы, и таким образом уплотнить структуру покрытий и улучшить адгезию к подложке.

В связи с этим цель настоящей работы состояла в разработке нового метода высокоскоростного осаждения CrN_x покрытий за счёт использования магнетронной распылительной системы с горячей хромовой мишенью. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи.

1. Разработать и реализовать на практике управляемый процесс осаждения покрытий на основе соединений хрома и азота с использованием магнетрона, оснащённого теплоизолированной хромовой мишенью.

2. Выяснить возможности разработанного метода в повышении скорости нанесения CrN_x покрытий за счёт появления сублимации дополнительно к распылению.

3. Исследовать особенности формирования элементного и фазового состава, кристаллической и микроструктуры структуры CrN_x покрытий в зависимости от плотности мощности МРС с горячей хромовой мишенью, выявить возможные способы по управлению этими свойствами в широком диапазоне мощности.

4. Разработать способы управления функциональными свойствами CrN_x покрытий, получаемых с высокой скоростью осаждения, определить диапазоны рабочих параметров, при которых обеспечиваются не только высокие скорости осаждения, но также хорошие показатели механических и антикоррозионных свойств.

Глава 2. Оборудование и методы исследования

Глава 2 настоящей работы посвящена описанию экспериментального плазменного оборудования, с помощью которого было реализовано осаждение покрытий. Здесь также описаны методы исследования свойств плазмы и осаждённых покрытий, использованное аналитическое оборудование и расчётные методики.

2.1 Схема осаждения и оборудование

2.1.1 Комплектация плазменной установки

При выполнении исследований использовалась плазменная установка (рис. 2.1), сконструированная и изготовленная коллективом Научно-образовательного центра Б.П. Вейнберга Инженерной школы ядерных технологий Томского политехнического университета. Она предназначена для модификации поверхности твёрдых тел и нанесения покрытий различного функционального назначения.

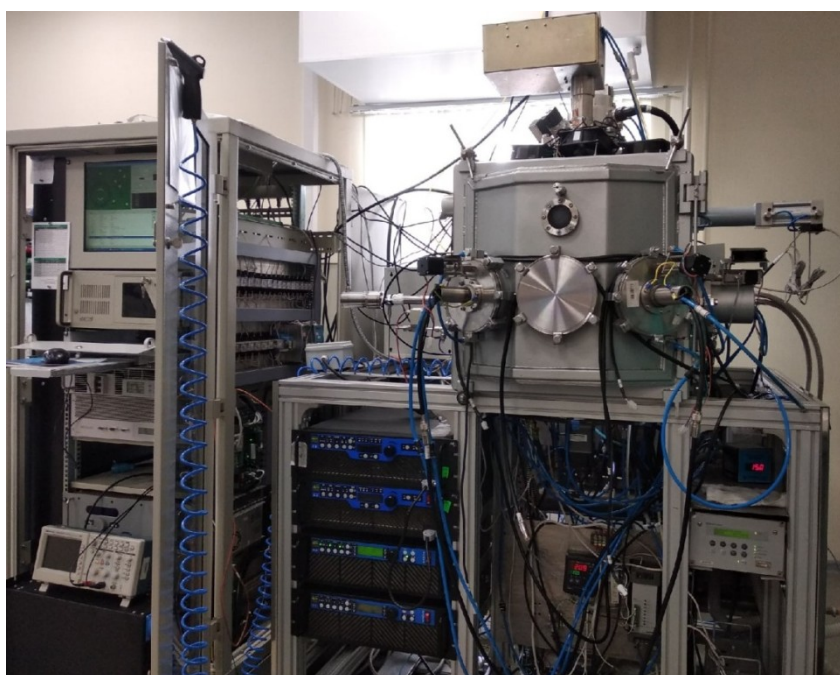


Рисунок 2.1. Внешний вид плазменной установки.

Вакуумная система установки оборудована форвакуумным спиральным насосом Anest Iwata ISP 250C (Anest Iwata, Япония) с максимальной производительностью до 4,2 л/с. Высоковакуумная линия системы откачки работает на базе двух насосов: турбомолекулярного и криогенного. Турбомолекулярный насос Shimadzu TMP 403 обеспечивает максимальную производительность до 450 л/с и выступает в качестве основного насоса при проведении технологических процессов в вакуумной камере. Криогенный насос STI-Cryogenics On-Board 8F (STI Helix, США) обеспечивает производительность до 1500 л/с. Общий рабочий объём вакуумной камеры равен 0,25 м³.

Общая схема (вид сверху) плазменной установки представлена на рисунке 2.2. На стенках вакуумной камеры и на двери расположены 7 фланцев типа ISO-K 160 (1), который предназначен для установки магнетронных диодов (4), нагревателя и многоячейкового ионного источника (5).

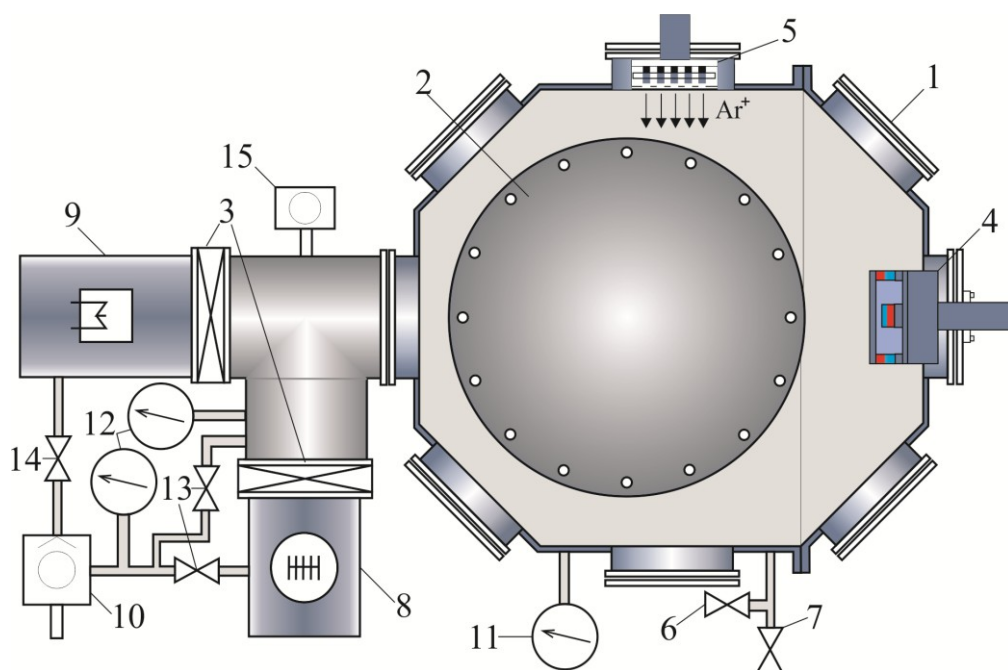


Рисунок 2.2. Схема установки (вид сверху): 1 – фланец типа ISO-K; 2 – 16-позиционный подложкодержатель с планетарным типом вращения; 3 – пневматические высоковакуумные затворы; 4 – MPC с горячей мишенью; 5 – многоячейковый ионный источник; 6 – электромагнитный клапан для напуска рабочих газов; 7 – электромагнитный клапан напуска атмосферы; 8 – турбомолекулярный насос; 9 – криогенный насос; 10 – форвакуумный спиральный насос; 11, 12 – вакуумметр; 13, 14 – электромагнитный клапан; 15 – квадрупольный масс-спектрометр.

Установка оборудована системой из двух пневматических затворов (3), отсекающих высоковакуумные насосы. Герметичность соединения турбомолекулярного насоса (8) с вакуумной камерой обеспечивается соединением стандарта ISO-K 160. Тройник, предназначенный для установки двух высоковакуумных насосов, герметично соединён с вакуумной камерой при помощи крепления типа ISO-F 160 и выполнен из нержавеющей стали. Криогенный насос (9) крепится к вакуумной системе при помощи высоковакуумного соединения типа ISO-CF 200 с медным уплотнением. Для контроля давления в вакуумной камере используется широкодиапазонный датчик (11,12) WRG-S-NW25 (Edwards Ltd., Великобритания). Используемые широкодиапазонные датчики давления основаны на комбинации преобразователя Пирани и инверсно-магнетронного преобразователя и могут проводить измерения в диапазоне от атмосферного давления до 10^{-7} Па. Для напуска газов в камеру используется система из трёх электромагнитных клапанов (6), которые в общем случае имеют одно входное отверстие и изображены на схеме как единый клапан, а также система регуляторов расхода газа РРГ-10 (ООО «Элточприбор», Россия) с расходом по азоту 9 л/ч. Контроль остаточной атмосферы вакуумной камеры производится с помощью (15) квадрупольного масс-анализатора HPQ-2S (MKS Instruments, США). Напуск атмосферы в рабочий объём установки происходит через (7) электромагнитный клапан с сечением выходного отверстия 3 мм^2 . Вакуумная установка позволяет производить напуск нескольких типов газов одновременно, а именно Ar (99,95%), O_2 и N_2 .

Для описания других узлов плазменной установки и понимания целостной картины схемы осаждения на рисунке 2.3 представлена схема осаждения в боковом сечении. Напуск рабочего и реактивного газов производился через распределительные кольца, специально изготовленные для используемой схемы осаждения. Рабочий газ аргон подавался непосредственно к МРС (7) с горячей мишенью через распределительное кольцо, а реактивный газ – к РПГ (8). Подложка устанавливалась на подложкодержатель (2), конструкция которого позволяет подавать отрицательный потенциал смещения на подложку при

сохранении её осевого вращения. Экран (4), установленный вблизи РПГ, позволяет минимизировать осаждение покрытия на поверхности этого устройства.

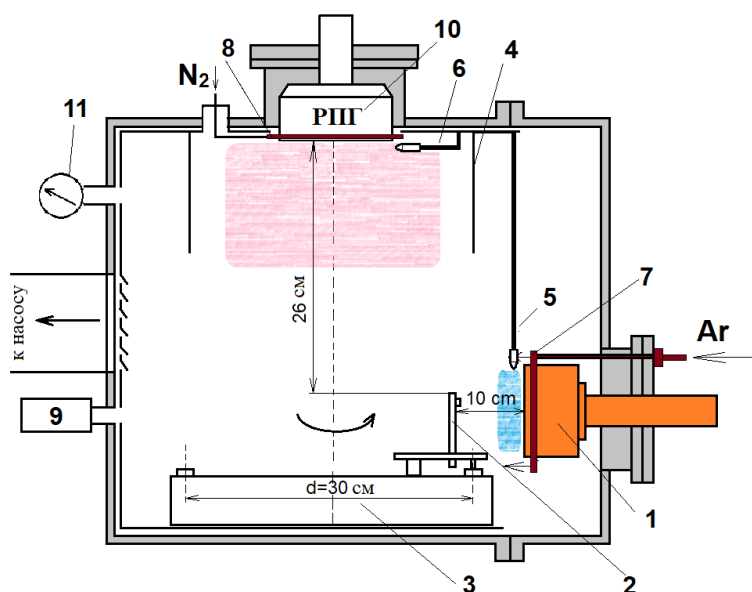


Рисунок 2.3. Схема осаждения (вид сбоку): 1 – МРС с горячей мишенью; 2 – держатель подложки с осевым типом вращения; 3 – 16-позиционный вращающийся подложкодержатель (карусель); 4 – экран; 5, 6 – линзы для оптико-эмиссионной спектроскопии; 7 – распределительное кольцо рабочего газа; 8 – распределительное кольцо реактивного газа; 9 – инфракрасный пирометр; 10 – ВЧ излучатель для создания индуктивно-связанной плазмы (РПГ); 11 – широкодиапазонный вакуумметр.

В диссертационной работе для создания объёмной индуктивно-связанной плазмы использовался высокочастотный (ВЧ) излучатель РПГ-128 (ООО «Лаборатория вакуумных технологий плюс», Россия), который работал в паре с блоком согласования COMDEL CPMX-2500 (Comdel Inc., США). Подача ВЧ сигнала частотой 13,56 МГц и мощностью до 1250 Вт осуществлялась с помощью источника питания COMDEL CX-1250.

2.1.2 Система фиксации подложек

Крепление подложек либо изделий (рис. 2.4) осуществляется с помощью специальных держателей и винтового соединения М8 на сателлитах подложкодержателя-карусели (поз. 2 на рис. 2.4) с системой вращения,

позволяющего закреплять до 16 подложек. С помощью цифровой системы управления осуществляется регулировка скорости вращения карусели от 0,25 до 4 об/мин. При осаждении CrN покрытий минимальное расстояние от центра мишени до подложек составляло 0,1 м. При этом центр карусели находился на расстоянии 0,25 м от центра мишени, радиус карусели – 0,15 м.

В данной работе использовалось два типа вращения карусели: осевое и планетарное.

Осевое вращение осуществлялось с помощью специально сконструированного держателя, который исключает вращение подложки вокруг собственной оси. Происходит вращение подложки только вокруг центра карусели.

Схематическое изображение планетарного движения подложек относительно мишени и РПГ показано на рис. 2.4.

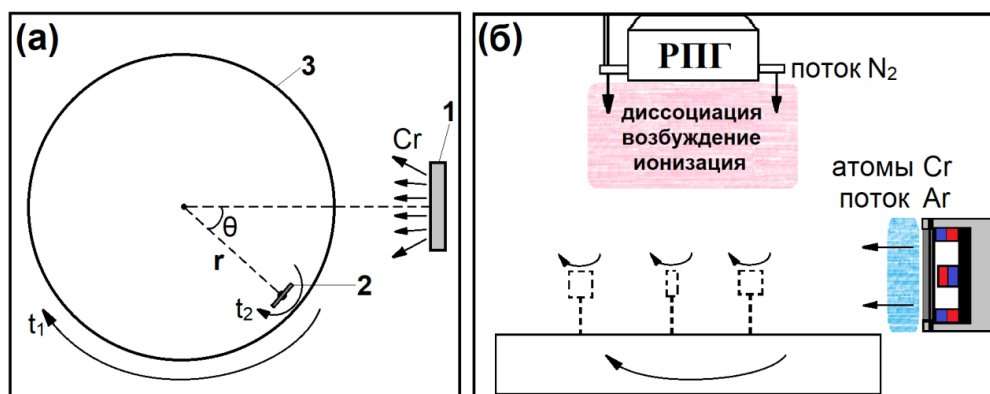


Рисунок 2.4. Схема планетарного вращения подложек относительно мишени и РПГ: а) вид сверху: 1 – хромовая мишень; 2 – подложка с осевым вращением; 3 – вращающаяся карусель; б) вид сбоку.

Ось вращения карусели была закреплена в плоскости, проходящей через центр мишени. Период вращения карусели t_1 составлял 48 с, а период вращения подложек вокруг оси держателя t_2 – 5,5 с (рис. 2.4а). Следует заметить, что планетарное вращение, помимо реализации одновременной обработки партии изделий, способствует снятию механических напряжений в покрытиях из-за периодического прекращения осаждения [95], обеспечивает равномерность толщины покрытия, а также регулярное поступление атомов азота. Имеется возможность подачи отрицательного потенциала смещения через сателлиты

подложкодержателя, которые электрически изолированы от вакуумной камеры. Подача отрицательного потенциала осуществляется через герметичный электрический медный ввод.

2.1.3 Конструкция магнетронной распылительной системы с горячей Cr мишенью

Конструкция используемых в работе катодных узлов магнетронной распылительной системы с тепловой изоляцией и охлаждением мишени представлена на рисунке 2.5.

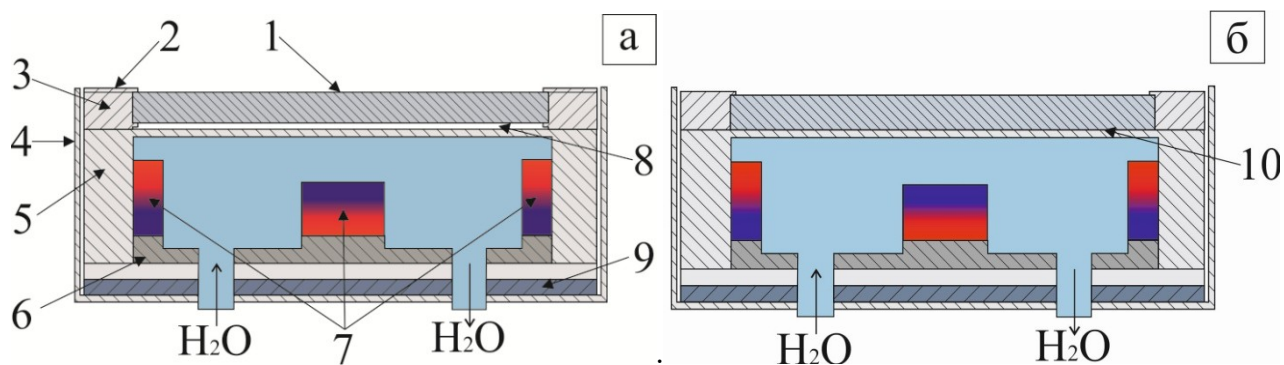


Рисунок 2.5. Схематичное изображение конструкции катодного узла (а) с теплоизолированной и (б) охлаждаемой мишенью: 1 – хромовая мишень; 2 – прижимное кольцо; 3 – посадочное кольцо; 4 – анод магнетрона; 5 – корпус магнетрона; 6 – магнитопровод; 7 – магниты; 8 – теплоизолирующий зазор; 9 – изолятор; 10 – теплопроводный контакт охлаждаемой мишени.

Нагрев мишени производится за счёт энергии, поступающей из плазмы аномального тлеющего разряда, которая сохраняется в ней, так как площадь теплового контакта между мишенью и охлаждаемым корпусом магнетрона сильно сокращена. Основной возможный в условиях вакуума механизм стока тепла в данном случае – это тепловое излучение. Корпус магнетрона и магнитная система охлаждаются проточной водой. Корпус магнетрона выполнен из нержавеющей стали марки 12х18н10т вместо традиционно используемой меди. При использовании этой конструкции катодного узла МРС существует возможность производить интенсивное охлаждение мишени путём замены прижимного кольца

(рис. 2.5, б). Дополнительные меры, которые были предприняты для исключения возможности выхода из строя магнитной системы, перечислены ниже.

1. В магнитной системе использовались магниты из Nd-Fe-B марки N42H, которые обладают повышенной максимальной рабочей температурой (393 К).

2. Электрическая изоляция между анодом и катодом производилась с помощью фторопластовой вставки вместо капролона [96, 97].

Для электрического питания магнетрона использовался источник питания APPEL-M-5PDC («Прикладная электроника», Россия), который генерирует прямоугольные импульсы униполярного напряжения с частотой следования импульсов до 100 кГц. Также имеется возможность использования постоянного (не импульсного) напряжения.

В настоящей работе для проведения экспериментов использовались следующие параметры источника питания:

- частота следования импульсов 10 кГц;
- коэффициент заполнения импульса 80%;
- диапазон плотности мощности от 6 до 38 Вт/см²;
- максимальная амплитуда выходного напряжения до 850 В.

Ряд экспериментов был выполнен с сильноточным источником питания MPC типа DOMS (от англ. - deep oscillation magnetron sputtering – магнетронное распыление с глубокой осцилляцией импульсов). Эти источники питания характеризуются высокой импульсной мощностью, способностью поддерживать высокий средний импульсный ток, стабильностью работы и устойчивостью к возникновению дуги. В наших исследованиях был задействован источник питания APPEL-M-5DOMS-1200 («Прикладная электроника», Россия). У него частота комбинированного импульса, состоящего из двух модулированных пакетов (Fr), составляла 200 Гц; частота модуляции в пакетах (fr) – 20 кГц. Периоды модулированных пакетов T_1 и T_2 равнялись 2 мс. Длительность импульсов внутри модулированных пакетов составляла 20 мкс.

Для исследования электрических параметров и анализа осциллограмм в работе использовался цифровой осциллограф Tektronix TDS 2022B (Tektronix, Inc., Beaverton, Oregon, USA).

2.1.4. Подготовка подложек

При проведении экспериментальной работы использовались несколько типов подложек. Для определения механических и коррозионных свойств, фазового состава, профиля распределения элементов по глубине CrN_x покрытий в качестве подложек была выбрана нержавеющая сталь марки 12х18н10т, т.к. сталь данной марки является одной из самой распространенной для изготовления конструктивных элементов и изделий. Для определения скорости осаждения, изучения микроструктуры поперечного сечения и энергодисперсионного анализа покрытий использовались пластины монокристаллического Si (111) в качестве подложек. Также в качестве подложек использовалось стекло предметное ГОСТ 9284-75.

Предварительно подложки были обезжирены в мыльном растворе, промыты дистиллированной водой, кипятились в 98% изопропиловом спирте (2 мин.) и были высушены сжатым воздухом. Перед осаждением покрытий подложки были подвергнуты ионной очистке ионами Ar^+ при давлении 0,15 Па с помощью ионного источника с замкнутым дрейфом электронов (2,5 кВ, 40 мА) в течение 30 минут.

2.2 Методы диагностики разряда, структурных свойств и элементного состава покрытий

2.2.1 Оптико-эмиссионная спектроскопия разряда

Оптическая спектроскопия широко применяется для анализа состава плазмы газового разряда и позволяет судить о процессах, происходящих в области его формирования. Анализ оптического спектра плазмы магнетронного

диола выполнялся с помощью двухканального оптико-эмиссионного спектрометра AvaSpec UL2048L2 (Avantes BV, Нидерланды). Расположение линз для оптико-эмиссионного анализа плазмы в камере плазменной установки показано на рисунке 2.3. Оно обусловлено необходимостью анализа разряда магнетронной распылительной системы и РПГ.

Параметры спектрометра AvaSpec UL2048L2 показаны в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Технические характеристики спектрометра AvaSpec UL2048 [98]

Параметр	Значение
Разрешение, нм	0,09-0,14
Диапазон измерений, нм	225-923
Детектор	14x200 мкм CCD линейная матрица, 2048 элементов
Дифракционная решётка	1) в диапазоне 225-387 нм - 1800 линий на 1 мм 2) в диапазоне 386-923 нм – 500 линий на 1 мм
Фильтр детектора	подавление волн 2-го порядка в 160-350 нм, 385 нм

Порядок получения оптического спектра плазмы следующий. Излучение от источника собирается коллимирующей линзой и проходит через оптоволокно на вход спектрометра. Он состоит из входной щели, коллиматора, дисперсионного элемента, фокусирующей оптики и детектора. Свет, попадая в спектрометр, коллимируется сферическим зеркалом и направляется на дифракционную решётку. Она диспергирует пучок света, который попадает уже на второе сферическое зеркало. После фокусировки свет падает на светочувствительную зону CCD-детектора и, в результате обработки с помощью микропроцессора, представляется в виде спектральной характеристики. Для подавления волн второго порядка поверхность детектора имеет плёночные фильтры.

2.2.2 Измерение толщины покрытий

Первичное определение толщины покрытий (рис. 2.6) проводилось методом шарового истирания при помощи измерителя толщины Calotest CAT-S0000 (CSM Instruments, Швейцария). Данный прибор позволяет измерять плёнки с толщиной в диапазоне от 0,1 до 50 мкм с точностью $\pm 3\%$.

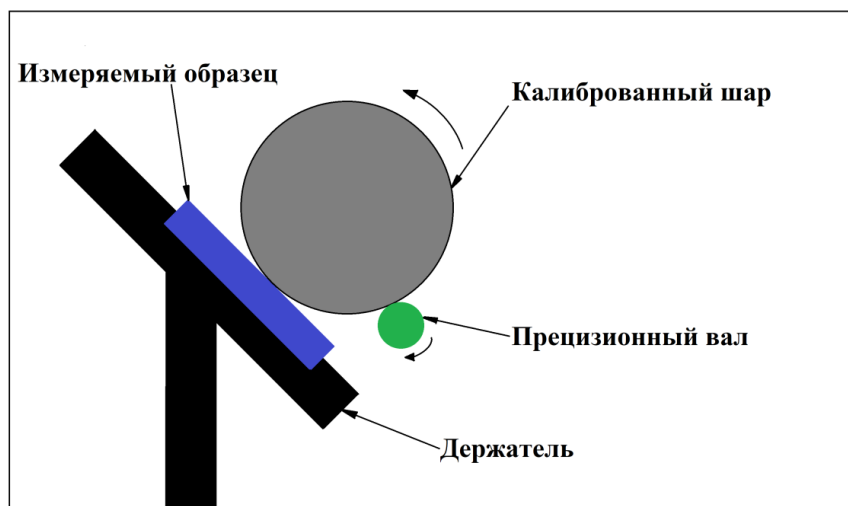


Рисунок 2.6. Схематическое изображение прибора для измерения толщины покрытий методом шарового истирания.

Образец закрепляется в держателе, на него устанавливается калиброванный шар диаметром 1 дюйм. Вал приходит в движение, вынуждая шар совершать движение обратного направления. При этом регулируется скорость вращения вала (10-1000 об/мин.) и длительность процесса. Контактная нагрузка и положение шара относительно образца остаются постоянными. После формирования сферического шлифа на поверхности образца (рис. 2.7) необходимо провести его анализ при помощи металлографического оптического микроскопа.

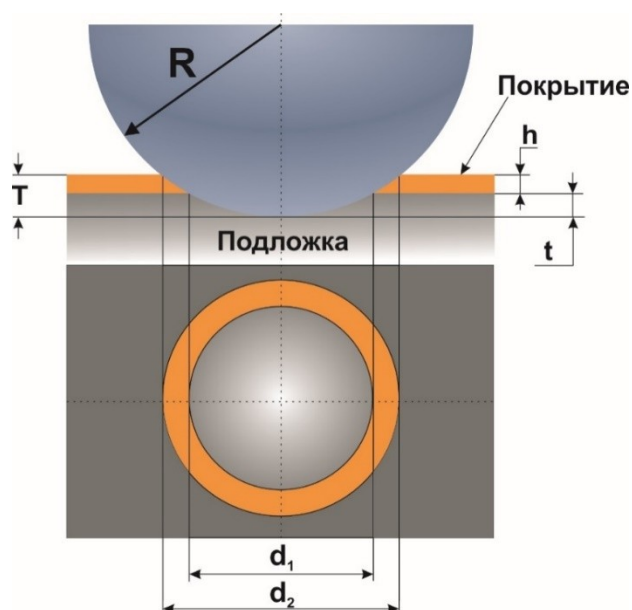


Рисунок 2.7. Изображение сферического шлифа: R – радиус шара, T – глубина сферического кратера, t – глубина кратера в материале подложке, h – толщина покрытия.

Расчёт толщины покрытия происходит следующим образом:

$$h = T - t, \quad (2.1)$$

где T – глубина сферического кратера, t – глубина кратера в материале подложки, которые рассчитываются как:

$$T = R - \left(\frac{1}{2}\sqrt{4R^2 - d_2^2}\right), \quad (2.2)$$

$$t = R - \left(\frac{1}{2}\sqrt{4R^2 - d_1^2}\right). \quad (2.3)$$

Тогда уравнение (2.1) примет вид:

$$h = \frac{1}{2}\left(\sqrt{4R^2 - d_2^2} - \sqrt{4R^2 - d_1^2}\right). \quad (2.4)$$

2.2.3 Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ покрытий

Для анализа кристаллической структуры (тип и параметры кристаллической решётки, размер области когерентного рассеяния (ОКР) и др.), а также фазового состава покрытий применялся метод рентгеновской дифракции в конфигурации геометрии Брегга-Брентано. Для наблюдения дифракции рентгеновских лучей необходимо соблюдение определённых условий. Это условие называется условием Вульфа-Брэгга и его можно выразить следующим образом:

$$2d \sin \theta = m \cdot \lambda, \quad (2.5)$$

где d – межплоскостное расстояние, θ – угол скольжения (угол между плоскостью и падающим лучом) рентгеновского излучения, λ – длина волны рентгеновского излучения, m – порядок отражения (максимума). Графическое представление схемы рентгеновской дифракции с соблюдением условия Вульфа-Брэгга представлено на рис. 2.8. При падении на исследуемый материал параллельных лучей ($1, 2$) под углом скольжения θ они отражаются от кристаллографических плоскостей ($1', 2'$) и испытывают интерференцию. Если отражённые

рентгеновские лучи будут находиться в одной фазе, то будут наблюдаться максимумы интенсивности в направлении их движения

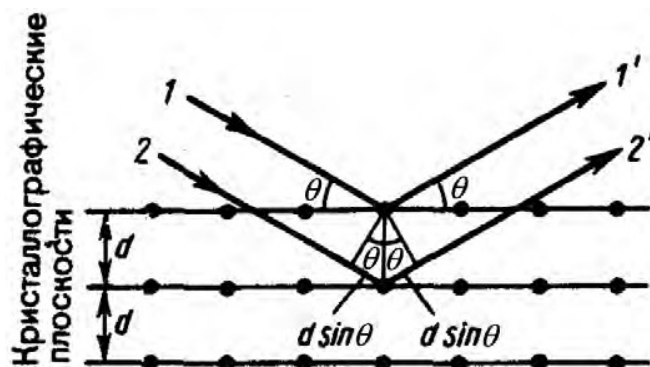


Рисунок 2.8. Схематическое изображение рентгеновской дифракции [99].

В настоящей диссертационной работе для исследования покрытий применялся рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000S (Shimadzu Corp., Япония). В качестве источника излучения использовалось $\text{Cu-K}\alpha$ излучение с фильтрацией $\text{K}\alpha_2$ линий. Ускоряющее напряжение составляло 30 кВ при токе 40 мА. Шаг по углу θ составлял $0,0143^\circ$ в диапазоне 2θ от 30 до 90° . Скорость регистрации данных составила 10 град/мин. за счёт использования полупроводникового детектора.

Аппроксимация дифрактограмм выполнялась с помощью программного пакета Powder Cell 2.4 с использованием базы данных PDF-4+. Были задействованы эталонные карты Cr, CrN и Cr_2N . Каждая фаза аппроксимировалась полиномом седьмого порядка с использованием аппроксимирующей аналитической функции Войта (псевдо-Войт) [100]:

$$PV(x) = \eta G(x) + (1 - \eta)L(x), \eta = 0 - 1 \quad (2.6)$$

где $G(x)$ – функция Гаусса, а $L(x)$ – функция Лоренца (см. рис. 2.9).

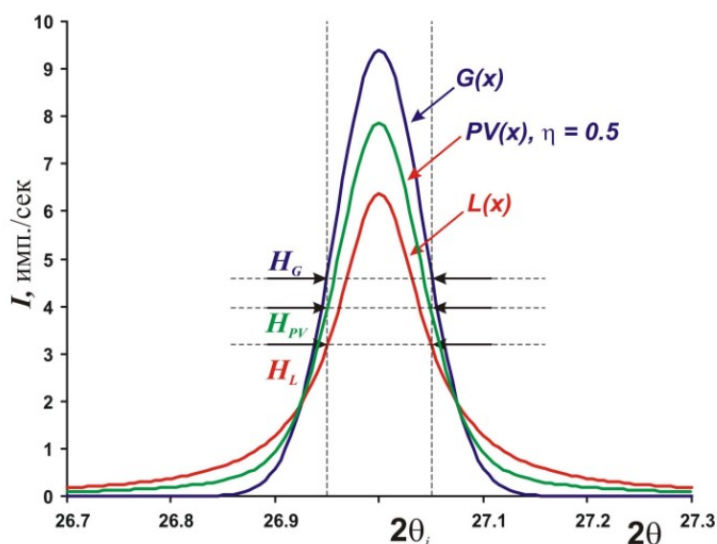


Рисунок 2.9. Форма аппроксимирующей кривой аналитической функции Войта (H_G , H_{PV} и H_L – ширина пика на полувысоте).

По результирующей аппроксимирующей кривой для каждой из фаз в анализируемом покрытии были рассчитаны размеры ОКР, усреднённые по всем плоскостям, относительные микронапряжения (ε) и параметры кристаллической решётки (a) с использованием метода Вильямсона-Холла [101], реализованного в используемом программном пакете.

Текстурные коэффициенты $T_{c(hkl)}$ для полученных CrN_x покрытий были рассчитаны по формуле [102]:

$$T_{c(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{(1/N)[\sum N I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}]} \quad (2.7)$$

где $I_{(hkl)}$ – измеренная интенсивность пика, $I_{0(hkl)}$ – относительная интенсивность рефлекса согласно эталонному стандарту (JCPDS), и N – количество рефлексов.

2.2.4 Оптико-эмиссионная спектроскопия тлеющего разряда для анализа элементного состава покрытий

Элементный состав покрытий исследовался методом газоразрядной оптической спектроскопии (ГРОС). В данной работе использовался спектрометр

GD-Profiler 2 (HORIBA Scientific, Франция). Работа прибора основана на следующих принципах [103].

1. Исследуемый образец помещается в разрядную камеру (см. рис. 2.10). Создаётся предварительный вакуум (~ 10 Па), после чего в неё напускается аргон особой чистоты (99,999%) до достижения давления в диапазоне 650-750 Па.

2. На электроды подаётся разность потенциалов, необходимая для успешного формирования тлеющего разряда, в котором ионы аргона распыляют поверхность исследуемого образца на ограниченной площади.

3. Распылённые атомы материала образца испускают кванты света за счёт механизмов рекомбинации, которые через выводное окно, выполненное из MgF_2 , регистрируются оптической системой прибора и в автоматическом режиме расшифровываются аналитической системой по базе данных эмиссионных линий для материалов.

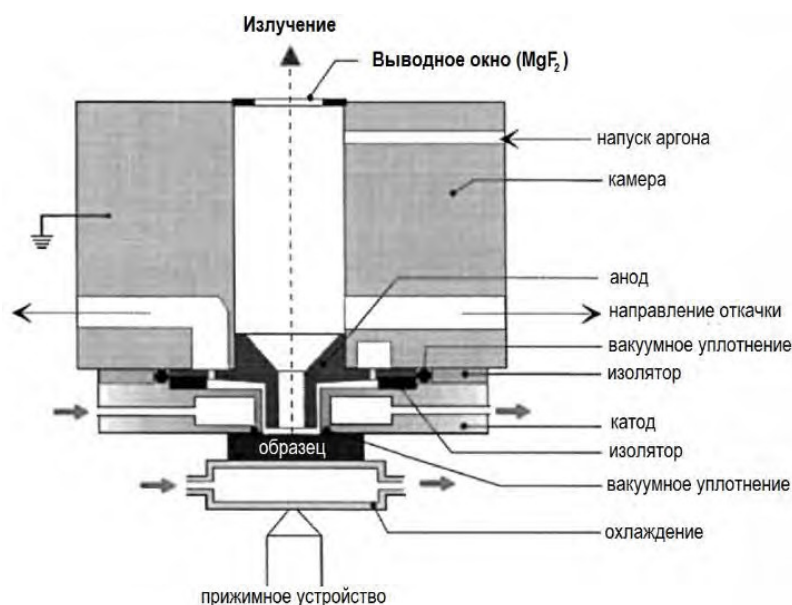


Рисунок 2.10. Схема разрядной камеры оптического спектрометра GD-Profiler 2 [103].

Основные рабочие параметры спектрометра GD-Profiler 2 представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Технические характеристики газоразрядного спектрометра GD-Profiler 2.

Параметр	Значение
Исследуемый спектр длин волн, нм	110-900
Разрешение, нм	18-25
Оптическая система	ФЭУ с автоматической подстройкой усиления
Скорость измерений, мкм/мин.	0,1-5

С помощью этого прибора исследовалось относительное распределение элементного состава по глубине покрытий на основе соединений хрома и азота.

2.2.5 Сканирующая электронная микроскопия

Для анализа микроструктуры поперечного сечения покрытий, а также уточнения толщины покрытий применялся метод сканирующей электронной микроскопии. Метод даёт возможность получать изображения с увеличением до 10^5 раз (в зависимости от конфигурации прибора) и позволяет анализировать сформировавшуюся микроструктуру покрытий. Основные принципы метода состоят в следующем.

1. С помощью электронной пушки формируется и ускоряется сфокусированный пучок электронов (диаметр пучка обычно не более 10 нм), направленный на образец и сканирующий исследуемую поверхность.

2. При взаимодействии электронов с материалом исследуемого образца генерируются вторичные и рассеянные электроны, которые регистрируются детектором.

3. Сигнал детектора усиливается и подаётся на электронно-лучевую трубку, позволяя получить изображение исследуемого объекта с заданным разрешением.

Чаще всего в качестве основного режима работы электронного микроскопа используется режим регистрации вторичных электронов. Такая особенность обусловлена тем фактом, что интенсивность сигнала от них наибольшая по сравнению с другими вторичными излучениями. Несмотря на это, при бомбардировке ускоренными электронами любого материала будут генерироваться Оже-электроны. Причём, часть электронов поглощается или проходит сквозь материал. Также генерируется катодолюминесцентное и рентгеновское излучения. Регистрация других типов излучения либо частиц используются как дополнительные источники информации о структуре, либо составе исследуемого материала.

В настоящей работе для исследования поперечного сечения, толщины и микроструктуры полученных покрытий была задействована электронно-оптическая система литографа RAITH150 Two (Raith GmbH, Дортмунд, Германия), который используется в составе системы электронно-литографического оборудования. Особенностью данного микроскопа является возможность получения ультравысокого разрешения и получения качественного изображения покрытий толщиной вплоть до 100 нм. Основные рабочие параметры микроскопа RAITH150 Two представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Характеристики сканирующего электронного микроскопа RAITH150 Two [104].

Характеристика	Значение
Увеличение микроскопа	15-100000
Разрешение, нм	до 1,0
Диапазон ускоряющего напряжения, В	100 – 300000
Источник электронов (катод)	Автоэмиссионный катод Шоттки
Диаметр пятна, нм	менее 2

Дополнительным инструментом для анализа элементного состава был сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3400N (Hitachi Ltd., Япония), оборудованный приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДА).

2.2.6 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Фотоэлектронный процесс является прямым свидетельством взаимодействия фотона с атомом и служит основой одного из главных инструментов исследования состава материалов – фотоэлектронной спектроскопии. Существуют две разновидности метода: ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (от англ. UPS – Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy), когда на исследуемый образец падает ультрафиолетовое излучение, и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (от англ. XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy), когда используется рентгеновское излучение.

Основными процессами, исследуемыми в фотоэлектронной спектроскопии, являются поглощение кванта с энергией $\hbar\omega$ и испускание электрона, называемого фотоэлектроном, кинетическая энергия которого, отсчитываемая от

соответствующего нуля энергии, зависит от энергии связи электрона в атоме мишени. В этом процессе налетающий фотон передает всю свою энергию связанному электрону, и идентификация элемента производится измерением энергии электронов, вышедших из образца без потери энергии. Обычно, для электронной спектроскопии, где глубина выхода составляет 10–20 Å, требуются тщательное приготовление образца и система чистого вакуума [105].

В данной диссертационной работе применялся спектрометр Thermo Fisher Scientific XPS NEXSA с источником монохроматического рентгеновского Al-K α излучения с энергией 1486,6 эВ. Спектры высокого разрешения регистрировались при энергии пропускания равной 50 эВ и энергетическом разрешении равном 0,1 эВ. Площадь исследуемой поверхности составляла 200 мкм².

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия применялась для определения элементного состава получаемых покрытий в зависимости состояния мишени (горячая либо охлаждаемая).

2.3. Анализ функциональных свойств покрытий

2.3.1. Измерение твёрдости и модуля упругости

Для количественной оценки механических свойств покрытий, таких как твёрдость и модуль упругости, использовался метод индентирования (вдавливания). Был задействован твердомер UNAT nanoindenter (ASMEC GmbH, Германия), оборудованный индентором в виде трёхгранной пирамиды Берковича с углом 65,03° между осью и гранью. Расчёт показателей твёрдости и модуля упругости производится с использованием метода Оливера-Фарра [106]. Суть метода заключается в том, что при приложении нагрузки на индентор и его вдавливании в глубину образца с помощью сенсора фиксируется глубина проникновения в зависимости от прилагаемой величины нагрузки. Происходит построение зависимости, которая называется кривой нагрузки-разгрузки (рис. 2.11).

При этом твёрдость исследуемого материала рассчитывается из соотношения:

$$H = \frac{P_{max}}{A}, \quad (2.8)$$

где P_{max} – максимальная приложенная нагрузка на индентор;

A – общая площадь контакта индентора с исследуемым образцом.

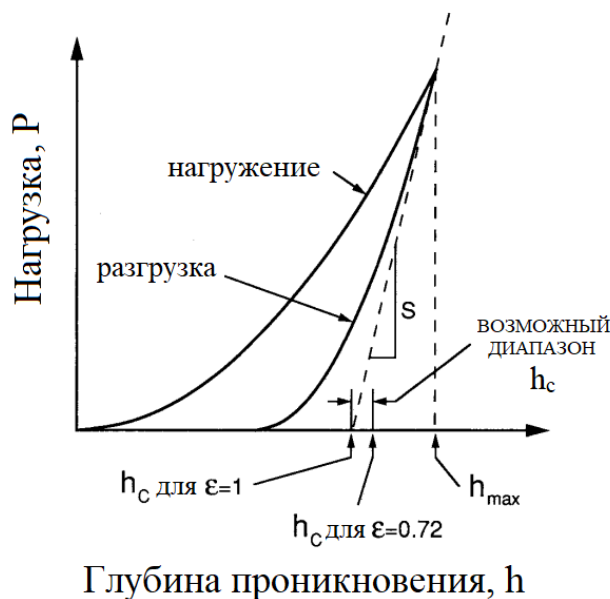


Рисунок 2.11. Схематичное изображение зависимости приложенной нагрузки и глубины проникновения индентора для расчёта по методу Оливера-Фарра [106].

Площадь контакта индентора рассчитывается, исходя из геометрии используемого индентора, и в общем случае описывается выражением:

$$A = k_1 h_c^2 + k_2 h_c, \quad (2.9)$$

здесь k_1 и k_2 – константы, которые зависят от геометрии задействованного индентора. Глубина контакта с индентором h_c определяется формулой:

$$h_c = h_{max} - 0,75 P_{max} \left(\frac{dh}{dP} \right)_{P_{max}}. \quad (2.10)$$

Для идеально заострённого индентора Берковича константы $k_1 = 24,5$ и $k_2 = 0$. При рассмотрении реального случая второй член выражения, описывающий отклонение от идеальной геометрии индентора, не будет равен нулю из-за

закругления острых граней пирамиды. Таким образом, площадь контакта реального индентора с образцом будет описываться выражением:

$$A = 24,5h_c^2 + 1,65 \cdot 10^{-6}h_c. \quad (2.11)$$

Модуль упругости покрытия, согласно методу Оливера-Фарра, определяется по углу наклона кривой разгрузки с помощью следующих соотношений:

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \left(\frac{dh}{dP} \right)_{P_{max}}^{-1} \quad \text{и} \quad E^* = \left(\frac{1-\nu^2}{E} - \frac{1-\nu_{ind}^2}{E_{ind}} \right)^{-1}, \quad (2.12)$$

где E^* – приведённый модуль упругости системы покрытие – индентор, E и E_{ind} , ν и ν_{ind} – модули упругости и коэффициенты Пуассона материалов покрытий и индентора, соответственно.

2.3.2 Анализ адгезионной прочности покрытий

Адгезия полученных покрытий к подложке из стали марки 12х18н10т измерялась методом контролируемого нанесения царапины с помощью алмазного индентора Берковича [107]. Метод заключается в том, что алмазный индентор движется по поверхности покрытия при линейном увеличении нагрузки на него. За счёт прилагаемой нагрузки индентор проникает вглубь покрытия и приводит к его разрушению при определённом значении нагрузки. Наблюдаемые разрушения классифицированы в зависимости от их характера. В работе использовалась методика анализа разрушений, описанная в [108]. Здесь можно различить несколько характерных типов разрушений, которые наблюдаются при увеличении нагрузки на индентор. Такая нагрузка, при которой наблюдается определённый тип разрушений, называется критической (L_C). На первоначальном этапе, по мере увеличения нагрузки на индентор, в покрытии появляются поперечные царапине трещины (критическая нагрузка L_{C1}), затем – дальнейшее увеличение нагрузки приводит к скалыванию отдельных фрагментов покрытий (критическая нагрузка L_{C2}), и последним характерным типом разрушения является отслаивание

покрытия от подложки (критическая нагрузка L_{C3}) [108]. Контроль и определение значений критических нагрузок определяют несколькими методами, наиболее часто используемыми являются оптическая микроскопия царапины и контроль акустической эмиссии в процессе царапания. Дополнительным методом определения критических нагрузок является сканирующая электронная микроскопия царапины с последующим анализом распределения элементного состава по всей длине царапины с помощью энергодисперсионного анализа либо дисперсионного анализа по длине волны.

В данной работе для исследования адгезионных свойств полученных покрытий использовался адгезиметр Revetest Scratch Tester (CSM Instruments SA, Швейцария) с индентором Rockwell W-258. Технические характеристики используемого прибора представлены таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Характеристики Revetest Scratch Tester.

Характеристика	Значение
Максимальная нагрузка, мН	200
Разрешение, мН	0,1
Максимальная глубина, мкм	1000
Разрешение по глубине, нм	0,05
Скорость царапания, мм/мин	0,4 – 600
Максимальная длина царапины, мм	70

С помощью Revetest Scratch Tester было определено влияние режимов осаждения Cr и CrN_x покрытий на их адгезионную прочность.

2.3.3 Трибологические испытания покрытий

Для проведения испытаний полученных покрытий на износостойкость и определения коэффициента трения использовался метод трибологии в геометрии «шар-диск» [109]. Метод заключается в приложении трения путём радиального движения шара с известными параметрами по поверхности исследуемого образца. На шар прилагается заданная постоянная нагрузка. Таким образом, происходит последовательное разрушение покрытия с углублением. Исходя из полученного

профиля тороидального углубления, можно определить скорость износа ($V_{изн}$) покрытия. Скорость износа определяется из выражения:

$$V = \frac{2 \cdot \pi \cdot R \cdot S}{F \cdot L}, \quad (2.13)$$

где R – радиус следа износа (мм), S – площадь поперечного сечения следа (мм^2), F – приложенная нагрузка (Н), L – общий пройденный путь шара (м).

Метод позволяет измерить коэффициент трения (μ) покрытий.

В диссертационной работе использовался трибометр TNT-SAH0000 (CSEM, Швейцария). Для анализа и расчёта площади поперечного сечения следа износа был задействован трёхмерный бесконтактный оптический профилометр Micromesure 3D (STIL, Франция).

2.3.4 Коррозионные испытания

Коррозионную стойкость покрытий CrN_x в 3,5 масс. % растворе NaCl исследовали при 25°C методом потенциодинамической поляризации [110]. Суть метода таких испытаний состоит в том, что в двух-, трёх- или четырёхэлектродной электрохимической ячейке, состоящей из рабочего электрода (исследуемый образец), электрода сравнения, который обладает максимально устойчивым и идеально воспроизводимым потенциалом, а также противоэлектрода (вспомогательного электрода), который обеспечивает протекание электрического тока через ячейку, производится линейная развёртка потенциала с одновременной прецизионной фиксацией протекающих в ней токов. Форма получаемых кривых позволяет судить о коррозионных свойствах исследуемого образца в данном растворе. Электрохимическая система состояла из потенциостата-гальваностата P-45X (ОАО "Electrochemical Instruments", Россия) и трехэлектродной ячейки. Образцы площадью 50 мм^2 подвергались воздействию раствора. Эксперименты проводились с использованием насыщенного Ag/AgCl электрода в качестве эталонного и графитового противоэлектрода. Для достижения стабильного состояния образцы помещались в раствор при

потенциале разомкнутой цепи на 1 ч перед каждым измерением. Потенциал изменялся от -400 мВ (относительно потенциала разомкнутой цепи) до 2000 мВ со скоростью сканирования 1 мВ/с. Используемая схема коррозионных испытаний представлена на рисунке 2.12.

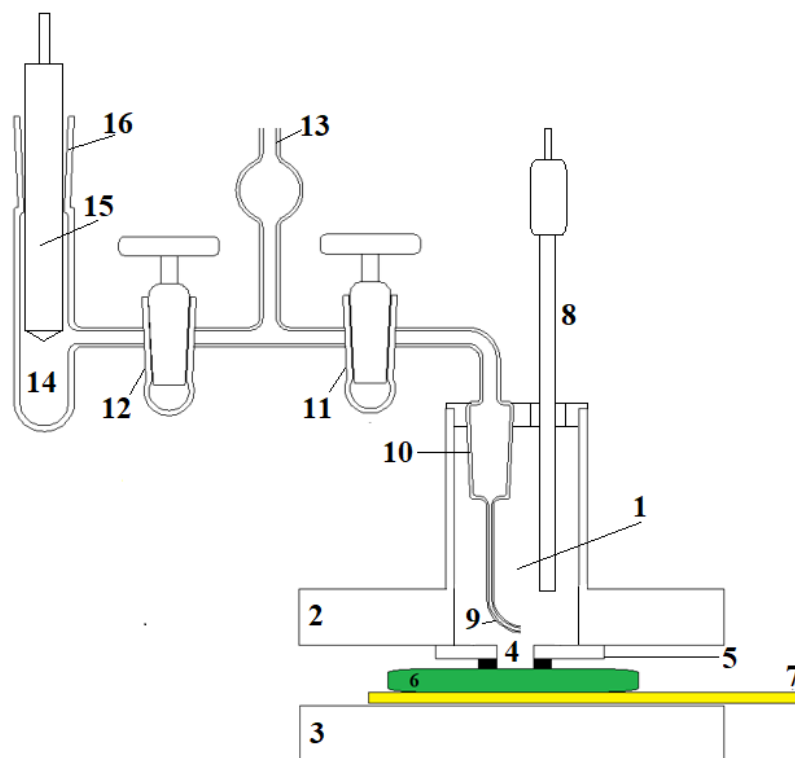


Рисунок 2.12. Схема коррозионных испытаний. 1 – основной рабочий объём, заполняемый электролитом, в него же опускаются вспомогательный электрод (8) и мостик электрода сравнения; 2 – верхний фланец – прижим образца; 3 – нижний фланец – прижим образца; 4 – отверстие контакта испытуемого образца (рабочего электрода) с рабочим раствором; 5 – прокладка; 6 – испытуемый образец; 7 – токосъёмник; 9 - носик для подвода к рабочему электроду (капилляр Лuggина); 10 - шлиф для фиксации в основной рабочей емкости; 11, 12 – краны для заполнения; 13 - трубка для засасывания растворов через краны; 14 – емкость электрода сравнения; 15 – электрод сравнения Ag/AgCl; 16 – шлиф для фиксации электрода сравнения.

Потенциал коррозии (E_{cor}), плотность тока коррозии (i_{cor}) и сопротивление поляризации (R_p) рассчитывали и анализировали в программе ES8 (ОАО "Электрохимические приборы", Россия) по методу Штерна-Гири [111]. Согласно этому методу, плотность тока коррозии описывается выражением:

$$i_{cor} = \frac{|B|}{R_p}, \quad (2.14)$$

где

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)}, \quad (2.15)$$

здесь B – коэффициент Штерна-Гири; β_a – Тафелевский наклон анодной кривой; β_c – Тафелевский наклон катодной кривой, i_{cor} – ток коррозии в пересечении Тафелевских касательных.

Коррозионные процессы для рассматриваемых покрытий в растворе NaCl протекают в основном за счёт катодной реакции восстановления кислорода. Скорость протекания этой реакции является критерием оценки интенсивности коррозионных процессов в данной среде. Изменение скорости протекания реакции выражается в изменении E_{cor} и i_{cor} , а именно, чем они меньше, тем медленнее протекает реакция. Сопротивление поляризации R_p показывает отношение ΔE к Δi и также может служить критерием оценки скорости протекания реакции [112].

При использовании в качестве электролита растворов NaCl возможно возникновение питтинговой (точечной) коррозии. Такой тип разрушения наблюдается при наличии в коррозионной среде ионов-активаторов процесса (Cl, Br, I) и пассиваторов. При питтинговой коррозии из металла точечно выходят значительные объёмы растворенного металла. Это выражается в резком увеличении (на несколько порядков) величины протекающего в цепи тока при достижении определённого потенциала, достаточного для активации процесса. Наиболее часто встречающейся средой, в которой возможна питтинговая коррозия – это морская вода.

2.4 Математические модели, задействованные для анализа механизмов усиления скорости осаждения, расчёта пространственного распределения плотности потоков осаждаемых частиц и потоков энергии, поступающих на подложку

Расчёты условий осаждения производились с помощью комплекса компьютерных программ, разработанных в НОЦ Б.П. Вейнберга ТПУ. Ниже описана суть методов, реализованных в этих программных кодах.

2.4.1. Расчёт скорости удаления частиц с поверхности мишени

Использование сильно разогретой хромовой мишени приводит к возникновению сублимации на её поверхности дополнительно к распылению. Следовательно, при расчёте потоков атомов хрома, эмитируемых с поверхности мишени, необходимо учитывать, что в общем случае они должны складываться из двух компонентов: распылённых (F_{sput}) и сублимированных (F_{subl}) атомов, т.е. $F_{sum} = F_{sput} + F_{subl}$.

Плотность потока распылённых частиц пропорциональна плотности тока ионов I_{ion} , экстрагируемых из области локализации плазмы вблизи мишени, и коэффициенту распыления S :

$$F_{sput} = \frac{S \cdot I_{ion}}{q}, \quad (2.16)$$

где q – заряд электрона.

Коэффициент столкновительного распыления S зависит от энергии ионов. Они её приобретают в результате ускорения в электрическом поле, создаваемом разностью потенциалов в прикатодном пространстве. Эта величина равна напряжению в разрядном промежутке, которое по данным из [113] примерно равно $0,75U$, где U - напряжение в электрической цепи МРС. Плотность ионного тока I_{ion} также определяется по данным о токе, измеренном в экспериментах. Распределение I_{ion} вдоль поверхности мишени по радиусу r повторяет

распределение горизонтальной составляющей вектора магнитной индукции вблизи мишени [8] или, что почти одно и то же, глубины зоны эрозии мишени. Коэффициенты распыления рассчитывались с использованием программного кода SRIM [114].

Плотность потока сублимированных атомов рассчитывалась с помощью уравнения Герца-Кнудсена:

$$F_{subl} = \frac{1}{(2\pi mkT)^{1/2}} p_{sat}(T), \quad (2.17)$$

где m – масса испаряющегося атома, k – постоянная Больцмана, $p_{sat}(T)$ – давление насыщенного пара при температуре поверхности T . Температура поверхности мишени МРС рассчитывалась путём решения краевой задачи, сформулированной на основе уравнения теплопроводности, записанного в цилиндрической системе координат с азимутальной симметрией, с учетом фазовых превращений первого порядка. Математическая постановка этой задачи подробно описана в [8].

2.4.2. Расчёт скорости осаждения и плотности потока осаждаемых частиц

Расчёты плотности потока осаждаемых частиц и скорости роста покрытий выполнялись по методике, основанной на использовании второго закона Ламберта-Кнудсена [115]. В случае, когда мишень и подложка имеют плоскую форму, причём начало координат находится в плоскости, совпадающей с поверхностью мишени, оси Ox и Oy лежат на ней, а ось Oz ей перпендикулярна, то плотность потока осаждаемых частиц F_{dep} в любой точке на поверхности подложки с координатами (x, y, z) может быть рассчитана по следующей формуле:

$$F_{dep}(t, x, y, z) = \iint_{S_t} \frac{F_{sum}(x_t, y_t) \cos \varphi(t, x_t, y_t) \cos \gamma(t, x_t, y_t)}{\pi L^2(t, x_t, y_t)} dx_t dy_t, \quad (2.18)$$

где S_t – площадь поверхности мишени; x_t, y_t – координаты центра любой элементарной площадки $dx_t dy_t$ на поверхности мишени, где формируется поток эмитируемых частиц с плотностью $F_{sum}(x_t, y_t)$; L – расстояние между точками (x, y)

на поверхности подложки и (x_t, y_t) на мишени, φ – угол между нормалью к поверхности мишени и вектором, соединяющим точки (x, y) на подложке и (x_t, y_t) на поверхности мишени, γ – угол между нормалью к подложке и вектором, соединяющим точки (x, y) на подложке и (x_t, y_t) на поверхности мишени.

Так как подложка совершает планетарное вращение в пространстве камеры относительно мишени (параметры вращения описаны в п 2.1.1), то положение подложки в принятой системе координат периодически изменяется в течение времени t по мере движения плеча карусели и держателя подложки вокруг своей оси.

В случае параллельного расположения плоскостей подложки и мишени формула (2.18) приобретает более простой вид:

$$F_{dep}(x, y, L) = \frac{L^2}{\pi s_t} \iint \frac{F_{sum}(x_t, y_t) dx_t dy_t}{\left(L^2 + (x - x_t)^2 + (y - y_t)^2\right)^2}, \quad (2.19)$$

где L – расстояние между параллельно расположенными мишенью и подложкой.

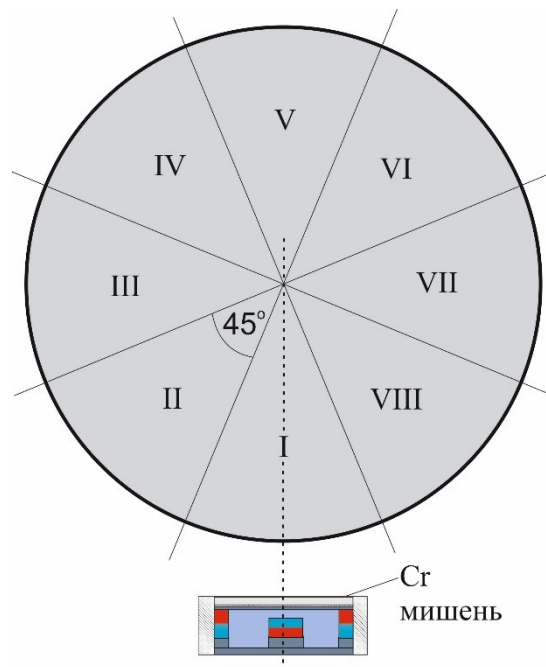


Рисунок 2.13. Схематическое представление пространственной области перед мишенью, в которой перемещается подложка в процессе осаждения покрытия.

В проведённых экспериментах период вращения плеча карусели $t_1=48$ с, а период вращения подложки вокруг оси держателя $t_2 \approx 6$ с. Следовательно, подложка совершает 8 полных оборотов вокруг оси держателя за один период вращения карусели. Поэтому для упрощения расчётов область, в которой происходит осаждение покрытия за один период вращения карусели, была разбита на 8 секторов (рис 2.13). Количество атомов хрома, поступивших на подложку при прохождении через любой из секторов, приближённо равно:

$$N_i = F_{sum,i}^{\parallel} \cdot t_2 \cdot k_{dep}, \quad (2.20)$$

где $F_{sum,i}^{\parallel}$ - плотность потока атомов хрома, поступающих на поверхность подложки, когда она расположена параллельно поверхности мишени при прохождении сектора i ($i=I..VIII$, см. рис. 2.13); k_{dep} - часть периода t_2 вращения подложки вокруг оси держателя, когда происходит поступление частиц, летящих со стороны мишени, на поверхность растущего покрытия (экспериментальные исследования показали, что $k_{dep} \approx 0,25$). Если предположить, что движение подложки начинается с параллельной позиции из центра сектора I, т.е. когда она находится напротив центра мишени, то $F_{sum,i}^{\parallel}$ соответствует середине каждого сектора.

Усреднённая по периоду вращения карусели плотность потока атомов хрома, осаждённых на поверхность растущей плёнки равна:

$$\bar{F}_{dep,Cr} = \sum_{i=I}^{VIII} N_i / t_1, \quad (2.21)$$

где t_1 - период вращения карусели.

Скорость осаждения покрытия из хрома в режиме планетарного вращения подложки можно рассчитать по формуле:

$$V_{dep,rot} = \bar{F}_{dep,Cr} / n_{Cr}, \quad (2.22)$$

где n_{Cr} - атомная плотность хрома.

Для случая неподвижной параллельно расположенной подложки скорость осаждения рассчитывалась подстановкой в формулу (2.22) выражения (2.19).

2.4.3. Величина кинетической энергии, поступающей на поверхность растущего покрытия в расчёте на один осаждаемый атом хрома

Для определения величины E_a - кинетической энергии, поступающей на поверхность растущего покрытия в расчёте на один осаждаемый атом хрома, были использованы экспериментальные измерения плотностей ионного тока I_{ion} в позициях подложек, соответствующих серединам секторов, показанным на рис 2.13. Тогда усреднённая по периоду карусели величина плотности потока ионов, поступающих на поверхность растущего покрытия одновременно с атомами хрома, равна:

$$\bar{F}_{ion} = \left(\sum_{i=1}^{VIII} I_{ion,i} \right) / q \cdot (t_2 / t_1) \cdot k_{dep}, \quad (2.23)$$

где q – заряд электрона (т.е. предполагается, что все ионы однозарядные).

Если принять, что энергия ионов $E = U_{bias}$ (эВ), где U_{bias} – величина отрицательного электрического потенциала, под которым находилась подложка, то имеем:

$$E_a = \frac{U_{bias} \cdot \bar{F}_{ion}}{\bar{F}_{dep,Cr}} \text{ (эВ)}. \quad (2.24)$$

Глава 3. Характеристики разряда и скорость осаждения CrN_x покрытий при магнетронном распылении горячей мишени

Глава 3 настоящей диссертационной работы посвящена описанию установленных закономерностей функционирования разряда и скоростей осаждения CrN_x покрытий при магнетронном распылении горячей мишени в условиях раздельной подачи реактивного и рабочего газов и действия РПГ.

3.1 Особенности разряда при работе магнетрона с горячей хромовой мишенью по сравнению с традиционным реактивным магнетронным распылением

Одной из важных особенностей реализованной в настоящей работе схемы магнетронного распыления горячей мишени является присутствие ассистирующего РПГ. Его действие значительно влияет на кинетику происходящих процессов и должно способствовать значительному увеличению количества актов возбуждения, диссоциации и ионизации частиц в вакуумной камере [93, 94]. Для изучения создаваемого им эффекта исследовался состав плазмы вблизи распыляемой поверхности мишени и в области, прилегающей к РПГ, методом оптико-эмиссионной спектроскопии. Схема эксперимента и оборудование описаны в разделах 2.1 и 2.2.

На рисунке 3.1 представлены спектры оптической эмиссии в области, прилегающей к РПГ, и вблизи поверхности распыляемой мишени в зависимости от приложенной мощности РПГ. Для идентификации оптического спектра атомов, ионов и молекул в газовом разряде использовалась база данных спектров NIST [116] версии 5.3.

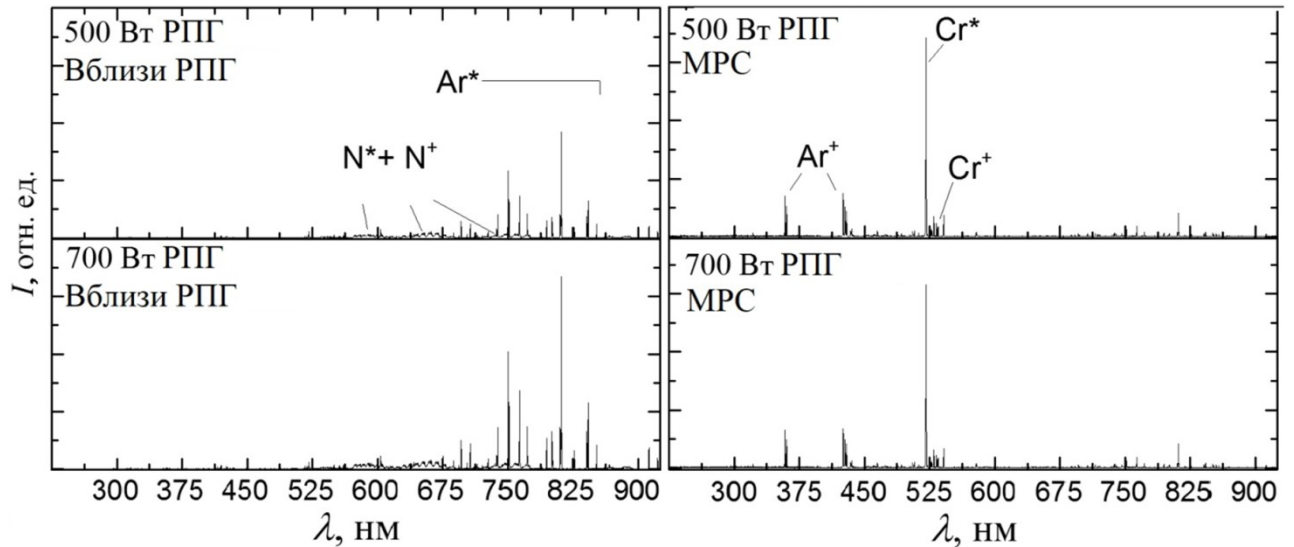


Рисунок 3.1. Спектры оптической эмиссии разрядов вблизи РПГ и вблизи мишени МРС в зависимости от мощности РПГ (* - возбуждённые атомы). Плотность мощности МРС $W_{mag} = 15,7 \text{ Вт/см}^2$.

Как видно из спектров оптической эмиссии, в исследуемых областях состав плазмы значительно отличается. При рассмотрении спектров в области разряда вблизи мишени МРС можно отметить, что наблюдается доминирование линий эмиссии Ar^+ , Cr^* и Cr^+ , причём изменение мощности РПГ практически не оказывает никакого влияния на интенсивность оптической эмиссии. Линий оптической эмиссии, присущих N^* либо N^+ обнаружено не было (см. также рис. 3.3). Иная ситуация наблюдается вблизи РПГ. Основным источником оптической эмиссии в данном случае являются возбужденные атомы N^* и Ar^* , и ионы N^+ . Так как азот является молекулярным газом, то вероятным является и наличие возбужденных молекулярных состояний. Это подтверждается наличием эмиссионных молекулярных полос, характерных для N_2 в спектре РПГ (см. рис 3.1). Увеличение мощности РПГ приводит к увеличению интенсивности оптической эмиссии всех ранее обнаруженных компонентов. Этот факт обусловлен увеличением энергии, передающейся электронам в области воздействия РПГ, что в свою очередь приводит к увеличению количества актов ионизации, возбуждения и диссоциации, сопровождающихся соответствующим излучением. Различие в составе разрядов наблюдается в широком диапазоне параметров процесса: при мощности РПГ от 300 до 1250 Вт и величине расхода

N_2 вплоть до $70 \text{ см}^3/\text{мин.}$ при постоянном расходе Ar равном $45 \text{ см}^3/\text{мин.}$ Минимальная и максимальная величина мощности РПГ обусловлена его техническими характеристиками и особенностями функционирования. Критерием ограничения диапазона поступающего в вакуумную камеру потока азота является полное давление в камере, которое не должно превышать 1 Па при использовании РПГ из-за технических особенностей прибора. Таким образом, разный состав плазмы, фиксируемый методом ОЭС, наблюдается во всём технически доступном диапазоне рабочих параметров используемого оборудования.

Состав разряда вблизи РПГ был детально проанализирован. Для этого оценивалась эволюция интегральных интенсивностей каждого компонента плазмы в зависимости от различных рабочих параметров (поток азота, мощность РПГ). Интегральные интенсивности $I_{int}(A)$ рассчитывались путём сложения всех интенсивностей для каждого отдельного компонента, исходя из выражения:

$$I_{int}(A) = \sum_{i=0}^n I_i(A), \quad (3.1)$$

где A – компонент плазмы (N^+ , N^* , Ar^*); i – спектральная линия, соответствующая компоненту плазмы.

Затем рассчитывались относительные интенсивности $R(A)$ каждого компонента плазмы.

$$R(A) = \frac{I_{int}(A)^x}{I_{int}(A)^{700}} \cdot 100\%, \quad (3.2)$$

где x – мощность РПГ, $I_{int}(A)^{700}$ – интегральная интенсивность компонента A при мощности РПГ равной 700 Вт .

Относительная интенсивность $R(A)$ компонентов N^+ , N^* , Ar^* представлена на рисунке 3.2

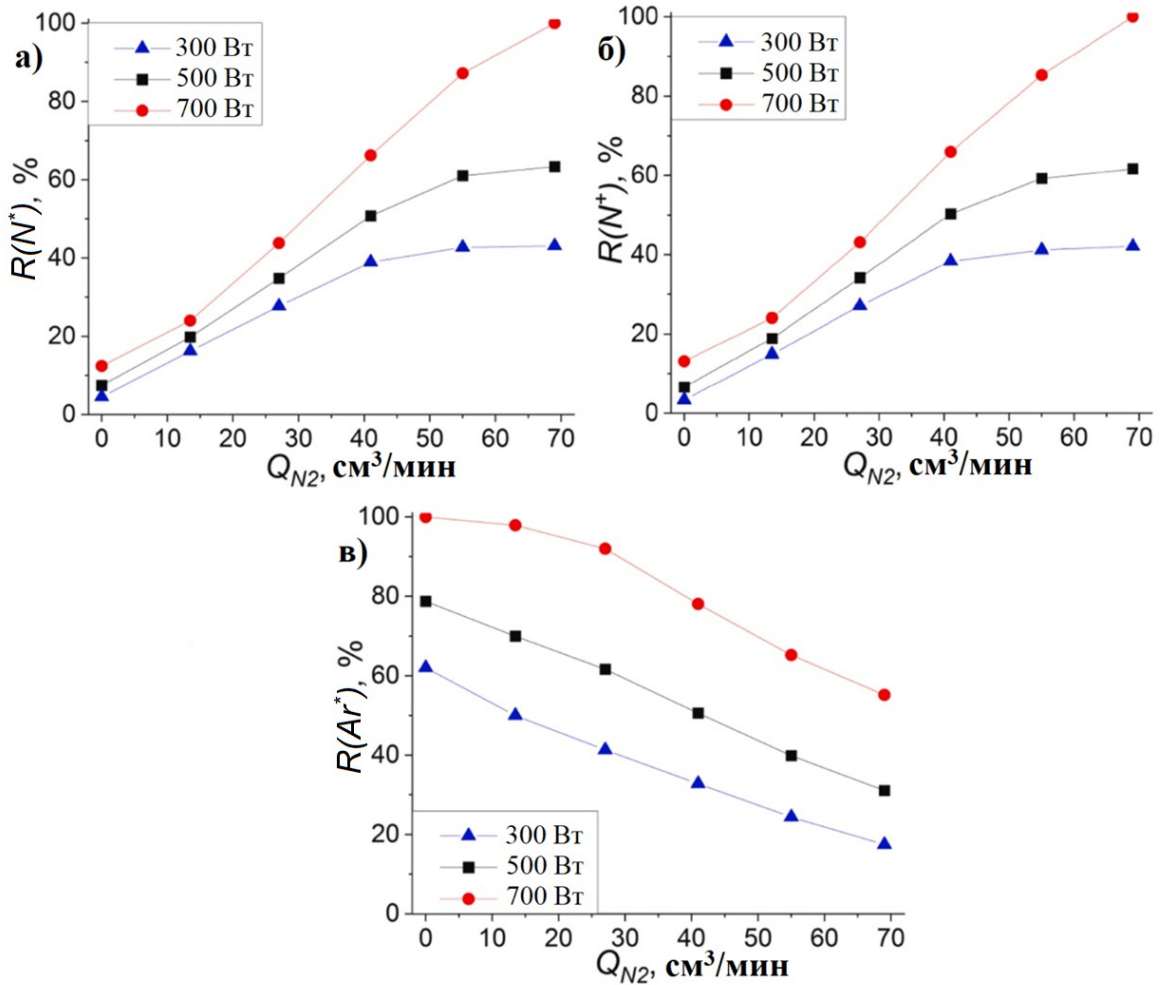


Рисунок 3.2. Эволюция относительных интенсивностей компонент плазмы вблизи РПГ в зависимости от мощности РПГ (300, 500 и 700 Вт) и напуска азота, поступающего в вакуумную камеру: а) для возбуждённых атомов азота; б) ионов азота; в) возбуждённых атомов аргона ($Q_{Ar} = 45 \text{ см}^3/\text{мин}$, $W_{mag} = 15,7 \text{ Вт}/\text{см}^2$).

Так как поток молекулярного азота поступает непосредственно в область РПГ, его увеличение приводит к значительному снижению содержания аргона вблизи РПГ. Однако увеличение мощности РПГ также приводит к увеличению интегральных интенсивностей спектральных линий, соответствующих возбуждённым состояниям атомов аргона. Следует отметить, что наблюдается выход на насыщение интенсивности излучения возбуждённых атомов и ионов азота по мере увеличения величины его напуска. Данный факт свидетельствует о том, что эффективность РПГ как инструмента для диссоциации и ионизации частиц снижается с увеличением их концентрации.

Был проведён сравнительный анализ спектров оптического излучения плазмы для случаев горячей и охлаждаемой мишеней (рис. 3.3).

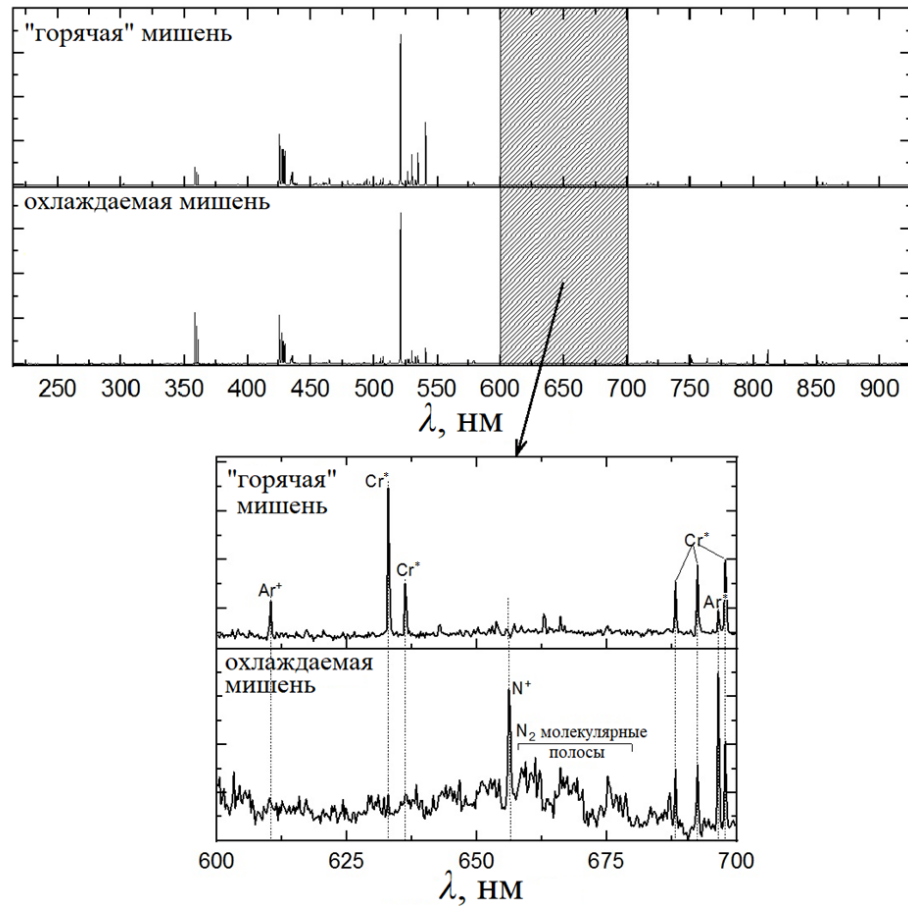


Рисунок 3.3. Спектры оптической эмиссии плазмы вблизи поверхности распыляемой Cr мишени для случаев горячей и охлаждаемой мишеней ($W_{mag} = 15,7 \text{ Вт/см}^2$; $W_{PII} = 500 \text{ Вт}$; $Q_{N_2} = 55 \text{ см}^3/\text{мин.}$; $Q_{Ar} = 45 \text{ см}^3/\text{мин.}$; $P = 0,58 \text{ Па}$).

Как видно из спектров, в случае горячей мишени не наблюдаются эмиссионные линии и полосы, характерные для атомов, ионов и молекул азота, которые наблюдаются в случае охлаждаемой мишени.

Таким образом, в случае распыления горячей мишени азот не фиксируется в области горения разряда. Это обстоятельство находится в согласии с отсутствием гистерезиса в зависимостях полного давления в камере, а также тока и напряжения разряда от величины напуска азота в камеру, что подтверждается данными экспериментов, представленными на рисунке 3.4. Здесь использовалась мощность МРС 1000 Вт (плотность мощности $15,7 \text{ Вт/см}^2$). При ней, как будет показано дальше, поток сублимированных атомов хрома составляет небольшую

величину по сравнению с потоком расплывённых атомов, что обусловлено разогревом мишени до температуры ~ 1561 К, которая была рассчитана с использованием расчётной методики, описанной в [8]. Мощность РПГ была равна 500 Вт. Общее давление увеличилось с 0,30 до 0,85 Па при увеличении напуска N_2 от 0 до 90 $см^3/мин$. Петля гистерезиса обычно образуется при реактивном магнетронном распылении, когда напуск реактивного газа увеличивается и затем уменьшается до первоначального значения. Небольшая площадь или отсутствие петли гистерезиса указывает на высокую стабильность процесса осаждения. Сравнение зависимостей на рисунке 3.4 показало, что традиционная схема осаждения (т.е. распыление охлаждаемой мишени при совместном вводе смеси Ar и N_2 , рис. 3.4(в)) характеризуется наибольшей по площади петлёй гистерезиса, а значит и самой низкой стабильностью. Использование отдельных вводов газов привело к более высокой стабильности процесса осаждения. Более того, минимальная площадь петли гистерезиса наблюдалась для осаждения с горячей Cr мишенью и отдельными газовыми вводами (рис. 3.4(а)).

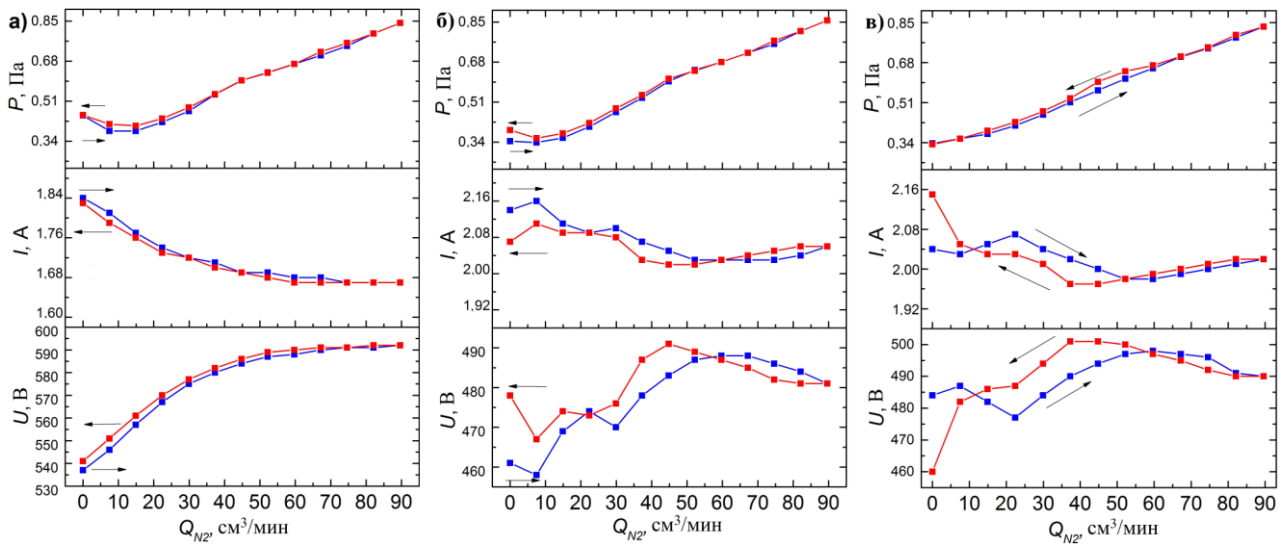


Рисунок 3.4. Зависимости напряжения, тока и давления от напуска азота в камеру для случаев (а) горячей и (б) охлаждаемой Cr мишени с ассистированием РПГ ($W_{РПГ} = 500$ Вт) и отдельными вводами газа, (в) «классической» схемы распыления охлаждаемой Cr мишени в реактивной атмосфере $Ar+N_2$ ($W_{mag} = 15,7$ Вт/ $см^2$; $Q_{Ar} = 45$ $см^3/мин$). Стрелками показаны направления увеличения/уменьшения напуска N_2 .

Из всего этого можно сделать вывод о том, что распыление горячей Cr мишени и рост покрытия проводились в областях с различным составом атмосферы. Разделение ввода газов привело к образованию инертной атмосферы вблизи распыляемой мишени с преобладающим содержанием атомов и ионов Ar.

Представляется, что высокая температура мишени является очень важным фактором, определяющим состав плазмы и поведение магнетронного разряда в использованной нами схеме осаждения. Так, к примеру, Д. Мерксом и А. Биллардом [84, 85] тоже было обнаружено уменьшение эффекта гистерезиса в зависимостях тока и напряжения разряда от напуска реактивного в случае распыления горячей мишени из Ti. Причем подобное поведение электрических параметров разряда наблюдалось для двух типов газовой смеси: Ar + N₂ и Ar + O₂. В случае титановой мишени подобное поведение объяснялось увеличением кинетики диффузии металлоидов (снижение на 3-4 порядка для азота, на 2 порядка для кислорода) в глубину мишени за счёт аллотропного превращения материала мишени (α -Ti \rightarrow β -Ti) при нагреве свыше 882 °C.

В нашем случае с горячей хромовой мишенью, скорее всего, имеет место затруднение образования химических соединений хрома с азотом, о чём свидетельствуют фазовые диаграммы для хрома с азотом при низких давлениях, опубликованные в [117]. Их вид показан на рис. 3.5.

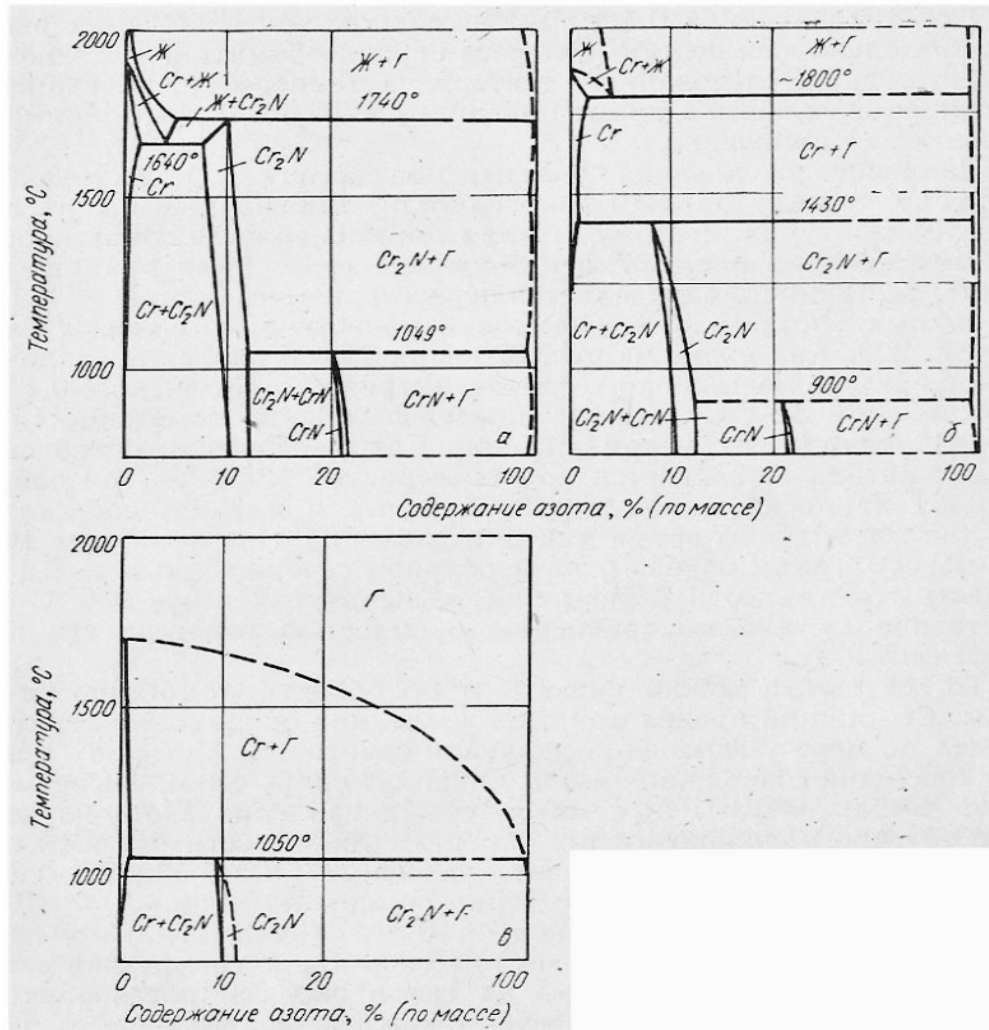


Рисунок 3.5. Изобарные сечения диаграммы состояния системы хром – азот при давлении 10^5 Па (1 атм) (а), 10^4 Па (10^{-1} атм) (б) и 10^2 Па (10^{-3} атм) [117].

На сечении при $P = 10^2$ Па (рис. 3.5, в) и $T > 1073$ К находится лишь одна трёхфазная реакция – это разложение Cr_2N фазы на газ и твёрдый раствор азота в Cr [117]. Дальнейшее снижение давления не приводит к изменению наблюдаемой картины, и при температуре выше 1323 К соединения хрома и азота не образуются.

В силу того, что азот не фиксируется в области мишени и не наблюдается эффект гистерезиса в зависимостях тока и напряжения разряда от напуска азота в вакуумную камеру, можно сделать вывод о том, что процесс распыления горячей Cr мишени протекает в металлическом режиме.

Для оценки влияния РПГ на поведение магнетронного разряда были получены вольтамперные характеристики (ВАХ) МРС для различных комбинаций значений напуска азота в вакуумную камеру и мощностей РПГ (рис. 3.6).

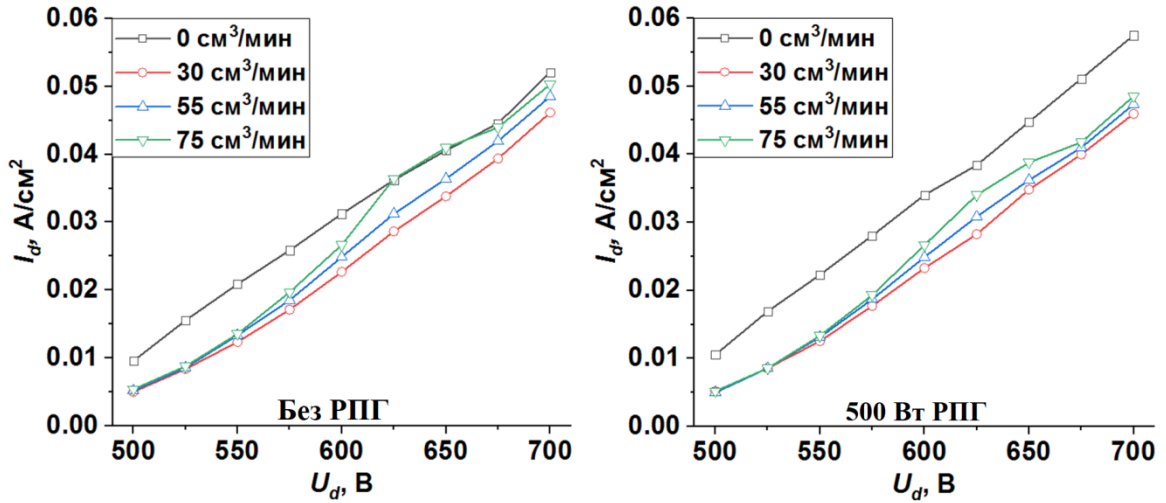


Рисунок 3.6. ВАХ МРС ($W_{mag} = 15,7 \text{ Вт/см}^2$) с горячей мишенью для разных значений напуска азота при работе без РПГ и с $W_{РПГ} = 500 \text{ Вт}$ ($Q_{Ar} = 45 \text{ см}^3/\text{мин.}$).

ВАХ имеют линейный вид, который характерен для классических МРС при распылении металлических мишеней в среде инертного газа [118]. При добавлении в вакуумную камеру азота происходит снижение тока разряда примерно в 2 раза. Влияние мощности РПГ на ВАХ не является столь же очевидным (рис. 3.7).

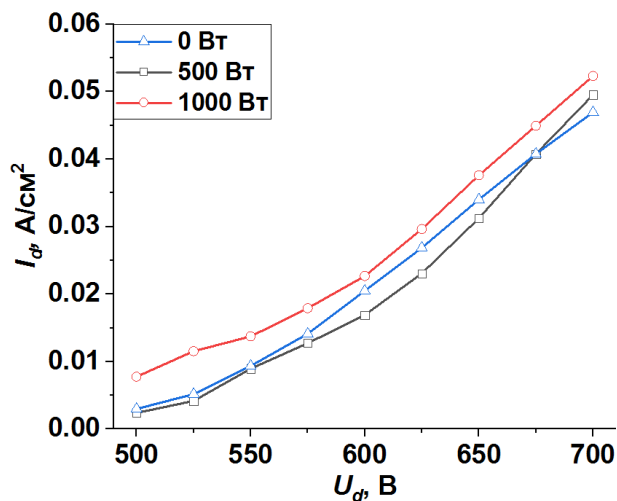


Рисунок 3.7. ВАХ МРС ($W_{mag} = 15,7 \text{ Вт/см}^2$) с горячей мишенью для различных значений мощности РПГ ($Q_{Ar} = 45 \text{ см}^3/\text{мин.}$; $Q_{N_2} = 55 \text{ см}^3/\text{мин.}$).

Включение РПГ при мощности 500 Вт приводит к небольшому снижению тока разряда, однако при мощности 1000 Вт уже заметно значительное увеличение среднего тока разряда. Оно происходит за счёт дополнительного возбуждения, диссоциации и ионизации газов, находящихся в составе атмосферы вакуумной камеры.

В работе [84] представлено сравнение ВАХ для горячей и охлаждаемой хромовой мишени при распылении в инертной среде аргона. В ней показано, что использование горячей хромовой мишени не приводит к изменению линейного характера ВАХ, но характеризуется увеличением среднего тока разряда. Сравнение изучаемого нами случая работы МРС в реактивной атмосфере ($\text{Ar} + \text{N}_2$) с результатами в работе [84] приводит к выводу о том, что поведение ВАХ разряда в реактивной среде не отличается от случая распыления горячей хромовой мишени в инертной среде аргона.

3.2 Механизмы и закономерности нелинейного роста скорости осаждения CrN_x покрытий при увеличении мощности магнетрона

Известно, что скорость осаждения при магнетронном распылении охлаждаемой мишени линейно зависит мощности МРС. В случае же горячей мишени увеличение мощности магнетрона, как было показано в [8, 9, 82-85], приводит к экспоненциальному росту скорости осаждения, потому что появляется сублимация дополнительно к распылению.

Для определения мощности магнетрона, при которой наблюдается заметный вклад сублимации Cr мишени в увеличение скорости формирования CrN_x покрытий, была проведена серия экспериментов по исследованию осаждения Cr покрытий в инертной атмосфере аргона без добавления азота. Плотность мощности варьировалась от 6,0 (300 Вт, без сублимации) до 31,9 Вт/см² (1600 Вт, очень интенсивная сублимация мишени). Для изучения осаждения покрытий CrN_x применялся диапазон плотности мощности от 15,9 до 27,9 Вт/см² (800-1400 Вт). Для выяснения влияния нагрева мишени и сублимации на структурно-фазовый и

элементный состав CrN_x покрытий также были получены их образцы при распылении охлаждаемой мишени. Рабочие параметры магнетронного осаждения, измеренные во время экспериментов, приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Рабочие параметры для осаждения Cr и CrN_x покрытий.

	Q_{mag} , Вт	W_{mag} , Вт/см ²	t_{dep} , мин	U_{mag} , В	I_{mag} , А	j_{bias} , мА/см ²	P_{tot} , Па	P_{N_2} , Па
Cr, ГМ	300	6,0	20	434	0,68	без смещения	0,33	-
	500	10,0		466	1,06		0,33	
	800	15,9		657	1,2		0,33	
	1000	19,9		619	1,59		0,34	
	1200	23,9		800	1,48		0,32	
	1400	27,9		663	2,09		0,34	
	1600	31,9		712	2,21		0,32	
CrN_x , ГМ	800	15,9	60	567	1,39	0,31	0,65	0,33
	1000	19,9	45	656	1,51	0,31	0,64	0,32
	1200	23,9	30	722	1,64	0,31-0,62	0,61	0,29
	1400	27,9	20	691	2,01	0,31-0,93	0,58	0,25
CrN, ОМ	1200	18,9	120	669	1,79	0,31	0,62	0,30
	1800	28,3	90	696	2,61	0,31-0,62	0,61	0,29
	2400	37,7	90	723	3,28	0,31-0,62	0,59	0,27
	W_{mag} , Вт/см ²	U_{bias} , В	$W_{РПГ}$, Вт	U_{mag} , В	I_{mag} , А	I_{bias} , А	P_{tot} , Па	P_{N_2} , Па
CrN_x , ГМ	23,9	0	500	658	1,80	без смещения	0,62	0,30
		-100		652	1,82	0,31-0,93	0,59	0,27
		-200		745	1,61	0,31-1,55	0,62	0,30
		-50	850	648	1,83	0,93-2,17	0,52	0,20
			1250	756	1,57	0,31-1,24	0,52	0,20
Примечание: Q_{mag} – мощность МРС; W_{mag} – плотность мощности на мишени; t_{dep} – время осаждения; U_{mag} – напряжение МРС; I_{mag} – ток МРС; I_{bias} – ионный ток на подложку, когда подаётся потенциал смещения; P_{tot} – общее давление в вакуумной камере; U_{bias} – отрицательный потенциал смещения на подложке; $W_{РПГ}$ – мощность РПГ; ГМ и ОМ – горячая и охлаждаемая мишень соответственно.								

Скорости напуска аргона (Q_{Ar}) и азота (Q_{N_2}) составляли 45 и 55 см³/мин., соответственно. Геометрические параметры горячей мишени содержатся в таблице 3.2.

После включения источника питания мишень постепенно нагревалась в течение нескольких минут вместе с постепенным увеличением мощности магнетрона. Такая процедура нагрева помогала устранить чрезмерные изменения температуры и, следовательно, значительные термомеханические напряжения в материале мишени. Этого времени было достаточно для стабилизации температуры. После этого покрытие осаждалось на подложку.

Поскольку создание эрозионного потока атомов на поверхности Cr мишени происходит в металлическом режиме, то скорость формирования покрытия на основе соединений CrN_x контролируется плотностью потока атомарного хрома $F_{dep,Cr}$, поступающего на подложку. Сублимация горячей Cr мишени, интенсивность которой нелинейно возрастает с увеличением мощности магнетрона [6, 82], должна значительно увеличить значение $F_{dep,Cr}$.

Таблица 3.2. Размеры мишени.

Параметр	Размер, м
Диаметр мишени	0,080
Толщина мишени	0,006
Расстояние между мишенью и корпусом магнетрона	0,002
Расстояние между корпусом магнетрона и поверхностью мишени	0,008
Внутренний диаметр посадочного кольца	0,082

Зависимость скорости осаждения хромовых покрытий на неподвижных подложках от мощности и плотности мощности магнетрона представлена на рис. 3.7, где также приведены данные о температуре на поверхности мишени на стадии стабилизации термических и эрозионных процессов в катодном узле магнетрона. Значения для графических линий на рис. 3.8 рассчитаны по методике, приведенной в разделе 2.4, а точки представляют результаты экспериментов по осаждению слоев Cr. В экспериментах подложки закреплялись неподвижно и располагались параллельно мишени на расстоянии 0,1 м.

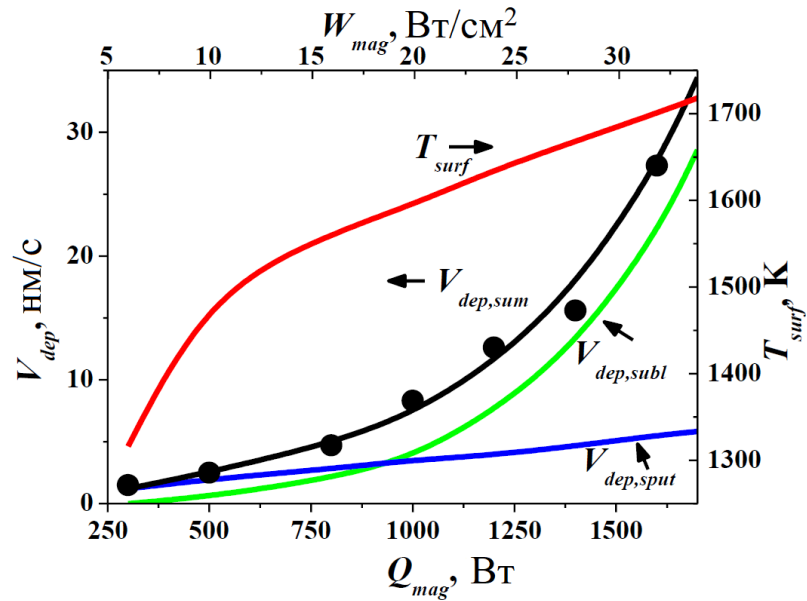


Рисунок 3.8. Зависимость скорости осаждения покрытий Cr ($V_{dep,sum}$) и температуры поверхности мишени (T_{surf}) от мощности (Q_{mag}) и плотности мощности (W_{mag}) магнетрона на неподвижных подложках. $V_{dep,sput}$ и $V_{dep,subl}$ - вклады за счёт распыления и сублимации. Линии – расчетные значения, точки - экспериментальные.

Расчеты позволяют продемонстрировать соотношение вкладов сублимации (кривая $V_{dep,subl}$) и напыления (кривая $V_{dep,sput}$) в общую зависимость $V_{dep,sum}(Q_{mag})$ или $V_{dep,sum}(W_{mag})$. Хорошее соответствие результатов расчета и экспериментальных данных свидетельствует о надежности использованных численных моделей, включая использование формулы (2.18) и (2.19) для расчета плотности потока осажденных атомов хрома на поверхности растущего покрытия. Как показано на рис. 3.8, покрытие растет при мощности ниже 10 Вт/см² в основном за счет распыления. При более высокой мощности мишень нагревается достаточно, чтобы на ее поверхности появилась заметная сублимация. Более того, при $Q_{mag} \approx 900$ Вт ($W_{mag} \approx 18$ Вт/см²) вклады от сублимации и распыления практически равны. Дальнейшее увеличение мощности магнетрона приводит к значительному и нелинейному увеличению $V_{dep,sum}$ из-за увеличения скорости сублимации, поскольку она имеет экспоненциальную зависимость от температуры поверхности мишени [6]. Если бы не было сублимации, скорость осаждения увеличивалась бы пропорционально увеличению W_{mag} , поскольку скорость распыления практически линейно зависит от плотности мощности

магнетрона. При мощности 1600 Вт ($31,9 \text{ Вт/см}^2$), которая была максимальной в представленных здесь экспериментах, скорость роста покрытия Cr при использовании сублимирующей мишени примерно в 6 раз превышала значение V_{dep} , как это было бы в случае распыления охлаждаемой мишени.

Покрyтия на основе соединений хрома и азота осаждались при планетарном вращении подложек. Напуск азота в камеру и само осаждение начинались через некоторое время после включения источника питания, когда электрические параметры магнетрона и температуры мишени стабилизировались. Процессу способствовали активный источник РПГ и отрицательный потенциал, приложенный к подложке. Длительность осаждения, которая зависела от мощности магнетрона, выбиралась такой, чтобы формировались покрытия с близкими толщинами (см. табл. 3.1). Скорость осаждения рассчитывалась по формуле: $V_{dep} = d / t_{dep}$, где d – толщина полученного в эксперименте покрытия, а t_{dep} – длительность осаждения. На рис. 3.9 представлена полученная зависимость скорости осаждения покрытий от плотности мощности магнетрона с горячей и охлаждаемой мишенью. Зависимость $V_{dep}(W_{mag})$ в случае горячей мишени является нелинейной с увеличением мощности магнетрона. Более того, эта нелинейная зависимость коррелирует с поведением $V_{dep}(W_{mag})$ для случая осаждения чистого Cr покрытия с использованием той же горячей мишени Cr (см. рис. 3.8). Сравнивая графики на рисунках 3.8 и 3.9, можно увидеть, что сублимация заметно способствует значительному увеличению скорости формирования покрытий на основе соединений CrN_x при мощности магнетрона выше 800 Вт ($15,9 \text{ Вт/см}^2$).

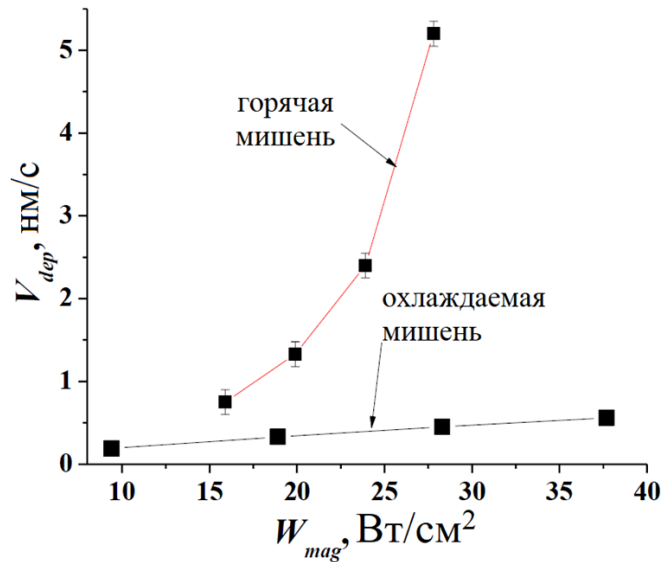


Рисунок 3.9. Экспериментальная зависимость скорости осаждения CrN_x покрытий (V_{dep}) в случае планетарного вращения подложек от плотности мощности W_{mag} для «горячей» и охлаждаемой мишеней.

На рис. 3.9 приведены данные по скорости роста покрытий CrN_x , которые были получены при распылении охлаждаемой мишени с аналогичными геометрическими параметрами (черная линия). Близкие по значениям скорости осаждения CrN_x покрытий были получены другими научными группами при магнетронном распылении охлаждаемых Cr мишеней в смеси аргона и азота [5, 120, 123, 124]. Зависимость V_{dep} от W_{mag} для охлажденной мишени на рис. 3.9 имеет ярко выраженную линейную зависимость, что объясняется отсутствием сублимации и, следовательно, только распылением поверхности охлаждаемой мишени.

Сравнение данных кривых позволяет сделать вывод, что сублимация горячей Cr мишени увеличивает скорость осаждения покрытий, образованных соединениями хрома и азота, в 2-12 раз в диапазоне плотности мощности от 18 до 28 Вт/см².

Для того, чтобы сделать более точные выводы о скоростях осаждения покрытий на подложки в условиях приложения отрицательного потенциала, необходимо оценить влияние притягиваемых ионов из окружающей среды, так как они могут распылять поверхность растущего покрытия. Точная структура потока ионов, бомбардирующих растущее покрытие в атмосфере аргона и азота,

неизвестна. Очевидно, что он включает ионы газов (Ar^+ и N^+) и может содержать некоторое количество ионов Cr^+ . Эти ионы имеют кинетическую энергию, которая определяется величиной U_{bias} . Эксперименты в данном исследовании проводились при $U_{bias} = -50$ эВ. Скорости распыления растущих покрытий рассчитывались по формуле $V_{coat,sput} = Y(U_{bias})I_{bias}/n_{at}S_{sub}$, где $Y(U_{bias})$ - коэффициент распыления покрытий при воздействии ионов с энергией, соответствующей потенциалу смещения U_{bias} , I_{bias} - плотность тока смещения, n_{at} - атомная плотность вещества покрытия, S_{sub} - площадь поверхности подложки и держателя (в данных экспериментах $S_{sub} = 35,5 \text{ см}^2$). Расчеты показали, что при $U_{bias} = -50$ эВ распыляется не более 2% растущей пленки, даже для комбинации "ионы аргона – хром", которая характеризовалась самым высоким коэффициентом распыления среди всех возможных случаев, и при среднем токе смещения $I_{bias} = 0,63 \text{ мА/см}^2$ (см. табл. 3.1). Следовательно, данные по скорости осаждения, полученные в экспериментах с $U_{bias} = -50$ эВ, не нуждаются в корректировке на учет распыления.

3.3 Влияние концентрации азота на скорость осаждения CrN_x покрытий при умеренной мощности магнетрона

Исследование влияния концентрации азота в вакуумной камере и мощности РПГ на скорость осаждения CrN_x покрытий было выполнено при умеренной плотности мощности магнетрона $15,7 \text{ Вт/см}^2$, когда доля сублимированных атомов хрома в осаждаемом потоке составляет примерно половину от распылённых.

Покрyтия CrN_x осаждались при постоянном напуске Ar ($45 \text{ см}^3/\text{мин.}$) и изменяемом напуске N_2 . На подложки подавался импульсный отрицательный потенциал смещения до -100 В (частота - 100 кГц , пауза - 3 мкс). Мощность РПГ изменялась от 0 до 700 Вт . Длительность осаждения t_{dep} была постоянной во всех экспериментах (120 мин.). В таблице 3.3 представлены рабочие параметры осаждения CrN_x покрытий.

Таблица 3.3 – Рабочие параметры, обеспечивающие процесс формирования покрытий

№	Q_{N_2} , см ³ /мин	$W_{РПГ}$, Вт	U_d , В	I_d , А	U_{bias} , В	I_{bias} , мА/см ²	P , Па
1	0	500	574	1,72	-50	1,30	0,33
2	27	500	622	1,59	-50	1,30	0,32
3	41	500	608	1,62	-50	1,30	0,40
4	55	500	664	1,48	-50	1,30	0,44
5	55	300	575	1,72	-50	0,39	0,46
6	55	700	562	1,76	-50	1,52	0,45
7	55	500	593	1,66	-	-	0,45
8	55	500	579	1,71	-20	0,96	0,45
9	55	500	585	1,69	-100	1,52	0,43

Примечание: Q_{N_2} – величина напуска азота; $W_{РПГ}$ – мощность РПГ; U_d – напряжение разряда; I_d – ток разряда; U_{bias} – потенциал смещения подложки; I_{bias} – средняя плотность ионного тока на подложку; P – рабочее давление.

Для сравнения также было проведено несколько экспериментов с охлаждаемой мишенью. В данных экспериментах осаждение реализовывалось по осевой схеме подачи подложек, описанной в разделе 2.1.1.

На рис. 3.10 показана зависимость скорости осаждения $V_{dep,phys}$ (т.е. для неподвижной подложки) покрытий CrN_x от напуска N_2 . Расчёт скорости осаждения $V_{dep,phys}$ производился следующим образом:

$$V_{dep,phys} = \frac{d \cdot k_{rot}}{t_{dep}}, \quad (3.3)$$

где k_{rot} – эмпирически определённый безразмерный коэффициент, отражающий отношение толщины покрытия, полученного в случае неподвижной подложки, к случаю с вращающейся подложкой, который был равен 5 для используемой системы осаждения.

Такой пересчёт необходим для сравнимости скорости осаждения с результатами других научных групп, т.к. зачастую оцениваются результаты для статичного расположения подложек.

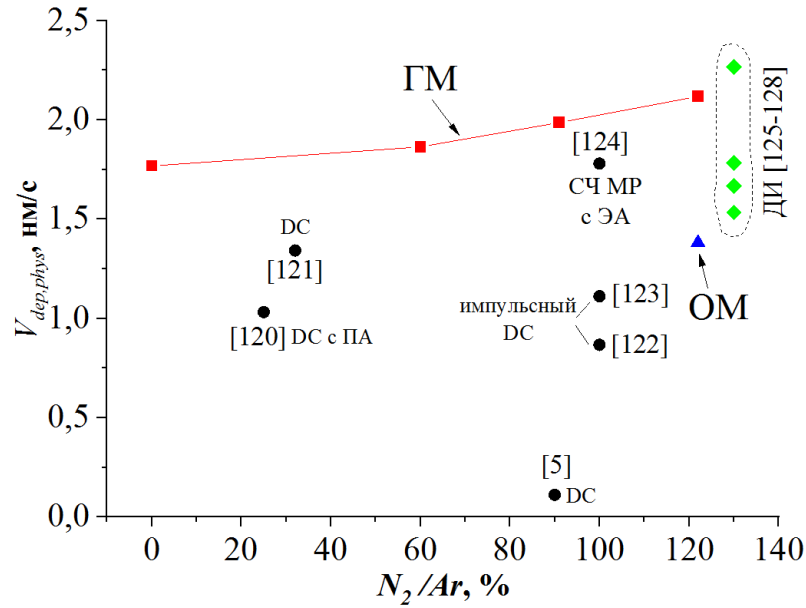


Рисунок 3.10. Скорость осаждения CrN_x покрытий в зависимости от соотношения потоков N_2 и Ar (здесь DC с ПА – магнетронное распыление на постоянном токе с плазменным ассистированием; СЧ МР с ЭА – среднечастотное магнетронное распыление с электронным ассистированием; ДИ – вакуумное дуговое испарение; ГМ и ОМ – горячая и охлаждаемая мишень, соответственно).

Скорость осаждения увеличилась до 20% в рассматриваемом диапазоне соотношения N_2/Ar для случая распыления горячей Cr мишени. Такое поведение не характерно для реактивного магнетронного распыления, где скорость осаждения обычно снижается по мере подачи реактивного газа в вакуумную камеру (например, в [119]). Скорость осаждения была значительно ниже ($127 \rightarrow 83$ нм/мин), когда использовалось распыление охлаждаемой мишени. Это различие было вызвано более высокой скоростью эрозии (распыления и сублимации) горячей Cr мишени по сравнению с охлаждаемой мишенью (где присутствует только распыление).

Анализ литературных данных показал, что скорость осаждения была выше, чем при обычном реактивном магнетронном распылении в атмосфере $\text{Ar}+\text{N}_2$ (постоянный ток [5, 121] или импульсный постоянный ток [122, 123]). Более того, плазменное или электронное ассистирование магнетронного распыления при постоянном токе позволяло получить более низкую производительность осаждения CrN_x [124, 125]. Скорость осаждения покрытий CrN катодно-дуговым

осаждением без фильтрации была такой же или немного выше (92-137 нм/мин в [125-128]) по сравнению с экспериментальными данными.

Также результаты этих исследований подтверждают, что распыление горячей мишени происходит в металлическом режиме в широком диапазоне величины напуска азота в вакуумной камере.

Выводы к главе 3 приведены ниже.

1. Магнетронное осаждение Cr-N покрытий при использовании горячей хромовой мишени происходит в металлическом режиме распыления; при этом отсутствует гистерезис в зависимостях полного давления в камере, а также тока и напряжения разряда в широком диапазоне изменения концентрации реактивного газа азота.

2. Исследованы возможности магнетронных распылительных систем с горячими мишенями для повышения скорости осаждения покрытий, основанных на соединениях хрома и азота. Установлено, что из-за сублимации горячей хромовой мишени, появляющейся дополнительно к распылению, скорость осаждения CrN_x покрытий возрастает нелинейно с увеличением плотности мощности магнетрона начиная с 18 Вт/см^2 .

3. В диапазоне плотности мощности от 18 до 28 Вт/см^2 сублимация мишени увеличивает скорость осаждения в 2 – 12 раз по сравнению с распылением охлаждаемой мишени в тех же самых условиях экспериментов.

Глава 4. Элементный состав и кристаллическая структура CrN_x покрытий при магнетронном распылении горячей мишени в широком диапазоне мощности

Осаждаемый поток атомов хрома при работе магнетрона с сублимирующей мишенью по сравнению с типичным магнетронным распылением для той же самой плотности мощности имеет следующие отличительные особенности:

- 1) плотность потока гораздо выше по сравнению с обычным магнетронным распылением;
- 2) энергетический спектр осаждаемых частиц характеризуется присутствием большой доли частиц с тепловыми энергиями, т.е. гораздо ниже 1 эВ.

Эти обстоятельства обуславливают специфику в закономерностях формирования элементного и фазового состава, а также структурных свойств по мере наращивания плотности мощности магнетрона. Выбор оптимальных управляющих параметров для достижения наилучших функциональных показателей может быть сделан с учётом этих закономерностей. Они рассматриваются в настоящем разделе.

4.1 Экспериментально наблюдаемые особенности формирования элементного состава и структуры CrN_x покрытий по толщине в широком диапазоне мощности МРС с горячей хромовой мишенью

В настоящем разделе описаны результаты анализа элементного состава и структуры CrN_x покрытий по толщине, полученных при разной плотности мощности магнетрона с горячей мишенью. Они стали для нас важной отправной точкой в выявлении закономерностей формирования свойств этих покрытий, а также в разработке способов управления ими.

Покрyтия наносились в режиме планетарного вращения подложек (см. рис. 2.4), следовательно, по мере движения подложек на карусели изменялось

положение поверхности конденсации относительно распыляемой мишени, а значит и соотношение потоков частиц, формирующих покрытие.

Измеренные методом ГРОС распределения по глубине элементного состава CrN_x покрытий, осаждённых при распылении охлаждаемой мишени, свидетельствуют о примерно одинаковом соотношении интенсивности сигналов хрома и азота в широком диапазоне плотности мощности МРС (рис. 4.1).

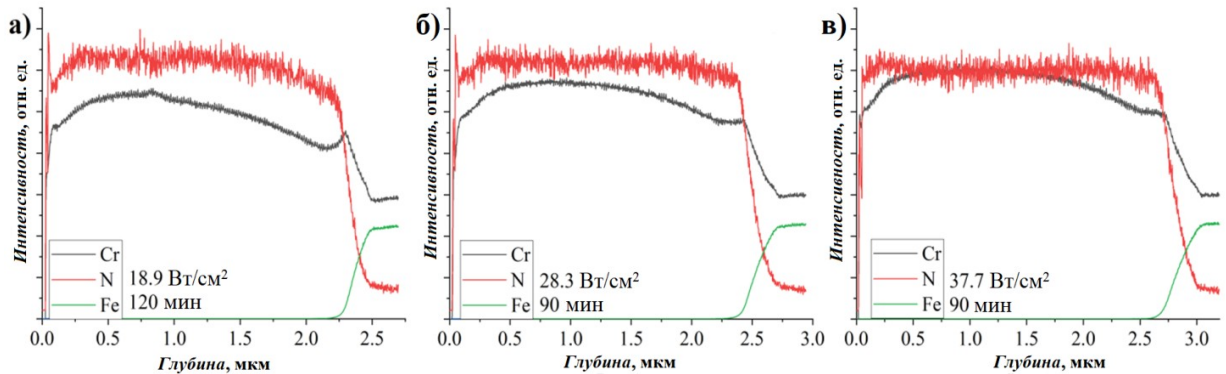


Рисунок 4.1. Профили распределения элементного состава CrN_x покрытий, полученных при различных плотностях мощности и длительности осаждения с использованием охлаждаемой хромовой мишени: а) $W_{mag} = 18,9 \text{ Вт/см}^2$ при 120 мин., б) $W_{mag} = 28,3 \text{ Вт/см}^2$ при 90 мин., в) $W_{mag} = 37,7 \text{ Вт/см}^2$ при 90 мин.

Эксперименты с горячей хромовой мишенью показали, что наблюдается изменение соотношения хрома и азота по глубине покрытия по мере увеличения плотности мощности магнетрона. На рис. 4.2 видно, что для случая $15,9 \text{ Вт/см}^2$ интенсивность сигналов, соответствующих атомам хрома и азота, примерно одинакова, что свидетельствует о преимущественном образовании покрытий CrN . Но для $W_{mag} = 23,9$ и $27,9 \text{ Вт/см}^2$ интенсивность сигналов от азота значительно ниже, чем от хрома. Более того, сигналы хрома и азота представляют собой пилообразные линии с различной интенсивностью пиков, причем максимумы на линиях азота совпадают с минимумами для хрома и наоборот.

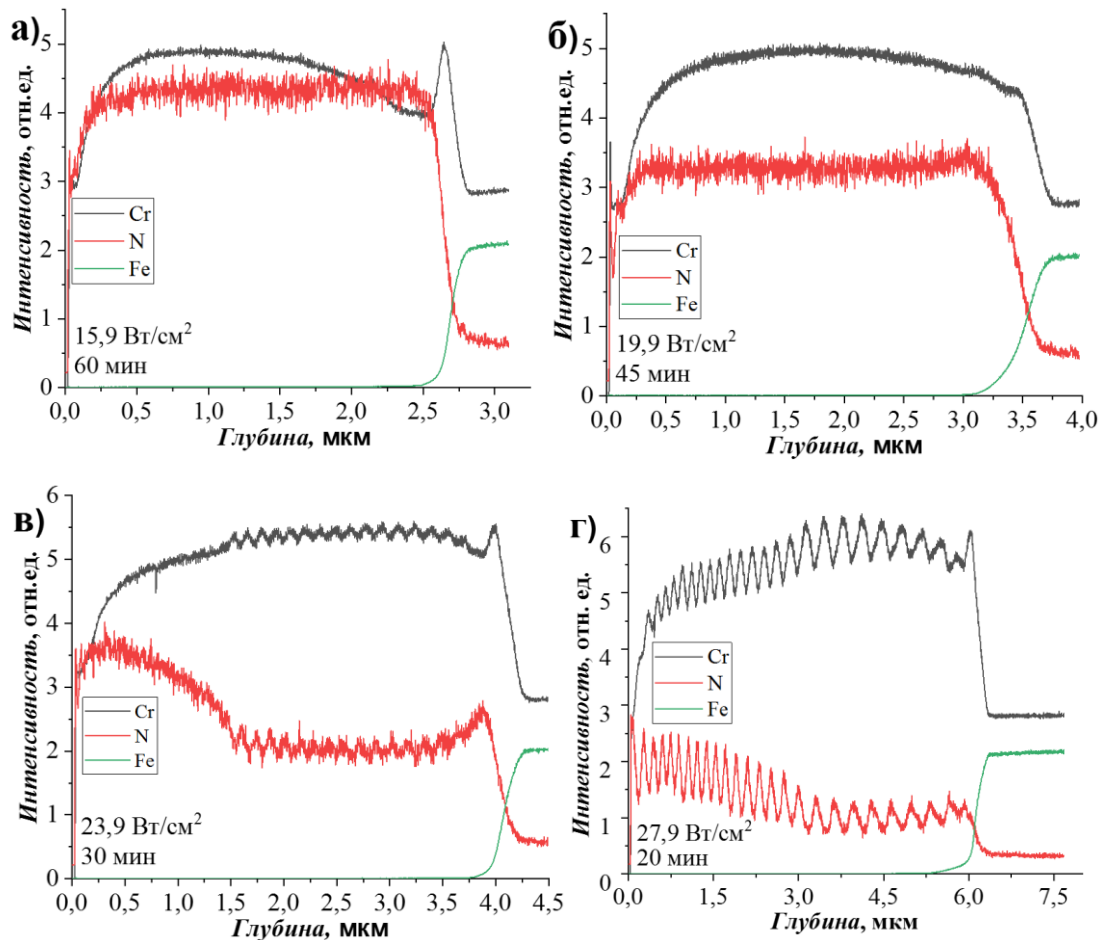


Рисунок 4.2. Профили распределения элементного состава CrN_x покрытий, полученных при различных плотностях мощности и длительности осаждения с использованием горячей хромовой мишени: а) $W_{\text{mag}} = 15,9 \text{ Вт/см}^2$ при 60 мин., б) $W_{\text{mag}} = 19,9 \text{ Вт/см}^2$ при 45 мин., в) $W_{\text{mag}} = 23,9 \text{ Вт/см}^2$ при 30 мин. и г) $W_{\text{mag}} = 27,9 \text{ Вт/см}^2$ при 20 мин.

Такое поведение сигналов указывает на чередование слоев с различным содержанием хрома и азота. Здесь следует отметить, что уменьшение разности сигналов в верхнем слое покрытий для данных значений плотности мощности, скорее всего, связано с увеличением теплопроводящего контакта задней стенки мишени с корпусом магнетрона, которое происходит из-за осаждения на нее толстого хромового покрытия.

Таким образом, при плотности мощности $19,9 \text{ Вт/см}^2$ и выше структурно-фазовый и элементный состав покрытий CrN_x , осажденных при распылении горячей хромовой мишени, неоднороден. В этом диапазоне наблюдается значительное увеличение потока атомов хрома из-за возникновения интенсивной сублимации на поверхности горячей мишени (см. рис. 3.8).

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) поперечного сечения покрытий, осажденных магнетронным распылением с горячей мишенью, подтверждает формирование неоднородной структуры различной толщины, состоящей из чередующихся слоев различного элементного состава (см. рис. 4.3). Здесь хорошо видно появление слоистой структуры при плотности мощности 19,9 Вт/см² и выше.

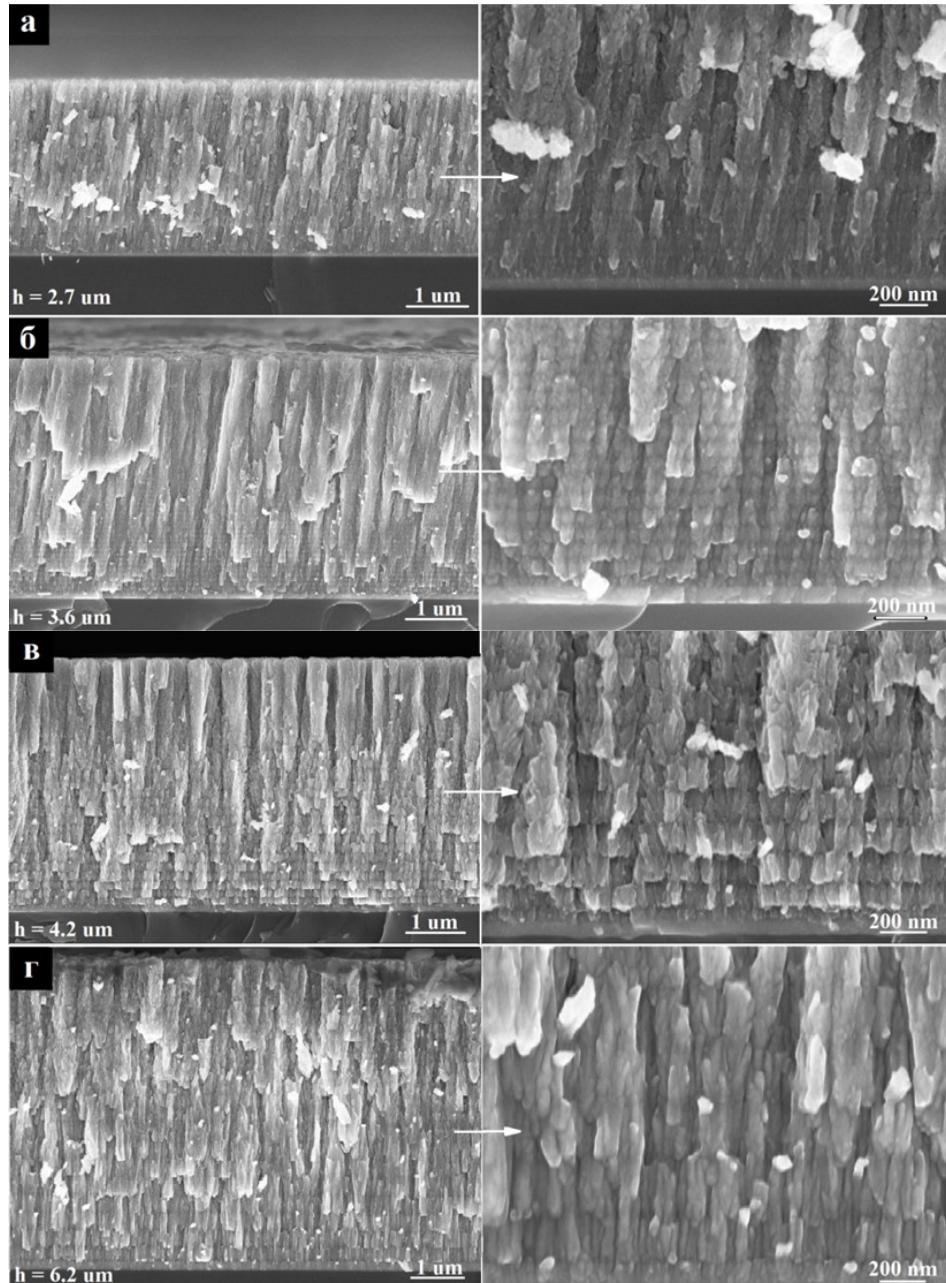


Рисунок 4.3. СЭМ-изображения поперечного сечения CrN_x покрытий на Si подложках, осаждённых при планетарном вращении подложкодержателя, при различных плотностях мощности, подаваемых в MPC с горячей мишенью: а) $W_{mag} = 15,9 \text{ Вт/см}^2$, б) $W_{mag} = 19,9 \text{ Вт/см}^2$, в) $W_{mag} = 23,9 \text{ Вт/см}^2$ и г) $W_{mag} = 27,9 \text{ Вт/см}^2$.

Таким образом, отчётливо наблюдается, что:

- 1) при плотности мощности, примерно равной $15..16 \text{ Вт/см}^2$ структура и состав покрытий по глубине довольно однородные;
- 2) начиная с плотности мощности МРС $18..19 \text{ Вт/см}^2$, появляются чередующиеся полосы, т.е. происходит формирование неравномерной структуры покрытия с чередующимися слоями разного элементного и фазового состава.

Вероятно, что чередующиеся слои должны иметь разный элементный и фазовый состав из-за того, что соотношение плотностей потоков атомов хрома и частиц азота, попадающих на поверхность растущего покрытия, сильно изменяется как при увеличении плотности мощности магнетрона, так и по мере перемещения подложек в пространстве камеры. Поэтому далее будут рассмотрены более детально две ситуации: при умеренной плотности мощности магнетрона, когда доля сублимированных атомов хрома не превышает 50% от вклада расплывённых атомов, и при высокой, когда вклад за счёт сублимации доминирует.

4.2. Элементный и фазовый состав, кристаллическая структура CrN_x покрытий при умеренной плотности мощности магнетрона

В данном разделе рассмотрена ситуация, когда доля сублимированных атомов хрома не превышает 50% от вклада расплывённых атомов. Это имеет место при $W_{mag}=15,7 \text{ Вт/см}^2$. Осаждение покрытий проводилось в условиях непрерывного перемещения подложек на карусели, но их держатели были неподвижными (т.е. не совершали вращения вокруг оси). Фактически здесь осаждение атомов хрома на поверхность растущего покрытия происходило только при прохождении подложек вблизи мишени, т.е. в течение $\sim 0,25t_{dep}$, где t_{dep} – длительность осаждения. Рабочие параметры осаждения содержатся в таблице 3.3. Покрытия CrN_x осаждались при постоянном напуске Ar ($45 \text{ см}^3/\text{мин.}$) и изменяемом напуске N_2 . Скорость осаждения в этом режиме осевого движения образцов на карусели может достигать $0,4..0,7 \text{ нм/с}$.

4.2.1. Формирование элементного состава

Для определения элементного состава CrN_x покрытий использовался сканирующий электронный микроскоп, оснащенный детектором дисперсионной спектроскопии по длине волны. Содержание Cr и N (в ат.%) в осажденных покрытиях показано в таблице 4.1.

Один образец с чистым Cr покрытием (№ 1) был получен в атмосфере Ar, тогда как все остальные образцы были осаждены в атмосфере $\text{Ar}+\text{N}_2$ и состояли из Cr и N. Содержание Cr и N изменялось при увеличении напуска азота Q_{N_2} и мощности РПГ. Элементный состав осажденных покрытий изменялся от чистого Cr до CrN по мере увеличения напуска N_2 . Для покрытия, полученного при низком Q_{N_2} (27 $\text{см}^3/\text{мин.}$), соотношение Cr и N составляет $\sim 2:1$. При более высоких значениях напуска N_2 (т.е. при 41 и 55 $\text{см}^3/\text{мин.}$) осажденные покрытия имели стехиометрию, близкую к CrN.

Таблица 4.1 – Элементный состав CrN_x покрытий, полученных при $W_{\text{mag}}=15,7 \text{ Вт}/\text{см}^2$.

№	Q_{N_2} , $\text{см}^3/\text{мин}$	U_{bias} , В	$W_{\text{РПГ}}$, Вт	Cr (ат.%)	N (ат.%)
1	0	-50	500	100,0	0,0
2	27	-50	500	67,3±0,3	33,1±0,3
3	41	-50	500	57,9±0,4	42,1±0,4
4	55	-50	500	53,7±0,6	46,3±0,6
5	55	-50	300	62,2±0,4	37,8±0,4
6	55	-50	700	49,5±1,1	50,5±1,1
7	55	0	500	54,6±1,4	45,4±1,4
8	55	-20	500	55,1±0,5	44,9±0,5
9	55	-100	500	52,4±0,4	47,6±0,4

Изменение мощности РПГ с 300 до 700 Вт при одинаковом напуске азота в камеру привело к увеличению содержания азота с 37,8 до 50,5 ат.% в покрытиях. Это означает, что мощность РПГ сильно влияет на стехиометрию.

Образцы (№ 4 и № 7-9) были осаждены при различных потенциалах смещения подложки (U_{bias}). Небольшое снижение содержания Cr в покрытиях было обнаружено при более высоком U_{bias} , что может быть связано с эффектом распыления покрытий.

Для выявления влияния типа распыляемой мишени на элементный состав осажденных покрытий использовали рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС). Дополнительно были подготовлены две серии образцов. Первая серия образцов (#CrN1) была осаждена при распылении горячей Cr мишени с ассистированием РПГ, при тех же условиях, что и образец № 9 ($Q_{N_2}=55 \text{ см}^3/\text{мин.}$, $W_{РПГ}=500 \text{ Вт}$, $U_{bias}=-100 \text{ В}$). Второй (#CrN2) был получен с помощью «классического» магнетронного распыления Cr в атмосфере Ar+N₂ в режиме химического соединения (рабочие параметры были выбраны на основе рис. 3.4). Полированные пластины Si использовались в качестве подложек для РФЭС измерений. На рис. 4.4 представлены РФЭС-спектры и определённый по ним элементный состав покрытий CrN, полученных с помощью распыления горячей Cr мишени с ассистированием РПГ и «классического» магнетронного распыления. Положение, площадь и полная ширина на половине максимума (FWHM) пиков Cr 2p, N 1s и O 1s представлены в таблице 4.2.

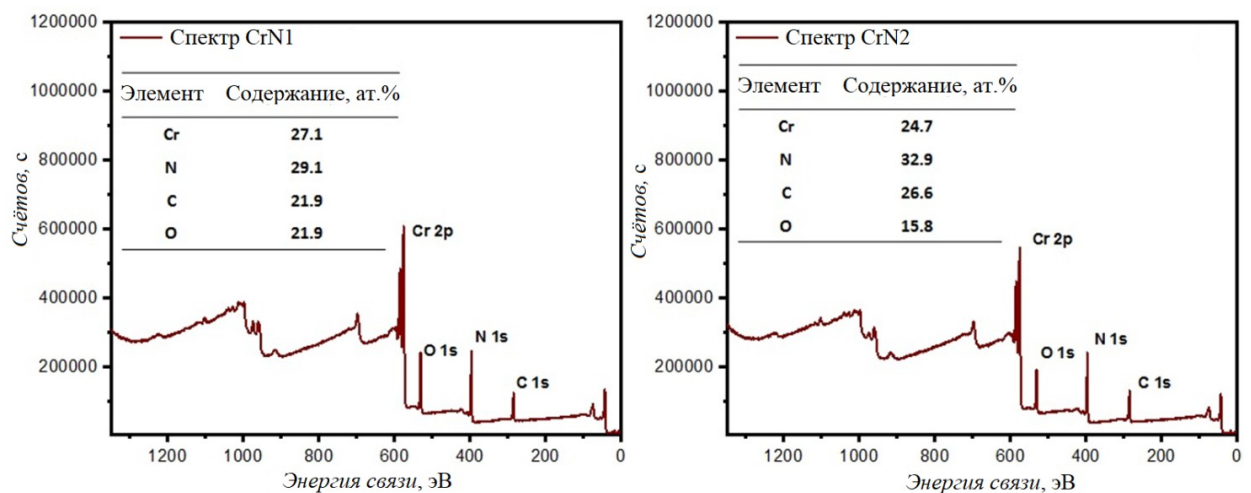


Рисунок 4.4. РФЭС-спектры CrN_x покрытий, полученных с помощью (а) распыления горячей Cr мишени с ассистированием РПГ, и (б) «классического» реактивного магнетронного распыления.

Таблица 4.2 – Положение, площадь и FWHM пиков Cr 2p, N 1s и O 1s.

Образец	Положение пика Cr 2p		
	Cr ⁰	CrN	Cr ₂ N/CrN _x O _y /CrOH/CrO _y
#CrN1	574,3	575,5	577,2
#CrN2	574,3	575,4	577,1
	Площадь под пиком Cr 2p		
#CrN1	50226	121057	77732
#CrN2	47231	109632	62212
	FWHM Cr 2p пиков		
#CrN1	0,87	1,94	2,50
#CrN2	0,81	1,87	2,41
	Положение пика N 1s		
	CrN	Cr ₂ N	CrN _x O _y
#CrN1	396,6	397,3	399,2
#CrN2	396,5	397,4	399,0
	Площадь под пиком N 1s		
#CrN1	54357	12015	6399
#CrN2	56361	15669	4860
	FWHM N 1s пиков		
#CrN1	1,04	2,1	2,3
#CrN2	1,07	2,1	2,1
	Положение пика O 1s		
	Cr-O	C-O/N-O/Cr-OH	C=O
#CrN1	529,9	531,2	533,0
#CrN2	529,5	531,2	532,8
	Площадь под пиком O 1s		
#CrN1	25974	52488	9892
#CrN2	10826	35437	13404
	FWHM O 1s пиков		
#CrN1	1,77	2,10	2,00
#CrN2	1,59	1,70	2,08

В спектрах N 1s для образцов #CrN1 и #CrN2 основным компонентом является CrN (~396,5 эВ) с небольшими уровнями Cr₂N (397,4 эВ) и CrN_xO_y (~399,2 эВ) [129-132]. Уровень оксинитридной части немного снижен в образце #CrN2, полученном «классическим» магнетронным распылением. Область Cr 2p распадается на 3 компоненты с энергиями 574,3, 575,5 и 577,2 эВ, которые соответствуют Cr, CrN и комбинированному пику (Cr₂N, CrN_xO_y, CrOH и CrO_y) [131-136]. Образование тонкого поверхностного оксидного слоя при воздействии атмосферы воздуха может происходить в нитридных материалах [131, 137]. Между тем, для образца #CrN2 было обнаружено уменьшение площади и FWHM пика O 1s, что говорит о меньшем содержании оксидов в этом покрытии. РФЭС-

анализ указывает на более высокое содержание О и оксинитридов в покрытиях, полученных магнетронным распылением горячей Cr мишени с ассистированием РПГ. Несмотря на то, что вакуумная камера обязательно подвергалась дегазации нагревом перед нанесением каждого покрытия в экспериментах данного исследования, тепловой поток, создаваемый горячей Cr мишенью, и РПГ могут вызвать дополнительный нагрев внутренних элементов вакуумной камеры и десорбцию паров воды и газов во время осаждения покрытия. Это может привести к изменению элементного состава осаждаемого покрытия и повлиять на его функциональные свойства. Большое количество углерода и кислорода (рис. 4.4) объясняется адсорбцией этих веществ на поверхности при взаимодействии с атмосферой окружающей среды и особенностями метода РФЭС, который предназначен для анализа поверхности и приповерхностных слоев (до нескольких десятков нм).

РФЭС анализ подтвердил близкое к стехиометрическому CrN соотношение Cr и N при $Q_{N_2}=55 \text{ см}^3/\text{мин.}$, $W_{РПГ}=500 \text{ Вт}$, выявленное при энергодисперсионном анализе на СЭМ. Таким образом, исходя из РФЭС анализа, можно сделать вывод, что использование горячей Cr мишени при осаждении CrN_x покрытий приводит к незначительному увеличению количества оксидов и оксинитридов в растущем покрытии за счёт дополнительного нагрева конструктивных элементов вакуумной камеры.

По полученным данным об элементном составе сформированных покрытий можно сделать приблизительный расчёт показателя k , который представляет собой долю атомов азота, внедряющихся в растущее покрытие с образованием соединений CrN_x , от плотности потока молекул азота F_{N_2} . Эта величина нужна для того, чтобы оценить соотношение потоков частиц на поверхность растущих покрытий в рассматриваемых условиях. Показатель k был рассчитан из предположения, что справедливо следующее соотношение:

$$\frac{F_{dep,Cr}}{2kF_{N_2}} = \frac{n_{Cr}}{n_N}, \quad (4.1)$$

тогда

$$k = \frac{F_{dep,Cr}}{2F_{N_2}(n_{Cr}/n_N)}. \quad (4.2)$$

Здесь $F_{dep,Cr}$ – плотность потока атомов хрома на поверхность растущего покрытия, n_{Cr} и n_N – процентное содержание атомов хрома и азота в сформированном покрытии.

Расчёт $F_{dep,Cr}$ выполнялся по методике, описанной в разделе 2.3. Формула для определения F_{N_2} взята из молекулярно-кинетической теории газов:

$$F_{N_2} = \frac{P_{N_2}}{\sqrt{2\pi k_B T m_{N_2}}}, \quad (4.3)$$

где P_{N_2} - парциальное давление молекулярного азота в камере, k_B – постоянная Больцмана, T – температура газа вблизи подложки ($T \approx 300$ К), m_{N_2} - масса молекулы азота.

Примечание. Мы не называем показатель k коэффициентом прилипания, как это принято в научной литературе, потому что при его определении нам не известен состав потока частиц азота на поверхность растущего покрытия, т.е. соотношение атомарного и молекулярного азота, а также парциальное давление компонентов. Расчёт величины k сделан по усреднённому парциальному давлению молекулярного азота в вакуумной камере.

Для расчетов показателя k использовались данные об элементном составе покрытий на основе соединений хрома и азота из таблицы 4.1. Так, при значениях мощности РПГ 500 Вт, расходе азота 55 см³/мин. и парциальном давлении азота в вакуумной камере 0,11 Па (т.е. $F_{N_2} = 3,2 \cdot 10^{21}$ шт/(м²·с)) соотношение хрома (n_{Cr}) и азота (n_N) в покрытиях оказалось следующим: 54% Cr и 46% N, т.е. $n_{Cr}/n_N = 1,17$. При мощности магнетрона $W_{mag} = 15,7$ Вт/см² плотность потока осажденных атомов хрома составляет $F_{dep,Cr} \approx 1,93 \cdot 10^{20}$ шт/(м²·с), а k равен 0,026. Таким образом, несмотря на значительное превышение потока частиц азота на поверхность растущего покрытия по сравнению с потоком атомов хрома, только около 3% атомов азота внедряются в покрытие, т.е. $kF_{N_2} \approx (2-3) \cdot 10^{20}$ шт/(м²·с).

Следовательно, плотности потоков хрома и азота на поверхность формируемого покрытия являются примерно равными в рассмотренном режиме осаждения.

Примечание. Расчёт величины $F_{dep,Cr}$ сделан для параллельного расположения подложки относительно мишени на расстоянии 0,1 м. В схеме осаждения, реализованной в описанных экспериментах, использование этой величины допустимо, так как основная доля осаждения приходится на сектор вблизи мишени.

4.2.2. Кристаллическая и микроструктура CrN_x покрытий

На рисунке 4.5 показаны рентгенограммы покрытий CrN_x в зависимости от напуска азота Q_{N_2} в вакуумную камеру и потенциала смещения подложки U_{bias} . Рабочие параметры их осаждения содержатся в таблице 3.3. Параметры решетки, размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и текстурные коэффициенты представлены в таблицах 4.3 и 4.4. Также методом $\sin^2\psi$ были получены значения остаточных напряжений в CrN покрытиях, которые приведены в таблице 4.4.

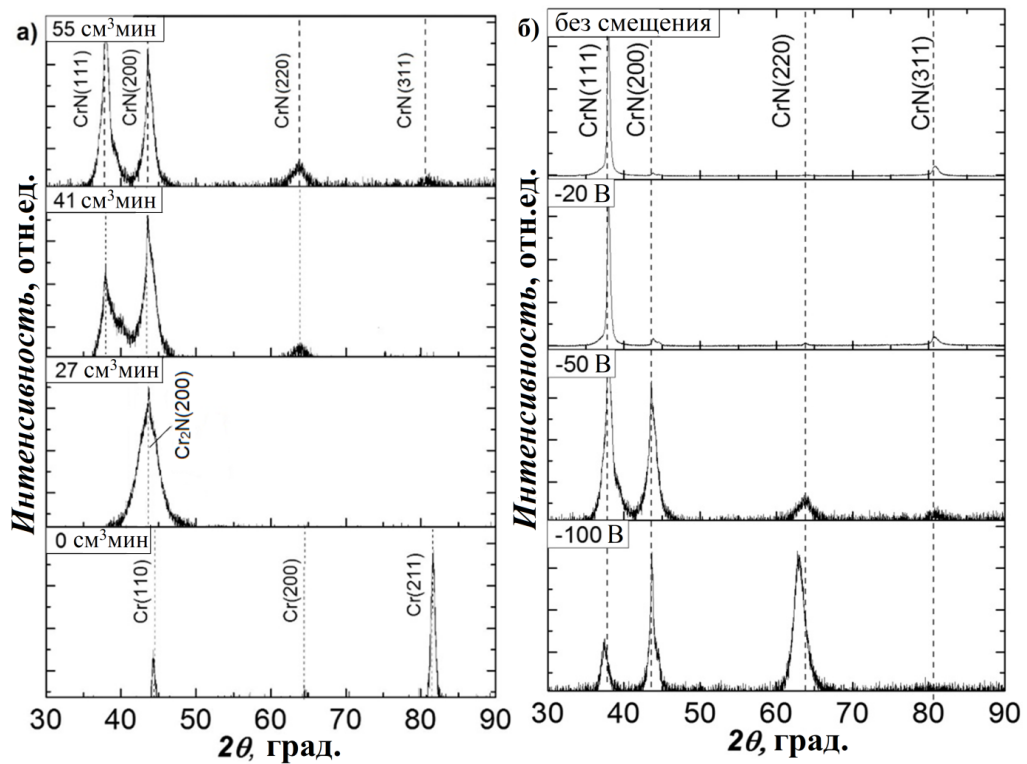


Рисунок 4.5. Дифрактограммы CrN_x покрытий в зависимости от (а) напуска N_2 ($W_{PII}=500$ Вт, $U_{bias}=-50$ В) и (б) потенциала смещения подложки ($W_{PII}=500$ Вт, $Q_{N_2}=55$ cm^3/min).

Покрытие, состоящее из чистого Cr (см. № 1 в таблице 4.3), имеет объемно-центрированную кубическую кристаллическую структуру с ориентациями (110), (200) и (211). Размер области когерентного рассеяния (ОКР) этого покрытия был равен приблизительно 15 нм. Кристаллическая структура осажденных CrN_x покрытий изменялась при увеличении напуска азота в вакуумную камеру. При $Q_{N_2} = 27 \text{ см}^3/\text{мин.}$ они имели фазовый состав Cr_2N . На дифрактограмме данного образца выделяется широкий рефлекс на углах $42,7\text{-}45,8^\circ$, что указывает на рост покрытия вдоль Cr_2N (200) направления.

Фаза CrN с кристаллографическими направлениями (111), (200) и (220) формировалась при более высоких Q_{N_2} (41 и $55 \text{ см}^3/\text{мин.}$). Оба образца имели близкие значения параметров кристаллических решёток и размеры ОКР ($\sim 8 \text{ нм}$, см. № 3 и 4 в таблице 4.3), однако соотношение текстурных коэффициентов отличалось кардинально (таблица 4.4). Текстурный коэффициент $T_{c(111)}$ был выше для образца, полученного при $Q_{N_2} = 55 \text{ см}^3/\text{мин.}$ ($1,9 \rightarrow 2,3$).

При различных значениях потенциала смещения подложки U_{bias} и фиксированных $W_{PIII}=500 \text{ Вт}$, $Q_{N_2}=55 \text{ см}^3/\text{мин.}$ фазовый состав покрытий был одинаковым. Фаза CrN была обнаружена во всех образцах. Однако при более высоких значениях U_{bias} наблюдалось уменьшение размера ОКР с 44 до 8 нм и изменение текстурных коэффициентов. Фаза CrN с выраженной (111) ориентацией была обнаружена для образцов, полученных при низком U_{bias} (-20 В) и в случае заземлённой подложки. Более низкая подвижность адатомов благоприятствует ориентации CrN (111), поскольку наибольшее количество атомов на единицу площади может быть встроено в центры захвата [138]. Параметр решётки снижается с 0,4208 до 0,4188 нм по мере увеличения Q_{N_2} . Этот факт свидетельствует о формировании сжимающих напряжений в покрытиях ($-0,33 \text{ ГПа}$) и релаксации напряжений в покрытиях при меньших значениях a . При отсутствии потенциала смещения и при низких значениях U_{bias} параметр решётки CrN покрытий был ниже, чем характерные значения для объёмного CrN ($a =$

0,4140 нм). Этот факт свидетельствует о формировании растягивающих напряжений в покрытиях (0,07 и 0,13 ГПа). При более высоких значениях потенциала смещения подложки (-50 и -100 В), a становится выше по сравнению с объёмным материалом, что связано с релаксацией растягивающих напряжений и увеличением сжимающих напряжений внутри покрытий (-0,33 \rightarrow -3,70 ГПа). Наличие сжимающих либо растягивающих напряжений в покрытиях неразрывно связано с формированием механических свойств покрытий, которые будут рассмотрены в Главе 5.

Таблица 4.3. Структурные параметры полученных покрытий.

№	Параметр решётки (a), нм				Размер ОКР, нм	Остаточные напряжения, ГПа
	Cr	Cr ₂ N (a)	Cr ₂ N (c)	CrN		
1	0,2879	-	-	-	15	-
2	-	0,4787	0,4479	-	9	-
3	-	-	-	0,4208	8	0,24
4	-	-	-	0,4188	8	-0,33
7	-	-	-	0,4121	44	0,13
8	-	-	-	0,4125	30	0,07
9	-	-	-	0,4216	8	-3,71
Объёмный материал	0,2885	0,4811	0,4484	0,4140	-	-

Текстурный коэффициент $T_{c(111)}$ снижался с 3,7 до 1,5, в то время как доля (220), (200) и (311) направлений увеличилась вместе с увеличением U_{bias} . Вероятно, это было вызвано повышенной подвижностью адатомов на поверхности подложки [139]. Девиа с соавторами показали аналогичное изменение кристаллографических текстурных коэффициентов (111) и (200) ориентаций для покрытий TiAlN [140]. Однако не было обнаружено преимущественной ориентации при потенциале смещения равном -100 В.

Таблица 4.4. Текстуальные коэффициенты для полученных покрытий.

CrN	№	$T_{c(111)}$	$T_{c(220)}$	$T_{c(200)}$	$T_{c(311)}$
	3	1,9	0,4	0,7	1,0
	4	2,3	0,3	0,6	0,8
	6	3,6	0,0	0,1	0,3
	7	3,7	0,0	0,1	0,2
	8	3,4	0,1	0,2	0,3
	9	1,5	0,4	1,2	0,9
Cr	№	$T_{c(110)}$	$T_{c(200)}$	$T_{c(211)}$	
	1	0,4	0,9	1,7	

Рисунок 4.6 демонстрирует дифрактограммы CrN_x покрытий, полученных при различных значениях мощности РПГ ($W_{\text{РПГ}}$). Отсюда видно, что $W_{\text{РПГ}}$ также влияет на фазовый состав осаждаемых покрытий. Покрытия, полученные при низкой мощности ($W_{\text{РПГ}}=300$ Вт), имели фазы и Cr_2N (002), и CrN (200). При $W_{\text{РПГ}}=500$ и 700 Вт они состояли только из CrN фазы. Размеры ОКР и $T_{c(111)}$ CrN покрытий были выше (40 нм и 3,6) при $W_{\text{РПГ}}=700$ Вт. Текстуальные коэффициенты для других плоскостей имели низкие значения в этом образце.

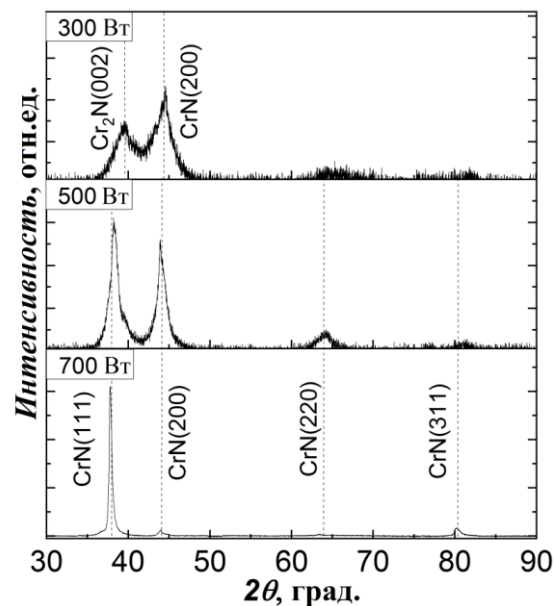


Рисунок 4.6. Дифрактограммы CrN_x покрытий в зависимости от мощности РПГ ($U_{\text{bias}}=-50$ В; $Q_{\text{N}_2}=55$ см³/мин.).

Таким образом, варьирование мощности РПГ в диапазоне от 300 до 700 Вт и напуска азота от 0 до 55 см³/мин. (что соответствует изменению парциального давления азота от 0 до 0,11 Па) заметно влияют на фазовый состав. Стехиометрический CrN формируется при напуске азота более 41 см³/мин и мощности РПГ 500 Вт и более.

На рисунке 4.7 показаны изображения микроструктуры поперечного сечения CrN_x покрытий, полученные с использованием сканирующей электронной микроскопии, в зависимости от напуска азота Q_{N_2} , поступающего в вакуумную камеру.

Толщина осаждённых покрытий увеличивается по мере увеличения Q_{N_2} . Как было описано ранее в разделе 3.2, увеличение скорости осаждения может быть обусловлено более высокой плотностью Cr (7,2 г/см³) по сравнению с CrN (6,2 г/см³). Однако, как было получено из изображений СЭМ (рисунок 4.7), микроструктура поперечного сечения покрытий может изменяться при различных значениях Q_{N_2} и потенциала смещения (рисунок 4.8). Этот факт необходимо учитывать при анализе зависимости скорости осаждения от различных рабочих параметров.

Как видно на рис. 4.7, а покрытие Cr, полученное при 0 см³/мин. напуска N₂, имело плотную микроструктуру без образования каких-либо микропустот. Такая структура покрытия может быть сформирована при низкоэнергетической ионной бомбардировке, когда магнетронное распыление усиливается дополнительным источником плазмы (например, с помощью РПГ [141], [142], [143], [144] либо ассистированием горячей нитью накаливания [145]). У нас была использована горячая Cr мишень, которая может выступать в качестве источника нагрева и дополнительной энергии, доставляемой к подложке тепловым излучением. В этой серии экспериментов использовалась одинаковая плотность мощности мишени для всех образцов 15,7 Вт/см², поэтому наблюдаемые небольшие изменения микроструктуры покрытия могут быть вызваны только изменением Q_{N_2} .

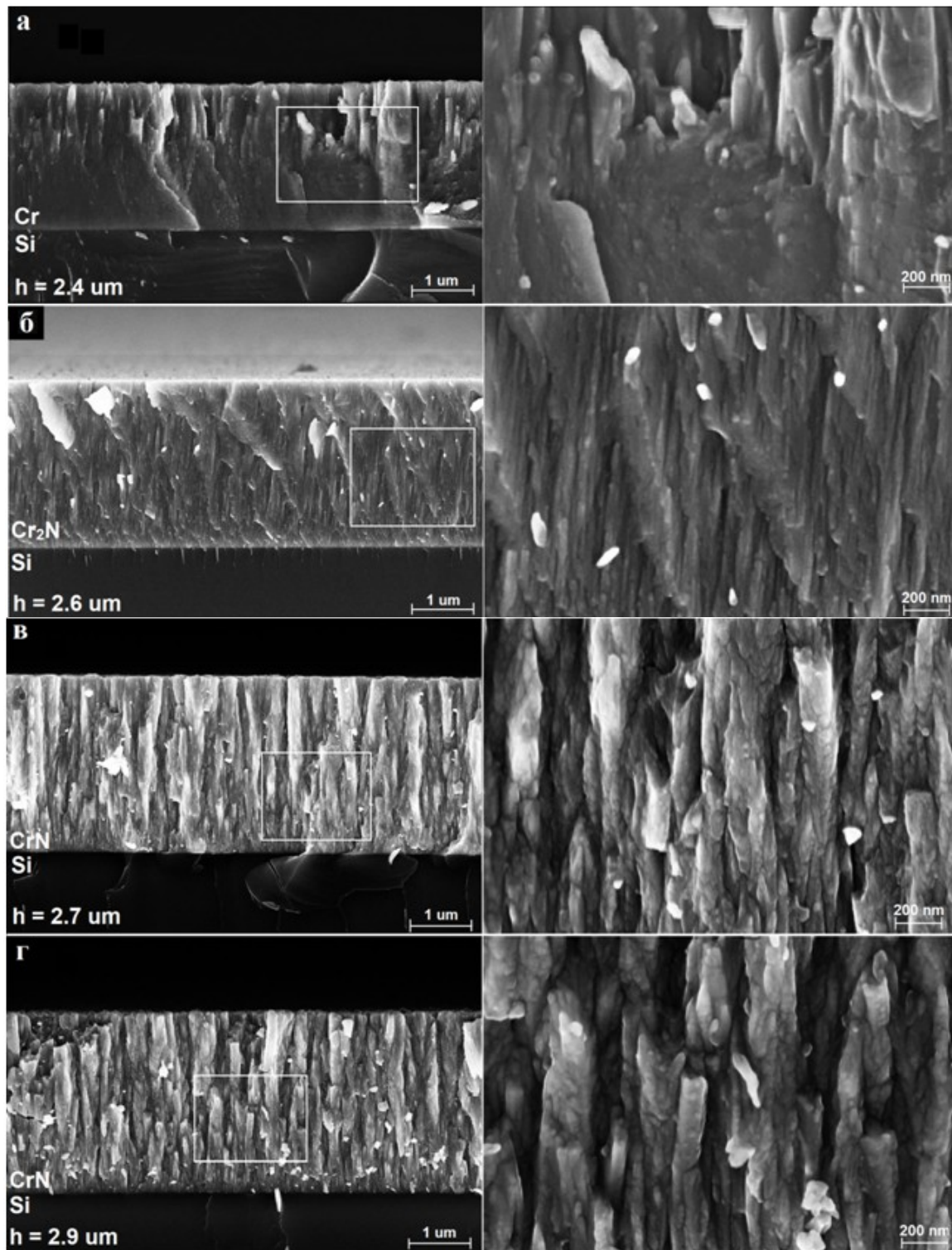


Рисунок 4.7. Микроструктура поперечного сечения CrN_x покрытий на Si подложках, полученных при различных значениях напуска азота ($W_{\text{ПИГ}}=500$ Вт, $U_{\text{bias}}=-50$ В): а – $0 \text{ см}^3/\text{мин.}$; б – $27 \text{ см}^3/\text{мин.}$; в – $41 \text{ см}^3/\text{мин.}$; г – $55 \text{ см}^3/\text{мин.}$

По мере увеличения Q_{N_2} микроструктура визуально становится менее плотной. Это может происходить из-за увеличения полного давления в камере

(см. таблицу 3.3), что приводит к снижению кинетической энергии частиц, осаждаемых на поверхность подложки.

На рисунке 4.8 показаны СЭМ-изображения микроструктуры поперечного сечения CrN покрытий, полученных при разном отрицательном потенциале смещения, подаваемом на подложку (U_{bias}). Толщина покрытия уменьшилась с 3,3 до 2,4 мкм при увеличении $|U_{bias}|$ (параметры осаждения описаны в разделе 3.3). В этом случае кинетическая энергия бомбардирующих ионов и плотность ионного тока на подложке должны быть выше (см. таблицу 3.3), и за счёт этого может возрасти их распыление.

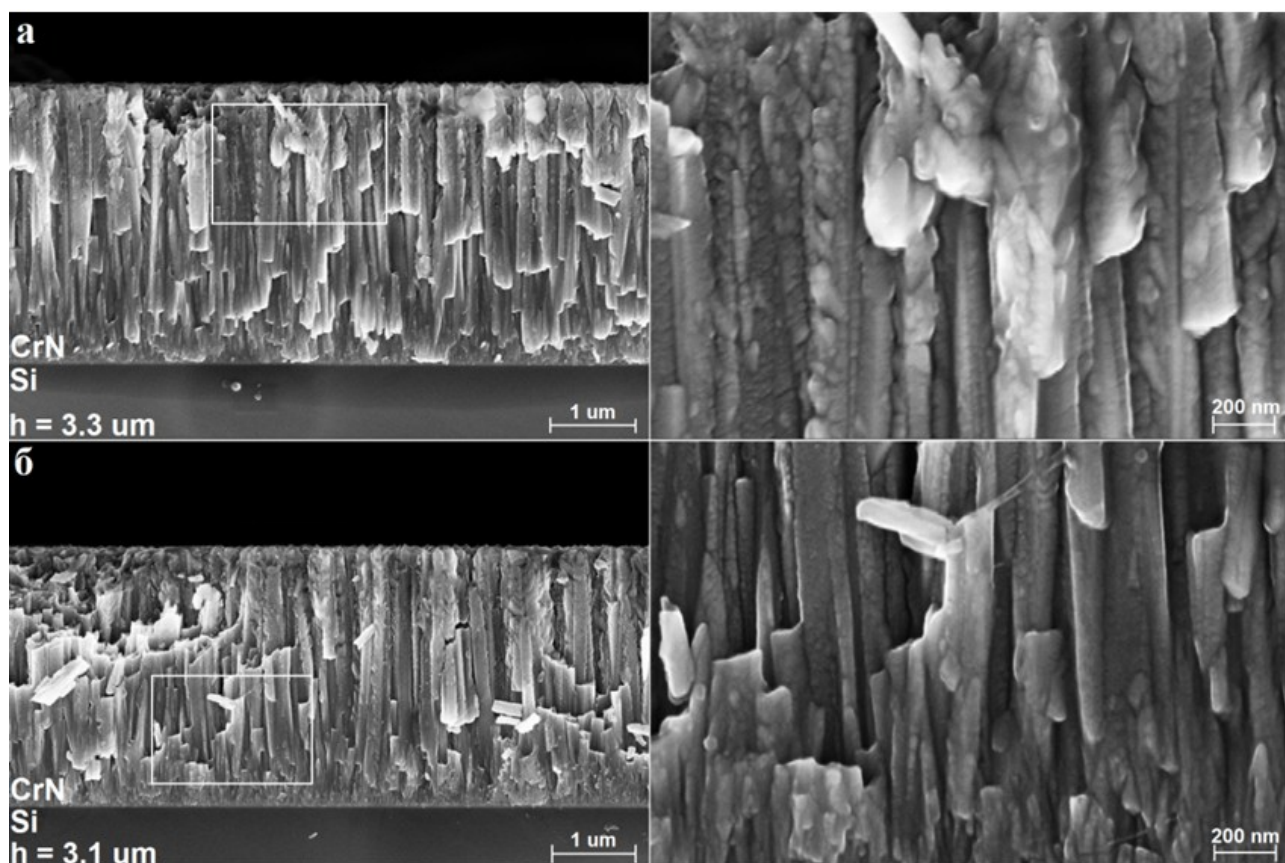


Рисунок 4.8. Микроструктура поперечного сечения CrN покрытий на Si подложках, полученных при различных значениях потенциала смещения подложки ($W_{PIII}=500$ Вт, $Q_{N_2}=55$ см³/мин.): а – без смещения; б – (-20 В); в – (-50 В); г – (-100 В).

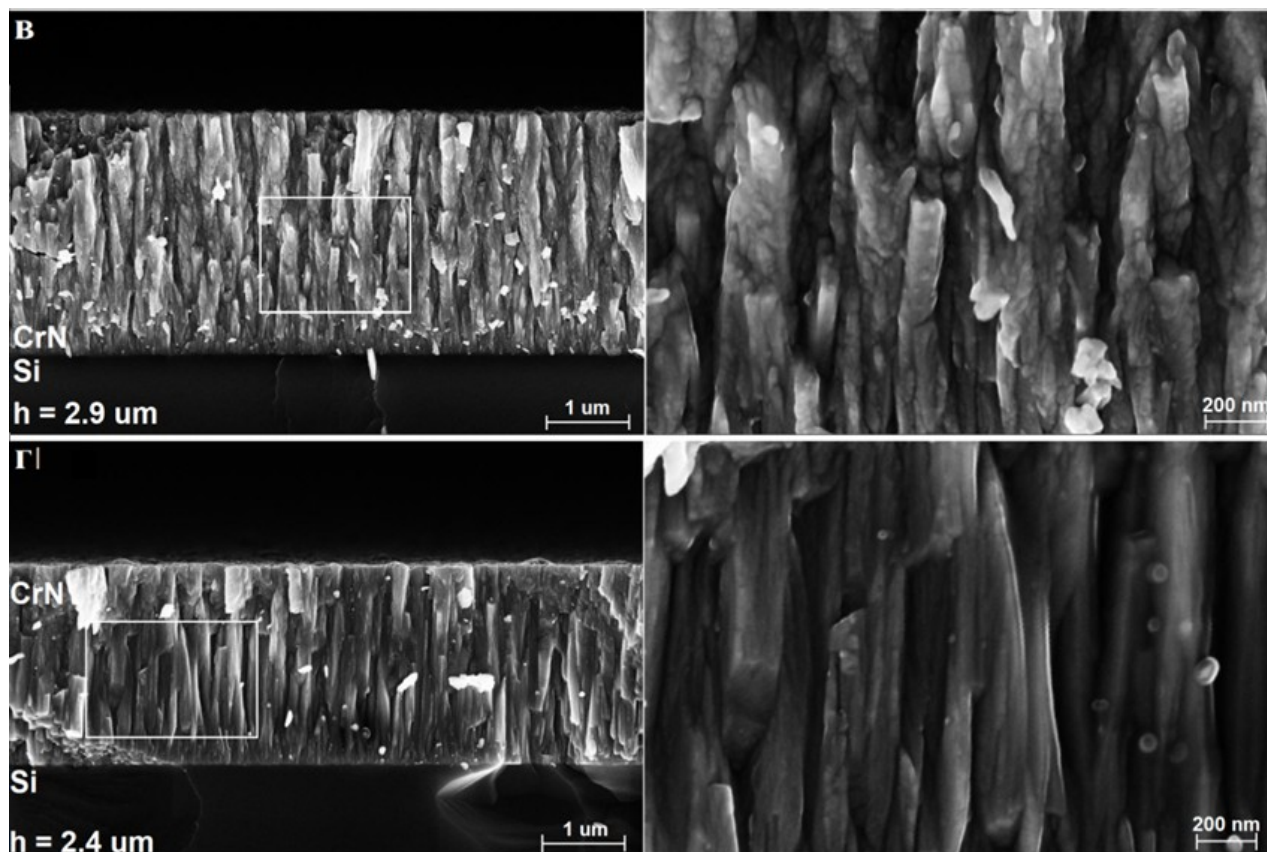


Рисунок 4.8. Продолжение.

Без подачи отрицательного потенциала смещения на подложку покрытие имеет менее плотную структуру с различной ориентацией столбцов, тогда как при подаче U_{bias} столбчатая микроструктура становится более плотной и сплошной, а столбцы были ориентированы вдоль одного направления.

Вероятно, на изменение микроструктуры покрытия повлияли более высокая подвижность адатомов на поверхности покрытия и так называемый «эффект домино» [146], вызванные более высокой кинетической энергией частиц, попадающих на поверхность растущего покрытия при подаче U_{bias} . Уплотнение микроструктуры может привести к уменьшению толщины покрытия при увеличении U_{bias} .

Для сравнения был проведён эксперимент по осаждению CrN покрытия с использованием охлаждаемой мишени того же размера и с параметрами осаждения, задействованными для горячей мишени (длительность осаждения = 120 минут, $Q_{N_2} = 55 \text{ см}^3/\text{мин.}$, $W_{PPI} = 500 \text{ Вт}$, $U_{bias} = -100 \text{ В}$ и отдельная газовая

подача). На рисунке 4.9 представлено СЭМ-изображение микроструктуры поперечного сечения этого покрытия. Было обнаружено уменьшение толщины покрытия с 2,4 до 1,8 мкм по сравнению со случаем распыления горячей хромовой мишени (см. рис. 4.8, г). Но сама микроструктура покрытия представляется более плотной, чем в случае с горячей мишенью.

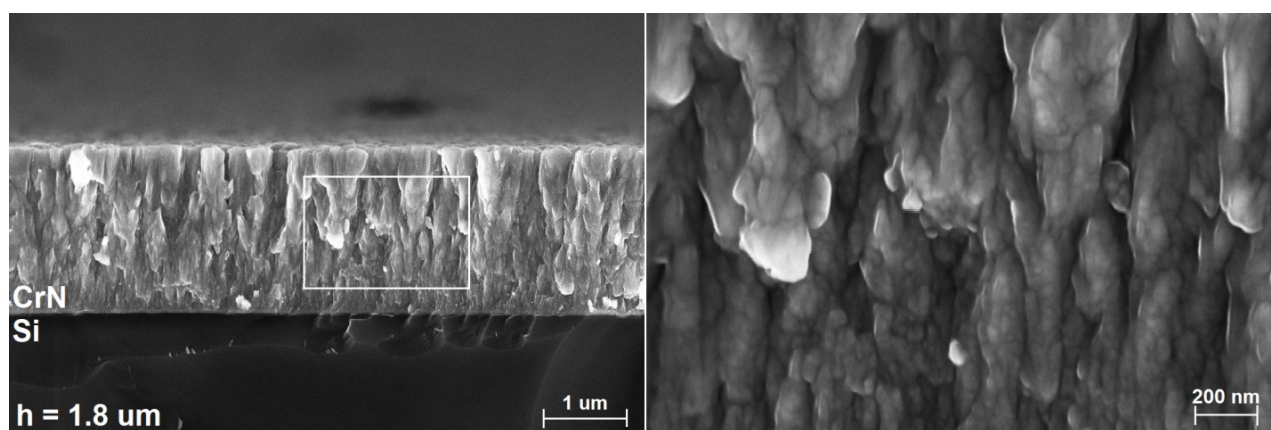


Рисунок 4.9. Микроструктура поперечного сечения CrN покрытий на Si подложках, полученных при распылении охлаждаемой мишени ($W_{РПГ} = 500$ Вт, $Q_{N_2} = 55$ см³/мин., $U_{bias} = -100$ В).

По полученным и вышеописанным результатам для случая умеренной плотности мощности магнетрона с горячей мишенью и, соответственно, низкой плотности потока сублимированных частиц, можно сделать следующие выводы.

1. Элементный и фазовый состав покрытий однороден по глубине. При парциальном давлении азота более 41 см³/мин. и мощности РПГ 500 Вт и более он близок к стехиометрическому CrN, потому что плотность потока атомов хрома, поступающих на поверхность растущего покрытия, не превышает плотность потока частиц азота, которые способны там хемосорбироваться.

2. Концентрация азота и мощность РПГ являются наиболее значительными факторами в формировании элементного и фазового состава покрытий. Управление этими параметрами позволяет контролировать поток частиц азота, поступающих на подложку. Плотность микроструктуры (наличие пор, столбов) в значительной степени определяется величиной потенциала смещения,

подаваемого на подложку. Так, $U_{bias}=-50$ В является достаточным для формирования плотной микроструктуры CrN покрытий.

4.3 Формирование элементного состава, кристаллической и микроструктуры CrN_x покрытий при высокой плотности мощности магнетрона с горячей мишенью

4.3.1. Анализ соотношения потоков атомов хрома и частиц азота на поверхность растущего покрытия

Увеличение плотности мощности магнетрона с горячей мишенью приводит к нелинейному росту плотности потока атомов хрома, поступающих на поверхность растущего покрытия. Атомы хрома распространяются в основном вперед от мишени и осаждаются на поверхности подложки, а затем растущего покрытия, когда оно обращено к мишени.

Рассмотрим случай формирования CrN_x покрытий, когда имеет место планетарное перемещение подложек на вращающейся карусели, расположенной перед мишенью магнетрона. Плотность потока осажденных атомов хрома ($F_{dep,Cr}$) на поверхность растущего покрытия изменяется при движении карусели, поскольку изменяется и расстояние от поверхности подложки до мишени. На рисунке 4.10 показано распределение плотности потока осажденных атомов хрома ($F_{dep,Cr}(\theta)$) в зависимости от угла, где θ - угол поворота держателя с подложкой относительно оси вращающейся карусели (см. рис. 2.4) для разной плотности мощности МРС W_{mag} . Угол $\theta=0$ совпадает с нормалью, проведенной из центра вращающейся карусели к центру мишени. Значения плотности потока $F_{dep,Cr}$ были рассчитаны для положения, совпадающего с центром подложки, расположенной параллельно мишени при перемещении подложки на карусель под углом θ . Для расчетов использовался метод, описанный в разделе 2.4. На рисунке 4.10 видно, что атомы хрома поступают на поверхность растущего покрытия в основном в диапазоне угла поворота θ от 0 до $\pi/2$. Кроме этого, при вращении

подложки вокруг оси держателя продолжительность осаждения в течение одного оборота (t_2) составляет примерно $0,25t_2$. Таким образом, осаждение атомов Cr на поверхность растущего покрытия осуществляется неравномерно во времени и пространстве.

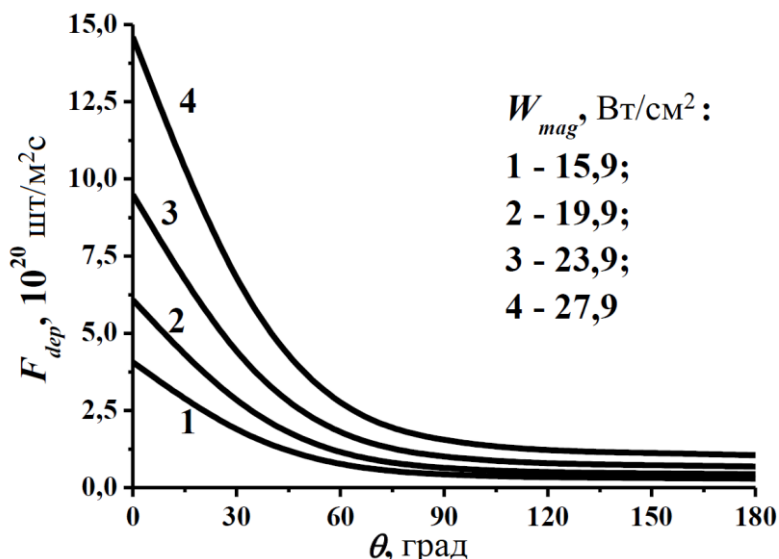


Рисунок 4.10. Плотность потока (F_{dep}) атомов Cr, осажденных в центре подложки при ее повороте на угол θ на карусели (угол θ измеряется от нормали к поверхности мишени).

Ранее, в разделе 4.2.1 была сделана оценка показателя k , который представляет собой долю атомов азота, внедряющихся в растущее покрытие с образованием соединений CrN_x , от плотности потока молекул азота F_{N_2} . При мощности РПГ 500 Вт, общем давлении в вакуумной камере 0,65 Па и парциальном давлении азота 0,36 Па $k \approx 0,03$, а плотность потока молекул азота $F_{N_2} = 3,2 \cdot 10^{21}$ шт/(м²·с). Тогда анализ кривых на рис. 4.10 показывает, что для $W_{mag} = 15,9$ и $19,9$ Вт/см² – $F_{dep,Cr} \sim kF_{N_2}$, когда подложка проходит близко к мишени, и $F_{dep,Cr} < kF_{N_2}$ – когда она на периферии. В случае осаждения покрытия при высокой интенсивности сублимации, которая имеет место при $W_{mag} = 23,9$ и $27,9$ Вт/см², можно выделить следующие стадии осаждения: $F_{dep,Cr} \gg kF_{N_2}$ – вблизи мишени и $F_{dep,Cr} \sim kF_{N_2}$ на периферии. Очевидно, что в случае распыления охлаждаемой мишени и при всех значениях W_{mag} осаждение вблизи мишени характеризуется $F_{dep,Cr} \sim kF_{N_2}$ и $F_{dep,Cr} < kF_{N_2}$ на периферии. Таким образом, поток

осажденных атомов хрома оказывается значительно больше потока азота на поверхности растущего покрытия во время прохождения подложки вблизи мишени, т.е. $F_{dep,Cr} \gg kF_{N_2}$. Это приводит к образованию слоя с преобладающим содержанием хрома в каждом цикле прохождения подложки вблизи мишени. При удалении подложки от мишени и $F_{dep,Cr} \sim kF_{N_2}$, в составе покрытий синтезируются соединения хрома с азотом. То есть образуется структурно-фазовый состав, неоднородный по толщине покрытия. Происходит регулярное чередование слоев, состоящих в основном из Cr или CrN_x . Возможно формирование чередующихся по толщине слоёв типа Cr/ CrN_x /CrN.

При более низкой плотности мощности магнетрона с горячей мишенью выраженной неоднородности структурно-фазового и элементного состава покрытий CrN_x не наблюдается. Отметим, что, в отличие от случаев с горячей мишенью, увеличение плотности мощности магнетрона с охлажденной хромовой мишенью не приводит к формированию CrN_x покрытий с неоднородной структурой по толщине, поскольку поток осаждаемых атомов хрома не превышает поток азота на подложку даже вблизи мишени. Описанное здесь изменение соотношений атомов хрома и частиц азота, одновременно поступающих на поверхность растущего покрытия при осаждении на подложки, совершающие планетарное перемещение на карусели, объясняет результаты ГРОС и СЭМ поперечных сколов покрытий, представленные на рисунках 4.2.1-4.2.3.

Таким образом, при использовании магнетрона с сублимирующей Cr мишенью, работающего в металлическом режиме, существуют ограничения в наращивании скорости формирования CrN_x покрытий с однородным составом. Верхний предел определяется потоком атомарного азота на растущем покрытии и коэффициентом хемосорбции азота. Например, при использовании РПГ мощностью 500 Вт, общем давлении в вакуумной камере 0,65 Па и парциальном давлении азота 0,36 Па максимальная скорость осаждения покрытий CrN_x однородного состава в режиме планетарного вращения подложек находится на

уровне 1 нм/с. Это достигается при плотности мощности магнетронной мишени ≈ 16 Вт/см². Дальнейшее увеличение мощности магнетрона приводит к формированию покрытий со слоистой структурой и неоднородным по толщине элементным составом. Кроме того, толщина слоев Cr должна быть тем больше, чем выше плотность мощности магнетрона.

4.3.2. Формирование элементного и фазового состава CrN_x покрытий в зависимости от положения подложки на карусели

Для проверки описанного в предыдущем разделе предположения о порядке формирования элементного и фазового состава покрытий на основе соединений хрома и азота в режиме планетарного вращения подложек была выполнена серия экспериментов, результаты которых представлены ниже.

Был выбран режим осаждения, при котором поток сублимированных частиц значительно превышает поток распылённых частиц (рабочие параметры осаждения содержатся в таблице 4.5).

Таблица 4.5 – Параметры осаждения покрытий.

Параметр	W_{mag} , Вт/см ²	W_{PIG} , Вт	U_{bias} , В	Q_{N_2} , см ³ /мин.	Q_{Ar} , см ³ /мин.	t_{dep} , мин.
Значение	23,9	500	-50	55	45	20

В качестве подложек использовались полированная сталь марки 12х18н10Т и кремний. Подложки располагались в позициях на карусели по схеме, показанной на рис. 4.11. Карусель и подложкодержатели не двигались, все подложки были зафиксированы в пространстве и располагались параллельно поверхности мишени. Расстояние от центра мишени до центральной позиции 1 составляло 0,1 м.

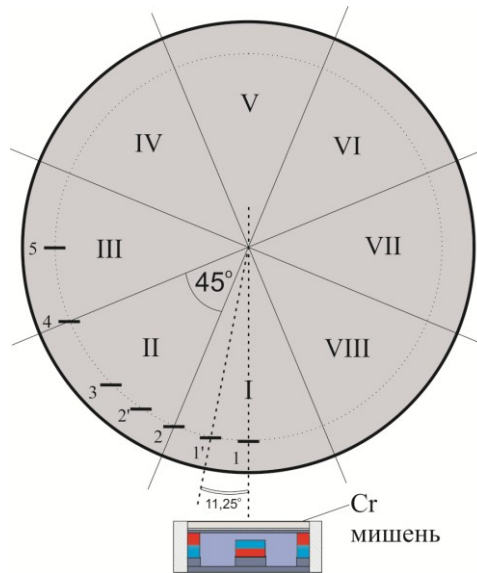


Рисунок 4.11. Схематическое представление расположения подложек в пространственной области перед мишенью.

Фазовый состав полученных покрытий определялся с помощью рентгенофазового анализа. Дифрактограммы представлены на рисунке 4.12.

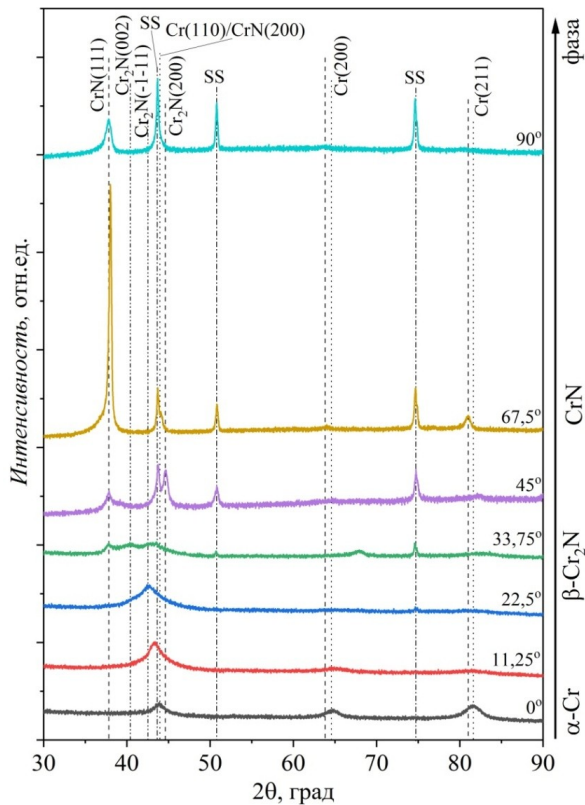


Рисунок 4.12. Дифрактограммы покрытий на основе соединений хрома и азота в зависимости от положения подложки в пространстве камеры (каждая линия соответствует углу отклонения крепления подложкодержателя от позиции 1 согласно схеме на рис. 4.11).

На этих дифрактограммах видно, что по мере смещения подложек от центра мишени происходит плавное изменение фазового состава покрытий. В центральной позиции 1 покрытие состоит из сильно ориентированного хрома большой толщины (табл. 4.6), наблюдаются рефлексы, характерные для хрома с кубической кристаллической решёткой.

Таблица 4.6 – Толщина полученных покрытий покрытий.

θ , град	0	11,25	22,5	33,75	45	67,5	90
d , мкм	13,4	13,0	7,2	4,8	3,2	1,6	1,2

В позициях 1' и 2 наблюдается уширение в районе пика Cr(110), что может свидетельствовать о формировании кристаллитов из хрома с малым содержанием азота. Самым примечательным является покрытие, полученное в позиции 2'. В этой позиции наблюдается множество рефлексов, идентификация которых позволяет с уверенностью отнести это покрытие к составу Cr₂N с гексагональной кристаллической структурой. На дифрактограмме также наблюдаются характерные пики подложки из стали 12x18н10т. Дальнейшее удаление подложки от поверхности мишени приводит к формированию на поверхности покрытий с более высоким содержанием азота вплоть до CrN. Этот факт подтверждается данными об элементном составе, полученными с помощью энергодисперсионного анализа (рис. 4.13).

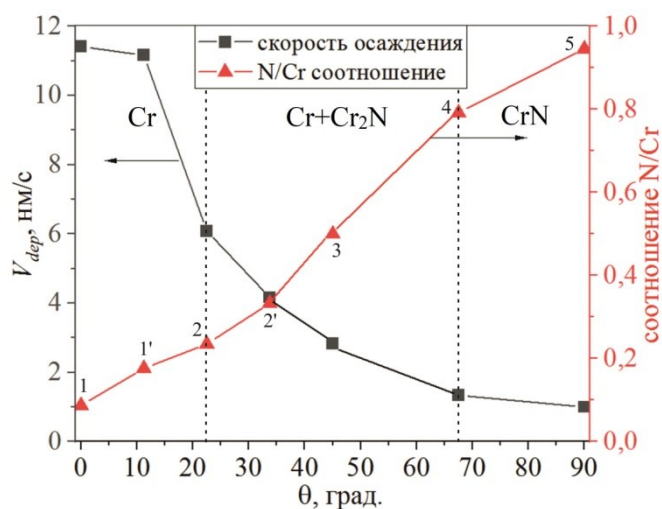


Рисунок 4.13. Распределение скорости осаждения V_{dep} и элементного состава покрытий в зависимости от их позиции (здесь θ соответствует углу отклонения крепления подложкодержателя от позиции 1 согласно схеме на рис. 4.11).

По мере удаления подложки от поверхности мишени, скорость осаждения снижается с 11,7 до 1 нм/с. При этом содержание азота увеличивается с 8 ат.% до 49 ат.%, что практически соответствует стехиометрическому соединению CrN.

Таким образом, при $W_{mag}=23,9$ Вт/см², формирование нитрида хрома возможно только при значительном удалении от поверхности мишени, где поток хрома становится ниже. В итоге в режиме планетарного вращения подложек происходит формирование чередующихся по толщине слоёв типа Cr/CrN_x/CrN.

Чем выше мощность магнетрона, тем более выраженной должна быть неоднородность химической структуры. По всей видимости, толщина этих слоев должна зависеть и от скорости вращения карусели. Следует отметить, что формирование различного фазового состава покрытий CrN_x в зависимости от расположения образца в плазме обсуждалось в работе [147], где рассматривалось осаждение обычным магнетронным распылением охлажденных Cr мишеней. Для своего метода авторы объяснили этот эффект существованием неоднородного распределения азота и/или распределения энергии в плазме.

При большом потоке атомов хрома концентрация азота, способного к хемосорбции, оказывается недостаточной для формирования однородного по глубине элементного состава покрытий типа CrN. Возможным решением проблемы могут быть следующие меры:

- 1) увеличение мощности РПГ и, как следствие, рабочего объёма индуктивно-связанной плазмы, где образуется атомарный азот;
- 2) увеличение потока азота, поступающего в объём рабочей камеры, однако ограничением в этом случае является полное давление в ней;
- 3) задание неравномерной скорости движения вдоль траектории движения подложкодержателя, что наиболее затруднительно с технической точки зрения.

4.3.3. Выявление позиции подложки, необходимой для формирования соединений хрома и азота

Предположительно, появление соединений хрома и азота на поверхности растущего покрытия может происходить, как минимум, по трём различным сценариям: 1) образование соединений на поверхности растущего покрытия при одновременном попадании на неё атомов азота и хрома; 2) азотирование осаждённого слоя хрома; 3) образование нитрида хрома до попадания на поверхность подложки, что наименее вероятно, так как давление в камере очень низкое.

Для выяснения, в какой позиции подложки при её движении на карусели происходит образование соединений хрома и азота, был проведен следующий эксперимент. Подложки из нержавеющей стали с предварительно нанесенными хромовыми покрытиями толщиной от 2,0 до 2,4 мкм выдерживались в атмосфере реактивной азотной плазмы, создаваемой в рабочей камере с помощью РПГ с мощностью 500 и 1250 Вт. Аргон и азот подавались в камеру при напуске 45 и 55 см³/мин. соответственно. Общее давление составляло 0,65 Па, а парциальное давление азота – 0,36 Па. Воздействие длилось в течение 60 мин. После этого элементный состав поверхностных слоев этих покрытий был проанализирован методом ГРОС. Результаты показаны на рис. 4.14.

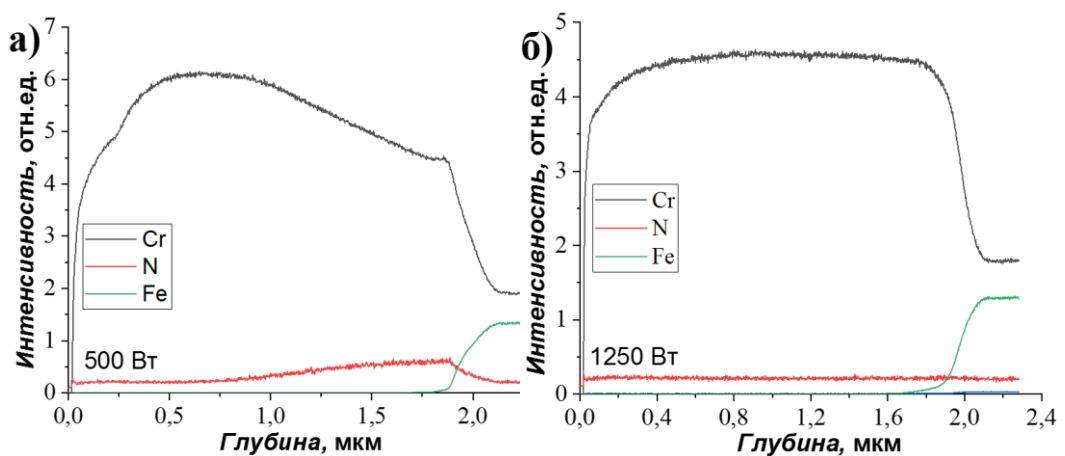


Рисунок 4.14. Распределение элементного состава по толщине предварительно осаждённых Cr покрытий после обработки РПГ в течение 60 минут при мощности: а) 500 Вт и б) 1250 Вт.

Профили по глубине показывают, что интенсивность сигнала азота ничтожно мала по сравнению с хромом. Эти данные подтверждают предположение о том, что хемосорбция азота происходит непосредственно на поверхности растущего покрытия при попадании на нее атомарных частиц хрома. Диффузия азота вглубь формирующегося покрытия оказывается очень слабой и не влияет на его элементный состав, т.к. температура подложки невысокая. Таким образом, наиболее вероятно образование соединений CrN_x , когда подложка обращена к мишени и атомы хрома адсорбируются на ее поверхности одновременно с атомами азота.

4.3.4. Влияние плотности мощности магнетрона и других параметров осаждения на структуру CrN_x покрытий, осаждаемых в режиме планетарного вращения

Значительное влияние плотности мощности магнетрона с горячей Cr мишенью на кристаллическую структуру и фазовый состав CrN_x покрытий можно увидеть на рентгеновских дифракционных картинах, которые представлены на рис. 4.15. Все покрытия были нанесены на подложки из нержавеющей стали марки 12x18н10т. Толщина покрытия варьировалась от 2,5 до 6,2 мкм. Для сравнения были получены покрытия при распылении охлаждаемой мишени в аналогичных условиях. При распылении охлаждаемой мишени фазовый состав покрытий оказался практически одинаковым как при минимальной ($18,9 \text{ Вт/см}^2$) так и при максимальной ($37,7 \text{ Вт/см}^2$) плотности мощности МРС. На всех рентгеновских дифракционных картинах покрытий, относящихся к случаю с охлаждаемой мишенью, прослеживалось присутствие кристаллической фазы нитрида хрома: $\text{CrN}(111)$, $\text{CrN}(200)$, $\text{CrN}(220)$ и $\text{CrN}(222)$. Сигналы, соответствующие кристаллам хрома, отсутствовали.

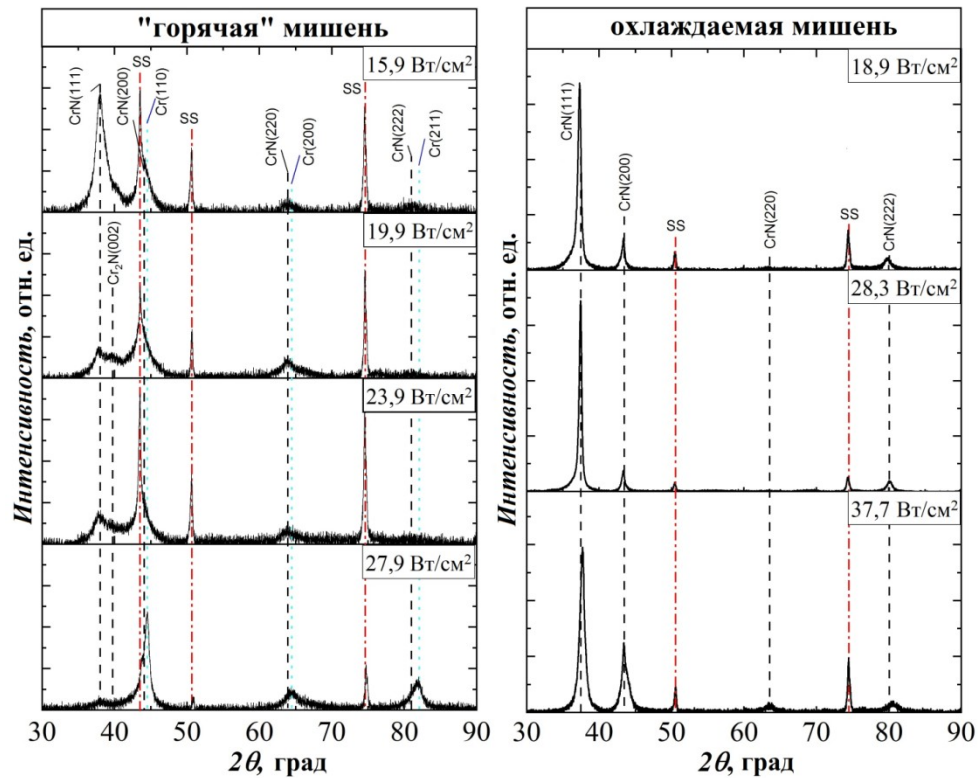


Рисунок 4.15. Дифрактограммы CrN_x покрытий, полученных при различных плотностях мощности МРС в случае горячей и охлаждаемой Cr мишени.

Совершенно иная ситуация была обнаружена для CrN_x покрытий, осажденных с помощью горячей мишени. Так, при относительно низкой плотности мощности $15,9 \text{ Вт/см}^2$ более интенсивные рентгеновские дифракционные сигналы, которые исходили от различных конфигураций кристаллической решетки CrN, особенно от CrN (111), были совершенно разными. Эта картина спектральных линий была очень близка к рентгенограммам покрытий, полученных с использованием охлаждаемой мишени в исследованном диапазоне плотности мощности. Однако с увеличением мощности магнетрона с горячей мишенью интенсивность Cr линий, соответствующих различным конфигурациям кристаллической решетки, становились сильнее, но интенсивность сигнала CrN (111) ослабевала. Сложность и неоднородность элементного и фазового состава этих покрытий делает практически невозможным анализ и расчёт параметров решёток, ОКР и текстурных коэффициентов.

Одним из распространённых приёмов, часто используемых при магнетронном распылении, является помещение подложки под отрицательный

потенциал смещения, поскольку он увеличивает кинетическую энергию частиц, поступающих на растущее покрытие. В ходе экспериментов были получены покрытия при потенциале смещения в диапазоне от 0 до -200 В. Ограничение диапазона сверху обусловлено в первую очередь тем, что высокие значения потенциала смещения могут приводить к значительному повышению скорости распыления покрытия, образованию дефектов и, соответственно, ухудшению функциональных свойств. На рисунке 4.16 представлены полученные методом ГРОС профили распределения элементного состава CrN_x покрытий, осаждённых при подаче различных значений отрицательного потенциала смещения.

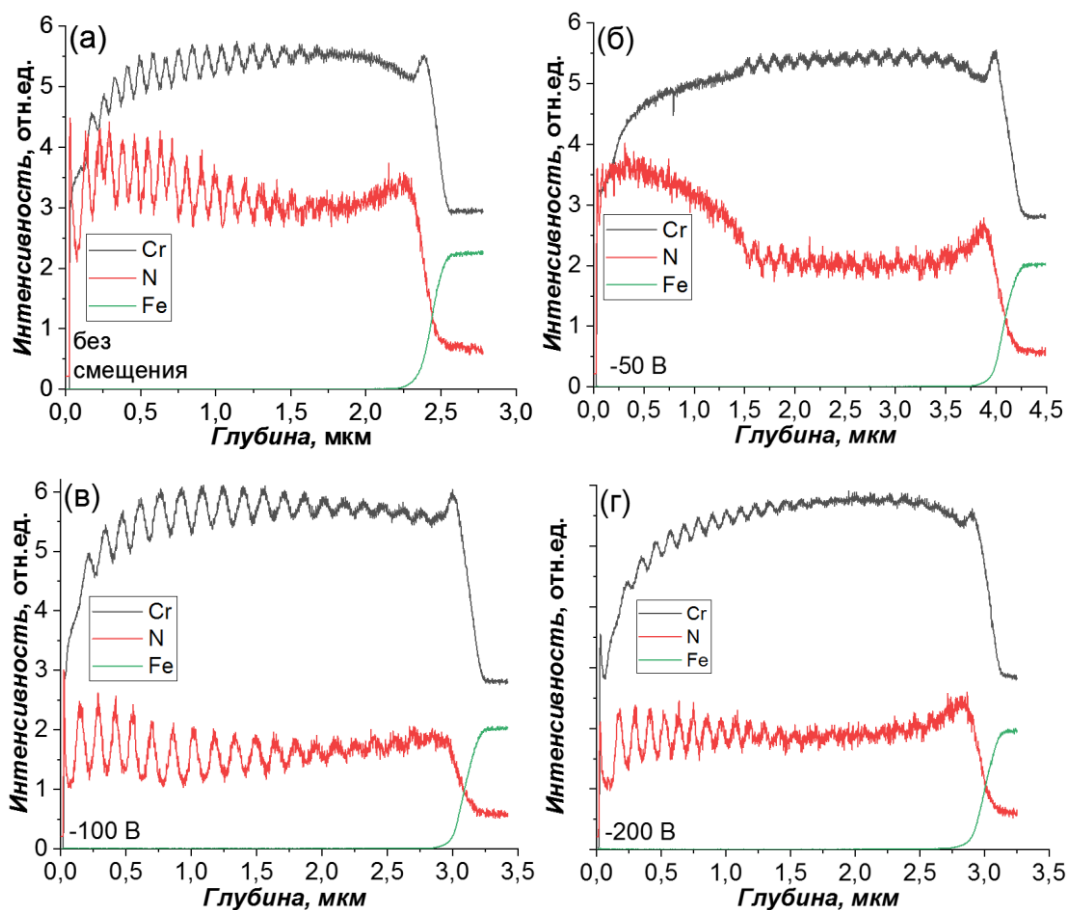


Рисунок 4.16. Профили распределения элементного состава, измеренные при распылении CrN_x покрытий, осаждённых при различном потенциале смещения: а) без смещения; б) – 50 В; в) – 100 В; г) – 200 В ($W_{\text{mag}} = 23,9 \text{ Вт/см}^2$; $W_{\text{ППГ}} = 500 \text{ Вт}$).

На рисунке 4.17 показаны дифрактограммы покрытий, полученных при различных значениях потенциала смещения подложки.

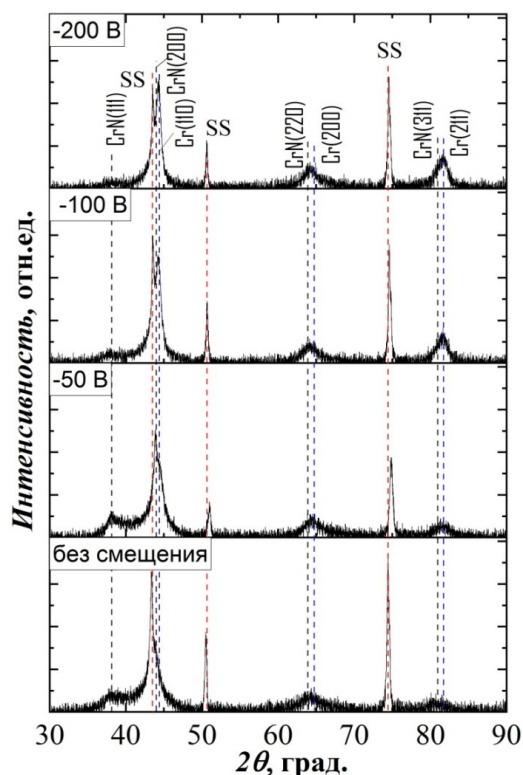


Рисунок 4.17. Рентгенограммы CrN_x покрытий, полученных при различном отрицательном потенциале смещения (SS – подложка из стали марки 12x18н10т).

Результаты рентгеноструктурного анализа подтверждают некоторое снижение доли азота в покрытиях с увеличением $|U_{bias}|$. Широкие рефлексы Cr/CrN свидетельствуют о малых размерах зерна в полученных покрытиях. Неоднородность фазового и элементного состава затрудняет количественную обработку результатов рентгеноструктурного анализа и позволяет делать только качественные выводы.

Сканирующая электронная микроскопия этих покрытий (рисунок 4.18) подтверждает результаты РСА и ГРОС, из которых следует, что не представляется возможным с помощью U_{bias} в значительной степени повлиять на характер неравномерности элементного и фазового состава покрытий.

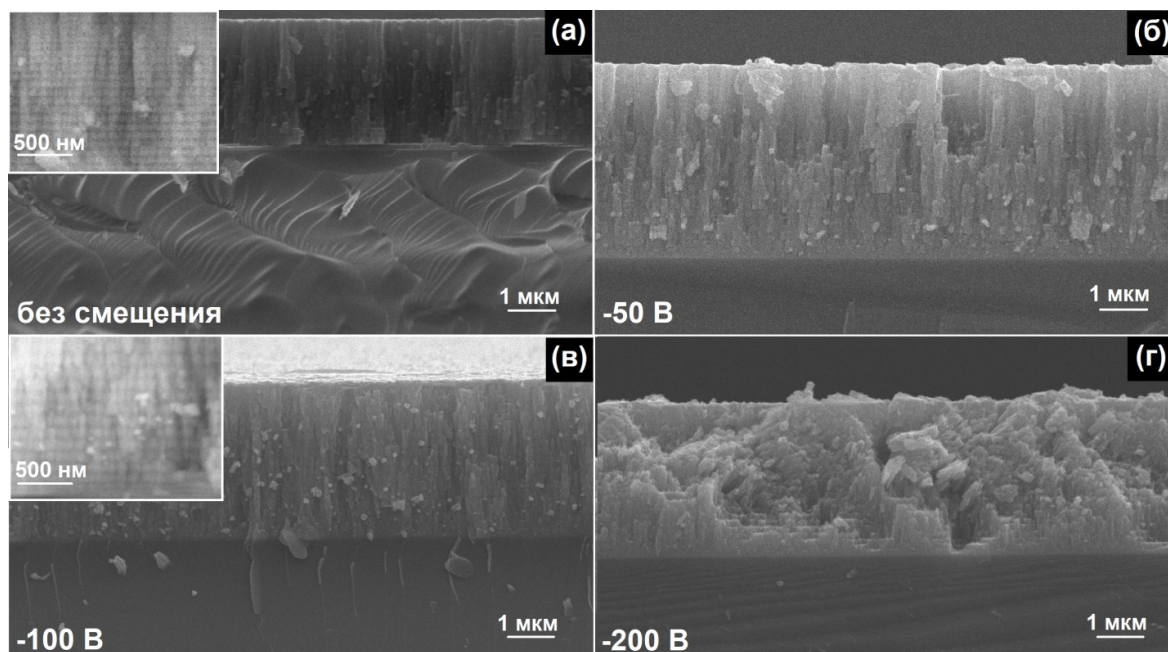


Рисунок 4.18. Изображения СЭМ поперечного сечения CrN_x покрытий, осаждённых на кремниевые подложки в режиме их планетарного вращения при разных значениях отрицательного потенциала смещения ($W_{\text{mag}} = 23,9 \text{ Вт/см}^2$; $W_{\text{РПГ}} = 500 \text{ Вт}$).

Микроструктура в поперечном сечении этих покрытий практически не изменяется. Однако для случая $U_{\text{bias}} = -200 \text{ В}$ можно отметить нарушение её целостности. Высокие значения потенциала смещения подложки и, соответственно, высокая энергия поступающих на подложку ионов, могут привести к образованию большого количества дефектов структуры. Это обстоятельство может ухудшить функциональные свойства покрытий.

На рисунке 4.19 представлены результаты ГРОС покрытий, полученных при различных значениях мощности РПГ в диапазоне от 500 до 1250 Вт.

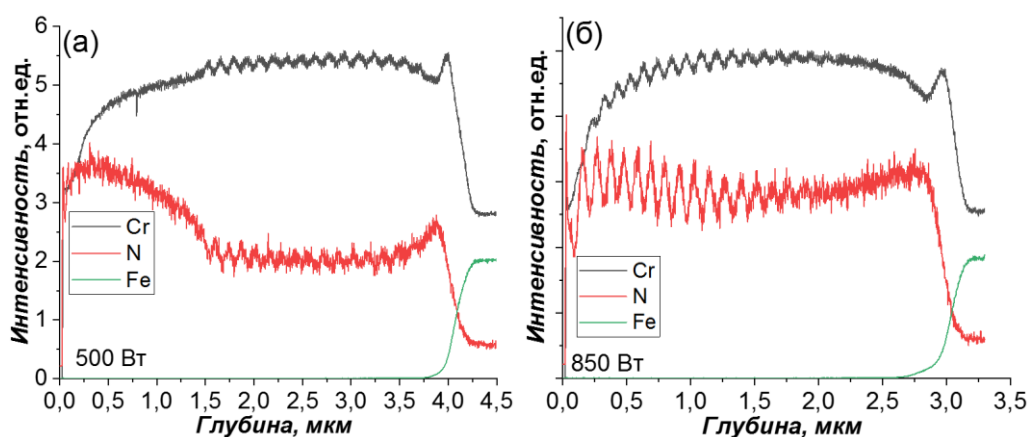


Рисунок 4.19. Профили распределения элементного состава, измеренные при распылении CrN_x покрытий, осаждённых при различной мощности РПГ.

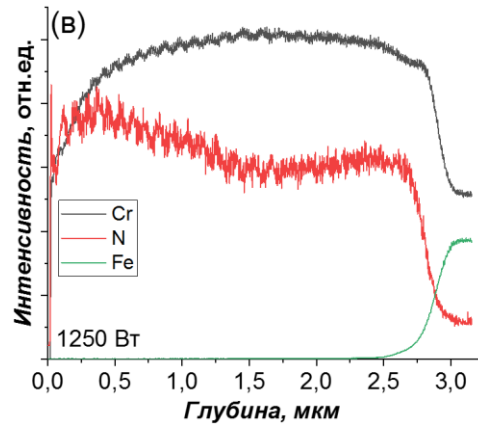


Рисунок 4.19. Продолжение.

По рис. 4.19 можно сделать заключение о том, что при W_{PII} равной 850 и 1250 Вт разница в интенсивностях линий хрома и азота, особенно на большой глубине, заметно меньше, чем для 500 Вт. Т.е. при $W_{PII} \geq 850$ Вт азот лучше хемосорбируется, чем при 500 Вт. Данный факт подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа покрытий (рисунок 4.20).

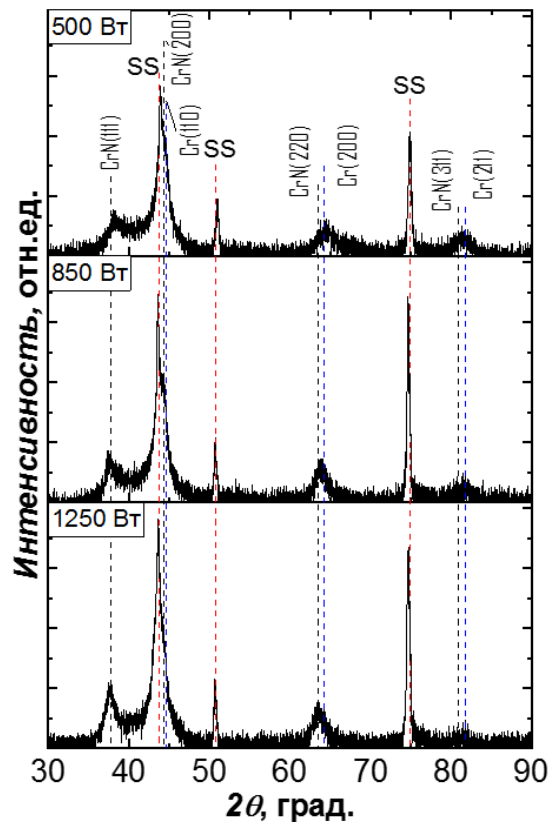


Рисунок 4.20. Рентгенограммы CrN_x покрытий, полученных при различной мощности ВЧ источника питания (SS – подложка из стали марки 12х18н10т).

По мере увеличения мощности РПГ наблюдается увеличение интенсивности рефлексов, характерных для CrN фазы (110), (200) и (220) плоскостей. Вероятным остаётся наличие Cr₂N и Cr фазы в покрытиях. Сканирующая электронная микроскопия этих покрытий (рисунок 4.21) показала, что неоднородность микроструктуры с контрастными слоями, насыщенными Cr фазой, становится менее выраженной.

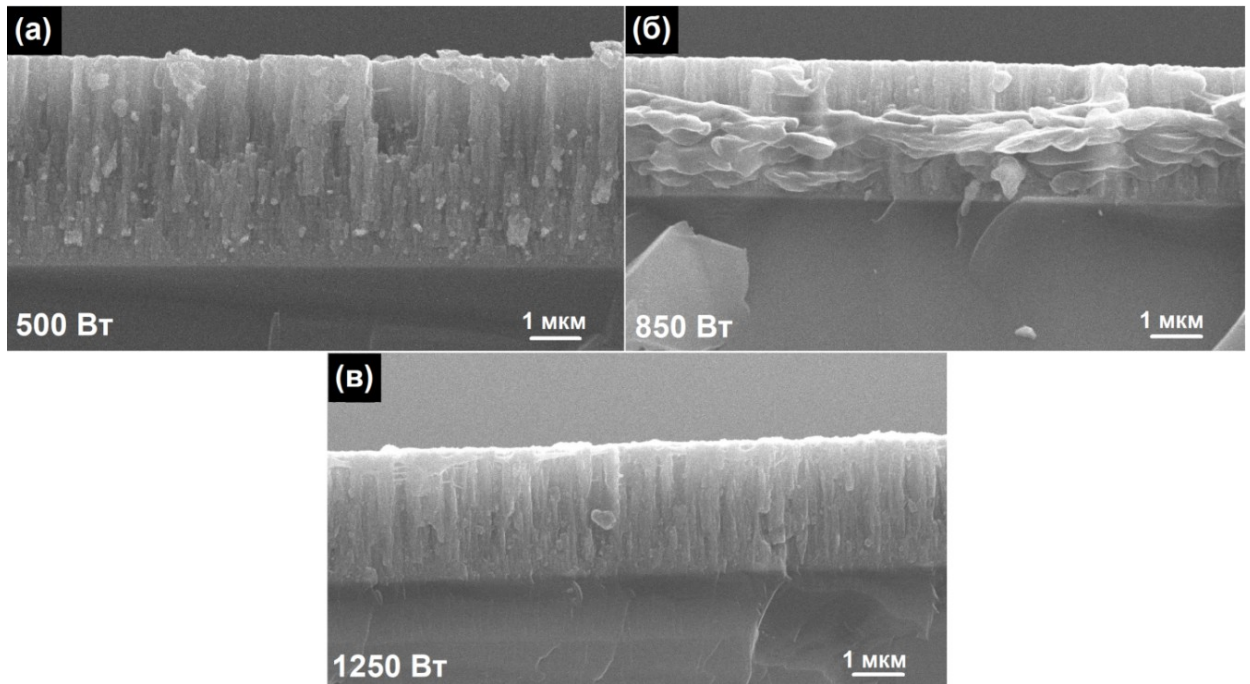


Рисунок 4.21. СЭМ-изображения поперечных сечений CrN_x покрытий, осаждённых на кремниевые подложки в режиме их планетарного вращения при разных значениях мощности РПГ.

Это связано с тем, что увеличение мощности РПГ приводит к возрастанию концентрации диссоциированных, возбуждённых и ионизированных атомов азота. Следовательно, в реакцию с хромом на поверхности подложки вступает большее их количество и происходит сокращение области, где доминирует формирование слоёв из атомов хрома.

Таким образом, мощность РПГ оказывает значительное влияние на формирование элементного и фазового состава при высокой плотности мощности магнетрона с горячей мишенью. Потенциал смещения подложки позволяет некоторой степени управлять микроструктурой покрытия. Однако о его роли в

формировании микроструктуры нельзя судить без рассмотрения зависимостей плотности потока ионов, попадающих на растущее покрытие, от различных рабочих параметров. Они будут рассмотрены в следующей главе.

Выводы к главе 4.

Элементный и фазовый состав покрытий на основе соединений хрома и азота определяется отношением потоков атомов хрома и азота, которые одновременно попадают на поверхность растущего покрытия. В случае умеренной плотности мощности МРС с горячей хромовой мишенью удалось получить однородные по толщине покрытия с элементным и фазовым составом, соответствующим стехиометрическому нитриду хрома. Для этого при плотности мощности МРС примерно 16 Вт/см^2 должно быть обеспечено парциальное давление молекулярного азота на уровне $0,36 \text{ Па}$ и мощность РПГ не меньше 500 Вт .

При высокой плотности мощности (от 20 Вт/см^2) в режиме планетарного вращения подложек элементный состав покрытий становится неоднородным по толщине из-за высокой плотности потока осаждаемых атомов хрома вблизи сублимирующей мишени; это создаёт чередование слоёв, имеющих существенно разное содержание азота. Происходит формирование чередующихся по толщине слоёв типа $\text{Cr/CrN}_x/\text{CrN}$. При $W_{\text{mag}}=23,9 \text{ Вт/см}^2$, $P_{\text{N}_2}=0,28 \text{ Па}$, $W_{\text{РПГ}}=500 \text{ Вт}$ слои с преимущественным содержанием фазы Cr формируются в непосредственной близости от мишени при θ менее 15° , Cr_2N фаза – в секторах с $30^\circ < \theta < 60^\circ$, а фаза CrN при $\theta > 60^\circ$.

Повышение мощности РПГ до 850 Вт и выше позволило снизить неоднородность элементного и фазового состава покрытий на основе соединений хрома и азота, осаждаемых в режиме планетарного вращения при высокой плотности мощности МРС и, соответственно, интенсивной сублимации на поверхности горячей хромовой мишени.

При умеренной плотности мощности магнетрона (до 20 Вт/см²) при помощи U_{bias} можно управлять размером ОКР, микронапряжениями в покрытиях, а также направлением роста кристаллитов. При высокой плотности мощности (от 20 Вт/см²) изменение U_{bias} не оказывает значительного влияния на кристаллическую структуру покрытий.

Глава 5. Функциональные свойства CrN_x покрытий, осаждаемых при магнетронном распылении сублимирующей хромовой мишени

Как было отмечено ранее, CrN_x покрытия часто рассматриваются в качестве защитных, так как они могут обладать высокой твёрдостью и износостойкостью. Элементный и фазовый состав, а также микроструктура определяют свойства функциональные, поэтому очень желательно выяснить основные закономерности и связь между этими свойствами и функциональными параметрами покрытий, в первую очередь – механическими свойствами.

Для защитных покрытий очень важно иметь плотную микроструктуру, которая, как правило, создаётся в условиях, когда в процессе осаждения на поверхность растущего покрытия поступает большое количество высокоэнергетических частиц. Хотя при работе МРС осаждаётся большое количество распылённых атомов, средняя кинетическая энергия которых довольно высокая, этого часто бывает недостаточно для обеспечения высокой твёрдости. Поэтому применяют дополнительное воздействие потоками высокоэнергетических ионов на поверхность растущего покрытия. Исследователи пришли к выводу, что неплохим критерием оценки условий, в которых получают покрытия с хорошими показателями микротвёрдости и других механических свойств, является величина кинетической энергии, приходящейся на одну осаждаемую частицу [148]. Чем она выше, тем более вероятно, что твёрдость будет больше. В нашем случае, когда в осаждаемом потоке содержится большое количество сублимированных атомарных частиц хрома, имеющих кинетическую энергию гораздо ниже 1 эВ, задача по ассистированию роста покрытия потоками высокоэнергетических ионов стоит особенно актуально.

Ещё у нас ситуация усложняется тем, что в процесс осаждения добавляется реактивный газ азот, с помощью которого в растущем покрытии должны формироваться фазы на основе нитридов хрома. В итоге одна из основных задач состояла в том, чтобы выяснить, с помощью каких технических приёмов удастся обеспечить высокие показатели механических свойств, в первую очередь

твёрдости и упругости, покрытий на основе соединений хрома и азота при одновременном обеспечении многократно увеличенной (до 10 раз) скорости осаждения. Для этого были изучены зависимости механических свойств покрытий от мощности магнетрона, вида источника питания, пространственной конфигурации магнитного поля МРС, скорости напуска (концентрации) азота в камеру, мощности ассистирующего РПГ.

5.1 Анализ значений ионного тока, поступающего на подложки при подключении отрицательного электрического потенциала

Изучение возможности управления структурой CrN_x покрытий с помощью бомбардировки ионами, экстрагируемыми из плазмы и ускоряемыми за счёт помещения подложки под отрицательный потенциал U_{bias} , было одной из важных задач, потому что этот способ доставки высокоэнергетических ионов на поверхность растущего покрытия является наиболее доступным при магнетронном осаждении. Проверялась также применимость часто используемого критерия – величины кинетической энергии, приходящейся на один осаждаемый атом. Для этого была проведена серия экспериментов по измерению плотности тока ионов, поступающих на подложку с растущим покрытием в условиях подачи отрицательного потенциала смещения. При этом было интересно выяснить степень неоднородности ионной бомбардировки в разных положениях подложки при её движении на карусели. Подложки располагались фиксировано по описанной ранее схеме, начиная от центральной позиции сектора I с шагом $22,5^\circ$ (см. рис. 4.11).

На рис. 5.1 представлена плотность тока на подложке в зависимости от позиции подложки в пространстве камеры в случае одиночной работы МРС с горячей мишенью, одиночной работы РПГ, а также при совместной их работе и различной мощности РПГ.

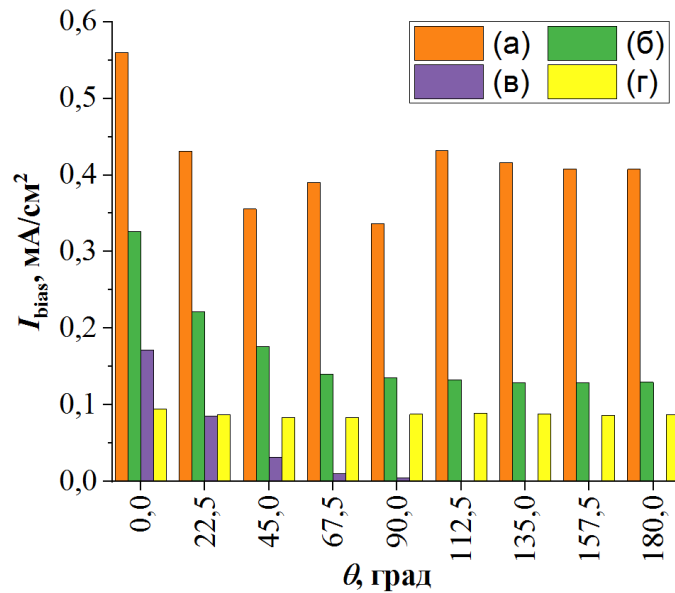


Рисунок 5.1. Плотность ионного тока на подложке ($U_{bias} = -100$ В) в зависимости от положения в пространстве камеры (см. рис 2.4) при: а) совместной работе РПГ ($W_{РПГ} = 1000$ Вт) и МРС ($W_{mag} = 25,1$ Вт/см²); б) совместной работе РПГ ($W_{РПГ} = 500$ Вт) и МРС ($W_{mag} = 25,1$ Вт/см²); в) одиночной работе МРС ($W_{mag} = 25,1$ Вт/см²); г) одиночной работе РПГ ($W_{РПГ} = 500$ Вт).

При одиночной работе МРС наблюдается узкая область, где фиксируется ионный ток на подложке, которая захватывает сектора I и II и часть сектора III (рис. 4.11). Так как ситуация в области движения подложек симметрична относительно оси мишени МРС, проходящей через её центр, то ионный ток будет наблюдаться также в секторах VII и VIII. РПГ обеспечивает равномерное поступление ионного тока во всех секторах планетарного движения подложки, причём увеличение его мощности с 500 до 1000 Вт привело к значительному росту ионного тока, особенно в позициях, расположенных далеко от мишени МРС. Важно отметить, что именно совместное горение плазмы магнетрона и РПГ позволяет наиболее интенсивно производить ионизацию в пространстве вблизи подложки, причем значения плотности ионного тока в этом случае выше, чем сумма токов при отдельной работе МРС и РПГ.

Зарегистрирована весьма нетривиальная зависимость ионного тока от напуска азота в камеру. Она получена для МРС с источником питания типа DOMS. Напуск азота в данном случае варьировался от 0 до 90 см³/мин. Для

рабочего газа это значение было равно $30 \text{ см}^3/\text{мин.}$ и оставалось постоянным. Эта зависимость отражена на рисунке 5.2.

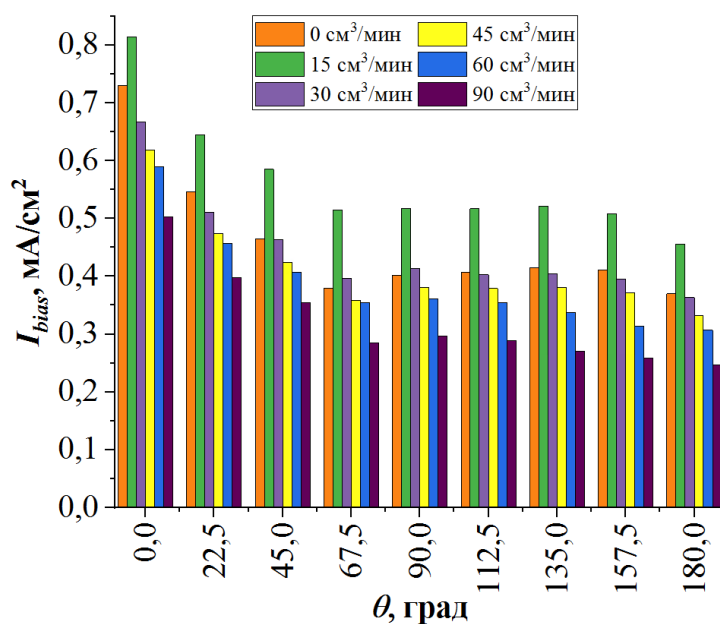


Рисунок 5.2. Плотность ионного тока на подложке зависимости от положения в пространстве камеры при различных значениях напуска азота в вакуумную камеру (источник питания типа DOMS, $W_{mag} = 28,3 \text{ Вт/см}^2$; $W_{РПГ} = 1000 \text{ Вт}$; $U_{bias} = -100 \text{ В}$).

Как оказалось, наиболее интенсивно ионизация производится при некотором определённом значении полного давления в пространстве камеры, создаваемом атомами аргона, азотом и частицами мишени, которое составило $0,28\text{-}0,3 \text{ Па}$ при напуске рабочего и реактивного газов $30 \text{ см}^3/\text{мин.}$ и $15 \text{ см}^3/\text{мин.}$, соответственно. При дальнейшем увеличении напуска азота в вакуумную камеру наблюдается снижение плотности ионного тока на подложках. Этот эффект может быть вызван ионизирующей способностью РПГ в зависимости от полного давления газа и его состава. Также обнаружено влияние фактора пространственной конфигурации магнитного поля МРС на I_{bias} . Явно выраженное несбалансированное магнитное поле приводит к более высокой концентрации ионов вблизи подложки по сравнению с его сбалансированным вариантом (см. рис. 5.3).

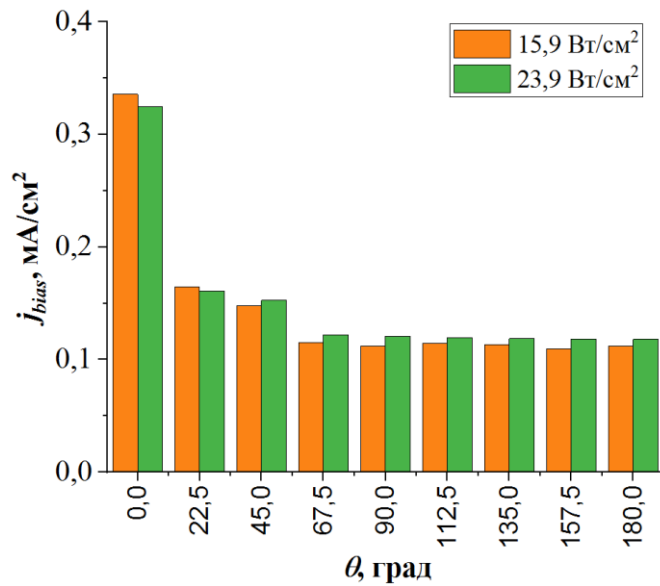


Рисунок 5.3. Плотность ионного тока, поступающего на подложку, в зависимости от положения в пространстве камеры при различных значениях плотности мощности МРС для сбалансированной конфигурации магнитного поля ($W_{\text{МРС}} = 500$ Вт; $U_{\text{bias}} = -100$ В).

В случае сбалансированной конфигурации магнитного поля наблюдается более резкое (на 50%) падение плотности ионного тока на подложку при увеличении θ с 0 до 22,5° (с 0,33 до 0,16 мА/см²). В случае явно выраженной несбалансированной конфигурации магнитного поля снижение плотности ионного тока составляет ~ 25-30% в тех же позициях. Таким образом, можно сделать вывод, что использование несбалансированной конфигурации в нашем случае приводит к увеличению объёма пространства вблизи магнетрона, в котором происходит активная ионизация газов, поступающих в вакуумную камеру.

5.2 Микротвёрдость и модуль упругости CrN_x покрытий при умеренной скорости осаждения

Сначала рассмотрим свойства покрытий, полученных при относительно низкой плотности мощности МРС (15,7 Вт/см²), когда поток сублимированных частиц составляет примерно 50% от распылённых. Параметры осаждения покрытий представлены в таблице 3.3. Элементный состав рассмотрен в разделе 4.2.1 (табл. 4.1). Их кристаллическая структура рассматривалась в разделе 4.2.2. В

данном случае магнитное поле имело конфигурацию близкую к несбалансированной.

На рис. 5.4 представлены зависимости твердости (H) и модуля упругости (E) CrN_x покрытий, полученных при различном напуске азота Q_{N_2} (P_{N_2} от 0 до 0,11 Па). Твердость покрытия сильно зависит от величины напуска азота. В атмосфере чистого Ar твердость покрытия Cr составляет 12,3 ГПа. При Q_{N_2} равном 27 $\text{см}^3/\text{мин}$. покрытие состоит из фазы Cr_2N и имеет максимальную твердость 19,5 ГПа. Покрытия, состоящие из CrN, продемонстрировали значения твердости 16,2 и 10,9 ГПа при напусках Q_{N_2} 41 и 55 $\text{см}^3/\text{мин}$. (при P_{N_2} равном 0,07 и 0,11 Па), соответственно. Модуль упругости CrN_x покрытий плавно уменьшался от 307 до 217 ГПа по мере увеличения напуска азота Q_{N_2} и его парциального давления. Чтобы понять поведение H и E осажденных покрытий, необходимо обсудить фазовый состав, размер кристаллитов и микроструктуру полученных покрытий.

Так, фазовый состав CrN_x покрытий меняется от металла (Cr) к нитриду (CrN) (см. табл. 4.1 и 4.3), что обычно приводит к различным механическим свойствам [150]. Заметим, что полученное нами Cr покрытие имеет более высокую твердость, чем типичное значение для магнетронного распыления на постоянном токе (4,5-8,0 ГПа [57]). В то же время модуль упругости этого образца близок к модулю упругости объемного Cr (295 ГПа). Значения обеих характеристик полученных нами Cr покрытий, вероятно, обеспечиваются плотной микроструктурой и низкой пористостью благодаря ионному ассистированию РПГ при росте покрытия, которое приводит к увеличению средней плотности ионного тока, поступающего на подложку ($I_{bias} = 1,3 \text{ мА}/\text{см}^2$). Как показали Линтаймер и др. [151], модуль упругости покрытий Cr увеличивается с уменьшением пористости микроструктуры. Роль пористости микроструктуры на модуль упругости также обсуждалась в работах [152, 153]. Твердость полученного образца была ниже по сравнению с Cr покрытиями, полученными методом HiPIMS (15-17 ГПа в [57, 58]), где плотность ионного тока, поступающего на подложки, была значительно выше (до 0,3 $\text{А}/\text{см}^2$) благодаря наличию сильно

ионизированной плазмы, состоящей из аргона и распыленных атомов металла мишени.

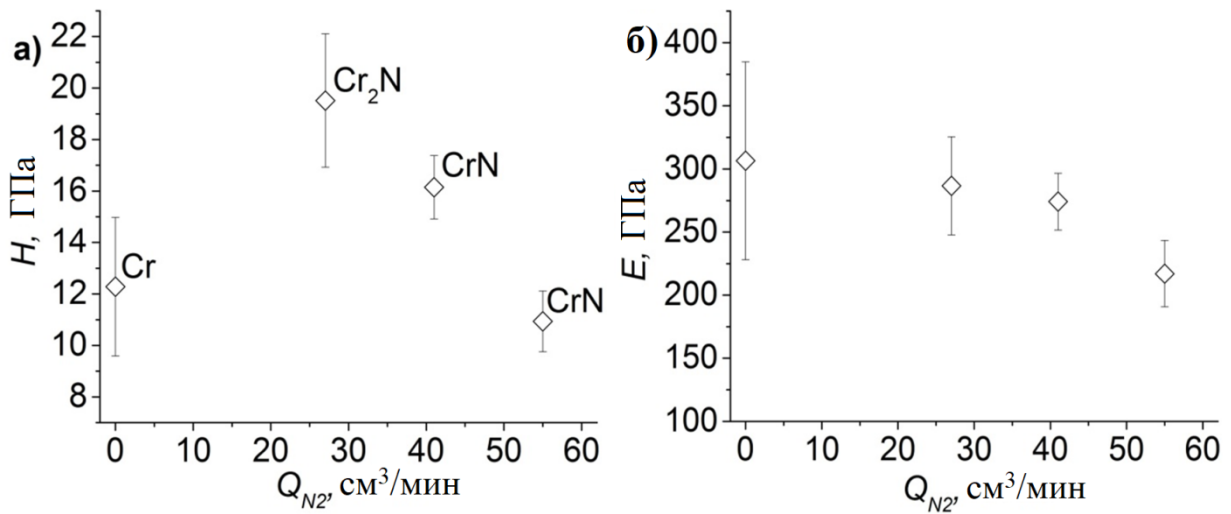


Рисунок 5.4. Твёрдость (а) и модуль упругости (б) CrN_x покрытий в зависимости от напуска азота Q_{N_2} .

Как было показано в разделе 4.2.1, при добавлении азота в вакуумную камеру были получены покрытия состава Cr_2N и CrN . Известно, что Cr_2N покрытие с гексагональной кристаллической структурой должно иметь более высокую твердость по сравнению с CrN кубической кристаллической структуры за счёт более сильных ковалентных связей [43, 149, 154]. Полученная нами зависимость твердости от напуска азота Q_{N_2} также показывает, что покрытие Cr_2N имеет более высокую твердость, чем CrN . Покрытия CrN имели одинаковый размер кристаллитов 8 нм (табл. 4.4), но параметр решетки (a) был выше, чем у объёмного материала. Параметр решетки уменьшился с 0,4208 до 0,4188 нм при увеличении $Q(N_2)$. Как было обсуждено ранее, в данных покрытия формируются сжимающие напряжения (-0,33 ГПа), а также происходит релаксация напряжений в покрытиях с более низкими значениями a . Полученные нами зависимости находятся в согласии с тем, что обнаружено и опубликовано другими исследователями. Например, Сахарова и др. [155] показали, что сжимающие напряжения приводят к увеличению твердости, измеренной методом наноиндентирования.

На рисунке 5.5 представлена зависимость твёрдости (H) и модуля упругости (E), а также размеров кристаллитов CrN покрытий, полученных при различных значениях потенциала смещения подложки U_{bias} .

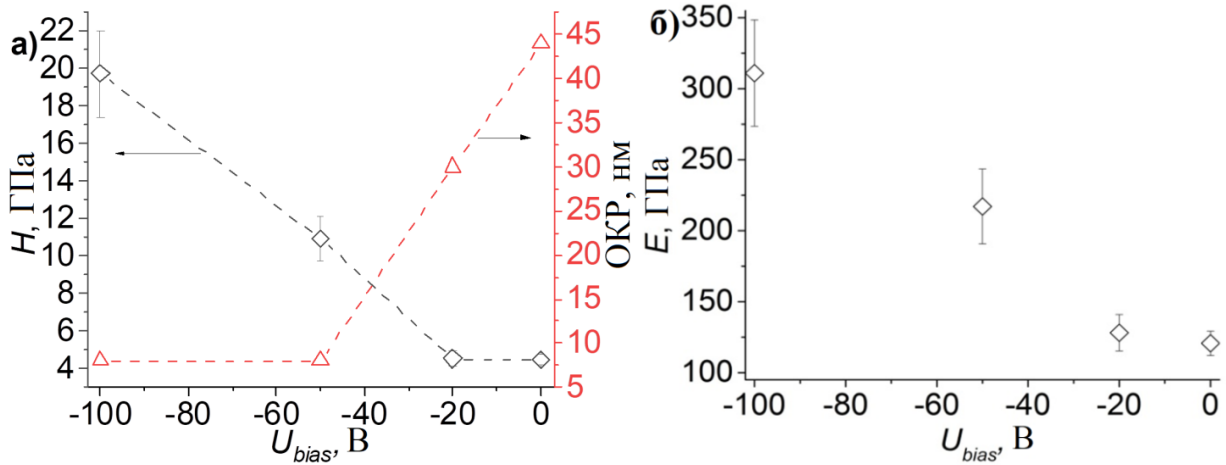


Рисунок 5.5. Твёрдость и размеры кристаллитов (а), и модуль упругости (б) CrN покрытий в зависимости от потенциала смещения подложки.

Минимум твёрдости ($\sim 4,5$ ГПа) наблюдался для CrN покрытий, полученных без подачи смещения и при $U_{bias} = -20$ В. При увеличении U_{bias} до -50 и -100 В, покрытия приобретают значения твёрдости равные $10,9$ и $19,7$ ГПа, соответственно. Модуль упругости показывает схожее поведение. Без подачи потенциала смещения на подложки при потенциале -20 В, покрытия обладают низкими значениями E (121 - 128 ГПа), в то время как он достигает 217 и 311 ГПа по мере увеличения U_{bias} до -50 и -100 В, соответственно.

Из-за схожего фазового состава этих покрытий, преимущественно кристаллическая структура и микроструктура влияют на их механические свойства. С увеличением U_{bias} размер кристаллитов покрытий уменьшается от 44 до 8 нм (таблица 4.4). При этом параметр решетки, напротив, увеличивается ($0,4121 \rightarrow 0,4216$ нм). Влияние малого размера зерен на предел текучести может быть описано соотношением Холла-Петча, которое основано на скоплении дислокаций на границах зерен [156, 157]. Согласно соотношению Холла-Петча, предел текучести увеличивается с уменьшением размера зерна, поэтому механические свойства могут быть улучшены вплоть до критического значения размера зерна, когда напряжение для образования или перемещения дислокаций

становится выше, чем для скольжения зерен. Критический размер зерна для CrN находится в диапазоне 10-12 нм [158, 159]. В результате, при увеличении U_{bias} наблюдается увеличение H .

Без подачи потенциала смещения и при низких значениях U_{bias} , параметр решетки покрытий CrN был ниже, чем у объемного CrN ($a = 0,4140$ нм). Это указывает на формирование растягивающих напряжений внутри покрытий (0,07 и 0,13 ГПа). При более высоком потенциале смещения подложки (-50 и -100 В), a становится выше по сравнению с объемным материалом, что связано с релаксацией растягивающих напряжений и увеличением сжимающих напряжений внутри покрытий (-0,33 \rightarrow -3,70 ГПа) [155]. Более того, значительное изменение E от 121 до 317 ГПа указывает на снижение пористости покрытия с увеличением U_{bias} . Судя по СЭМ-изображениям (рис. 4.8), при самом высоком потенциале смещения (-100 В) покрытия имели более плотную микроструктуру, чем осажденные без смещения или при -20 В. Можно предположить, что такие покрытия содержат внутри гранулярные пустоты, и их уменьшение в основном влияет на механические свойства при изменении интенсивности ионного воздействия.

Как показывает опыт других исследователей (например, [44, 160]) покрытия, осажденные в условиях с низкой интенсивностью ионной бомбардировки или без неё, имеют невысокие показатели твердости и модуля упругости, потому что их микроструктура оказывается довольно рыхлой. Уплотнение микроструктуры покрытия и, соответственно, увеличение твердости пленки в рассмотренном здесь случае умеренной интенсивности осаждения происходит в основном под воздействием РПГ. Наилучшие результаты по твердости и модулю упругости (19,7 и 311 ГПа, соответственно) для CrN покрытий в данном случае получаются при значениях $W_{PIT} \geq 500$ Вт и $U_{bias} = -100$ В.

Таким образом, связь механических характеристик с кристаллической структурой и фазовым составом, обнаруженная для наших CrN_x покрытий, осажденных при умеренной интенсивности эрозионного потока атомов хрома с

поверхности горячей хромовой мишени, находится в согласии с аналогичными закономерностями, опубликованными в научной литературе.

5.3. Управление твёрдостью покрытий на основе нитрида хрома при высокой скорости осаждения

В настоящем разделе обсуждаются пути повышения твёрдости и упругости CrN_x покрытий, осаждаемых в условиях высокой интенсивности потока атомарных частиц хрома с поверхности горячей мишени. Сначала описаны результаты, полученные при наращивании мощности магнетрона, имеющего сбалансированную конфигурацию магнитного поля. Его использование позволило достичь высокой скорости осаждения (см. раздел 3.2), но CrN_x покрытия получились довольно мягкими. В этих режимах осаждения плотность ионного тока смещения была невысокой, что, предположительно, обусловило этот эффект. Поэтому, чтобы добиться не только высокой производительности, но и хороших функциональных характеристик, было решено предпринять меры для существенного повышения плотности потока высокоэнергетических ионов на поверхность растущего покрытия. Достигнутые результаты представлены и проанализированы во второй части настоящего раздела.

5.3.1. Твёрдость и упругость CrN_x покрытий для MPC со сбалансированной конфигурацией магнитного поля

Рассмотрим твёрдость и упругость покрытий на основе соединений хрома и азота, полученных при работе магнетрона со среднечастотным источником питания и имеющего сбалансированную конфигурацию магнитного поля, в диапазоне плотности мощности от $15,9 \text{ Вт/см}^2$ до $27,9 \text{ Вт/см}^2$ и мощностью РПГ 500 Вт. Более детально рабочие параметры осаждения представлены в таблице 3.1. Значения плотности ионного тока смещения, которые были зарегистрированы в этих экспериментах, приведены на рис. 5.3, а также в таблице 3.1. Как было

отмечено в разделе 5.1, они довольно низкие по сравнению со случаями, в которых магнетрон имел несбалансированное магнитное поле.

На рис. 5.6 показаны твёрдость и модуль упругости по глубине покрытий в зависимости от плотности мощности МРС (W_{mag}) и мощности РПГ ($W_{РПГ}$).

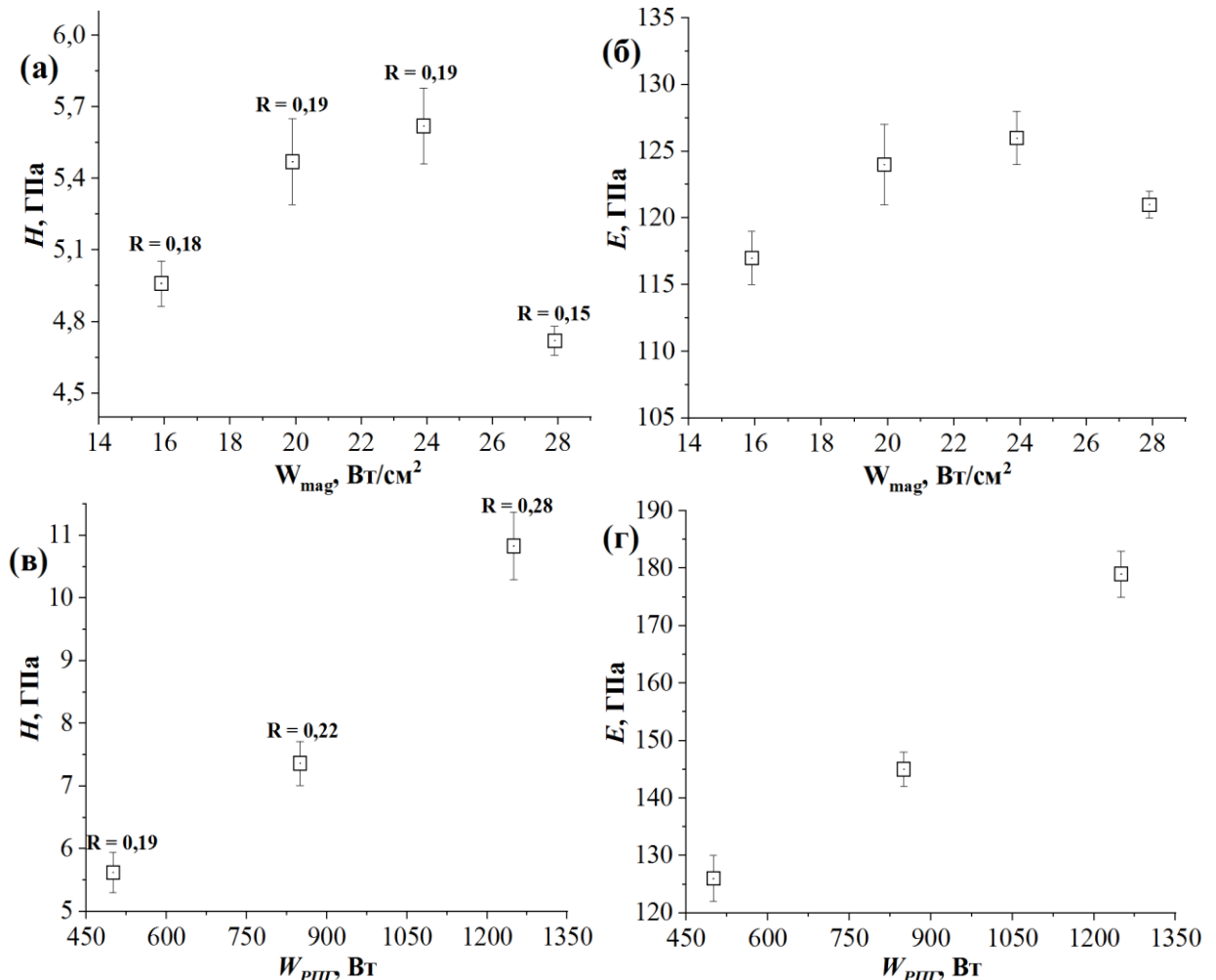


Рисунок 5.6. Зависимости твёрдости и модуля упругости CrN_x покрытий от плотности мощности МРС при $W_{РПГ} = 500$ Вт (а, б) и мощности РПГ при $W_{mag} = 23,9$ Вт/см² (в, г). Здесь R – отношение упругой деформации к пластической; $U_{bias} = -50$ В.

Здесь видно, что по мере наращивания плотности мощности МРС вплоть до 23,9 Вт/см² наблюдалось увеличение твёрдости (до 5,8-5,9 ГПа) и модуля упругости (до 125-127 ГПа) покрытий. При $W_{mag} = 27,9$ Вт/см² наблюдается значительное снижение твёрдости (до 4,8 ГПа) и модуля упругости (до 120 ГПа). Этот эффект может быть связан как с изменением элементного и фазового состава покрытий, так и с уменьшением уплотнения их микроструктуры из-за того, что

снижается средняя энергия попадающих на подложку частиц. Последнее приводит к уменьшению подвижности адатомов на подложке, что в значительной степени влияет на пористость получаемых покрытий и способствует уменьшению их твёрдости [158, 159]. Полученные значения твёрдости не характерны для покрытий из нитрида хрома. Они ближе к значениям, которые наблюдаются для покрытий из чистого хрома, полученных путём магнетронного распыления на постоянном токе (4,5-8,0 ГПа) [57].

Увеличение величины отрицательного потенциала смещения в диапазоне до -200 В не оказало положительного воздействия на механические свойства таких покрытий, потому что величина плотности тока смещения I_{bias} всё равно была небольшой. Некоторый положительный эффект оказывает увеличение мощности РПГ (рисунок 5.6, в, г), так как это приводит увеличению объёма создаваемой им плазменной области (наблюдается визуально) и к повышению концентрации ионов вблизи подложки [93, 94]. Так, твёрдость увеличивается от 5,8 до 10,9 ГПа, а модуль упругости от 127 до 179 ГПа.

5.3.2. Получение твёрдых покрытий при высокой плотности потока осаждаемых частиц

Увеличение ионного тока смещения на поверхность растущего покрытия было достигнуто, главным образом, за счёт изменения пространственной конфигурации магнитного поля МРС (с замкнутой сбалансированной на несбалансированную) и за счёт существенного наращивания мощности РПГ. В одном из режимов осаждения среднечастотный (СЧ) источник питания МРС был заменён на источник питания типа DOMS. В результате действительно удалось заметно повысить показатели твёрдости и модуля упругости до уровня, обеспечиваемого при магнетронном осаждении покрытий на основе соединений хрома и азота другими методами.

В таблице 5.1 сведены рабочие параметры осаждения покрытий на основе соединений хрома и азота, в которых удалось получить CrN_x покрытия не только

с высокой скоростью, но и с заметно увеличенными характеристиками твёрдости и упругости. Они обозначены как Режим 2 и Режим 3. Режим 1, который привёл к осаждению мягких покрытий, включён в рассмотрение для сравнительного анализа условий осаждения. Также для сравнения со случаем умеренной интенсивности осаждения включён Режим 4, результаты реализации которого для обеспечения твёрдости CrN_x покрытий описаны в предыдущем разделе.

Таблица 5.1. Рабочие параметры режимов осаждения CrN_x покрытий в условиях высокой интенсивности эрозии на поверхности горячей хромовой мишени

Рабочие параметры	Режим 1	Режим 2	Режим 3	Режим 4
Источник питания	СЧ	СЧ	DOMS	СЧ
Плотность мощности W_{mag} , Вт/см ²	23,9	25,1	28,31 Вт/см ² (по V_{dep} соответствует 16-18 Вт/см ² СЧ)	15,7
Магнитное поле	С	НС	НС	НС
$W_{\text{ПИГ}}$, Вт	500	1000	1000	500
$Q_{\text{Ar}} + Q_{\text{N}_2}$, см ³ /мин.	45+55	30+30	30+15	45+55
P_{tot} , Па	0,61	0,32	0,31	0,44
U_{bias} , В	-50	-100	-100	-100
Примечание: С – сбалансированное поле; НС – несбалансированное поле.				

Количество ионов, приходящихся на один осаждаемый атом хрома ($F_{\text{ion}} / F_{\text{dep,Cr}}$) и величина кинетической энергии, доставляемой на поверхность растущего покрытия при осаждении одного атома хрома (E_a) были приняты за критерии усиления ассистирования растущего покрытия ионной бомбардировкой. Так как подложка с растущим покрытием совершает планетарное вращение на карусели, значения F_{ion} , $F_{\text{dep,Cr}}$ и E_a изменяются в процессе осаждения. Их неравномерность быть принята во внимание при анализе полученных результатов. На рис. 5.7 содержатся данные о распределении вышеописанных критериев ассистирования ионной бомбардировкой для режимов осаждения 1-3. Примечательно, что распределение этих критериев по углу поворота карусели является весьма неравномерным: вблизи мишени из значения малы, несмотря на

наибольшие здесь значения плотности ионного тока, но существенно возрастают при удалении подложки от мишени, когда плотность потока осаждаемых частиц хрома сильно уменьшается. Следовательно, и кинетика адсорбированных частиц на поверхности растущего покрытия должна существенно меняться. Наиболее сильное отличие отношения $F_{ion} / F_{dep,Cr}$ и значения E_a наблюдается для Режим 3 с источником питания типа DOMS. Но и в Режиме 2, несмотря на довольно низкие значения этих критериев вблизи мишени (т.е. при $\theta=0^\circ$), почти такие же, как и в Режиме 1, их значения становятся довольно высокими по мере поворота подложки на карусели.

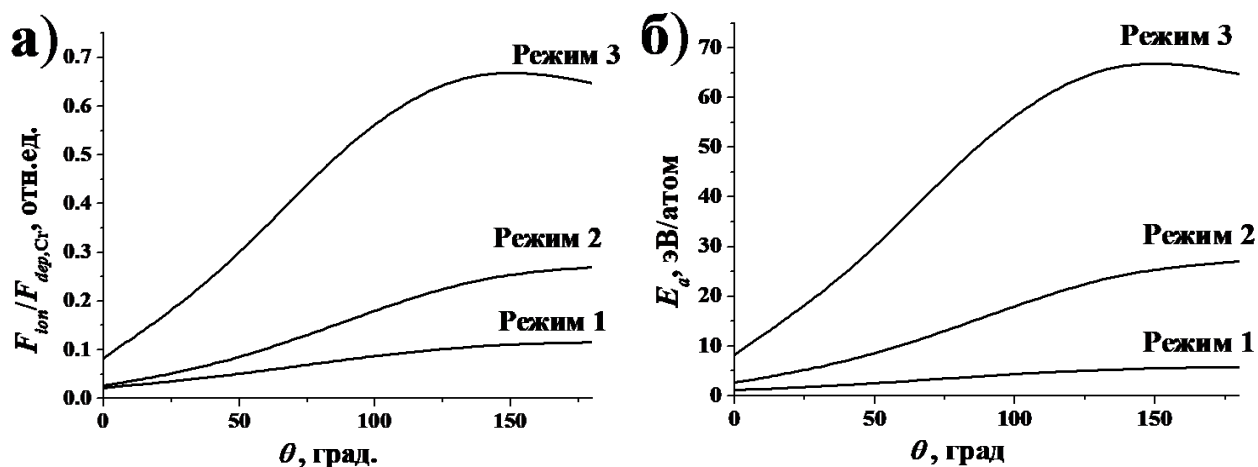


Рисунок 5.7. Изменение количества ионов, приходящихся на один осаждаемый атом хрома (а) и величины кинетической энергии, доставляемой на поверхность растущего покрытия при осаждении одного атома хрома (б), по мере движения подложки с растущим покрытием на карусели в процессе осаждения (см. схему на рис. 2.4) для режимов осаждения, указанных в таблице 5.

Вероятно, изменение кинетики адсорбируемых частиц, характеризуемое этими критериями, повлияло на структурные свойства формируемых покрытий и их механические характеристик. Об этом свидетельствуют представленные в таблице 5.2 данные об усреднённых по одному обороту карусели значениях вышеуказанных критериев ассистирования ионной бомбардировкой, а также измеренные на твердомере характеристики твёрдости и модуля упругости.

Таблица 5.2. Характеристики условий осаждения и механических свойств CrN_x покрытий

	$\bar{F}_{dep,Cr}$, атом/(м ² ·с)	$\bar{F}_{ion} / \bar{F}_{dep,Cr}$	\bar{E}_a , эВ	H , ГПа	E , ГПа
Режим 1	$5,42 \cdot 10^{19}$	0,044	2,2	6,5	127
Режим 2	$7,88 \cdot 10^{19}$	0,079	7,9	18,9	241
Режим 3 (УИ)	$3,62 \cdot 10^{19}$	0,244	24,4	20,8	270
Режим 4 (УИ)	$3,86 \cdot 10^{19}$	0,206	20,6	19,7	311
Примечание: УИ – умеренная интенсивность.					

Особого внимания заслуживает образец покрытия, полученный в Режиме 2, т.е. с самой высокой скоростью осаждения, когда осаждаемый поток состоит примерно на 70% из сублимированных атомов хрома и, это значит, имеющих низкую кинетическую энергию. Его твёрдость, по сравнению со случаем высокоинтенсивного Режима 1, оказалась довольно высокой (18,9 ГПа по сравнению с 6,5 ГПа). Модуль упругости тоже почти в два раза больше. Таким образом, принятые меры по усилению ионного ассистирования, состоящие в замене пространственной конфигурации магнитного поля и в увеличении мощности РПГ с 500 до 1000 Вт оказались достаточными для обеспечения хороших показателей твёрдости и упругости осаждённого CrN_x покрытия. Также здесь следует остановиться ещё на одном обстоятельстве, связанном с работой РПГ. Дело в том, что более высокий ионный ток на подложке можно рассматривать как индикатор эффективности РПГ по созданию не только ионизированной составляющей атмосферы вблизи подложки. Наряду с повышением концентрации ионов, возрастает плотность возбуждённых атомов и актов диссоциации молекул азота, увеличивается объём свечения разряда, создаваемого РПГ, что наблюдается визуально. Таким образом, концентрация атомарного азота и, соответственно, плотность его потока на подложку, тоже должна возрасти при увеличении мощности РПГ. К сожалению, мы не имеем возможности проверить это обстоятельство в экспериментах, так как не располагаем необходимыми инструментами для диагностики концентрации атомарного азота в пространстве камеры. Но был выполнен рентгеноструктурный анализ этого покрытия (рис. 5.8), который показал, что оно состоит из фазы CrN.

Широкие рефлексы низкой интенсивности свидетельствуют о малом размере кристаллитов покрытия, на границе критического размера зерна.

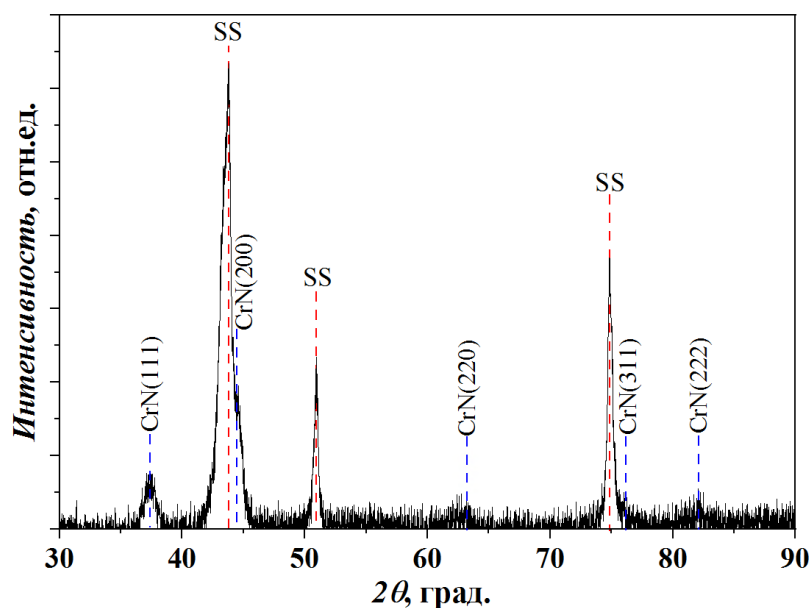


Рисунок 5.8. Дифрактограмма CrN_x покрытия, полученного в Режиме 2.

Следовательно, в Режиме 2 удалось обеспечить благоприятную для высокой твёрдости кристаллическую структуру, фазовый состав, близкий к CrN , и достаточно плотную микроструктуру.

Режим 3, в котором был использован источник питания типа DOMS, по плотности потока осаждаемых атомов хрома, зарегистрированной в экспериментах, соответствует $W_{mag} \approx 15,7 \text{ Вт/см}^2$ при работе MPC со среднечастотным источником питания. Здесь достигнут более высокий уровень ионной бомбардировки подложки, усреднённые по одному обороту карусели значения критериев $\bar{F}_{ion} / \bar{F}_{dep,Cr}$ и \bar{E}_a гораздо выше, чем в Режиме 2. Соответственно, и твёрдость получилась более высокой (20,8 ГПа). Она оказалась даже выше наилучшего результата для N в случае умеренной интенсивности осаждения в Режиме 4, для которого значения критериев $\bar{F}_{ion} / \bar{F}_{dep,Cr}$ и \bar{E}_a немного ниже.

Были проведены исследования твёрдости и модуля упругости CrN_x покрытий, при работе магнетрона с источником питания типа DOMS при изменении напуска азота в камеру. При этом W_{mag} , магнитное поле и U_{bias} были

такими же, как указано для Режима 3 в Таблице 5.1. Результаты испытаний представлены на рисунке 5.9.

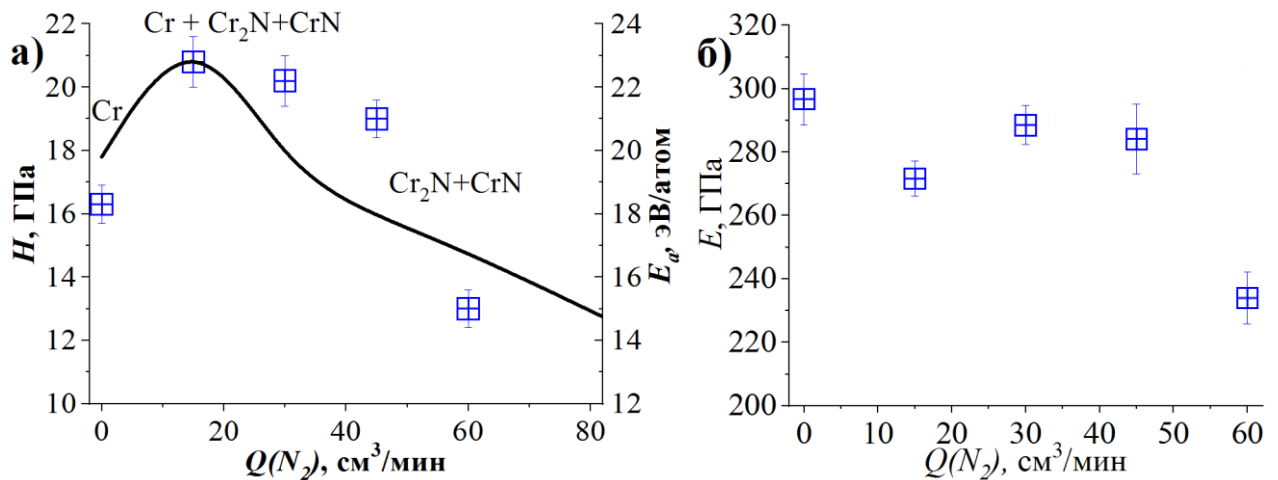


Рисунок 5.9. Твёрдость, энергия \bar{E}_a (а) и модуль упругости (б) в зависимости от скорости напуска азота в Режиме 3 с DOMS источником питания ($W_{PII} = 1000$ Вт; $U_{bias} = -100$ В).

Твёрдость и модуль упругости покрытий в случае напуска азота 15 и 30 cm^3/min . превышают 20 ГПа (H) и 270 ГПа (E). Именно в этих условиях наблюдается наибольшая плотность ионного тока на подложке (см. рис. 5.2 из раздела 5.1). Наблюдается необычно высокая для хрома твёрдость равная $16,3 \pm 0,6$ ГПа. Такая высокая твёрдость может быть объяснена высоким значением плотности ионного тока, поступающего на подложку. Добавление в камеру азота приводит к увеличению твёрдости вплоть до $20,6 \pm 0,8$ ГПа. При этом сохранялась высокая плотность ионного тока на подложке в процессе осаждения. Такое увеличение твердости может быть связано не только с уплотнением микроструктуры, но и с дисперсионным упрочнением, т.к. наблюдается смешение различных металлических и неметаллических фаз. Данные о фазовом составе были получены с помощью рентгенофазового анализа. Уменьшение плотности ионного тока на подложку по мере увеличения напуска азота и, как следствие, рабочего давления, повлекло за собой снижение твёрдости и модуля упругости покрытий.

Сравним полученные механические характеристики с результатами других научных групп (таблица 5.3).

Таблица 5.3. Сравнительная характеристика полученных результатов.

<i>Технология</i>	<i>H, ГПа</i>	<i>E, ГПа</i>	<i>V_{dep,phys}, нм/с</i>
ГМ, Режим 2 из табл. 3	до 18,9	до 241	11-13
ГМ, Режим 3 из табл. 3	до 21	до 290	5-6
ГМ, Режим 4 из табл. 3	до 19,7	до 311	2-2,4
ОМ, DC MPC [56]	до 21	до 315	~ 0,33
ОМ, DC MPC [59]	до 11	-	~ 0,15
ОМ, СЧ MPC [160]	до 21	до 220	~ 0,37
ОМ, МРР НРРМС [161]	24-30	310-330	~ 1,33
<i>Примечание:</i> ГМ – горячая мишень; ОМ – охлаждаемая мишень; МРР НРРМС – сильноточное магнетронное распыление с модулированными импульсами; <i>V_{dep,phys}</i> – скорость осаждения в пересчёте на случай неподвижной подложки.			

Таким образом, предлагаемый нами метод нанесения CrN_x покрытий позволяет получать покрытия с относительно высокими значениями микротвёрдости (до 20 ГПа) и модуля упругости (до 290 ГПа) при значительном превосходстве в производительности этого процесса.

5.4 Анализ других механических характеристик CrN_x покрытий, полученных при распылении сублимирующей хромовой мишени

5.4.1 Адгезионная прочность, износостойкость и коэффициент трения CrN_x покрытий при умеренной плотности мощности MPC

Рассмотрим покрытия, полученные в Режиме 4 (см. табл. 5.1), параметры осаждения которых представлены в таблице 3.3. Элементный, фазовый состав и кристаллическая структура этих покрытий была рассмотрена в разделе 4.2.

Поскольку твердость CrN_x покрытий сильно варьируется (4,5-20,8 ГПа), механизм разрушения при адгезионных испытаниях методом царапания меняется от хрупкого к вязкому режиму [162, 163]. Твердые покрытия демонстрируют сжатие и восстановительное растекание в канавке царапины, в то время как разрушение смятием и расслаивание становятся очевидными на оптических фотографиях царапин (рис. 5.10) мягких пленок.

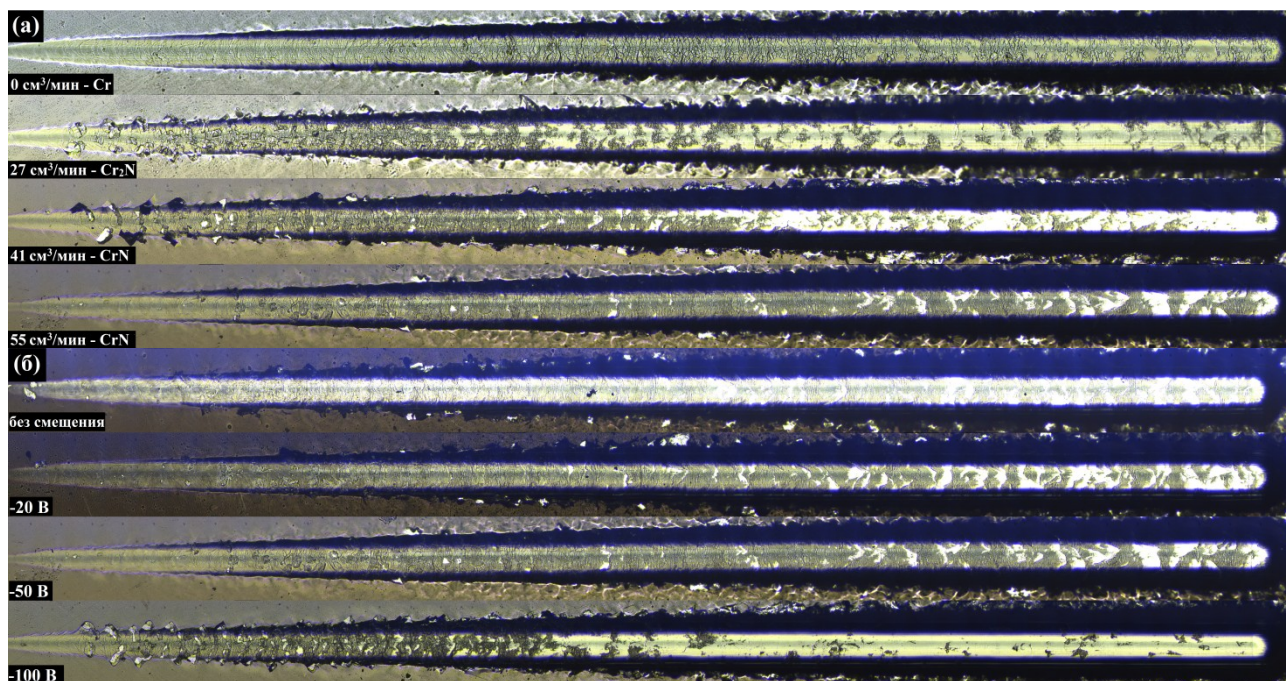


Рисунок 5.10. Оптические микрофотографии царапин после адгезионных испытаний CrN_x покрытий в зависимости от (а) Q_{N_2} и (б) U_{bias} ($W_{mag}=15,7 \text{ Вт/см}^2$, $W_{PII}=500 \text{ Вт}$).

Например, на рисунке 5.11 представлена зависимость критических нагрузок для растрескивания (L_{C1}), скалывания (L_{C2}) и отслоения (L_{C3}) CrN_x покрытий, полученных при различных значениях Q_{N_2} и U_{bias} для случая покрытий полученных в Режиме 4 (см. табл. 5.1). Из-за различного фазового состава CrN_x покрытий и, следовательно, различных видов разрушения, поведение адгезии этих покрытий можно сравнивать только качественно. Интенсивное растрескивание при растяжении металлических Cr и мягких CrN покрытий происходит в канавках царапин, что обычно наблюдается для вязкого режима разрушения [162]. Эти образцы имеют высокие критические нагрузки для отслоения покрытия (40-45 Н) по сравнению с другими образцами.

Компрессионное растрескивание начинается при низких нагрузках 7-10 Н для твердого Cr_2N покрытия. Таким образом, это покрытие быстро скалывается и отслаивается при самых низких значениях параметров L_{C2} и L_{C3} .

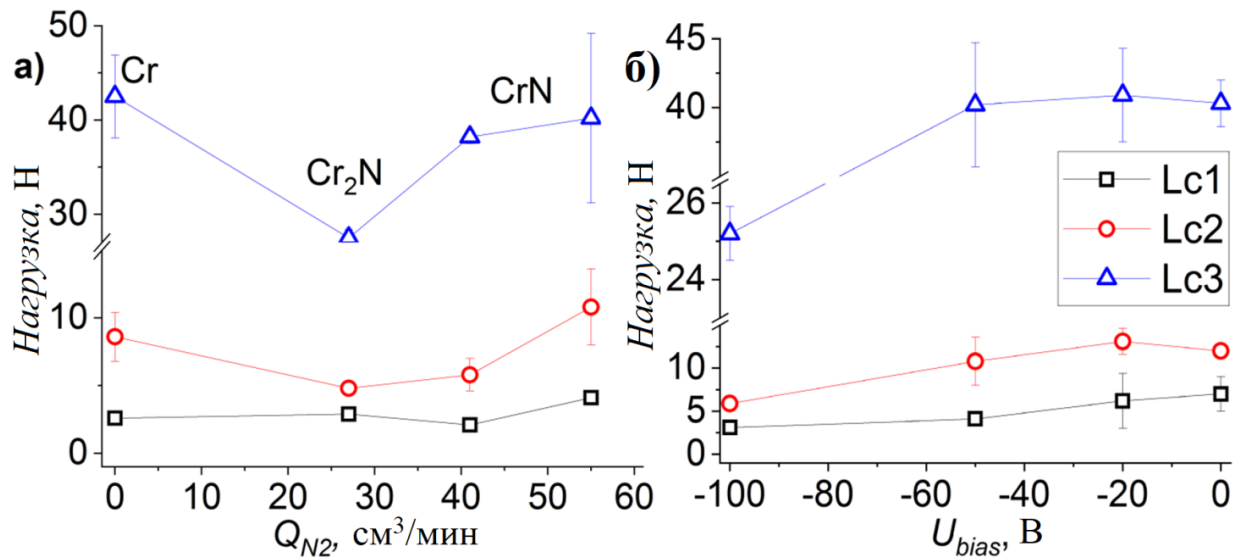


Рисунок 5.11. Критические нагрузки для растрескивания, скалывания и отслаивания полученных покрытий в зависимости от (а) величины напуска азота (при $U_{bias} = -50$ В) и (б) величины отрицательного потенциала (при $Q_{N_2} = 55 \text{ см}^3/\text{мин.}$) смещения подложки ($W_{mag} = 15,7$ Вт/ см^2 , $W_{PII} = 500$ Вт).

Рисунок 5.11, б показывает роль потенциала смещения в поведении адгезионной прочности CrN покрытий. Все типы критических нагрузок (L_{C1} , L_{C2} и L_{C3}) снижаются по мере увеличения значения U_{bias} . Увеличение критических нагрузок L_{C2} и L_{C3} может быть обусловлено большей толщиной покрытия (2,5 мкм при -100 В \rightarrow 3,1 мкм без смещения). В целом, в более толстых покрытиях можно распределить большую нагрузку. Как показано в разделе 5.2, твёрдость этих покрытий изменяется с 4,5 до 19,7 ГПа (рисунок 5.5), соответственно, вид разрушения должен измениться с вязкого на хрупкий (рисунок 5.10). Таким образом, при увеличении потенциала смещения до -100 В за счёт повышения твёрдости покрытий наблюдается переход от растрескивания к сжатию и восстановительному растрескиванию. Последний вид разрушения может быть инициирован минимизацией количества упругой энергии, накопленной сжимающими напряжениями в направлении от индентора, как это описано в работе [162]. Сжимающие напряжения, накапливающиеся в твердых CrN покрытиях, могут ускорить и вызвать более выраженное откалывание во время испытания на адгезию.

Для качественного определения вязкости пленки параметр сопротивления распространению трещин (CPR_S) был рассчитан по методике, предложенной в работе [164]. CPR_S представляет собой сопротивление зарождению и распространению трещин и выражается как:

$$CPR_S = L_{C2} \cdot (L_{C3} - L_{C2}), \quad (5.1)$$

В таблице 5.4 представлены рассчитанные значения сопротивления к образованию трещин $1/(H \cdot E^2)$ и сопротивления распространению трещин CPR_S .

Таблица 5.4. Параметры сопротивления растрескиванию.

#	1	2	3	4	7	8	9
$1/(H \cdot E^2)$, ГПа ⁻³ × 10 ⁻⁶	0,9	0,6	1,1	3,2	15,4	13,5	0,5
CPR_S , отн. ед.	292	109	188	318	340	364	114
Примечание: $1/(H \cdot E^2)$ - сопротивления к образованию трещин; CPR_S – параметр сопротивления распространению трещин.							

Самые высокие параметры трещиностойкости были зафиксированы для мягких CrN покрытий (образцы 7 и 8, см. табл. 3.3), имеющих невысокие значения модуля упругости. Этот факт находится в согласии с наблюдениями Мюсила Дж. [165], подтверждающими, что покрытия с низким модулем упругости имеют лучшие показатели трещиностойкости. Таким образом, низкие значения потенциала смещения подложки могут быть предпочтительными для улучшения адгезионной прочности покрытий.

Анализ взаимосвязи между механическими свойствами и условиями осаждения показывает, что напуск азота и потенциал смещения подложки могут быть использованы для регулирования свойств покрытий при использовании этого метода осаждения CrN_x покрытий. Варьирование параметрами Q_{N_2} и U_{bias} может быть эффективно для получения многослойных CrN_x/CrN покрытий с целью предотвращения растрескивания хрупких плёнок [166, 167] и управления остаточными напряжениями [168].

На рисунке 5.12 представлены коэффициенты трения μ CrN_x покрытий в зависимости от величины напуска азота и потенциала смещения подложки.

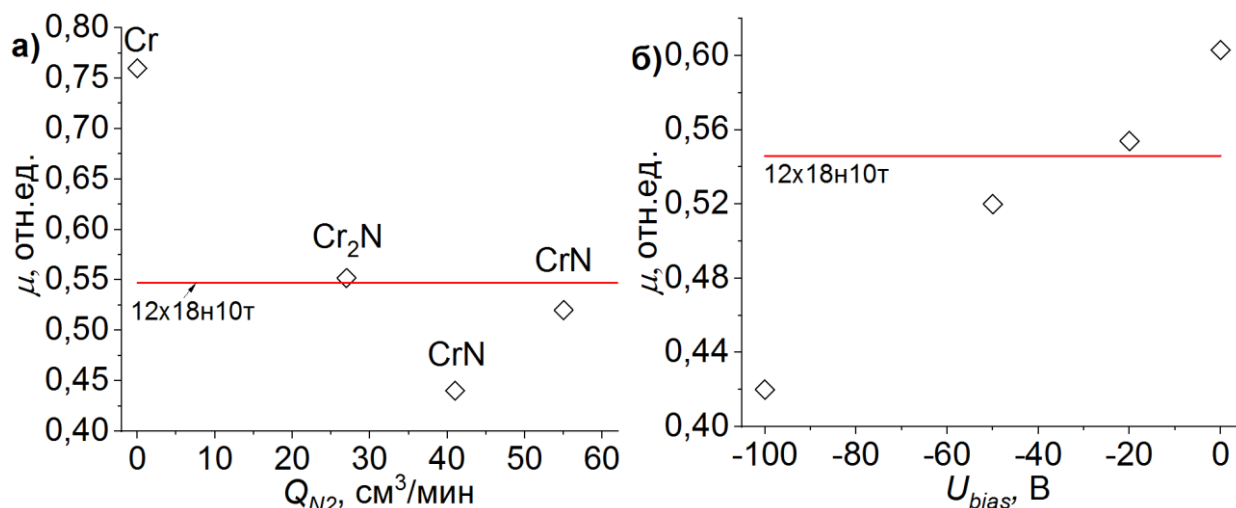


Рисунок 5.12. Зависимость коэффициента трения CrN_x покрытий от величины (а) напуска азота (при $U_{bias} = -50$ В) и (б) потенциала смещения подложки (при $Q_{N_2} = 55 \text{ см}^3/\text{мин.}$).

При увеличении Q_{N_2} коэффициент трения резко снизился с 0,76 (для чистого Cr) до 0,55 и варьировался в диапазоне 0,45-0,55. Полученные значения хорошо согласуются с изменением фазового состава покрытий. CrN покрытия имеют более низкий коэффициент трения, чем металлические пленки Cr [149]. Такие CrN покрытия широко используются в качестве твердых, защитных и износостойких покрытий [169].

Подача отрицательного потенциала смещения на подложку и увеличение U_{bias} до -100 В приводит к снижению коэффициента трения с 0,61 до 0,42. Такое изменение μ вызвано уплотнением микроструктуры покрытия в результате усиленной ионной бомбардировки, что хорошо видно из результатов СЭМ (см. рис. 4.8). Покрытия со столбчатой микроструктурой способствуют образованию микротрещин, вызванных силами трения во время испытания на скольжение [170]. Это может привести к усиленному разрушению покрытия, увеличению коэффициента трения и потере износостойкости покрытий.

Скорость износа в зависимости от величины напуска азота и потенциала смещения подложки представлена на рисунке 5.13.

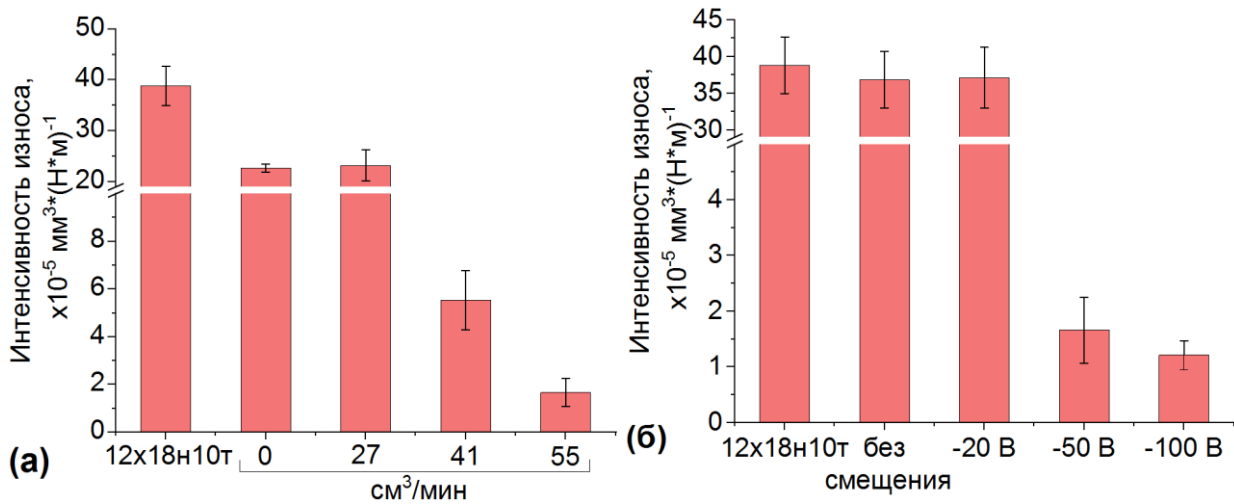


Рисунок 5.13. Скорость износа CrN_x покрытий в зависимости от (а) величины напуска азота (при $U_{bias} = -50$ В) и (б) потенциала смещения подложки (при $Q_{N_2} = 55$ см³/мин.).

По мере увеличения величины Q_{N_2} наблюдается значительное снижение скорости износа покрытий с $5,2 \cdot 10^{-4}$ до $1,7 \cdot 10^{-5}$ мм³·(Н·м)⁻¹. Наиболее вероятно, что такое изменение скорости износа вызвано снижением коэффициента трения покрытий. Аналогичная тенденция износостойкости для осажденных магнетронным распылением Cr и CrN покрытий обсуждалась в [171].

Cr₂N покрытие, полученное при Q_{N_2} , равном 27 см³/мин., имело такое же значение скорости износа, как и металлическое Cr покрытие (при $Q_{N_2} = 0$ см³/мин.). Если сопоставить с адгезионными свойствами, то Cr₂N покрытие имеет наименьшую критическую нагрузку для отслаивания (L_{C3}), что приводит к более выраженному разрушению покрытия во время испытания на трение. Более высокая скорость износа Cr₂N покрытий по сравнению с CrN наблюдалось также в случае катодного дугового осаждения [172].

Снижение скорости износа CrN покрытий наблюдается после увеличения потенциала смещения подложки до -100 В (Рис. 5.13, б). В научной литературе есть публикации, указывающие на то, что увеличение твердости связано с лучшей износостойкостью покрытий [171, 173]. В наших исследованиях CrN покрытия, имевшие самые низкие показатели твердости (~5 ГПа), характеризуются скоростью износа, близкой к материалу подложки ($\sim 4 \cdot 10^{-4}$ мм³/(Н·м)). Поскольку

твёрдость покрытия увеличивается до ~ 11 и 20 ГПа, скорость износа снижается до $1\text{-}2\cdot 10^{-5}$ $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$.

5.4.2 Адгезионная прочность, износостойкость и коэффициент трения CrN_x покрытий при высокой интенсивности сублимации

Рассмотрим параметры адгезионной прочности, износостойкости и трения в случае высокой интенсивности сублимации ($W_{mag} > 20$ $\text{Вт}/\text{см}^2$) и низкой интенсивности ионной бомбардировки (Режим 1 из табл. 5.1). Условия осаждения описаны в таблице 3.3, а твёрдость и модуль упругости были рассмотрены в разделе 5.3.1. В этом случае были рассмотрены условия, когда не производилось интенсивной ионной бомбардировки (Режим 1 из табл. 5.1), когда магнетрон имел сбалансированную конфигурацию магнитного поля.

На рисунке 5.14 приведены результаты Scratch-тестирования покрытий в зависимости от плотности мощности МРС, потенциала смещения подложки и мощности РПГ.

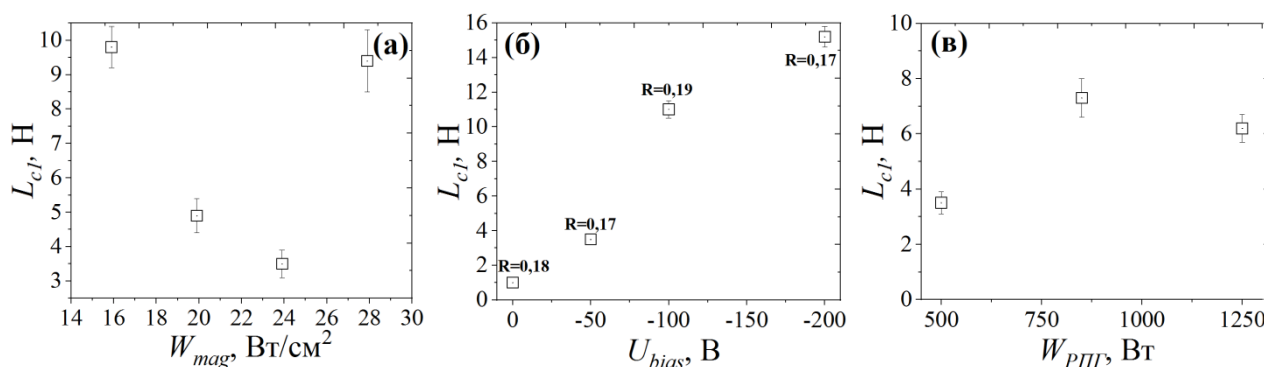


Рисунок 5.14. Зависимости критических нагрузок (L_{cr}) от: а) плотности мощности МРС; б) потенциала смещения подложки; в) мощности РПГ.

В данном случае наблюдается обратная зависимость адгезионной прочности от твёрдости покрытий (см. рис. 5.6). Критическая нагрузка для отслаивания сильно зависит от толщины покрытия (которая равна от $2,7$ до $6,2$ $\mu\text{м}$ в зависимости от W_{mag}), поэтому не может рассматриваться как объективный фактор контроля адгезионной прочности покрытий различной толщины. Поэтому данные покрытия рассматриваются исключительно по показателю критической

нагрузки L_{CI} , которая в меньшей степени зависит от толщины покрытия. Наименее твёрдые покрытия, полученные при плотности мощности равной 15,9 Вт/см² и 27,9 Вт/см², обладают бóльшими значениями L_{CI} , чем более твёрдые, полученные при плотности мощности 19,9 и 23,9 Вт/см². При этом наименьшему значению L_{CI} соответствует покрытие с наибольшей твёрдостью среди рассматриваемых. Увеличение твёрдости покрытия часто приводит к его хрупкому разрушению за счёт ограничения пластической деформации. Появление значительной пластической деформации при низкой твёрдости покрытия обуславливает снижение скорости образования и распространения трещин, что и наблюдается при рассмотрении результатов испытаний полученных покрытий.

Подача отрицательного потенциала смещения на подложку в значительной степени может влиять не только на микроструктуру, фазовый состав и твёрдость покрытий, но и на адгезию покрытия к материалу подложки. Несмотря на то, что величина потенциала смещения в значительной степени не повлияла на твёрдость и модуль упругости полученных покрытий, величина критической нагрузки L_{CI} увеличилась в 15 раз по мере увеличения потенциала смещения (1,0 Н – без смещения, 15,2 Н – при -200 В). Это может быть связано с тем, что увеличение энергии бомбардирующих подложку ионов стимулирует подвижность адатомов, что вызывает релаксацию механических напряжений на границе «покрытие-подложка», а также создаёт эффект «домино», который позволяет некоторому числу частиц проникать в приповерхностные слои подложки [146]. При этом практически не меняется величина упругого восстановления (R) и находится в пределах от 0,17 до 0,19 (рис. 5.14, б). Следовательно, в данном случае преобладают механизмы пластической деформации. Этим объясняется различие в поведении твёрдости и модуля упругости рассматриваемых покрытий от поведения их адгезионной прочности.

Увеличение мощности РПГ привело к увеличению трещиностойкости покрытия. При этом величина критической нагрузки L_{CI} для покрытия, полученного при мощности 850 Вт практически равна таковой при мощности 1250 Вт. Этот факт может быть обусловлен увеличением твёрдости и модуля

упругости покрытий. По мере увеличения мощности РПГ наблюдается рост величины упругого восстановления от 0,15 (при 500 Вт) до 0,28 (при 1250 Вт), что свидетельствует о появлении механизмов упругой деформации и их влиянии на механические свойства изучаемых покрытий.

Были проведены трибологические испытания образцов при статической нагрузке, а также рассчитаны значения коэффициентов трения и скорости износа покрытий в зависимости от плотности мощности магнетронной распылительной системы, потенциала смещения подложки и мощности РПГ. Результаты трибологических испытаний покрытий, полученных в режиме 1 (см. табл. 5.1) представлены в таблице 5.5. Режимы осаждения представлены в таблице 3.1. Интенсивность износа покрытия значительно увеличивается по мере увеличения W_{mag} ($11,85 \rightarrow 96,72 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$). Данный факт объясняется увеличением коэффициента трения ($0,438 \rightarrow 0,519$) и уменьшением коэффициента упругого восстановления ($0,19 \rightarrow 0,15$).

Таблица 5.5. Результаты трибологических испытаний CrN_x покрытий в Режиме 1.

W_{mag} , Вт/см ²	Коэффициент трения	Интенсивность износа, $10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$
15,9	0,438±0,031	11,85±0,97
19,9	0,503±0,057	39,70±3,20
23,9 ($U_{bias} = -50 \text{ В}$; $W_{РПГ} = 500 \text{ Вт}$)	0,545±0,051	61,78±5,74
27,9	0,519±0,093	96,71±1,79
U_{bias} , В	Коэффициент трения	Интенсивность износа, $10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$
без смещения	0,567±0,055	58,26±5,46
-100	0,473±0,113	92,06±6,67
-200	0,535±0,037	31,33±2,27
$W_{РПГ}$, Вт	Коэффициент трения	Интенсивность износа, $10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$
850	0,581±0,051	41,65±4,10
1250	0,316±0,038	2,74±0,16

Коэффициент трения чаще всего неразрывно связан с величиной шероховатости поверхности испытуемого образца, причем, чем выше

шероховатость, тем выше коэффициент трения [174-176]. Повышение плотности потока сублимированных частиц и теплового излучения на подложку могут приводить к увеличению шероховатости поверхности покрытия [84]. В дополнение ко всему вышеописанному, наблюдается снижение доли азота в покрытиях и увеличение неоднородности распределения фазового и элементного состава по их глубине (см. раздел 4.3.4). Принимая во внимание все эти факторы, подобная зависимость, а именно увеличение скорости износа при увеличении W_{mag} , становится очевидной. Зависимость же интенсивности износа покрытия от потенциала смещения подложки уже не столь очевидна. По мере увеличения потенциала смещения интенсивность износа увеличивается вплоть до $92,06 \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м) при -100 В, а затем резко снижается в 3 раза при -200 В. При этом, для покрытий, полученных при относительно низкой плотности потока сублимированных частиц (рисунок 5.13), наблюдалась зависимость другого характера. Однако в том случае возможным было наблюдать изменение величины остаточных напряжений в покрытиях, которое напрямую влияет на механические свойства покрытий (см. табл. 4.3 и рис. 5.4). Очевидно, что учитывая особенности элементного и фазового состава покрытий, механические свойства различных слоёв будут отличаться, что приводит к возникновению неочевидных зависимостей механических характеристик от управляющих параметров. Несмотря на это, управление свойствами получаемых покрытий в большей степени возможно.

Наибольший положительный эффект на интенсивность износа покрытий в данном случае показал фактор мощности РПГ. Интенсивность износа уменьшилась с $61,78 \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м) при 500 Вт до $2,74 \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м) при 1250 Вт, т.е. в 22,5 раза за счёт значительного увеличения плотности ионного тока, поступающего на подложку, что выражается как в увеличении твёрдости и модуля упругости покрытий, так и их износостойкости.

Был проведен комплекс испытаний механических свойств покрытия, полученного в Режиме 2 (см. раздел 5.3.2.), таких как измерение адгезионной прочности и трибологические испытания методом «шар на диске». На рисунке

5.15 представлены результаты этих испытаний. Результаты рентгенофазового анализа этого покрытия представлены на рисунке 5.7. Проведённые испытания механических характеристик показали значительное увеличение твёрдости (5,0-10,0 → 18,9 ГПа), модуля упругости (120-180 → 241 ГПа), а так же снижение коэффициента трения (0,5-0,55 → 0,41), и скорости износа ($11,8-96,7 \cdot 10^{-5} \rightarrow 2,58 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$).

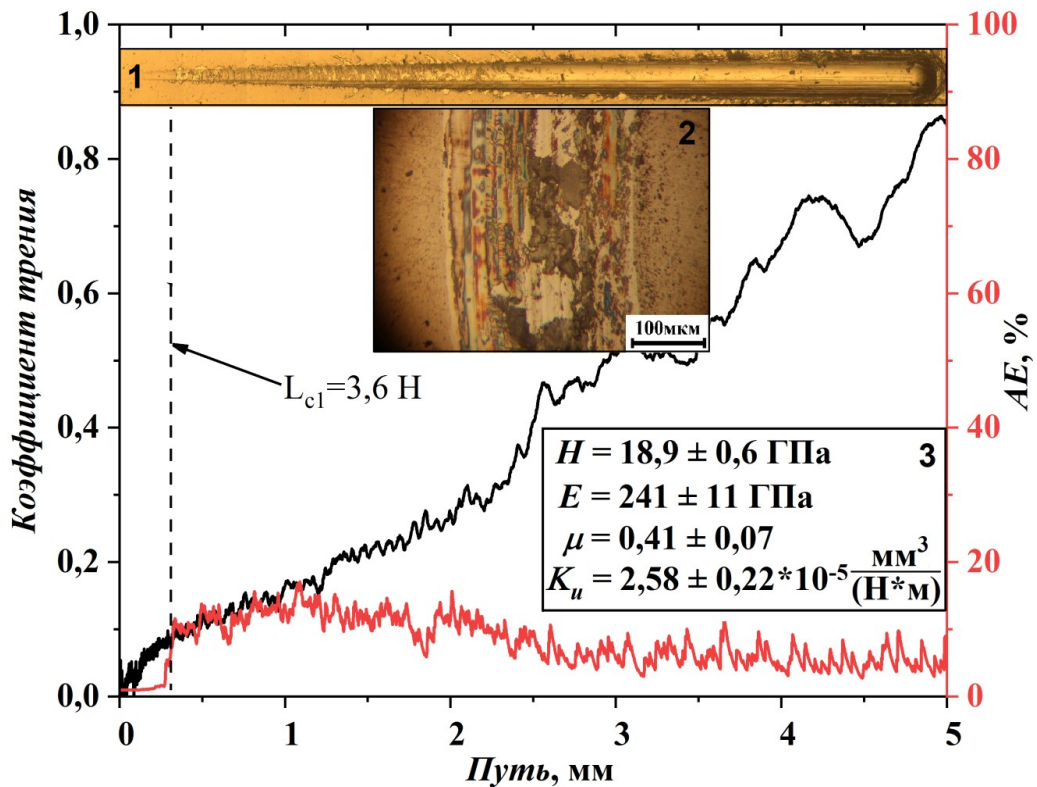


Рисунок 5.15. Механические свойства полученного покрытия. 1 – оптическое изображение царапины после адгезионных испытаний; 2 – оптическое изображение трека износа после испытаний; 3 – твердость (H), модуль упругости (E), коэффициент трения (μ) и скорость износа (K_u).

Этот эффект обусловлен значительным увеличением ионного тока (рис. 5.1), поступающего на подложку и, следовательно, увеличением величины энергии, приходящейся на один осаждаемый атом (E_a). Высокие значения твёрдости в сочетании с относительно невысоким значением модуля упругости приводит к снижению величины критической нагрузки L_{c1} , что свидетельствует о снижении трещиностойкости покрытий, что, однако, характерно для покрытий типа CrN.

5.5. Коррозионная стойкость и способы управления ею

Покрытия из Cr и CrN могут применяться защитные от воздействия коррозионных сред. Поэтому была изучена их коррозионная стойкость.

В первую очередь рассмотрим покрытия, полученные при умеренной ($15,7 \text{ Вт/см}^2$) плотности мощности (Режим 4, см. табл. 5.1). Параметры осаждения покрытий представлены в таблице 3.3. Элементный, фазовый состав и кристаллическая структура были рассмотрены в разделе 4.2.

Кривые потенциодинамической поляризации, полученные для стали марки 12x18н10т без покрытия и с CrN_x покрытием, показаны на рисунке 5.16. Электрохимические параметры, такие как потенциал коррозии (E_{cor}), плотность тока коррозии (i_{cor}) и сопротивление поляризации (R_p) были рассчитаны и обобщены в таблице 5.6.

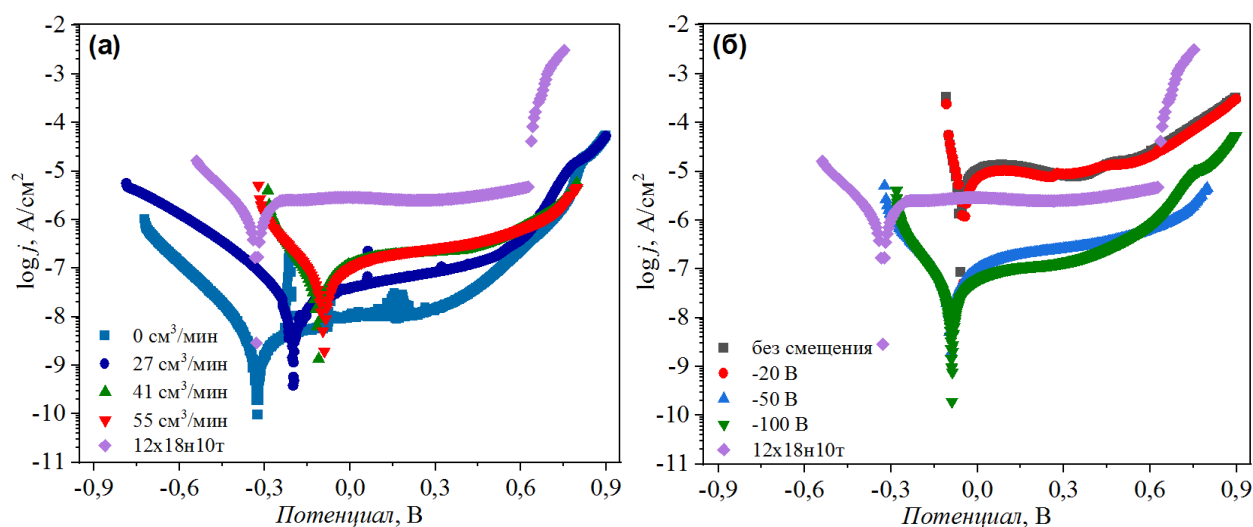


Рисунок 5.16. Потенциодинамические кривые, полученные для стали без покрытия и с CrN_x покрытием в зависимости от (а) величины напуска азота и (б) потенциала смещения подложки.

Нержавеющая сталь марки 12x18н10т обладает высокой коррозионной стойкостью в растворах 3,5 масс.% NaCl. Потенциал коррозии и плотность тока составила $-0,328 \text{ В}$ и $6,2 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2$, соответственно. Хорошо известно, что осаждение покрытий из нитрида хрома улучшает коррозионную стойкость в 3,5 масс.% растворе NaCl [149], [171]. Фазовый состав и микроструктура покрытия могут играть важную роль в поведении коррозионной стойкости [171], [177]. Согласно рисунку 5.16, оба покрытия, Cr и Cr₂N, заметно улучшают

коррозионную стойкость. Для этих покрытий плотность тока коррозии уменьшилась на два порядка (до $1-3 \cdot 10^{-9}$ А/см²), но область пассивации становится меньше. Это указывает на то, что Cr и Cr₂N покрытия имеют плотную микроструктуру, позволяющую замедлить скорость коррозии и увеличить сопротивление поляризации в 7-25 раз.

Таблица 5.6. Электрохимические параметры образцов в растворе 3,5 масс.% NaCl.

#	E_{cor} , В	i_{cor} , А·см ⁻²	β_a , В	β_c , В	R_p , Ω·см ²
1	-0,327	$1,2 \cdot 10^{-9}$	0,2178	-0,0994	$6,6 \cdot 10^7$
2	-0,199	$3,2 \cdot 10^{-9}$	0,1014	-0,0558	$1,9 \cdot 10^7$
3	-0,111	$2,8 \cdot 10^{-8}$	0,2174	-0,1120	$4,3 \cdot 10^6$
4	-0,091	$3,9 \cdot 10^{-8}$	0,2236	-0,1402	$1,7 \cdot 10^5$
5	-0,059	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,0665	-0,0308	$1,3 \cdot 10^4$
6	-0,048	$1,6 \cdot 10^{-6}$	0,0706	-0,0379	$2,3 \cdot 10^4$
7	-0,090	$5,0 \cdot 10^{-9}$	0,0520	-0,0371	$1,1 \cdot 10^7$
12x18n10т	-0,328	$6,2 \cdot 10^{-7}$	0,1493	-0,1553	$2,7 \cdot 10^6$

Примечание: E_{cor} – потенциал коррозии; i_{cor} – плотность тока коррозии в пересечении Тафелевских наклонов; β_a и β_c – Тафелевские наклоны анодной и катодной кривых; R_p – сопротивление поляризации.

Покрытия состава CrN (полученные при $Q_{N_2} = 41$ и 55 см³/мин/) показали более высокие значения плотности тока коррозии ($2,8 \cdot 10^{-8}$ и $3,9 \cdot 10^{-8}$ А/см²), чем Cr и Cr₂N покрытия. Согласно данным, полученным путём РСА и СЭМ (рисунки 4.8 и 4.10), покрытия состава CrN имеют менее плотную микроструктуру, что приводит к ухудшению коррозионной стойкости.

Покрытия имеют высокую плотность тока коррозии без подачи потенциала смещения подложки и при -20 В. Структурные дефекты, такие как поры, отверстия, столбчатая микроструктура, могут вызвать ускоренную коррозию, обеспечивая прямые пути для раствора к основному материалу (подложке) [169]. Учитывая, что полученные CrN покрытия имеют приблизительно одинаковую

толщину (2,5-3,1 мкм), именно их микроструктура в основном должна влиять на плотность тока коррозии. Уплотнение микроструктуры покрытия за счёт ионной бомбардировки приводит к улучшению коррозионной стойкости. Этим можно объяснить значительное улучшение коррозионной стойкости CrN покрытий, которое наблюдалось при увеличении U_{bias} до $|-100|$ В ($2 \cdot 10^{-6} \rightarrow 5 \cdot 10^{-9}$ А/см²).

Таким образом, CrN_x покрытия, полученные при магнетронном осаждении с использованием сублимирующей горячей мишени, но без интенсивной ионной бомбардировки, могут иметь пористую структуру и, соответственно, неудовлетворительные коррозионные свойства, аналогичные для метода резистивного испарения [178].

Проведены исследования коррозионной стойкости покрытий (рис. 5.17), полученных для Режимы 3 (см. раздел 5.3.2, табл. 5.1), их твёрдость и модуль упругости обсуждались ранее в разделе 5.3.2 (см. рис. 5.8).

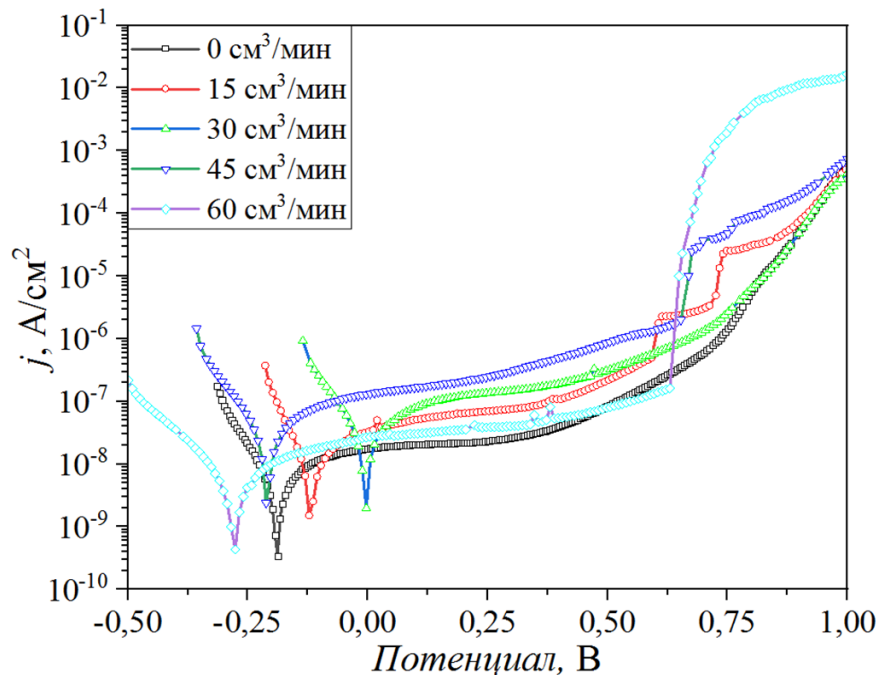


Рисунок 5.17. Потенциодинамические кривые, полученные для CrN_x покрытий в зависимости от величины напуска азота в Режиме 3 (см. табл. 5.1).

В таблице 5.7 представлены измеренные электрохимические параметры этих покрытий в растворе 3,5 масс.% NaCl.

Таблица 5.7. Электрохимические параметры образцов в растворе 3,5 масс.% NaCl.

$Q(N_2)$, см ³ /мин	E_{corr} , В	i_{corr} , А·см ⁻²	β_a , В	β_c , В	R_p , Ω·см ²
0	-0,188	$3,7 \cdot 10^{-9}$	0,1498	-0,0849	$2,3 \cdot 10^7$
15	-0,276	$4,06 \cdot 10^{-9}$	0,1964	-0,1296	$4,0 \cdot 10^7$
30	-0,122	$7,58 \cdot 10^{-9}$	0,1529	-0,0587	$3,9 \cdot 10^6$
45	-0,211	$2,76 \cdot 10^{-8}$	0,2249	-0,1028	$3,0 \cdot 10^6$
60	-0,002	$2,40 \cdot 10^{-8}$	0,1806	-0,0963	$3,8 \cdot 10^6$

По полученным кривым можно сделать вывод о том, что наилучшее сопротивление коррозии наблюдается у образцов, полученных при напуске Q_{N_2} , равном 0 см³/мин. и 15 см³/мин., т.к. для этих образцов характерны наименьшие значения токов коррозии и наибольшее сопротивление поляризации. Высокая стойкость образца, состоящего из чистого Cr ($Q_{N_2} = 0$ см³/мин.), объясняется его металлической природой и плотной микроструктурой, полученной благодаря ионной бомбардировке растущего покрытия. Плотность упаковки покрытия состава Cr + Cr₂N и низкая концентрация азота в покрытии приводит к небольшому увеличению коррозионной стойкости покрытия. Дальнейшее увеличение концентрации азота в покрытиях приводит к снижению плотности вещества и, как следствие, ухудшению коррозионных свойств. Главную роль в формировании коррозионных свойств играет плотность микроструктуры, и пористость покрытий, как это было показано в [149] и нами ранее для покрытий, полученных в Режиме 4 (табл. 5.6). Таким образом, сохраняется тенденция к снижению коррозионной стойкости по мере увеличения содержания азота в покрытиях.

Выводы к главе 5 приведены ниже.

Совокупность необходимых рабочих параметров, обеспечивающих хорошие механические и антикоррозионные свойства CrN_x покрытий, определяется интенсивностью создания эрозионного потока атомов хрома на поверхности мишени. В зависимости от вклада сублимации в него и интенсивности осаждения

атомов Cr определена комбинация рабочих параметров, при которых достигаются функциональные свойства, не уступающие возможностям других разновидностей магнетронного осаждения.

1. При умеренной плотности мощности МРС (не более 16 Вт/см^2), когда поток сублимированных частиц не превышает поток распылённых: наиболее эффективными инструментами управления элементным и структурно-фазовым составом является напуск азота в вакуумной камере и мощность РПГ (достаточно $41 \text{ см}^3/\text{мин.}$ и 500 Вт , соответственно), микроструктурой в значительной степени можно управлять величиной отрицательного потенциала смещения подложек в диапазоне от 0 до -100 В .

2. При высокой плотности мощности МРС (более 20 Вт/см^2), когда поток сублимированных атомов превышает поток распылённых в 2 раза и более, принципиально важным становится повышение плотности ионного тока, поступающего на подложку, и кинетической энергии ионов. Поэтому наиболее эффективными регуляторами функциональных свойств CrN_x покрытий являются несбалансированная конфигурация магнитного поля, мощность РПГ не ниже 1000 Вт в совокупности с напуском азота $15\text{-}20 \text{ см}^3/\text{мин.}$ при полном давлении в камере $0,3\text{-}0,35 \text{ Па}$ и отрицательным потенциалом смещения подложки не ниже 100 В . Их совместное влияние обеспечивает поступление на подложку ионного тока с высокой плотностью и достаточной кинетической энергии в пересчёте на один осаждаемый атом.

Основные выводы

1. Разработан и реализован в лабораторных условиях метод высокоскоростного осаждения CrN_x покрытий, основанный на использовании магнетронной распылительной системы с горячей хромовой мишенью.

2. Исследованы возможности магнетронных распылительных систем с горячими хромовыми мишенями для повышения скорости осаждения покрытий на основе соединений хрома и азота. Установлено, что из-за сублимации горячей хромовой мишени, появляющейся дополнительно к распылению, скорость осаждения CrN_x покрытий возрастает нелинейно с увеличением плотности мощности магнетрона начиная с 18 Вт/см^2 .

3. Установлены закономерности формирования элементного состава покрытий на основе соединений хрома и азота при работе магнетрона с горячей хромовой мишенью в зависимости от плотности мощности магнетрона, мощности радиочастотного плазменного генератора, напуска азота в камеру.

4. Выявлены способы управления кристаллической и микроструктурой покрытий на основе соединений хрома и азота при работе магнетрона с горячей хромовой мишенью.

5. Для широкого диапазона плотности мощности магнетронной распылительной системы определён набор рабочих параметров, при которых формируются CrN_x покрытия с высокой скоростью осаждения, обладающие хорошими механическими и антикоррозионными свойствами.

Благодарности

В заключение автор выражает благодарность научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору научно-образовательного центра Б.П. Вейнберга ТПУ Блейхер Галине Алексеевне, а также коллективу НОЦ Б.П. Вейнберга, в особенности кандидату технических наук, доценту Сиделёву Дмитрию Владимировичу за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов.

Список используемой литературы

1. Гугля, А. Г. Покрытия на базе нитрида хрома. Опыт создания и исследования / А. Г. Гугля, И. М. Неклюдов. // Успехи физики металлов. — 2005. — № 6. — С. 197-232.
2. Ruden, A. Tribology of ZrN, CrN and TiAlN thin films deposited by reactive magnetron sputtering / A. Ruden, J. M. Gonzalez, J. S. Restrepo [et al.] // Dyna. — 2013. — Vol. 80. — P. 95-100.
3. Ruden, A. Corrosion resistance of CrN thin films produced by dc magnetron sputtering / A. Ruden, J. M. Gonzalez, J. S. Restrepo [et al.] // Applied Surface Science. — 2013. — Vol. 270. — P. 150-156.
4. Hovsepian, P. E. Novel HIPIMS deposited nanostructured CrN/NbN coatings for environmental protection of steam turbine components / P. E. Hovsepian, A. P. Ehiasarian, Y. P. Purandare [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2018. — Vol. 746. — P. 583-593.
5. Siriprom, W. Preparation and characterization of CrN thin film by DC reactive magnetron sputtering / W. Siriprom, C. Chananonwathorn, S. Kongsriprapan, K. Teanchai [et al.] // Materials Today: Proceedings. — 2018. — Vol. 5. — P. 15224–15227.
6. Vlcek, J. Pulsed Magnetron Sputtering of Metallic Films Using a Hot Target / J. Vlcek, B. Zustin, J. Rezek [et al.] // 52nd Annual Technical Conference Proceedings. — Santa Clara: CA, 2009. — P. 219-223.
7. Vlcek, J. On surface temperatures during high power pulsed magnetron sputtering using a hot target/ J. Vlcek, B. Zustin, J. Rezek [et al.] // Surface and Coatings Technology. — 2011. — Vol. 206. — P. 1155–1159.
8. Bleykher, G. A. Evaporation factor in productivity increase of hot target magnetron sputtering system / G.A. Bleykher, A.O. Borduleva, V.P. Krivobokov [et al.] // Vacuum. — 2016. — Vol. 132. — P. 62–69.

9. Sidelev, D. V. High-rate magnetron sputtering with hot target / D.V. Sidelev, G.A. Bleykher, V.P. Krivobokov [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – Vol. 308. – P. 168–173.
10. Bleykher, G. A. Features of copper coatings growth at high-rate deposition using magnetron sputtering systems with a liquid metal target / G.A. Bleykher, A.O. Borduleva, A.V. Yuryeva [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – Vol. 324. – P. 111–120.
11. Tumarkin, A. High-rate deposition of silicon films in a magnetron discharge with liquid target / A. Tumarkin, M. Zibrov, G. Khodachenko [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2016. – Vol. 768. – 12015.
12. Overbeck, C.J. Color in films of sputtered tin // *Journal of the Optical Society of America*. – 1933. – v.23. – p.109.
13. Silvey J. Патент США №2769778 Method of Making Transparent Conducting Films by Cathode Sputtering. Дата регистрации - 6.11.1956.
14. Holland, L. The properties of some reactively sputtered metal oxide films / Holland L., Siddall G // *Vacuum*. – 1953. – v.3. – №375391.
15. Schwartz, N. Reactive sputtering // *Transactions of the 10th National Vacuum Symposium, New York*. – 1963. – p.325.
16. Veszi, G.A. The modern single-layer selenium photo-electric cell // *Journal of the British Institution of Radio Engineers*. – 1953. – v.13, iss.4. – p. 183.
17. Gerstenberg, D. Effects of nitrogen, methane and oxygen on the structure and electrical properties of thin tantalum films / Gerstenberg D., Calbrick C.J. // *Journal of Applied Physics*. – 1964. – v.35. – p. 402.
18. Berg, S. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes / Berg S., Nyberg T. // *Thin Solid Films*. – 2005. – v.476. – p.215–230.
19. Quazi, F.S. Патент США №4693805 Method and Apparatus for Sputtering a Dielectric Target or for Reactive Sputtering. Дата регистрации - 15.09.1987.
20. Alvesteffer, W.J. A brief history of the thermal mass flow meter and controller / Alvesteffer W.J., Baker W.C., Cole R., Jacobs D.C. // *50 Years of Vacuum*

Coating Technology and the growth of the Society of Vacuum Coaters. – 2007. – p.136-140.

21. Gerstenberg, D. Патент США №3242006 Tantalum Nitride Resistor. Дата регистрации – 22.03.1966.

22. Berry, R.W. Tantalum printed capacitors / Berry R.W., Sloan D.J. // Proc. IRE. – 1959. – v.47. – p.1070.

23. Boynton, R., Westwood, W. Патент США №3738926 Method and Apparatus for Controlling the Electrical Properties of Sputtered Films. Дата регистрации - 12.06.1973.

24. Mah, G. Structure and properties of sputtered titanium carbide and titanium nitride coatings / Mah G., Nodin C.W., Fuller J.F. // Journal of Vacuum Science Technology. – 1974. – v.11, iss.1. – p. 371.

25. Carson, W.W. Sputter gas pressure and dc substrate bias effects on thick RF-diode sputtered films of Ti oxycarbides // Journal of Vacuum Science Technology. – 1975. – v.12. – p. 845.

26. Kitabatake, M. Growth of diamond at room temperature by ion-beam sputter deposition under hydrogen-ion bombardment / Kitabatake M., Wasa K. // Journal of Applied Physics. – 1985. – v.58, iss.4. – №16931695.

27. Munz, W.-D. Tantalum aluminum nitride films: a new alternative to TiN coatings // Journal of Vacuum Science Technology. – 1986. – A4, iss.6. – p. 2117.

28. Helmersson, U. Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness / Helmersson U., Todorova S., Barnett S.A., Sundgren J.-E., Markert L.C., Greene J.E. // Journal of Applied Physics. – 1987. – v.62, iss.2. – №481484.

29. Veprek, S. The search for novel, superhard materials// Journal of Vacuum Science Technology. – 1999. – A17. – p. 2401.

30. Chung, Y.W. Superhard coating materials / Chung Y.W., Sproul W.D. // MRS Bulletin. – 2003. – v.28, iss.3. – p. 164.

31. Glaser, H.J. History of glass coating for architectural glazing / Glaser H.J., Szyszka B. // 50th Annual Technical Conference Proceedings, Society of Vacuum Coaters. – 2007. – №216229.
32. Tisone, T.C., Latos, T.S. Патент США №4172020 Method and Apparatus for Monitoring and Controlling Sputter Deposition Processes. Дата регистрации – 23.10.1979.
33. Sproul, W.D., Tomashek, J.R. Патент США №4428811 Rapid Rate Reactive Sputtering of a Group IVB Metal. Дата регистрации - 31.01.1984.
34. Sproul, W.D. Advances in partial-pressure control applied to reactive sputtering / Sproul W.D., Rudnik P.J., Gogol C.A., Mueller R.A. // Surface and Coatings Technology. – 1989. – v. 39/40, Part 2. – №499506.
35. Bräuer, G. Magnetron Sputtering // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering Comprehensive Materials Processing. – 2014. – v.4. – p.57-73.
36. Берлин Е. В., Сейдман Л. А. Ионно-плазменные процессы в тонкоплёночной технологии. – М.: Техносфера, 2010. – 528 с.
37. Navinsek, B. PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes / B. Navinsek, P. Panjan, I. Milosev // Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol. 116–119. – p. 476–487.
38. Münz, W.D. Properties of Cr and (Ti, Al)N Coatings Produced by High Rate Sputter Deposition / Münz W.D., Göbel J., // Surface Engineering. – 1987. – Vol. 3. – p. 47–52.
39. Engel, P. Corrosion and mechanical studies of chromium nitride films prepared by ion-beam-assisted deposition / P. Engel, G.Schwarz, G.K.Wolf // Surface and Coatings Technology. – 1998. – Vol. 98. – p. 1002–1007.
40. Pradhan, S. K. Deposition of CrN coatings by PVD methods for mechanical application / S. K. Pradhan, C. Nouveau, A. Vasin, M. A. Djouadi // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200. – p. 141–145.

41. Chen, H., Comparison of fretting wear of Cr-rich CrN and TiN coatings in air of different relative humidities / H. Chen, P.Q. Wu, C. Quaeys, K.W. Xu, L.M. Stals, J.W. He et al // *Wear*. – 2002. – Vol. 253. – p. 527–532.
42. Yao, S.H. The tribological potential of CrN and Cr (C,N) deposited by multi-arc PVD process / S. H. Yao, Y. L. Su // *Wear*. – 1997. – Vol. 212. – p. 85–94.
43. Pakala, M. Reactive sputter deposition of chromium nitride coatings / M. Pakala, R. Y. Lin // *Surface and Coatings Technology*. – 1996. – Vol. 81. – p. 233–239.
44. Cunha, L. Residual stress, surface defects and corrosion resistance of CrN hard coatings / L. Cunha, M. Andritschky // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – Vol. 111. – p. 158–162.
45. Conde, A. Characterization of corrosion and wear behavior of nanoscaled e-beam PVD CrN coatings / A. Conde, C. Navas, A. B. Cristóbal, J. Housden, J. de Damborenea, // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 201. – p. 2690–2695.
46. Shoji, Y. Fabrication of Bulk Chromium Nitrides using self-propagating high-temperature synthesis and hot isostatic pressing / Y. Shoji, M. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi, // *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. – 2001. – Vol. 49. – p.323-326.
47. Azam, R. M. The Study of Chromium Nitride Coating by Asymmetric Bipolar Pulsed DC Reactive Magnetron Sputtering // *Acta Universitatis Lappeenrantaensis*. – 2017. – Vol. 198. – p. 758.
48. Hones, P. Characterization of sputter-deposited chromium nitride thin films for hard coatings / P. Hones, R. Sanjines, F. Levy // *Surface and Coatings Technology*. – 1997. – Vol. 94–95. – p. 398– 402.
49. Sanjinés, R. Hexagonal nitride coatings: electronic and mechanical properties of V₂N, Cr₂N and δ -MoN / R. Sanjinés, P. Hones, F. Lévy // *Thin Solid Films*. – 1998. – Vol. 332. – p. 225–229.
50. Vetter, J. Hard coatings for lubrication reduction in metal forming / J. Vetter, R. Knaup, H. Dwuletzi, E. Schneider, S. Vogler, // *Surface and Coatings Technology*. – 1996. – Vol. 86–87. – p. 739– 747.

51. Chiu, L.H. Effect of contact pressure on wear resistance of AISI H13 tool steels with chromium nitride and hard chromium coatings / L. H. Chiu, C. F. Yang, W. C. Hsieh, A. S. Cheng // *Surface and Coatings Technology*. – 2002. – Vol. 154. – p. 282–288.
52. Chiba, Y. Wear resistance of arc ion-plated chromium nitride coatings / Y. Chiba, T. Omura, H. Ichimura // *Journal of Materials Research*. – 1993. – Vol. 8. – p. 1109–1115.
53. Rebholz, C. Structure, mechanical and tribological properties of nitrogen-containing chromium coatings prepared by reactive magnetron sputtering / C. Rebholz, H. Ziegele, A. Leyland, A. Matthews // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – Vol. 115. – p. 222–229.
54. Uchida, M. Friction and wear properties of CrAlN and CrVN films deposited by cathodic arc ion plating method / M. Uchida, N. Nihira, A. Mitsuo, K. Toyoda, K. Kubota, T. Aizawa // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – Vol. 177–178. – p. 627–630.
55. Kim, G. High-speed wear behaviors of CrSiN coatings for the industrial applications of water hydraulics / G. Kim, B. Kim, S. Lee // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 200. – p. 1814–1818.
56. Wu, Z.T. Wang, Influences of Y Addition on Mechanical Properties and Oxidation Resistance of CrN Coating / Z.T. Wu, Z.B. Qi, F.P. Zhu, B. Liu, Z.C. // *Physics Procedia*. – 2013. – Vol. 50. – p. 150–155.
57. Lee, J.-W. The mechanical properties evaluation of the CrN coatings deposited by the pulsed DC reactive magnetron sputtering / J.-W. Lee, S.-K. Tien, Y.-C. Kuo, C.-M. Chen // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 200. – p. 3330–3335.
58. Lin, J. Modulated pulse power sputtered chromium coatings / J. Lin, J. J. Moore, W. D. Sproul, B. Mishra, Z. Wu // *Thin Solid Films*. – 2009. – Vol. 518. – p. 1566–1570.
59. Ferreira, F. Effect of peak target power on the properties of Cr thin films sputtered by HiPIMS in deep oscillation magnetron sputtering (DOMS) mode / F.

Ferreira, R. Serra, J.C. Oliveira, A. Cavaleiro // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 258. – p. 249-256.

60. Xingrun, R. Microstructure and Tribological Properties of CrN Films Deposited by Direct Current Magnetron Sputtering / R. Xingrun, Z. Qinying, H. Zhu, S. Wei, Y. Jianga, C. Hao // *Rare Metal Materials and Engineering*. – 2018. – Vol. 47. – p. 2283-2289.

61. Cunha, L. Microstructure of CrN coatings produced by PVD techniques / L. Cunha, M. Andritschky, K. Pischow, Z. Wang // *Thin Solid Films*. – 1999. – Vol. 355–356. – p. 465-471.

62. Maryrhofer, P. H. Oxidation kinetics of sputtered Cr-N hard coatings / P. H. Maryrhofer, H. Willmann, C. Mitterer // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – Vol. 146–147. – p. 222–228.

63. Qi, Z.B. A comparative study of the oxidation behavior of Cr₂N and CrN coatings / Z.B. Qi, B. Liu, Z.T. Wu, F.P. Zhu, Z.C. Wang, C.H. Wu // *Thin Solid Films*. – 2013. – Vol. 544. – p. 515–520.

64. Thobor-Keck, A. Influence of silicon addition on the oxidation resistance of CrN coatings / A. Thobor-Keck, F. Lapostolle, A.S. Dehlinger, D. Pilloud, J.F. Pierson, C. Coddet // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 200. – p. 264–268.

65. Kim, J.W. Study on high-temperature oxidation behaviors of Cr-Si-N films / J.W. Kim, K.H. Kim, D.B. Lee, J.J. Moore // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 200. – p. 6702–6705.

66. Chim, Y.C. Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc / Y.C. Chim, X.Z. Ding, X.T. Zeng, S. Zhang // *Thin Solid Films*. – 2009. – Vol. 517. – p. 4845–4849.

67. Данилин, Б.С. Осаждение металлических плёнок путем распыления из жидкой фазы / Какурин М.В., Минайчев В.Е., Одинокоев В.В., Сырчин В.К. // *Электронная техника. Сер. Микроэлектроника*. – 1978. – т. 2. – № 24. – с. 84–87.

68. Yuryeva, A.V. Effect of material of the crucible on operation of magnetron sputtering system with liquid-phase target / A.V. Yuryeva, A.S. Shabunin, D.V. Korzhenko, O.S. Korneva, M.V. Nikolaev // *Vacuum*. – 2017. – v. 141. – p. 135–138.
69. Bleykher, G. A. Magnetron deposition of coatings with evaporation of the target / G. A. Bleykher, V.P. Krivobokov, A. V. Yuryeva // *Technical Physics*. – 2015. – Vol. 60. – p. 1790–1795.
70. Bleykher, G. A. Energy and substance transfer in magnetron sputtering systems with liquid-phase target/ G. A. Bleykher, V.P. Krivobokov, A. V. Yuryeva, I. Sadykova // *Vacuum*. – 2016. – Vol. 124. – P. 11-17.
71. Юрьева А. В. Осаждение металлических покрытий с помощью магнетрона с жидкофазной мишенью: дисс. ... канд. техн. наук: спец. 01.04.07 / А. В. Юрьева — Томск, 2017 – 118 с.
72. Bleykher, G. A. The role of thermal processes and target evaporation in formation of self-sputtering mode for copper magnetron sputtering / G. A. Bleykher, A.V. Yuryeva, A.S. Shabunin, V.P. Krivobokov, D.V. Sidelev // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 152. – P. 156-165.
73. Bleykher, G. A. The properties of Cu films deposited by high rate magnetron sputtering from a liquid target / G.A. Bleykher, A.V. Yuryeva, A.S. Shabunin et al.// *Vacuum*. – Vol. 169. – 108914.
74. Блейхер Г.А., Кривобоков В.П. Эрозия поверхности твёрдого тела под действием мощных пучков заряженных частиц. – Новосибирск: «Наука», 2014. – 248 с.
75. Vaulin, E. P. Dependence of the sputtering coefficient of copper on the temperature / E. P. Vaulin, N. E. Georgieva, T. P. Martinenko // *Sov. Phys. Solid State*. – 1977. – v. 19. – p. 827–828.
76. Фортов, В.Е. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / В.Е. Фортов. – Москва: Наука, 2000. – 7000 с.
77. Behrisch, R. Sputtering yield increase with target temperature for Ag / R. Behrisch, W. Eckstein // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. – 1993. – v. 82. – p. 255–258.

78. Behrisch, R. Sputtering by particle bombardment / R. Behrisch, W. Eckstein. – Berlin: Springer, 2007. – 526 p.
79. Musil, J. High-rate magnetron sputtering / J. Musil, A. Rajskey, A.J. Bell, J. Matous, M. Cepera, J. Zeman // *Vac. Sci. Technol. A*. – 1996. – v. 14. – p. 2187–2191.
80. Chao, Y. Nanocrystalline titanium films deposited via thermal-emission-enhanced magnetron sputtering / Y. Chao, J. Bailing, L. Zheng et al. // *Thin Solid Films*. – 2015. – v. 597. – p. 117–124.
81. Tesar, J. On surface temperatures during high power pulsed magnetron sputtering using a hot target / J. Tesar, J. Martan, J. Rezek // *Surface & Coatings Technology*. – 2011. – v. 206. – p. 1155–1159.
82. Bleykher, G. A. Surface erosion of hot Cr target and deposition rates of Cr coatings in high power pulsed magnetron sputtering / G.A. Bleykher, D.V. Sidelev, V.A. Grudin et al. // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – Vol. 354. – p. 161–168.
83. Grudin, V.A. Chromium films deposition by hot target high power pulsed magnetron sputtering: Deposition conditions and film properties / V.A. Grudin, G.A. Bleykher, D.V. Sidelev et al. // *Surface and Coatings Technology*. – 2019. – Vol. 375. – p. 352–362.
84. Сиделёв Д.В. Осаждение покрытий из хрома и никеля с помощью магнетронного диода с «горячей» мишенью: дис. ... канд. техн. наук: 01.04.07. / Д.В. Сиделёв. - Томск, 2018 - 138 с.
85. Sidelev, D. V. Deposition of Cr films by hot target magnetron sputtering on biased substrates / Sidelev D.V., Bestetti M., Bleykher G.A.[et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – v. 350. – p. 560–568.
86. Billard, A. Influence of the target temperature on a reactive sputtering process / A. Billard, D. Mercs, F. Perry, C. Frantz // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – v. 116–119. – p. 721–726.
87. Mercs, D. Hot target sputtering: A new way for high-rate deposition of stoichiometric ceramic films / D. Mercs, F. Perry, A. Billard // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – v. 201. – p. 2276–2281.

88. Shapovalov, V.I. Hot Target. Physicochemical Model of Reactive Sputtering // Technical Physics. –2019. – Vol. 64. – pp. 926-932.
89. Laurikaitis, M. Deposition of Zr-ZrO_x and Y-Y_xO_y films by reactive magnetron sputtering / M. Laurikaitis, J. Čyviene, J. Dudonis // Vacuum. –2005. –Vol. 78. – pp. 395-399.
90. Goncharov, A.O. Modeling of reactive sputtering of hot titanium target in nitrogen and oxygen / Goncharov A.O., Minzhulina E.A., Shapovalov V.I // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. –Vol. 387. – статья № 012020.
91. Fomin, A.A. Magnetron sputtering systems stabilization for high rate deposition of AlN films / Fomin A.A., Akhmatov V., Selihchev S. // Vacuum. – 1998. – Vol. 49. – p. 247-251.
92. Scherer, M. Reactive high rate D.C. sputtering of oxides / Scherer M., Wirz P. // Thin Solid Films. –1984. – Vol. 119. – pp. 203-209.
93. Hopwood, J. Review of inductively coupled plasmas for plasma processing // Plasma Sources Science Technologies. – 1992. – Vol. 1. – p. 109-116.
94. Toros, A. Reactive ion etching of single crystal diamond by inductively coupled plasma: state of the art and catalog of recipes / A. Toros, M. Kiss, T. Graziosi et al. // Diamond Related Materials. – 2020. –Vol. 108. – 107839.
95. Sarakinos, K. Atomistic view on thin film nucleation and growth by using highly ionized and pulsed vapour fluxes / K. Sarakinos, D. Magnfält, V. Elofsson, B. Lü // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 257. – p. 326-332.
96. ТУ 2224-036-00203803-2012 Капролон (полиамид 6 блочный). Технические условия. – М.: Метафакс, 2012. – 18 с.
97. ГОСТ 10007-80 Фторопласт 4. Технические условия. – М: Стандартиформ, 2008. – 15 с.
98. Оптоволоконный спектрометр AvaSpec [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.avantes.ru/spectrometer/tec/avaspec2048.php> (Дата обращения 19.10.2021).

99. Reed-Hill R.E., Abbaschian R. Physical Metallurgy Principles - Boston: PWS Publishing. – 1991. – 589 p.
100. Sánchez-Bajo, F. The Use of the Pseudo-Voigt Function in the Variance Method of X-ray Line-Broadening Analysis / Sánchez-Bajo F., Cumbreira F. L // Journal of Applied Crystallography. – 1997. – Vol. 30. – p. 427–430.
101. Hall, W. H. X-Ray Line Broadening in Metals //Proceedings of the Physical Society.A. – 1949. – Vol. 62. – 11.
102. Harris, G.B. Quantitative measurement of preferred orientation in rolled uranium bars // Philosophical Magazine. – 1952. – Vol. 43. – p. 113–123.
103. Nelis T., Payling R. Glow discharge optical emission spectroscopy: A practical guide – Cambridge: The royal society of chemistry. – 2003. – 224 p.
104. E-beam writer with ultra-high resolution and thermal shield RAITH150Two [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://raith.com/product/raith150-two/> (Дата обращения 15.04.2022).
105. Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 344 с.
106. Oliver, W.C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / Oliver W.C., Pharr G.M. // Journal of Materials Research. – 1992. – Vol. 7. – p. 1564–1583.
107. Overview of mechanical testing standards [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://lab-nnz.ru/wp-content/uploads/18-Indentation-Tribology-and-Scratch-Test-Standards5.pdf> (Дата обращения 18.11.2021).
108. Randall, N. X. The current state-of-the-art in scratch testing of coated systems // Surface and Coatings Technology. – 2019. – Vol. 380. – article number 125092.
109. 7 Tribometry: Test, Simulation and Control Methods, Editor(s): Horst Czichos, Tribology Series. – Elsevier, 1978, P. 248-299.
110. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику: Учеб. Пособие для студентов хим. спец. ун-тов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. школа, 1983. – 400 с.

111. Stern, M. Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves / M. Stern, A. L. Geary // Journal of the Electrochemical Society. –1957. – Vol. 104. – p. 56.

112. V.S. Sastri, Jean-Claude Bünzli, V. Ramachandra Rao, G.V.S. Rayudu, J.R. Perumareddi, Chapter 12 - Applications, Editor(s): V.S. Sastri, Jean-Claude Bünzli, V. Ramachandra Rao, G.V.S. Rayudu, J.R. Perumareddi, Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes, Elsevier, 2003, Pages 893-981.

113. Depla, D. Magnetrons, reactive gases and sputtering, Ghent University, Belgium, 2015

114. J. Ziegler, J.P. Biersack, M.D. Ziegler, TRIM (The Transport of Ions in Matter) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.srim.org (Дата обращения 17.11.2019).

115. R. Glang, Vacuum evaporation, in: L.I. Maissel, R. Glang (Eds.), Handbook of ThinFilm Technology, V. 1, McGraw-Hill Book Company, 1970.

116. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://physics.nist.gov/asd> (Дата обращения 12.09.2020).

117. Левинский Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами. – М. Металлургия. – 1975. – 296 с.

118. Анисимов С.И., Имас Я.А., Романов Г.С., Ходыко Ю.В. Действие излучения большой мощности на металлы. – М.: Наука, 1970. – 272 с.

119. Severin, D. Process stabilization and increase of the deposition rate in reactive sputtering of metal oxides and oxynitrides / D. Severin, O. Kappertz, T. Kubart, T. Nyberg, S. Berg, A. Pflug, M. Siemers, M. Wuttig // Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 88. – article number 161504.

120. Xie, Q. Effect of substrate bias current on structure and properties of CrN_x films deposited by plasma enhanced magnetron sputtering / Q. Xie, Z. Fu, X. Wei, X. Li, W. Yue, J. Kang, L. Zhu, C. Wang, J. Meng // Surface and Coatings Technology. – 2019. – Vol. 365. – p. 134-142.

121. Pedrosa, P. Properties of CrN thin films deposited in plasma-activated ABS by reactive magnetron sputtering / P. Pedrosa, M.S. Rodrigues, M.A. Neto, F.J.

Oliveira, R.F. Silva, J. Borges, M. Amaral, A. Ferreira, L.H. Godinho, S. Carvalho, F. Vaz // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – Vol. 349. – p. 858-866.

122. Lee, J. The mechanical properties evaluation of the CrN coatings deposited by the pulsed DC reactive magnetron sputtering / J. Lee, S. Tien, Y. Kuo, C. Chen // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 200. – p. 3330-3335.

123. Elangovan, T. Nanostructured CrN thin films prepared by reactive pulsed DC magnetron sputtering / T. Elangovan, P. Kuppusami, R. Thirumurugesan et al. // *Material Science Engineering: B*. – 2010. – Vol. 167. –p. 17-25.

124. Tian, C.X. Preparation of CrN thick films by high-rate middle-frequency unbalanced magnetron sputtering / C.X. Tian, B. Yang, J. He, H.J. Wang, S.Q. Rong, C.W. Zou, C.S. Liu, L.P. Guo, D.J. Fu // *Vacuum*. – 2009. – Vol. 83. – p. 1459-1463.

125. Warcholinski, B. Structure and properties of CrN coatings formed using cathodic arc evaporation in stationary system / B. Warcholinski, A. Gilewicz, A.S. Kuprin, I.V. Kolodiy // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2019. – Vol. 29. –p. 799-810.

126. Ovcharenko, V.D. Deposition of chromium nitride coatings using vacuum arc plasma in increased negative substrate bias voltage / V.D. Ovcharenko, A.S. Kuprin, G.N. Tolmachova et al. // *Vacuum*. – 2015. – Vol. 117. – p. 27-34.

127. Gautier, C. Study of the growth mechanisms of chromium nitride films deposited by vacuum arc evaporation / C. Gautier, J. Machet // *Thin Solid Films*. – 1997. – Vol. 295. – p. 43-52.

128. Wan, X.S. Effects of nitrogen pressure and pulse bias voltage on the properties of Cr–N coatings deposited by arc ion plating / X.S. Wan, S.S. Zhao, Y. Yang et al. // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 204. – p. 1800-1810.

129. Nash, J. Elucidation of the Active Phase and Deactivation Mechanisms of Chromium Nitride in the Electrochemical Nitrogen Reduction Reaction / J. Nash, X.Yang, J. Anibal et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. –Vol. 123. – p. 23967-23975.

130. Zeng, R. Nonprecious transition metal nitrides as efficient oxygen reduction electrocatalysts for alkaline fuel cells / R. Zeng, Y. Yang, X. Feng et al. // *Science Advances*. – 2022. – Vol. 8. – p. 1-11.
131. Lippitz, A. XPS investigations of chromium nitride thin films / A. Lippitz, Th. Hübert // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 200. – p. 250-253.
132. Nishimura, O. X-ray photoelectron spectroscopy studies of high-dose nitrogen ion implanted-chromium: a possibility of a standard material for chemical state analysis / O. Nishimura, K. Yabe, M. Iwaki // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 1989. – Vol. 49. – p. 335-342.
133. He, Y. Nitrogen effects on structure, mechanical and thermal fracture properties of CrN films / Y. He, K. Gao, H. Yang et al. // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47. – p. 30729-30740.
134. Han, S. The effect of preferred orientation on the mechanical properties of chromium nitride coatings deposited on SKD11 by unbalanced magnetron sputtering / S. Han, J.H. Lin, G.H. Wang, H.C. Shih // *Materials Letters*. – 2003. – Vol. 57. – p. 1202-1209.
135. Kabir, M. S. Study of the structure, properties, scratch resistance and deformation behavior of graded Cr-CrN-Cr_(1-x)Al_xN coatings / M. S. Kabir, P. Munroe, Z. Zhou, Z. Xie // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. – p. 11364-11373.
136. Zhang, F. Microstructures and nano-mechanical properties of multilayer coatings prepared by plasma nitriding Cr-coated Al alloy / F. Zhang, M. Yan, J. He, F. Yin // *Vacuum*. – 2017. – Vol. 142. – p. 106-113.
137. Zhao, W. Direct access to macroporous chromium nitride and chromium titanium nitride with inverse opal structure / W. Zhao, F. J. DiSalvo // *Chemical Communications*. – 2015. – Vol. 51. – p. 4876-4879.
138. Gangopadhyay, S. Effect of substrate bias voltage on structural and mechanical properties of pulsed DC magnetron sputtered TiN–MoS_x composite coatings / S. Gangopadhyay, R. Acharya, A.K. Chattopadhyay, S. Paul // *Vacuum*. – 2010. – Vol. 84. – pp. 843-850.

139. Shah, H.N. Effect of sputtering pressure and temperature on DC magnetron sputtered CrN films / H.N. Shah, R. Jayaganthan, D. Kaur // *Surface Engineering*. – 2010. – Vol. 26. – pp. 629-637.
140. Devia, D.M. TiAlN coatings deposited by triode magnetron sputtering varying the bias voltage / D.M. Devia, E. Restrepo-Parra, P.J. Arango et al. // *Applied Surface Science*. – 2011. – Vol. 257. – pp. 6181-6185.
141. Lee, J.-J. J. Joo, Application of inductively coupled plasma to super-hard and decorative coatings / J.-J. Lee, J. Joo // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – Vol. 169–170. – pp. 353-358.
142. Feng, K. Effect of microstructure of TiN film on properties as bipolar plate coatings in polymer electrolyte membrane fuel cell prepared by inductively coupled plasma assisted magnetron sputtering / K. Feng, Z. Li // *Thin Solid Films*. – 2013. – Vol. 544. – pp. 224-229.
143. Choi, H.S. CrB₂ coatings deposited by inductively coupled plasma assisted DC magnetron sputtering / H.S. Choi, B. Park, J.J. Lee // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – Vol. 202. – pp. 982-986.
144. Jung, S.J. Study of chromium and chromium nitride coatings deposited by inductively coupled plasma-assisted evaporation / S.J. Jung, K.H. Lee, J.J. Lee, J.H. Joo // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – Vol. 169–170. – pp. 363-366.
145. Chiang, K.-T. K. Growth morphology and corrosion resistance of magnetron sputtered Cr films / K.-T.K. Chiang, R. Wei // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 206. – pp. 1660-1665.
146. Abadias, G. Review Article: stress in thin films and coatings: current status, challenges, and prospects / G. Abadias, E. Chason, J. Keckes et al. // *Journal of Vacuum Science Technology A*. – 2018. – Vol. 36. – Article 020801.
147. Berg, G. Development of chromium nitride coatings substituting titanium nitride / G. Berg, Ch. Friedrich, E. Broszeit, Ch. Berger // *Surface and Coatings Technology*. – 1996. – Vol. 86–87. – pp. 184-191.
148. Farhadizadeh, A. The effect of magnetron sputtering parameters on the properties of TaZrN coatings: simulation and experiment / A. Farhadizadeh, S.

Ghasemi, P. Nurpour, M. Hamdi, H. Ghomi // *Surfaces and Interfaces*. – 2022. – vol. 30. – article 101926.

149. Bertrand, G. A study of the corrosion behaviour and protective quality of sputtered chromium nitride coatings / G. Bertrand, H. Mahdjoub, C. Meunier // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – Vol. 126. – pp. 199-209.

150. Lintymer, J. Nanoindentation of chromium zigzag thin films sputter deposited / J. Lintymer, N. Martin, J.M. Chappé et al. // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 200. – p. 269-272.

151. Ramakrishnan, N. Effective elastic moduli of porous solids / N. Ramakrishnan, V.S. Arunachalam // *Journal of Material Science*. – 1990. – Vol. 25. – p. 3930–3937.

152. Chapter 4 - Properties of metal foams, in: M.F. Ashby, A.G. Evans, N.A. Fleck, L.J. Gibson, J.W. Hutchinson, H.N.G. Wadley (Eds.), *Metal Foams*, Butterworth-Heinemann, 2000: pp. 40-54.

153. Zhang, Z.G. Control of microstructures and properties of dc magnetron sputtering deposited chromium nitride films / Z.G. Zhang, O. Rapaud, N. Bonasso et al. // *Vacuum*. – 2008. – Vol. 82. – p. 501-509.

154. Sakharova, N. A. A Simple Method for Estimation of Residual Stresses by Depth-Sensing Indentation / N. A. Sakharova, P. A. Prates, M. C. Oliveira et al. // *Strain*. – 2011. – Vol. 48. – p. 75-87.

155. Hall, E.O. The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results, *Proceedings of the Physical Society B*. – 1951. – Vol. 64. – p. 747.

156. Petch, N.J. The Cleavage Strength of Polycrystals // *The Journal of the Iron and Steel Institute*. – 1953. – Vol. 174. – p. 25.

157. Qi, Z.B. The inverse Hall–Petch effect in nanocrystalline ZrN coatings / Z.B. Qi, P. Sun, F.P. Zhu et al. // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 205. – p. 3692-3697.

158. Mayrhofer, P.H. Microstructure and mechanical/thermal properties of Cr–N coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering / P.H. Mayrhofer, G.

Tischler, C. Mitterer // Surface and Coatings Technology. – 2001. – Vol. 142–144. – p. 78-84.

159. Greczynski, G. CrN_x Films Prepared by DC Magnetron Sputtering and High-Power Pulsed Magnetron Sputtering: A Comparative Study / G. Greczynski, J. Jensen, L. Hultman // IEEE Transactions on Plasma Science. –2010. – Vol. 38. – p. 3046-3056.

160. Lee, J.-W. The effects of pulse frequency and substrate bias to the mechanical properties of CrN coatings deposited by pulsed DC magnetron sputtering / J.-W. Lee, S.-K. Tien, Y.-C. Kuo // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 494. – p. 161-167.

161. Lin, J. Structurally laminated CrN films deposited by multi pulse modulated pulsed power magnetron sputtering / J. Lin, W. D. Sproul, J. J. Moore et al. // Surface and Coatings Technology. –2011. – Vol. 206. – p. 1780-1786.

162. Bull, S. J. Failure modes in scratch adhesion testing // Surface and Coatings Technology. – 1991. – Vol. 50. – p. 25-32.

163. Bull, S. J. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing / S. J. Bull, E. G. Berasetegui // Tribology International. – 2006. – Vol. 39. – p. 99-114.

164. Zhang, S. Toughness measurement of thin films: a critical review / S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 198. – P. 74-84.

165. Musil, J. Hard nanocomposite coatings: thermal stability, oxidation resistance and toughness// Surface and Coatings Technology. – 2012. – Vol. 207. – p. 50–65.

166. Musil, J. Protection of brittle film against cracking / J. Musil, J. Sklenka, R. Čerstvý // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 370. – p. 306-311.

167. Musil, J. Protective over-layer coating preventing cracking of thin films deposited on flexible substrates / J. Musil, J. Sklenka, J. Prochazka // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 240. – p. 275-280.

168. Abdoos, M. The influence of residual stress on the properties and performance of thick TiAlN multilayer coating during dry turning of compacted

graphite iron / M. Abdoos, B. Bose, S. Rawal et al. // *Wear*. – 2020. – Vol. 454–455. – article number 203342.

169. Petrogalli, C. Tribological and corrosion behavior of CrN coatings: Roles of substrate and deposition defects / C. Petrogalli, L. Montesano, M. Gelfi et al. // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 258. – p. 878-885.

170. Chen, Q.. Tribocorrosion behaviors of CrN coating in 3.5wt% NaCl solution / Q. Chen, Y. Cao, Z. Xie et al. // *Thin Solid Films*. – 2017. – Vol. 622. –p. 41-47.

171. Stockemer, J. Comparison of wear and corrosion behaviors of Cr and CrN sputtered coatings / J. Stockemer, R. Winand, P. Vanden Brande // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – Vol. 115. – p. 230-233.

172. Warcholinski, B. Cr₂N/CrN multilayer coatings for wood machining tools / B. Warcholinski, A. Gilewicz, J. Ratajski // *Tribology International*. – 2011. – Vol. 44. – p. 1076-1082.

173. Zhang, J. A new method to improve the tribological performance of metal nitride coating: A case study for CrN coating / J. Zhang, Z. Li, Y. Wang et al. // *Vacuum*. – 2020. – Vol. 173. – article number 109158.

174. Schneider, K. Reibverhalten von Kunststoffgranulat // *Kunststoffe*. – 1969. – Vol. 59. – p. 97-102.

175. H. Chang and R. A. Daane, Society of Plastics Engineers, 32nd Annual Technical Conference, San Francisco, May 1974, p. 335.

176. Gregory, R. B. How Friction Affects Extruder Operation // *Society of Plastics Engineering Journal*. – 1969. – Vol. 25. – p. 55 – 59.

177. Diesselberg, M. Corrosion protection of magnetron sputtered TiN coatings deposited on high strength aluminium alloys/ M. Diesselberg, H-R. Stock, P. Mayr // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – Vol. 177–178. – p. 399-403.

178. Kataria, S. Nanomechanical characterization of thermally evaporated Cr thin films — FE analysis of the substrate effect / S. Kataria, S. Goyal, S. Dash, A.K. Tyagi // *Thin Solid Films*. – 2010. – Vol. 519. – p. 312-318.

Приложение 1

**TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITY**



**ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)



УТВЕРЖДАЮ

И. о. заместителя проректора по
образовательной деятельности ТПУ

М.А. Соловьев

12.10. 2022 г.

АКТ

Настоящим актом подтверждается использование результатов диссертационной работы Грудинина В.А. «Высокоскоростное осаждение покрытий на основе соединений хрома и азота с использованием плазмы магнетронных распылительных систем», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния, в учебной и научной деятельности Научно-образовательного центра Б. П. Вейнберга Томского политехнического университета в методических материалах следующих дисциплин: «Ознакомительная практика», «Практика по получению первичных навыков научно-исследовательской работы», «Лабораторный практикум», «Специальный лабораторный практикум», а также при выполнении УИРС, НИРС, выпускных квалификационных работ и магистерских диссертаций студентами, обучающимися по направлениям 14.03.02 Ядерные физика и технологии, 16.04.01 – Техническая физика.

Зав.-каф. – руководитель
НОЦ Б. П. Вейнберга ИЯТШ
(на правах кафедры)

В. Кривобоков
12.10.2022

В. П. Кривобоков