

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

На правах рукописи

Сиделёв Дмитрий Владимирович

**Осаждение покрытий из хрома и никеля с помощью магнетронного диода с «горячей» мишенью**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной  
степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
Заслуженный деятель науки РФ,  
доктор физико-математических наук,  
профессор Кривобоков В.П.

Томск – 2018

## Оглавление

|                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Введение.....                                                                                  | 4  |
| Глава 1. Осаждение металлических покрытий в плазме магнетронных распылительных систем .....    | 11 |
| 1.1. Магнетронная распылительная система.....                                                  | 11 |
| 1.2. Системы высокоскоростного осаждения покрытий на основе магнетронных диодов .....          | 25 |
| 1.3. Особенности формирования микроструктуры и роста покрытий при магнетронном распылении..... | 30 |
| 1.4. Уточнение задач и программы исследований.....                                             | 33 |
| Глава 2. Экспериментальное оборудование и методики исследований.....                           | 35 |
| 2.1. Экспериментальная ионно-плазменная установка.....                                         | 35 |
| 2.2. Оптико-эмиссионная спектрометрия плазмы .....                                             | 37 |
| 2.3. Масс-спектрометрия атмосферы вакуумной камеры.....                                        | 39 |
| 2.4. Измерение толщины покрытий .....                                                          | 40 |
| 2.5. Метод рентгеновской дифракции .....                                                       | 41 |
| 2.6. Сканирующая электронная микроскопия .....                                                 | 43 |
| 2.7. Исследование морфологии поверхности покрытий.....                                         | 45 |
| 2.8. Спектрометрия тлеющего разряда для анализа элементного состава материалов .....           | 47 |
| 2.9. Измерение механических свойств покрытий.....                                              | 48 |
| 2.10. Исследование коррозионной стойкости покрытий .....                                       | 49 |
| Глава 3. Магнетронный диод с «горячей» металлической мишенью .....                             | 52 |
| 3.1. Расчёт температуры «горячей» металлической мишени и скорости эрозии её поверхности .....  | 52 |
| 3.2. Конструкции магнетронных диодов с «горячей» мишенью .....                                 | 58 |
| 3.3. Эволюция рабочих параметров магнетронного диода с «горячей» металлической мишенью.....    | 62 |
| 3.4. Изучение плазмы МРС при распылении «горячей» мишени.....                                  | 71 |
| 3.5. Потоки энергии и вещества, поступающие на подложку.....                                   | 77 |

|                                                                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Глава 4. Структурные и функциональные свойства покрытий из хрома и никеля, полученных при распылении «горячей» металлической мишени ..... | 95  |
| 4.1. Кристаллическая структура покрытий из хрома и никеля .....                                                                           | 97  |
| 4.2. Микроструктура хромовых и никелевых покрытий .....                                                                                   | 101 |
| 4.3. Морфология поверхности покрытий из хрома и никеля .....                                                                              | 106 |
| 4.4. Элементный состав хромовых и никелевых покрытий .....                                                                                | 109 |
| 4.5. Механические свойства покрытий из хрома и никеля.....                                                                                | 111 |
| 4.6. Коррозионная стойкость хромовых и никелевых покрытий.....                                                                            | 117 |
| Основные выводы .....                                                                                                                     | 122 |
| Словарь терминов .....                                                                                                                    | 123 |
| Список литературы .....                                                                                                                   | 125 |

## Введение

**Актуальность работы.** Тонкие плёнки и покрытия находят широкое применение в современных технологиях машиностроения, микроэлектроники, оптической промышленности и других областях. Причём постоянно растущие потребности в тонкоплёночных материалах стимулируют разработку новых технологий их получения.

В настоящее время большое развитие получили физические методы осаждения покрытий, где исходный материал (мишень) переводится в паровую фазу путём испарения либо за счёт распыления ускоренными ионами, в результате чего создаётся поток частиц, направленный на подложку (изделие), который в дальнейшем конденсируется на её поверхности. Среди них наибольшее распространение получило магнетронное осаждение, которое основано на распылении материала мишени ионами из газоразрядной плазмы. Оно характеризуется большим количеством рабочих параметров (мощность разряда, рабочее давление, ионный ток на подложку, параметры электрического питания и пр.), правильный выбор которых необходим для того, чтобы обеспечить получение тонких плёнок с хорошими функциональными свойствами. Сегодня уже разработаны и успешно внедрены в промышленность технологии формирования покрытий с помощью плазмы магнетронных распылительных систем (МРС). Этим они подтвердили свою высокую эффективность.

Вместе с этим им свойственен ряд недостатков. Наиболее существенным из них является низкая скорость осаждения тонких плёнок (менее 10 нм/с). Причина — использование столкновительного распыления как единственного механизма эрозии материала мишени. Поэтому разработка высокоскоростных систем осаждения тонких плёнок на основе МРС должна включать дополнительные механизмы, в частности испарение. Это подтверждает опыт применения магнетронных диодов с испаряющимися (жидкофазными) мишенями [1-3].

Но при организации высокоинтенсивного испарения могут возникать трудности, обусловленные нестабильностью параметров разряда. Кроме того,

перевод мишени в расплавленное состояние требует применения специальных тиглей из тугоплавких материалов (молибден, вольфрам и пр.), обязательно их строго горизонтальное расположение, возможно присутствие капель и кластеров атомов в потоке осаждаемых частиц и другие особенности. Эти проблемы могут быть частично решены при использовании МРС с «горячей» мишенью.

Примечание: под термином «горячая» мишень мы понимаем мишень МРС, нагретую до такой температуры, при которой поток сублимируемых или испаряющихся атомов с её поверхности одного порядка или превышает поток распылённых частиц, или значительно изменяются магнитные свойства материала мишени.

В таких катодных узлах мишень теплоизолируется от охлаждаемого корпуса диода. При определённой плотности мощности имеет место разогрев её до высоких температур, после чего возможна сублимация её поверхности или магнитный фазовый переход, если достигнута точка Кюри. Это позволяет сделать МРС с твердотельной «горячей» мишенью эффективным средством для скоростного осаждения металлических плёнок и ферромагнетиков.

Следует отметить, что такая система сохраняет свои преимущества относительно стандартных технологий получения вакуумных покрытий, где используется только механизм испарения. Это имеет место благодаря наличию в эмиссионном потоке распылённых, высокоэнергетических и ионизированных частиц, а также возможности управления плотностью тока, поступающего на подложку. Эти факторы обычно значительно влияют на свойства получаемых покрытий.

**Степень разработанности темы.** Первые исследования магнетронных диодов с «горячей» мишенью были выполнены достаточно давно [4-8]. Показана возможность использования таких МРС для скоростного осаждения покрытий, исследовано влияние температуры мишени на электрические параметры разряда, исследованы свойства получаемых покрытий. Подробно рассматривалось распыление нагретой металлической мишени в реактивной среде. Был выявлен ряд существенных преимуществ данной технологии осаждения, например, ослабление или полное исключение гистерезисных эффектов, возможность повышения

скорости осаждения плёнок нитридов или оксидов металлов до значений, характерных для металлических плёнок и т.д.

Но, несмотря на всё это, магнетронные диоды с «горячей» мишенью так и не были изучены в полной мере. Возможно поэтому они не нашли промышленного применения. Особенно это касается распыления ферромагнитных материалов и металлов с высоким давлением насыщенных паров, где такая конструкция МРС должна быть весьма эффективной.

Поэтому мы сделали попытку изучить свойства МРС с «горячей» мишенью и определить особенности формирования металлических покрытий с их помощью. Исследования выполнены на примере хрома и никеля. Плёнки из этих металлов имеют высокую значимость как средство защиты материалов от коррозии. Они используются как адгезионные слои в области микроэлектроники и металлургии, широко востребованы для улучшения механических свойств поверхности, используются в декоративных целях. Следует отметить, что Cr имеет очень высокое давление насыщенных паров [9]. Поэтому он активно сублимирует даже при относительно невысоких температурах.

Ni относится к классу ферромагнитных материалов, его температура в точке Кюри невелика (627 K) [10]. Это открывает возможность для получения покрытий путём магнетронного распыления парамагнитной Ni мишени. Поэтому необходимо показать роль типа мишени («горячая» или охлаждаемая) на параметры процесса осаждения покрытий и на их свойства.

Таким образом, **цель нашей работы** состоит в установлении закономерностей процесса осаждения покрытий из хрома и никеля, формирования их свойств при магнетронном распылении «горячей» мишени.

Чтобы достичь её, необходимо решить следующие **задачи**:

- исследовать баланс энергии на поверхности мишени магнетронного диода;
- изучить особенности работы магнетронных диодов с «горячей» мишенью при распылении хрома и никеля;
- исследовать влияние температуры мишени на скорость осаждения покрытий из хрома и никеля;

- изучить структурные особенности, морфологию поверхности, элементный состав и функциональные (адгезия, твёрдость, модуль упругости, коррозионная стойкость) свойства покрытий из хрома и никеля, полученных с помощью МРС с «горячей» мишенью, в зависимости от режимов её работы.

### **Научная новизна**

- Показана возможность устранения шунтирующего (отводящего) действия «горячей» никелевой мишени на магнитное поле магнетрона. За счёт этого можно увеличить мощность разряда более чем в 2 раза или снизить рабочее давление в камере, а также повысить стабильность электрических параметров разряда в течение цикла распыления.

- Установлено, что при распылении «горячей» хромовой мишени скорость формирования покрытий увеличивается за счёт эмиссии потока сублимированных частиц с поверхности мишени. Процесс осаждения приобретает непрерывный характер даже при использовании импульсного источника питания с малым коэффициентом заполнения импульса.

- Обнаружено, что определяющую роль в формировании баланса энергии на подложке приобретает поток теплового излучения с поверхности «горячей» хромовой мишени.

- Показано, что при распылении «горячей» мишени происходит формирование плёнок хрома и никеля с более упорядоченной микроструктурой, содержащей меньшее количество структурных дефектов, и кристаллиты бóльших размеров.

- Установлено, что для МРС с «горячей» мишенью по мере повышения плотности потока энергии на подложку металлические плёнки имеют более низкие показатели по твёрдости и механической прочности, а их коррозионная стойкость повышается на порядок.

### **Теоретическая значимость работы**

- Установлено, что при распылении «горячей» металлической мишени магнетрона в среде аргона создаётся дополнительный источник энергии в область подложки за счёт теплового излучения мишени, вклад которого в общий поток энергии весьма значителен.

- Определены закономерности формирования кристаллической структуры и микроструктуры плёнок хрома и никеля в случае распыления «горячей» металлической мишени.

### **Практическая значимость работы**

1. Установлено, что для планарной дисковой МРС (хромовая мишень) переход в режим «горячей» мишени достигается при плотности мощности разряда  $32 \text{ Вт/см}^2$ . В этом случае за счёт сублимации её поверхности скорость осаждения плёнок Cr повышается в 2 раза и более.

2. В случае распыления никелевой мишени при её температуре выше точки Кюри устраняется эффект шунтирования магнитного поля МРС. Это позволяет исключить недостатки технологий магнетронного осаждения никелевых плёнок.

Полученные в диссертации результаты могут быть использованы при разработке технологий скоростного осаждения коррозионностойких покрытий из хрома и никеля.

Практическая значимость работы подтверждается выполнением следующих научно-исследовательских работ.

1. Грант РФФИ №15-08-01632 «Фундаментальные свойства механизмов высокоскоростного осаждения функциональных наноструктурных покрытий с использованием плазмы магнетронных распылительных систем».

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

3. Грант РФФИ 18-08-00454 «Исследование фундаментальных аспектов режима самораспыления при работе магнетронных распылительных систем с испаряющимися металлическими мишенями и его влияния на свойства осаждаемых покрытий».

**Методология и методы исследований.** Для изучения структурных свойств покрытий использовались рентгеновская дифракция, сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия, оптическая спектрометрия плазмы тлеющего разряда, оптическая профилометрия. Были исследованы некоторые



функциональные свойства (адгезия, твёрдость, модуль упругости, коррозионная стойкость). Все измерения выполнены в сертифицированных центрах на современном оборудовании, внесённом в Государственный реестр измерительных приборов.

### **Научные положения, выносимые на защиту**

1. Магнетрон с «горячей» мишенью является эффективным средством для скоростного осаждения металлических плёнок. Скорость осаждения хромовых покрытий при нагреве мишени магнетрона повышается за счёт сублимации атомов с её поверхности при температуре 1500 К и выше. При распылении «горячей» никелевой мишени происходит ослабление шунтирующего (отводящего) действия мишени на магнитное поле магнетрона. Это существенно повышает эффективность магнетронной технологии получения плёнок никеля.

2. При переходе магнетронного диода в режим с «горячей» мишенью плотность потока энергии на подложку значительно возрастает (с 0,2 до 2,2 Вт/см<sup>2</sup>) за счёт теплового излучения, вклад которого в общий поток энергии может достигать 90%. Это приводит к значительному повышению температуры подложки, что позволяет регулировать свойства осаждаемых покрытий.

3. При распылении «горячей» мишени покрытия из хрома и никеля содержат кристаллиты больших размеров. Им свойственна меньшая концентрация дефектов структуры, твёрдость на 1-2 ГПа ниже и более высокая коррозионная стойкость.

**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 XXXXIII Международной конференции по металлургическим покрытиям и тонким плёнкам, г. Сан-Диего, США, 2016 г.; V

Международном конгрессе по радиационной физике и химии конденсированных сред, сильноточной электронике и модификации материалов пучками частиц и потоками плазмы, г. Томск, 2016 г.; V Международной научно-технической конференции молодых учёных, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике», г. Томск, 2016 г.; XXVII Симпозиуме по физике плазмы и технологиям, г. Прага, Чехия, 2016 г.; XIII Международной конференции «Плёнки и покрытия 2017», г. Санкт-Петербург, 2017 г.; Международном постоянно действующем научно-техническом семинаре «Электровакuumная техника и технология» при НИИ ЭМ МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва, 2018 г.

**Публикации.** Основные материалы диссертационной работы изложены в 7 научных публикациях, шесть из них – статьи в рецензируемых журналах.

**Вклад автора** заключается в постановке задач диссертации (совместно с научным руководителем) на основании подготовки критического литературного обзора, проведении экспериментов и расчётов, обработке экспериментальных данных, формулировании выводов и положений, выносимых на защиту, написании статей, подготовке докладов и выступлениях на семинарах и конференциях.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, четырёх глав и заключения. Она изложена на 138 страницах, содержит 77 рисунков, 16 таблиц и список цитируемой литературы из 131 наименования.

## **Глава 1. Осаждение металлических покрытий в плазме магнетронных распылительных систем**

В настоящее время для металлизации поверхности материалов и изделий часто прибегают к МРС. Это обусловлено их значительными технологическими преимуществами. Однако, как было отмечено ранее, им свойственны и недостатки, которые, в частности, состоят в невысокой производительности и сложности получения плёнок ферромагнитных материалов ввиду шунтирования магнитного поля магнетрона [11,12].

Существует ряд технологических решений, касающихся повышения производительности магнетронов. Они заключаются в одновременном распылении и испарении материала мишени [13]. Такие системы могут быть использованы и для повышения эффективности распыления ферромагнитных материалов при нагреве мишени выше точки Кюри. Однако для использования на практике необходимо разобраться в особенностях их конструкции и степени влияния на свойства получаемых покрытий.

Цель данной главы – сделать краткий анализ научной литературы, посвящённой свойствам МРС с металлической мишенью. Он позволит конкретизировать перечень задач и программу исследований диссертационной работы.

### **1.1. Магнетронная распылительная система**

В настоящее время распыление твёрдых тел при воздействии плазмы получило широкое распространение в технологиях модифицирования поверхности материалов и изделий путём осаждения на них атомов мишени.

Первоначально для этих целей использовались диодные системы, где газовый разряд формировался за счёт подачи постоянного напряжения на электроды. В этом случае происходит распыление материала отрицательного электрода (катода). Такие диоды характеризовались низкой плотностью тока, поступающей на

мишень, интенсивным радиационным и тепловым воздействием на материал подложки ускоренными электронами, наличием примеси в осаждаемом покрытии ввиду относительно высокого рабочего давления.

Позднее были выполнены исследования влияния статического магнитного поля на поведение ионов в неоднородном электрическом поле [14]. Это привело к созданию распылительных систем с арочным магнитным полем, служащим для удержания плазмы около поверхности мишени. Они стали прототипом современных МРС, которые нашли широкое применение во многих отраслях. Рассмотрим процесс магнетронного распыления более подробно.

На рис. 1.1 представлена схема магнетронного диода в дисковом исполнении. Он состоит из мишени, материал которой распыляется, магнитной системы (система постоянных магнитов и магнитопровод), анода и системы охлаждения.

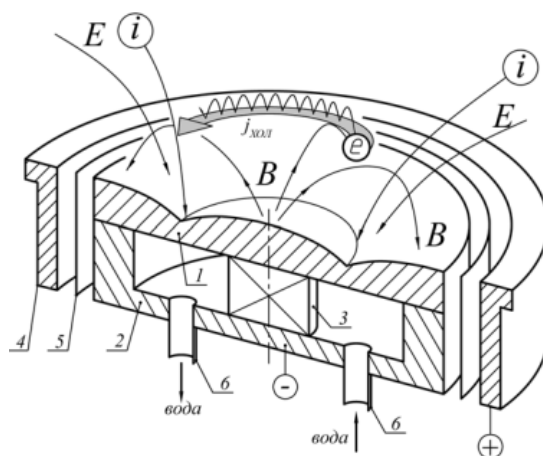


Рисунок 1.1. Магнетронный диод: 1 – катод, 2 – магнитопровод, 3 – магнит, 4 – анод, 5 – электростатический экран, 6 – штуцера для подачи воды [15].

При подаче разности потенциалов ( $\sim 0,3-1$  кВ) на катод и анод возникает электрическое поле, вызывающее эмиссию электронов с поверхности мишени, их ускоренное движение к аноду и ионизацию атомов в разрядном промежутке.

Распределение электрического поля вдоль разрядного промежутка неоднородно. Выделяют три характерные области (рис. 1.2). Катодный слой находится непосредственно вблизи мишени, в этом промежутке напряжённость электрического поля ( $E$ ) снижается на 80-90%. Здесь ток разряда переносится

ионами, они получают большую часть своей кинетической энергии. Процессом ионизации в этой области можно пренебречь.

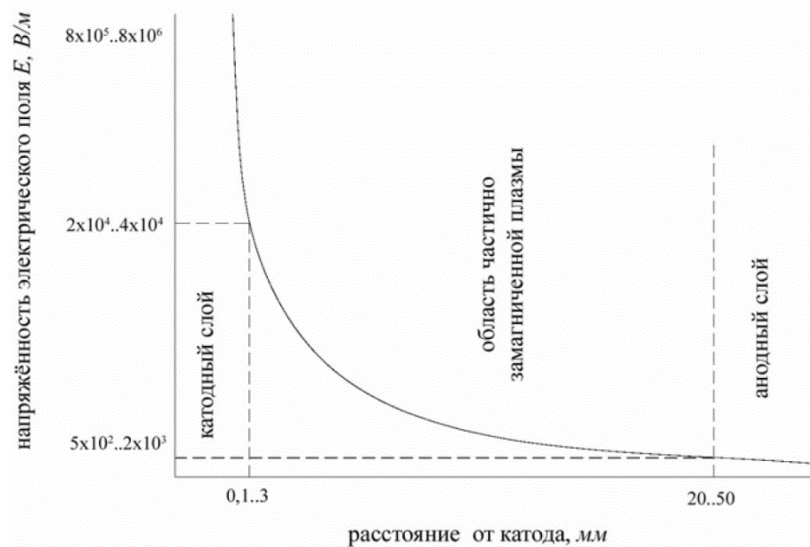


Рисунок 1.2. Распределение напряжённости электрического поля  $E$  [15].

Область частично замагниченной плазмы располагается между катодным и анодным слоями. Ионизация атомов рабочего газа происходит преимущественно в этом промежутке, а напряжённость электрического поля здесь мала. В анодном слое ток разряда обеспечивается электронами, он не влияет на параметры разряда.

Арочное магнитное поле над поверхностью катода образует «ловушку» для электронов, тем самым существенно удлиняя траекторию их движения и локализуя процесс ионизации атомов рабочего газа у поверхности мишени. Это позволяет поддерживать газовый разряд при относительно низком рабочем давлении (0,1-1 Па) и обеспечивать его высокую плотность мощности.

Положительно заряженные ионы ускоряются в сторону мишени, набирая при этом значительную энергию (до 1 кэВ), и бомбардируют её. В качестве рабочего газа обычно используют аргон или его смесь с реактивными газами. Ускоренные ионы, падая на поверхность мишени, испытывают упругие и неупругие столкновения с атомами решётки. В результате частица, лежащая на поверхности, может получить импульс, направленный в сторону подложки. Если энергия, переданная ей, выше порогового значения энергии связи для данного материала мишени, то атом покидает поверхность. Для большинства материалов энергия

связи атомов в кристаллической решётке составляет  $\sim 10\text{-}30$  эВ [16], а энергия распылённого атома не превышает  $\frac{1}{2}$  от поверхностной энергии связи атомов (менее 15 эВ) [17, 18]. Учитывая то, что мишень бомбардируется ионами с энергиями  $\sim 0,3\text{-}1$  кэВ, а коэффициент распыления большинства металлов составляет от 1 до 5, то на распыление тратится лишь незначительная доля энергии падающих ионов, а остальная её часть рассеивается, вызывая нагрев мишени.

Поток атомов, распылённых на поверхности мишени, направлен в сторону подложки, которая обычно располагается соосно с магнетронным диодом на расстоянии 50-200 мм. В качестве мишеней обычно используются поликристаллические материалы. Поэтому при нормальном падении ионов на такую мишень профиль распределения распылённых частиц на подложке представляет собой сумму угловых распределений осаждённых атомов, полученных в результате эрозии различно ориентированных кристаллических зёрен [18]. Такой профиль описывается косинусоидальным законом (рис. 1.3).

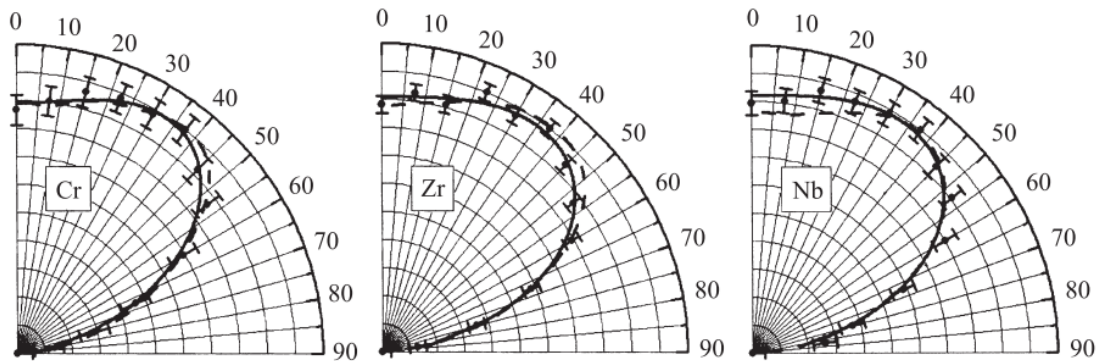


Рисунок 1.3. Угловые распределения распылённых атомов Cr, Zr и Nb на подложке: точки - эксперимент, сплошные линии - аппроксимация, штриховые линии - моделирование [20].

Атомы, достигшие подложки, мигрируют по её поверхности. Это обеспечивает повышение адгезионно-прочностных характеристик покрытий по сравнению с покрытиями, полученными с помощью резистивного испарения, где энергия частиц не превышает 0,3 эВ. Наличие ионной компоненты в конденсирующемся потоке, а также подача потенциала смещения на подложку позволяют в какой-то мере управлять энергетикой процесса осаждения тонких

плёнок при магнетронном распылении. Это даёт возможность влиять на процесс их роста и функциональные свойства.

В настоящее время магнетронные распылительные системы является одним из наиболее универсальных инструментов для модифицирования поверхности твёрдых тел. Они широко применяются для задач по нанесению износостойких, электротехнических, оптических, коррозионностойких и других типов плёнок. Причём с их помощью получают как очень тонкие плёнки ( $\sim 1-10$  нм), так и достаточно толстые покрытия (более 10 мкм) [21,22].

Магнетронные диоды обладают недостатками, которые необходимо указать.

1. Низкая энергоэффективность процесса распыления. На один падающий ион с энергий 500 эВ приходится не более 1-2 распылённых атомов.

2. Магнетронное распыление обладает более низкой скоростью осаждения плёнок в сравнении с технологиями испарения. Производительность МРС ограничена использованием только механизма распыления для эрозии мишени.

3. Невысокая эффективность использования материала мишени из-за арочной формы магнитного поля над её поверхностью.

4. Нестабильность реактивных процессов.

Вышеописанные проблемы заметно ограничивают применение МРС. Однако их потенциал весьма значителен на фоне конкурентных методов (резистивного и дугового испарения, катодного распыления).

**Охлаждение мишени.** Как было отмечено ранее, бóльшая часть кинетической энергии ионов, бомбардирующих мишень, идёт на её нагрев. Поэтому для отвода тепла от мишени требуется использовать водяное охлаждение. На практике используют МРС с прямым и косвенным охлаждением мишени (рис. 1.4).



Рисунок 1.4. МРС с прямым (а) и косвенным (б) охлаждением мишени.

Системы с прямым охлаждением мишени применяют для достижения максимальной плотности мощности разряда. Это требуется для повышения производительности диода. Однако при интенсивной работе МРС возникает необходимость замены мишени. Эта операция может производиться и внутри вакуумной камеры, где установлен диод. Использование магнетронов таких конструкций связано с угрозой попадания паров воды внутрь вакуумной камеры.

Более удобны МРС с косвенным охлаждением мишени. Но использование металлической мембраны между мишенью и зоной охлаждения приводит к увеличению расстояния между распыляемой поверхностью и магнитной системой, ослабляя магнитное поле. Это ведёт к уменьшению допустимой для использования толщины мишени и сокращению её ресурса.

**Геометрия мишени магнетронного диода.** В настоящее время создано большое количество конструкций МРС, где используются мишени различной геометрии (рис. 1.5). Первоначально были распространены диоды с конусной мишенью [23]. Однако в таких МРС магнитная система размещается вне магнетрона, что вносит загрязнение в рабочий объём камеры. Производство мишеней в виде конуса более затратно и сложно технологически. Поэтому от них практически отказались.

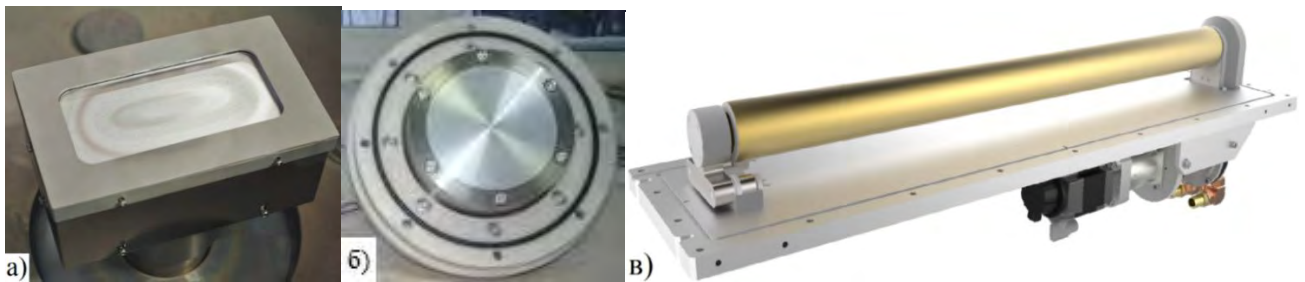


Рисунок 1.5. МРС с (а) прямоугольной, (б) дисковой и (в) цилиндрической мишенями.

Развитие получили планарные МРС с прямоугольной и дисковой мишенями. Им свойственны достаточно высокие плотности тока и, соответственно, скорости осаждения покрытий. Магнитная система в таких устройствах размещается внутри магнетрона, что обеспечивает их высокую надёжность. Но для планарных МРС присущ невысокий коэффициент использования мишени (КИМ – часть объёма мишени, распылённого за время, прошедшее до момента, когда глубина



эрозионной канавки сравняется с её толщиной). Это обусловлено фокусирующим действием магнитного поля, вызванным неравномерностью распределения силовых линий над поверхностью мишени вдоль её длины или радиуса. В результате распыление происходит только в узкой кольцеобразной области. Обычно КИМ не превышает 30-35%. Его можно повысить до 40-60% при оптимизации профиля распределения силовых линий магнитного поля.

МРС с планарной прямоугольной мишенью используются для осаждения плёнок на подложки большой площади (рулонные материалы, листовое стекло). Они имеют существенный недостаток – увеличенная эрозия мишени на её концах, которая возникает из-за неоднородности магнитной индукции по длине мишени.

Дисковые магнетроны применяются в плазменных установках для проведения экспериментальных исследований, нанесения упрочняющих, оптических и электрических покрытий на подложки небольших размеров.

С целью повышения эффективности использования материала мишени были усовершенствованы конструкции магнетронов с цилиндрической мишенью, которая вращается вокруг неподвижной магнитной системы. Значения КИМ для МРС данного типа может достигать 80%. Однако им также свойственен ряд недостатков: увеличенные потери электронов на концах мишени и ускоренная эрозия этой области. Это является ограничением для дальнейшего повышения КИМ, а также влияет на равномерность осаждения покрытий (не менее  $\pm 5\%$ ).

**Конфигурация магнитного поля магнетронного диода.** Применение магнитного поля позволяет примерно на 2 порядка снизить рабочее давление и увеличить плотность тока на мишени по сравнению с катодными системами. Обычно магнитная система состоит из постоянных магнитов из Nd-Fe-B или Sm-Co, установленных на основу (магнитопровод) из магнитомягкого материала. Её конфигурация оказывает существенное влияние на рабочие характеристики магнетрона: минимальное рабочее давление, электрические параметры разряда (ток, напряжение и мощность), коэффициент использования материала мишени, плотность тока на мишени и подложке и др.

Принято различать МРС со сбалансированным и несбалансированным магнитным полем (рис. 1.6).

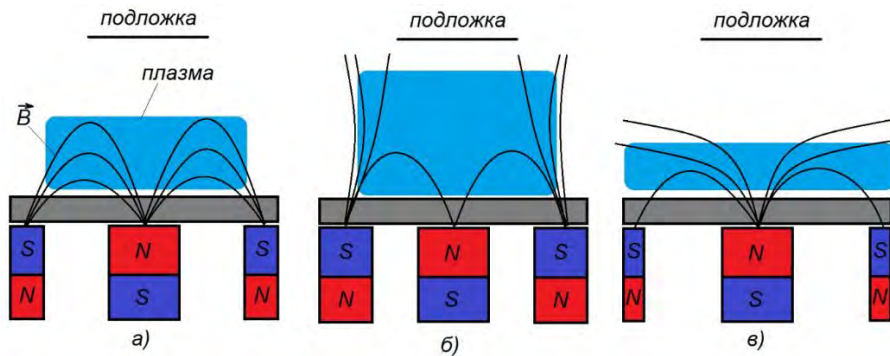


Рисунок 1.6. МРС в зависимости от типа магнитной системы: а – сбалансированное поле; б – несбалансированное поле I-го рода; в – несбалансированное поле II-го рода.

В первом случае все силовые линии магнитного поля, выходящие из центрального магнита, замыкаются на полюсах боковых магнитов [24]. Здесь процесс ионизации атомов рабочего газа локализован исключительно вблизи поверхности мишени, плотность тока ионов на подложку обычно не превышает  $1 \text{ мА/см}^2$ . МРС со сбалансированным магнитным полем используются в тех случаях, когда необходимо минимизировать тепловое и радиационное воздействия на подложку. Они актуальны при получении плёнок для микроэлектроники, при осаждении покрытий на легкоплавкие материалы.

Несбалансированные МРС можно разделить на две категории: I-го и II-го рода [25]. В первой конфигурации часть силовых линий магнитного поля направлена в область подложки. Процесс ионизации атомов рабочего газа может происходить в бóльшем объёме, что позволяет не только повысить ток разряда, но и сформировать поток заряженных частиц на подложку. Для таких магнетронов плотность ионного тока на подложку составляет более  $5 \text{ мА/см}^2$ . Это позволяет реализовать ионно-стимулированное осаждение тонких плёнок, при котором в потоке осаждаемого материала присутствует большая доля ионизированных частиц, энергия которых выше, чем у распылённых атомов. Поэтому несбалансированные МРС являются более гибким инструментом для управления свойствами осаждаемых покрытий. Их

выгодно использовать для получения упрочняющих и износостойких покрытий, обладающих повышенными механическими и трибологическими свойствами.

Для второго типа магнетронных диодов потоки плазмы направлены на стенки вакуумной камеры и удалены от подложки. В этом случае необходимо создать преобладающий магнитный поток из центрального магнита. Этим системам свойственно более низкое воздействие плазменных потоков на подложку, чем сбалансированным МРС. Но они не получили большого распространения ввиду того, что не обеспечивают поддержание газового разряда при низких рабочих давлениях ввиду потери электронов на стенках камеры.

Изменить форму магнитного поля магнетрона можно с помощью электромагнитной катушки, используемой вместо или совместно с постоянными магнитами (рис. 1.7).

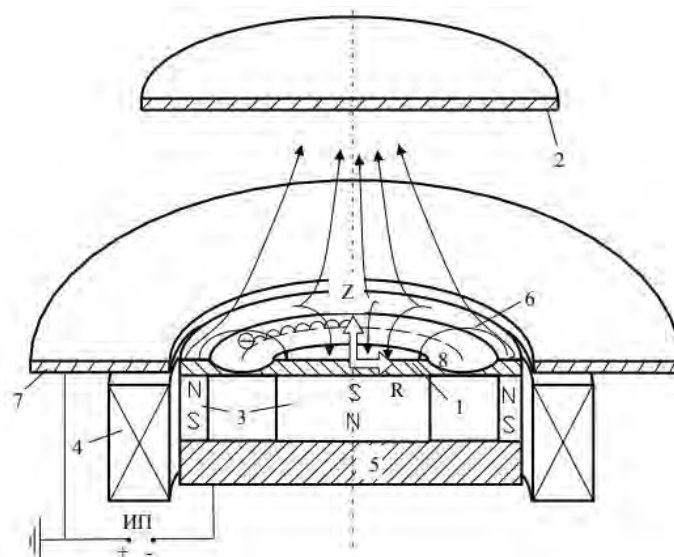


Рисунок 1.7. МРС с электромагнитом [26]: 1 – мишень, 2 – подложка, 3 – постоянные магниты, 4 – электромагнит, 5 – магнитопровод, 6 – линии магнитного поля, 7 – анод, 8 – зона распыления мишени, ИП – источник питания магнетрона.

В этом случае формируется аксиальное магнитное поле вдоль оси электромагнита. Изменяя силу тока в катушке, можно регулировать величину магнитной индукции поля. Это позволяет влиять на рабочие параметры диода (КИМ, рабочее давление, электрические характеристики и др.).

При использовании электромагнитной катушки совместно с системой постоянных магнитов происходит наложение магнитных полей от двух источников. Можно регулировать степень несбалансированности магнитного поля МРС непосредственно в процессе эксперимента. Магнетроны с электромагнитом обычно используются для поиска оптимальной величины и распределения магнитной индукции над поверхностью мишени.

**Схема электрического питания.** Одна из наиболее важных характеристик магнетрона – напряжение, подаваемое на распыляемую мишень. Его форма и амплитуда определяют динамику процессов, происходящих в плазме, они влияют на скорость осаждения покрытий, их структурные и функциональные свойства.

Первоначально использовались МРС на постоянном токе, где непрерывно подавалось отрицательное напряжение на катод. В этом случае достаточно создать условия для формирования разряда, после чего он мог поддерживаться самостоятельно. Однако при использовании таких источников питания часто возникает проблема образования микродуг и пробоев на поверхности мишени даже при распылении металлов в среде Ar. Это происходит в результате формирования оксидной плёнки (1-2 нм) на её поверхности. При бомбардировке ионами такой поверхности происходит накопление положительного заряда, который притягивает электроны из плазмы, формируя своеобразный конденсатор. Когда напряжённость поля в нём превышает электрическую прочность оксидной плёнки, происходит микропробой, который перерастает в дугу.

Дугообразование на поверхности мишени – крайне нежелательный эффект. Он вносит нестабильность в процесс осаждения покрытий и существенно влияет на их свойства. Решение этой проблемы – использование импульсных систем, где напряжение подаётся на катод с заданной периодичностью с целью компенсации скопившегося заряда на поверхности мишени в момент паузы между импульсами.

При импульсном распылении можно выделить 4 стадии существования разряда (рис. 1.8): формирование (восстановление) плазмы, стационарный режим, рассеивание (распад) плазмы, отсутствие разряда [27].

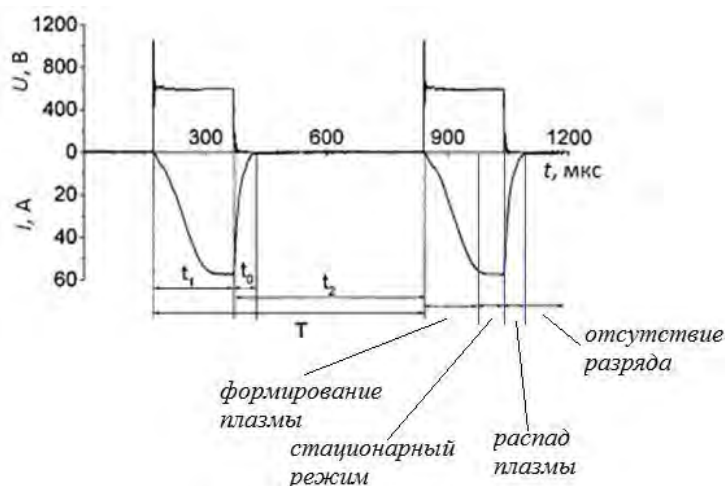


Рисунок 1.8. Эпюры тока и напряжения в диоде [27]:  $t_1$  – рабочая часть импульса  $t_0$  – время рассеивания плазмы,  $t_2$  – пауза между рабочими импульсами,  $T$  – период импульсов.

В начальный момент времени происходит образование разряда, его ток плавно нарастает. С целью сокращения длительности этой стадии обычно на катодный узел подаётся напряжение, увеличенное в 2 раза («поджиг»). Далее рабочее напряжение устанавливается в системе исходя из её параметров (рабочее давление, материал мишени и пр.). Ток разряда поддерживается постоянным. На этой стадии распыление происходит наиболее интенсивно. Когда прекращается подача напряжения, заряженные частицы рекомбинируют и растекаются на стенках камеры. В промежутке между подачей напряжения на катод плазма отсутствует. Импульсные системы показали себя эффективным инструментом для реактивного распыления, с их помощью процесс осаждения тонких плёнок стал более контролируемым.

Следующим шагом в развитии источников питания магнетронных диодов стало создание сильноточных (мощных) импульсных систем (*в заруб. лит. – high power impulse magnetron sputtering*, сокр. - *HiPIMS*). Они способны создавать более плотную плазму ( $10^{20} \text{ м}^{-3}$ ) в разрядном промежутке по сравнению с диодами на постоянном токе ( $10^{14} \text{ м}^{-3}$ ) из-за применения конденсаторной батареи увеличенной ёмкости. Сильноточные магнетроны позволяют сформировать плазму с высокой импульсной мощностью (до 10-100 кВт) при поддержании средней мощности на уровне 2-5 кВт. Для предотвращения нагрева мишени такие системы формируют

импульсы с низким коэффициентом заполнения (1-10%). Их преимущества приведены ниже.

1. Возможность достижения высокой степени ионизации потока распыляемого материала мишени (для Ti и Cu ~ 90%), которая сравнима с показателями для дугового распыления [28]. Это важно для улучшения механических свойств осаждаемых покрытий (твёрдости, адгезии, трибологических свойств).

2. Они позволяют осуществить самораспыление, когда система работает на собственных парах (мишень бомбардируется ионами, образованными из распылённых атомов). Такой режим достигается только в течение сильноточных импульсов, исключая промежуток паузы между ними, и при достижении необходимой плотности мощности разряда. Такой режим распыления характеризуется следующей типичной формой эпюры тока разряда (рис. 1.9).

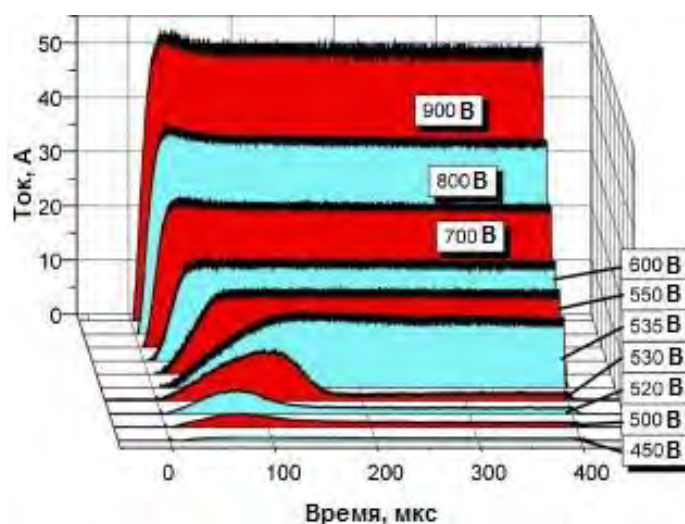


Рисунок 1.9. Ток разряда в сильноточной системе с Cu мишенью [29].

Смена типа бомбардирующих ионов (от газовых к металлическим) вызывает снижение тока разряда, что наглядно видно на его зависимости от длительности импульса при подаче напряжения 450-530 В. Это обусловлено значительным уменьшением коэффициента ион-электронной эмиссии поверхности мишени при бомбардировке её ионами металла [29]. Вторичные электроны, образованные у поверхности мишени, ускоряются в области катодного падения потенциала и передают энергию в разряд.

При увеличении напряжения (535 В и более) мощность разряда повышается. Здесь становится возможным образование двухзарядных металлических ионов. Такие частицы дают схожую по интенсивности эмиссию вторичных электронов с поверхности мишени. Поэтому ток разряда не убывает и может повышаться.

Низкая скорость осаждения покрытий – основной недостаток сильноточного магнетронного распыления. Причин этому несколько. Во-первых, в режиме самораспыления часть эрозионного потока ионизируется и может вернуться к мишени из-за действия продольного электрического поля. Поток частиц, достигающий подложки, уменьшается. Это, видимо, служит причиной падения скорости осаждения покрытий. Весомый вклад в снижение производительности вносит эффект плотности растущей плёнки. При сильноточном магнетронном распылении плотность формируемого покрытия выше, чем в случае классической МРС, поэтому их толщина и скорость осаждения будут несколько меньше.

Другая причина – нелинейная зависимость коэффициента распыления материалов от энергии налетающих ионов. Для сильноточных МРС обычно используются напряжения большей величины, поэтому скорость распыления в этом случае будет ниже. Кроме этого, для более лёгких материалов в сравнении с аргоном коэффициент распыления будет меньше. Поэтому в режиме самораспыления наблюдается снижение (<15%) скорости осаждения [30].

Один из приёмов повышения скорости осаждения покрытий при сильноточном распылении заключается в ослаблении магнитного поля. В таком случае вероятность возврата распылённого материала обратно к мишени снижается. Здесь достижимы скорости осаждения плёнок металлов, сравнимые со значениями, характерными для распыления на постоянном токе. При этом плотность ионного тока на подложку остаётся значительной [31].

Сильноточные МРС представляют собой эффективный инструмент для нанесения плёнок с более широким набором параметров, чем диоды на постоянном токе. Но их производительность остаётся низкой.

Для существенного повышения скорости осаждения плёнок требуется использовать дополнительные механизмы эрозии мишени. Широкое

распространение при решении этой задачи получили системы с «горячей» (нагретой, твёрдой) и расплавленной (в жидком состоянии) мишенями [32,33]. Здесь дополнительно возникает сублимация (испарение) материала мишени. По некоторым оценкам повышение скорости осаждения металлических покрытий в этих случаях может увеличиваться в 2 и более раз [34].

**Особенности распыления ферромагнитных материалов.** Магнетронное распыление используется для осаждения тонких плёнок ферромагнитных металлов (Ni, Co, Fe и др.) и их сплавов [35,36]. Этот процесс сопряжён с шунтированием магнитного поля мишенью [11]. Снижение величины магнитной индукции над её поверхностью приводит к уменьшению интенсивности ионизации рабочего газа и, как следствие, падению тока разряда. В этом случае максимально возможная мощность разряда снижается и уменьшается скорость осаждения плёнок ферромагнитных материалов по сравнению с парамагнетиками [11,12]. Для устранения этого эффекта обычно приходится повышать рабочее давление в камере, что негативно сказывается на чистоте осаждаемых покрытий и их адгезионно-прочностных характеристиках.

Помимо этого, при распылении ферромагнитной мишени от цикла к циклу её шунтирующее действие на магнитное поле магнетрона ослабевает [37,38]. Это вызывает изменение распределения и величины индукции магнитного поля над поверхностью мишени и параметров диода. Поэтому достижение повторяемости свойств плёнок ферромагнитных материалов является достаточно сложной задачей. Для этого используют следующие приёмы.

1. Контроль и регулировка величины индукции магнитного поля и его распределение с помощью специальных подвижных магнитных систем [38,39].
2. Применение мишеней малой толщины (обычно не более 3 мм) [40].
3. Использование систем контроля параметров на основе анализа оптического сигнала от распылённых частиц мишени из плазмы [41].
4. Применение разрезных катодов, где зазоры в ферромагнитной мишени позволяют высвободить часть магнитного потока, сформированного системой на постоянных магнитах, и тем самым повысить величину магнитной индукции [42].



5. Распыление мишеней из магнитных материалов при температурах выше точки Кюри [10,43]. Для этого обычно используют внешние источники тепла, например инфракрасные лампы, резистивные нагреватели [44,45]. Мишень испытывает магнитное фазовое превращение, что делает возможным проводить её распыление при тех же условиях, что и любого парамагнитного материала (медь и др.). При этом задействуется достаточно сложная механика движения системы нагрева для обеспечения её целостности при последующем распылении мишени, что затруднительно в условиях вакуума. Поэтому разработка новых систем напыления плёнок ферромагнитных материалов остаётся актуальной.

Перспективным инструментом для получения покрытий из ферромагнитных материалов выглядит МРС с «горячей» мишенью. Здесь разогрев мишени происходит за счёт энергии бомбардирующих ионов при условии её частичной теплоизоляции от охлаждаемых водой корпуса и магнитной системы.

## **1.2. Системы высокоскоростного осаждения покрытий на основе магнетронных диодов**

Как отмечалось выше, стандартные МРС не обеспечивают высоких скоростей осаждения покрытий. В настоящее время известно несколько способов достичь этого.

Наиболее простое решение состоит в увеличении площади поверхности мишеней. Это может быть сделано при одновременном использовании нескольких магнетронных диодов (мультикатодные системы). Обычно они размещаются по диаметру камеры, чтобы магнитные поля каждого из них замыкались между собой, объединяя потоки плазмы воедино (рис. 1.10).

Мультикатодная МРС с «замкнутым» магнитным полем имеет производительность, которая пропорциональна вкладываемой мощности. Она характеризуется более интенсивным потоком ионов на подложку, чем при использовании одиночного несбалансированного магнетрона. Поэтому такие системы востребованы, например, для осаждения упрочняющих и износостойких

покрытий на обрабатывающий инструмент и конструкционные детали. Однако мультикатодные МРС хоть и обеспечивают высокую производительность, но их удельные показатели эффективности всё равно низкие.

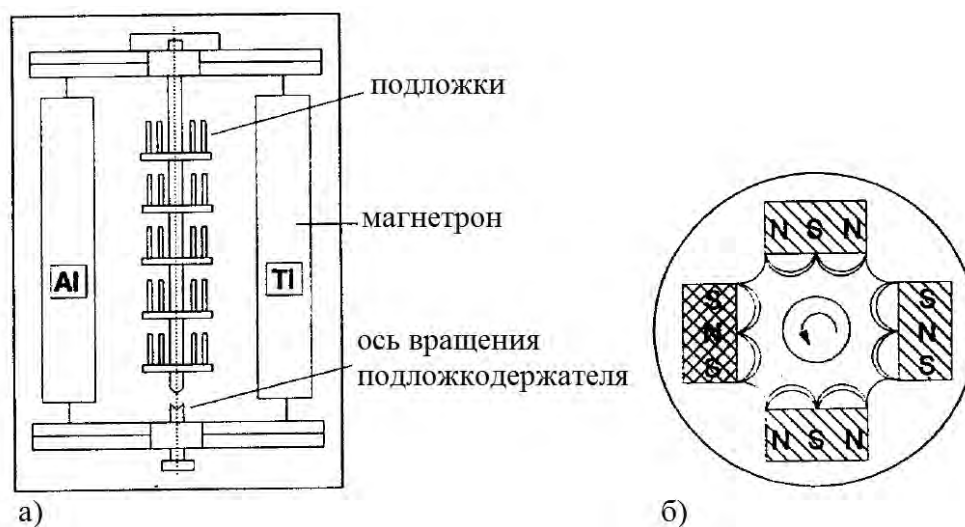


Рисунок 1.10. Установка «Плазмаг» [46]: а – вид сбоку, б – вид сверху.

Большая часть энергии, поступающей на поверхность мишени, переходит в тепловую и удаляется через систему охлаждения. Не более 5% её используется непосредственно для распыления. Кроме того, здесь возможна эрозия конструктивных элементов вакуумной камеры, подложкодержателя и т.д. Это приводит к появлению нежелательных примесей в осаждаемых покрытиях.

Для одновременного увеличения производительности МРС и повышения эффективности её работы можно использовать дополнительный механизм эрозии поверхности мишени за счёт испарения (сублимации). Скорости осаждения металлических покрытий, получаемых путём резистивного или дугового испарения, значительно выше, чем в случае распыления ионами. Одна из первых работ, где рассматривалась возможность получения тонких плёнок путём одновременного распыления и испарения металлической мишени, была выполнена Н.М. Windawi в 1976 году [47].

Испарение мишени требует её теплоизоляции (рис. 1.11). В этом катодном узле мишень помещается в тугоплавкий тигель и через графитовые прокладки устанавливается на корпусе магнетрона, который интенсивно охлаждается водой.

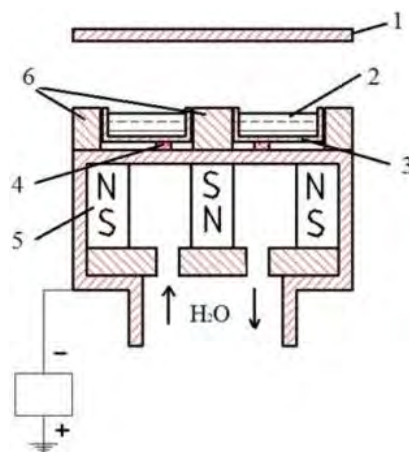


Рисунок 1.11. МРС с жидкофазной мишенью [48]: 1 – подложка, 2 – мишень, 3 – тигель, 4 – графитовые прокладки, 5 – магниты, 6 – полюсные наконечники.

В качестве материала тигля обычно используют тугоплавкие металлы (молибден, вольфрам), графит и проводящую керамику [48]. Здесь можно добиться значительного разогрева и весьма высокой скорости осаждения покрытий. Например, для плёнок меди  $\sim 5,6$  мкм/мин [47].

Процессу распыления жидкой мишени присущи существенные недостатки.

1. При отсутствии смачиваемости между материалом мишени и тигля, жидкий металл может выплёскиваться из тигля, а также растворять его. Материал тигля должен иметь минимальную пористость, она приводит к снижению эффективной скорости откачки рабочего объёма. Поэтому только ограниченный набор материалов можно использовать в качестве тиглей.

2. При испарении жидкой мишени возможно наличие кластеров атомов и капель в эрозионном потоке вещества, поступающего на подложку.

3. Невозможно (или трудно) осуществить реактивное осаждение плёнок химических соединений, например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ . Обычно в этом случае расплавленный металл активно поглощает атомы реакционного газа, образуя тугоплавкое химическое соединение на своей поверхности, которое не обладает достаточной электропроводностью для поддержания газового разряда.

4. При разогреве мишени до температуры фазового перехода и выше заметным становится поток теплового излучения с её поверхности. Это критично для

целостности конструктивных деталей установки и может играть существенную роль в формировании свойств покрытий [3].

Проблемы жидкофазного магнетронного распыления могут быть частично решены при использовании диодных систем с «горячей» мишенью. Такие МРС предполагают, что распыляемая мишень может нагреваться до плавления. В этом случае не нужен тигель. Здесь достаточно снизить интенсивность теплообмена между распыляемой мишенью и охлаждаемым корпусом.

Одно из преимуществ магнетронов с «горячей» мишенью – отсутствие капель и кластеров атомов в эрозионном потоке. Однако производительность таких диодных систем будет ниже, чем при испарении жидкой металлической мишени. Здесь дополнительно к распылению возможна только её сублимация.

Ранее эмиссия нагретых металлических мишеней в среде инертных газов рассматривалась для изучения зависимости коэффициента распыления от температуры [49-52]. Это было важно для того, чтобы иметь точное количественное описание процесса распыления материалов при воздействии на них потока ионов для применения в аналитических методах исследования твёрдых тел. Позднее было обнаружено, что наряду с распылением может происходить сублимация поверхности мишени [6,53]. Она явно наблюдалась у металлов с высоким давлением насыщенных паров, например Ti. При распылении Ti мишени скорость осаждения повышается в 3 раза [6]. Это послужило основой для проведения исследований о влиянии температуры мишени на интенсивность её эрозии и особенно поведения МРС с «горячей» мишенью [6-8], хотя таких работ было немного.

В статьях [6,8] было показано, что при увеличении температуры мишени напряжение разряда, необходимое для его поддержания, снижается. Это было обнаружено как для случая стабилизации тока разряда, так и его мощности. Данный эффект обусловлен тем, что при ионной бомбардировке «горячей» мишени повышается интенсивность эмиссии с её поверхности (термоэлектронная эмиссия, сублимация и пр.) [7], которые способствуют усилению ионизации атомов в

разрядном промежутке. Поэтому требуется меньшее напряжение для поддержания заданной мощности или тока разряда.

Как отмечалось выше, у МРС с «горячей» металлической мишенью интенсивность эмиссионных процессов с её поверхности выше. Данная особенность явно проявляется в мультикатодных системах [8]. В этом случае существенно повышается плотность ионного тока на подложку. Этот приём можно использовать как инструмент управления свойствами получаемых покрытий. На примере МРС с Ti мишенью было показано, что формируются более плотные и однородные по структуре плёнки и выявлено повышение их адгезии к подложке.

Магнетронное распыление с «горячей» мишенью востребовано и для реактивного осаждения покрытий [4,5]. 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. Этот результат обеспечивается 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 [4]. 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.

При распылении «горячих» металлических мишеней в реактивной среде существуют проблемы. Первая – повышение потока энергии, поступающего на подложку. Это происходит за счёт теплового излучения поверхности нагретой мишени. Данный фактор значительно усложняет процесс получения плёнок на поверхности легкоплавких материалов.

Вторая проблема состоит в насыщении мишени атомами реакционного газа. Это вызывает непостоянство параметров распыления (напряжения и тока разряда,

рабочего и парциального давлений) и требует использования дополнительных систем контроля параметров МРС и толщины осаждаемых плёнок.

Анализ литературы показал, что рабочие параметры МРС с «горячей» мишенью изучены пока недостаточно. То же самое можно сказать и о механизмах роста металлических плёнок при их осаждении с помощью подобных систем. Эти вопросы требуют дополнительных исследований.

### **1.3. Особенности формирования микроструктуры и роста покрытий при магнетронном распылении**

Большое значение для свойств покрытий имеют условия их осаждения. При магнетронном распылении таковыми обычно являются скорость осаждения, давление газа, плотность потока энергии, поступающей на подложку [21,54-57].

Процесс роста плёнок может быть описан схемой, показанной на рис. 1.12. На начальной стадии формируются зародыши, которые по мере поступления потока осаждаемых частиц трансформируются в островки. Далее происходит слияние этих островков за счёт коалесценции. В результате вся поверхность покрывается сплошным слоем из осаждаемого материала [56].

Как было отмечено ранее, характеристики процесса осаждения покрытий влияют на особенности их роста и микроструктуру. От того, каким образом сформировалось покрытие, во многом зависят его свойства. Для описания связей между условиями формирования плёнок и их структурой создан ряд моделей.

Наиболее распространена модель структурных зон (SZM). Она была создана Б.А. Мовчаном и А.В. Демчишиным [55] при исследовании микроструктуры плёнок металлов, полученных при конденсации из паровой фазы. В ней выделено три характерные зоны, которые соответствуют определённому диапазону гомологической температуры ( $T^*$ ). Речь идёт об отношении температуры растущего покрытия ( $T_{под}$ ) к температуре плавления ( $T_{пл}$ ) осаждаемого материала:

$$T^* = T_{под} / T_{пл}. \quad (1.1)$$

Однако на практике, ввиду трудностей измерения температуры покрытий, в расчётах принимается температура подложки.

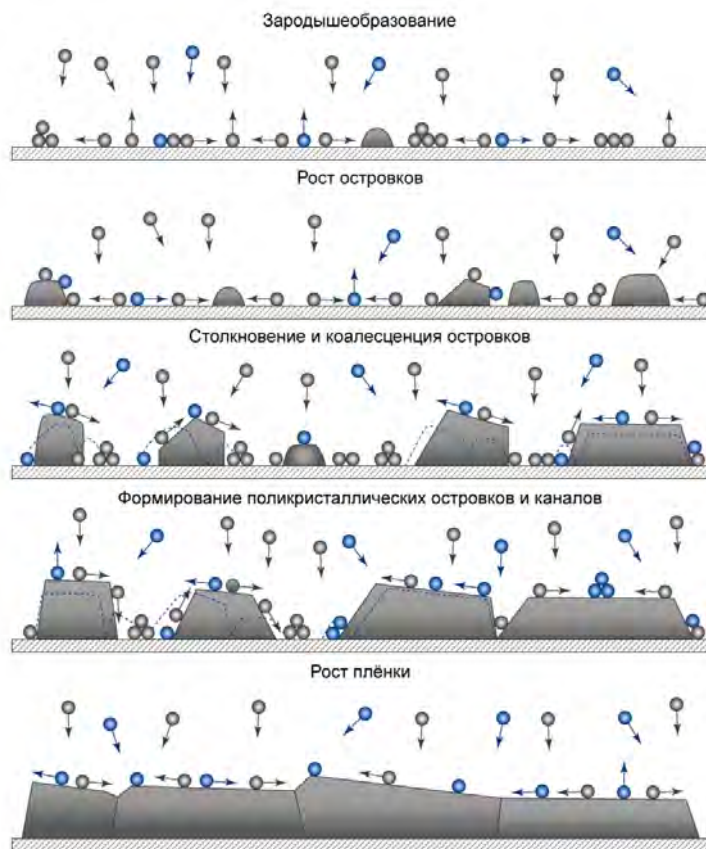


Рисунок 1.12. Процесс роста покрытий на подложке [56].

Формирование покрытий с микроструктурой, характерной для *зоны I* ( $T^* < 0,3$ ), происходит при практически полном отсутствии диффузии адатомов (адсорбированных атомов) на поверхности конденсации. Плёнки растут в виде волокон, ориентированных по направлению поступления атомов на подложку. Эта структура обладает большим количеством дефектов, пор и трещин.

В области  $0,3 < T^* < 0,5$  диффузия адатомов усиливается, что приводит к формированию столбчатой микроструктуры с существенно меньшим числом дефектов, большей однородностью и упорядоченностью. С ростом температуры наблюдается повышение размера зёрен кристаллической структуры [58].

В диапазоне  $T^* > 0,5$  возможна объёмная диффузия и рекристаллизация. Покрытия характеризуются плотной микроструктурой с большим размером зёрен.

Позднее данная модель претерпела несколько изменений.

1. Добавлена переходная зона  $T$  в диапазоне  $0,2 < T^* < 0,4$  [59]. В этой области формирование структуры плёнок происходит в виде конусообразных зёрен, направленных от поверхности подложки. Здесь заметна поверхностная диффузия адатомов, а объёмная диффузия отсутствует полностью.

2. В дальнейшем модель была дополнена ещё одним фактором (давление рабочего газа), который влияет на формирование микроструктуры (рис. 1.13) [54].

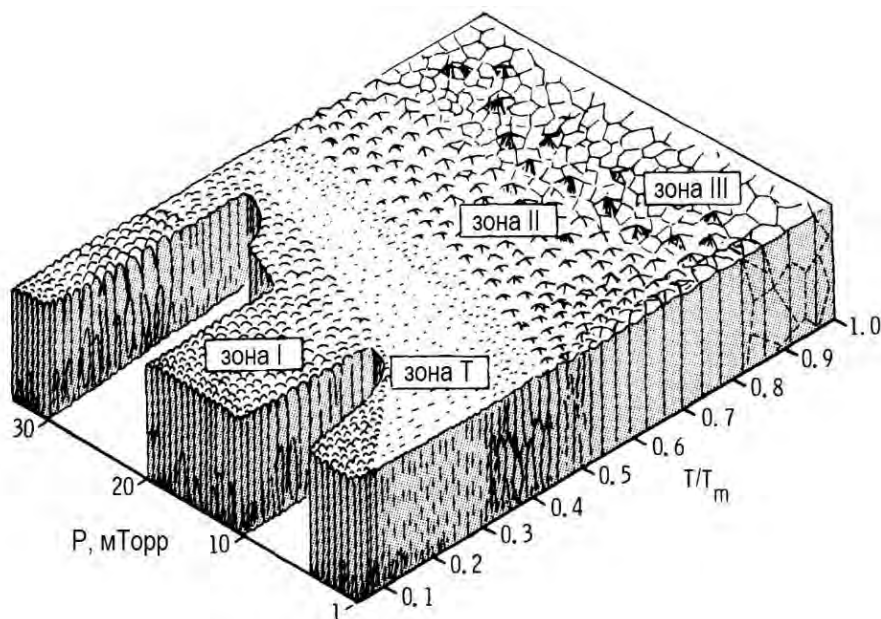


Рисунок 1.13. Модель структурных зон [54].

При магнетронном распылении поток осаждаемых частиц рассеивается на атомах и молекулах среды. В результате энергия частиц, поступающих на подложку, может изменяться. При низком давлении рабочего газа в камере кинетическая энергия осаждаемых частиц равна наиболее вероятной энергии спектра Томпсона ( $1/2$  от энергии связи атомов на поверхности распыляемой мишени) [60]. Но при повышении рабочего давления энергия осаждаемых частиц сдвигается в область меньших значений. Поэтому по мере увеличения давления рабочего газа в камере границы зон сдвигаются в область повышения  $T^*$ .

Модель, показанная на рис. 1.13, является классической и общепринятой для анализа структуры плёнок, полученных путём магнетронного распыления.



#### 1.4. Уточнение задач и программы исследований

Анализ литературы по технологиям и оборудованию магнетронного распыления применительно к задачам по осаждению тонких металлических плёнок приводит к следующим выводам.

1. Техника магнетронного распыления имеет ряд весомых преимуществ перед другим подобным оборудованием. Поэтому она весьма востребована для осаждения покрытий на поверхность твёрдых тел.

2. Недостатки магнетронного распыления: низкий коэффициент использования материала мишени, небольшая производительность, трудности при распылении ферромагнитных материалов. Они ограничивают возможности МРС для высокоскоростного осаждения покрытий, металлизации подложек большой площади, а также для получения тонкоплёночных магнитных материалов. Решить эти проблемы можно применением магнетронных диодов с «горячей» мишенью.

3. Свойства покрытий, осаждённых с помощью МРС, зависят от параметров и условий их получения. Принципиально важной характеристикой является поток энергии на подложку, который вызывает повышение её температуры и приводит к изменению кинетики процесса конденсации частиц на поверхности. Но многие вопросы этой темы изучены пока недостаточно.

4. При распылении «горячей» мишени может наблюдаться усиление потока энергии, поступающего на подложку. Оно способно создать трудности при осаждении покрытий на легкоплавкие материалы. В литературе нет данных о влиянии этого фактора на формирование свойств осаждаемого материала.

Таким образом, МРС с «горячей» мишенью могут быть перспективным инструментом для скоростного осаждения металлических плёнок и распыления ферромагнитных мишеней. Однако для их успешного использования необходимо:

- иметь ясное и полное представление о процессах, происходящих на поверхности «горячей» мишени;
- подробно изучить условия формирования разряда и параметры МРС с «горячей» мишенью, при которых её эффективность будет наибольшей;

- понимать, как влияют параметры диода с «горячей» мишенью на формирование металлических плёнок и их свойства, скорость осаждения.

С целью достижения вышеописанных задач диссертационная работа будет построена следующим образом.

1. Во-первых, будут выполнены расчёты температуры поверхности мишени в катодном узле для поиска оптимальной конструкции МРС.

2. Далее мы проведём исследования по определению влияния типа мишени (охлаждаемая или «горячая») на свойства магнетронных диодов.

3. Затем необходимо изучить особенности формирования потоков энергии и частиц на подложку при магнетронном распылении «горячей» мишени.

4. В заключительной части будут выполнены эксперименты по изучению закономерностей роста покрытий Cr и Ni и их свойств.

## Глава 2. Экспериментальное оборудование и методики исследований

В данном разделе представлено экспериментальное оборудование, использованное при выполнении исследований в рамках диссертационной работы. Описаны методы изучения параметров магнетронных диодов, а также свойств покрытий из хрома и никеля.

### 2.1. Экспериментальная ионно-плазменная установка

Экспериментальная ионно-плазменная установка (рис. 2.1) была разработана и изготовлена в научно-образовательном центре Б.П. Вейнберга ТПУ и предназначена для нанесения покрытий на поверхность твёрдых тел. Она состоит из вакуумной камеры, оборудованной комплектом магнетронов, ионным источником с замкнутым дрейфом электронов, планетарным подложкодержателем на 8 образцов, системой подачи рабочих газов ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) и масс-спектрометром.



Рисунок 2.1. Внешний вид экспериментальной ионно-плазменной установки.

На рис. 2.2 показаны общая схема установки и расположение оборудования. Вакуумная камера (1) выполнена в виде восьмиугольника, рабочий объём которой составляет  $0,25 \text{ м}^3$ . Она имеет каналы для водяного охлаждения по всему своему периметру. На её боковых стенках расположены 7 фланцев ISO-K 160 для установки магнетронных диодов и ионного источника. На задней части камеры

имеется фланец ISO-F 160, который предназначен для соединения системы откачки с вакуумной камерой через пневматический затвор (3). На дне камеры установлен планетарный подложкодержатель на 8 образцов (2) и фланец с медным электрическим вводом для подачи потенциала смещения на подложки. Конструкция подложкодержателя обеспечивает планетарное и круговое вращение подложек с возможностью их позиционирования относительно любого плазменного источника. На левой стенке установки расположен электромагнитный клапан (6) для напуска рабочих газов в камеру.

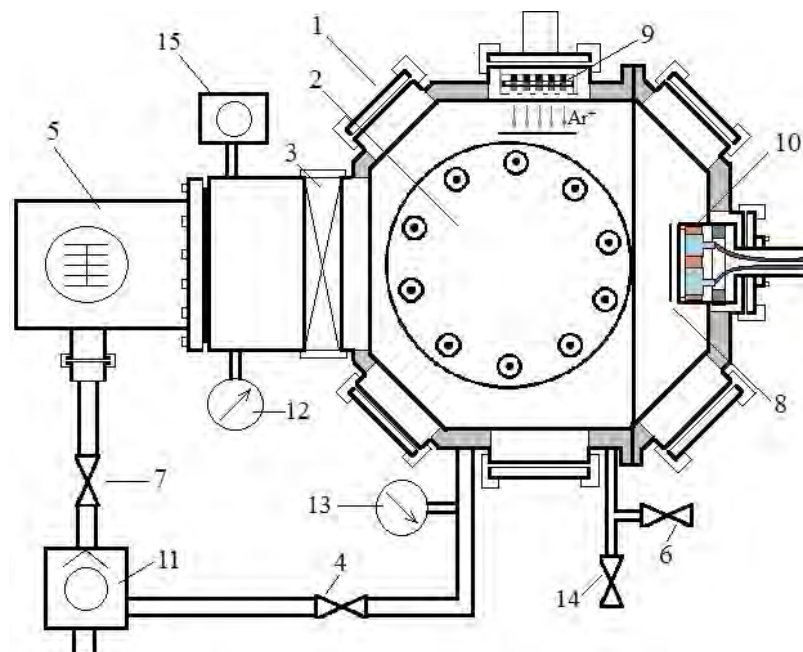


Рисунок 2.2. Схема экспериментальной установки (вид сверху): 1 – вакуумная камера, 2 – подложкодержатель, 3 – затвор, 4 – электромагнитный клапан, 5 – турбомолекулярный насос, 6 – электромагнитный клапан для напуска рабочих газов, 7 – электромагнитный клапан, 8 – заслонка, 9 – ионный источник, 10 – магнетронный диод, 11 – спиральный насос, 12 – терморезистивный датчик, 13 – широкодиапазонный датчик вакуума, 14 – электромагнитный клапан, 15 – масс-спектрометр.

Вакуумная система установки собрана на базе турбомолекулярного насоса (5) Shimadzu TMP 403 с производительностью 450 л/с. Для форвакуумной откачки используется спиральный насос (11) Anest Iwata 250C. Вакуумная система имеет две линии откачки. Для получения предварительного вакуума в камере (100 Па) откачка производится через электромагнитный клапан (4) форвакуумной линии

только с помощью спирального насоса. Для контроля давления в рабочем объеме установки используется (13) широкодиапазонный датчик Micro-Ion Plus 356 (Granville Philips, Великобритания), для измерения давления в высоковакуумной линии – (12) терморезистивный датчик ВТРЦ (ООО «ЛВТ», Россия). При достижении давления 100 Па в камере клапан (4) закрывается и начинается откачка по высоковакуумной линии. Поочередно открываются электромагнитный клапан (7) и затвор (3), включается турбомолекулярный насос (5) для получения давления в камере около  $5 \times 10^{-3}$  Па. Время достижения высокого вакуума ~ 40 минут.

Для напуска рабочих газов в камеру используется электромагнитный клапан (6) и система регуляторов расхода газа РРГ-10 (ООО «Элточприбор», Россия) с расходом по азоту 9 л/ч. Контроль атмосферы вакуумной камеры производится с помощью (15) масс-спектрометра HPQ-2S (MKS Instruments, США). Напуск атмосферы в рабочий объем установки происходит через (6) электромагнитный клапан с сечением выходного отверстия 3 мм<sup>2</sup>.

Экспериментальная установка оборудована многоячейковым ионным источником (9) с замкнутым дрейфом электронов. Он формирует направленный поток ускоренных ионов в область подложкодержателя для проведения финишной очистки поверхности подложек перед нанесением на них покрытий.

Конструкция установки предполагает установку до 6 магнетронных диодов (10) по всему её периметру. Все плазменные источники оборудованы специальными заслонками (8), они позволяют проводить тренировку мишеней без запыления подложек и поверхности мишеней соседних магнетронов.

## **2.2. Оптико-эмиссионная спектроскопия плазмы**

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 диода выполнялся с помощью двухканального оптико-эмиссионного спектрометра AvaSpec UL2048L2 (Avantes BV, Нидерланды). Схема такого эксперимента представлена на рис. 2.3.

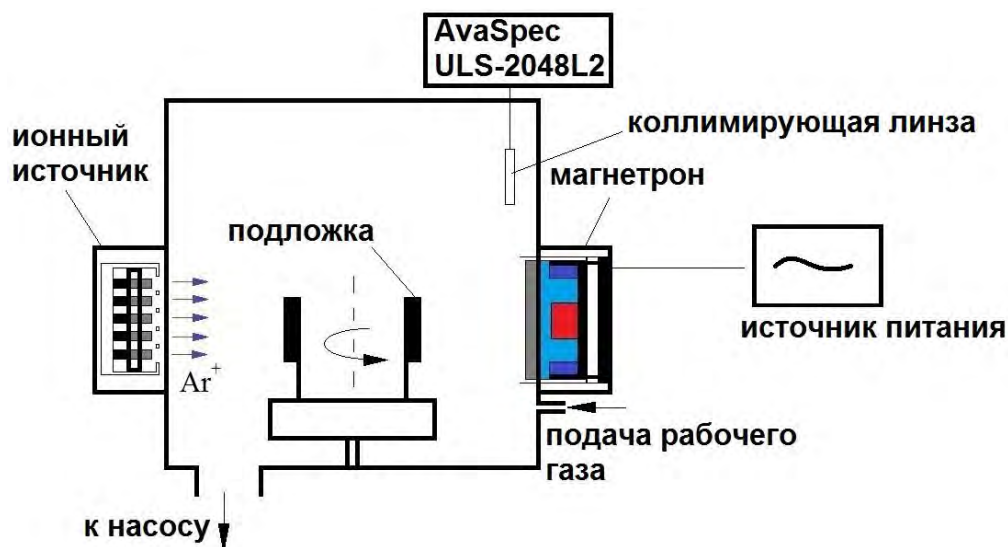


Рисунок 2.3. Схема измерения спектра плазмы магнетронного диода.

Параметры спектрометра AvaSpec UL2048L2 показаны в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Технические характеристики спектрометра AvaSpec UL2048 [61]

| 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<br>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 оптоволокну 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.

### 2.3. Масс-спектрометрия атмосферы вакуумной камеры

Масс-спектрометрия применяется для количественного анализа состава атмосферы рабочей области, в которой реализуется какой-либо технологический процесс (осаждение покрытий, отжиг, плазменная обработка и т.д.).

В данной работе использовался квадрупольный масс-спектрометр HPQ-2S (MKS Instruments, США), его основные характеристики приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Технические характеристики HPQ-2S [62]

| Параметр                             | Значение                       |
|--------------------------------------|--------------------------------|
| Диапазон измеряемых величин, а.е.м.  | 2-80                           |
| Детектор                             | чаша Фарадея                   |
| Максимальное рабочее давление, Па    | 1                              |
| Минимальное парциальное давление, Па | $10^{-8}$                      |
| Разрешение                           | 1 а.е.м. на уровне 10% от пика |

Квадрупольные масс-спектрометры способны работать при более высоких давлениях (до 1 Па) по сравнению с другими газоанализаторами. Это важно для проведения длительных исследований процессов осаждения покрытий в атмосфере рабочего или реактивных газов, в том числе при магнетронном распылении.

Принцип работы квадрупольного масс-спектрометра состоит в следующем. Поток газа, поступая во входной патрубок масс-спектрометра, проходит зону нагрева, где он ионизируется. Подача небольшого ускоряющего напряжения (обычно не более 20 В) обеспечивает движение потока образованных ионов параллельно квадруполи, которая составлена из четырёх параллельных друг другу электродов полукруглого сечения (рис. 2.4). К электродам квадруполи, расположенным друг напротив друга, подаётся комбинация постоянного ( $U_1$ ) и высокочастотного ( $U_2$ ) напряжений:

$$U_1 + U_2 \cdot \cos(w \cdot t). \quad (2.1)$$

Осциллирующее электрическое поле вынуждает анализируемые ионы колебаться вдоль осей X и Y без изменения их движения по оси Z. Ионы, у которых соотношение массы атома к их зарядовому числу соответствует заданному соотношению  $U_1/U_2$ , получают фиксированную амплитуду и преодолевают квадруполь без столкновений, попадая на детектор. Остальные же частицы, чья амплитуда достигает высоких значений, нейтрализуются при столкновении с электродами и не фиксируются детектором.

В настоящей работе квадрупольный масс-спектрометр HPQ-2S применялся для оценки влияния конструкции магнетронного диода (с «горячей» либо с охлаждаемой мишенью) на состав атмосферы вакуумной камеры в процессе проведения экспериментов по напылению покрытий из хрома и никеля.

## 2.4. Измерение толщины покрытий

Определение толщины покрытий (рис. 2.4) проводилось с помощью прибора Calotest CAT-S0000 (CSEM, Швейцария). Он позволяет измерять толщины плёнок в диапазоне от 0,1 до 50 мкм с точностью  $\pm 3\%$ .

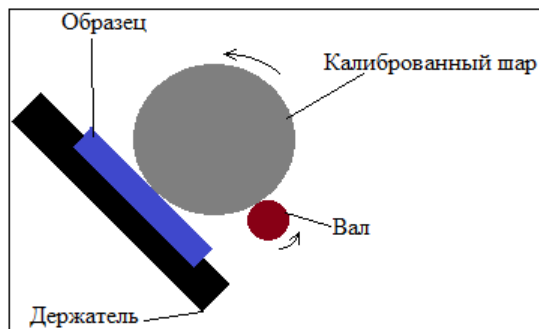


Рисунок 2.4. Схема прибора для измерения толщины покрытий.

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. 2.5) происходит его анализ с помощью оптического микроскопа.

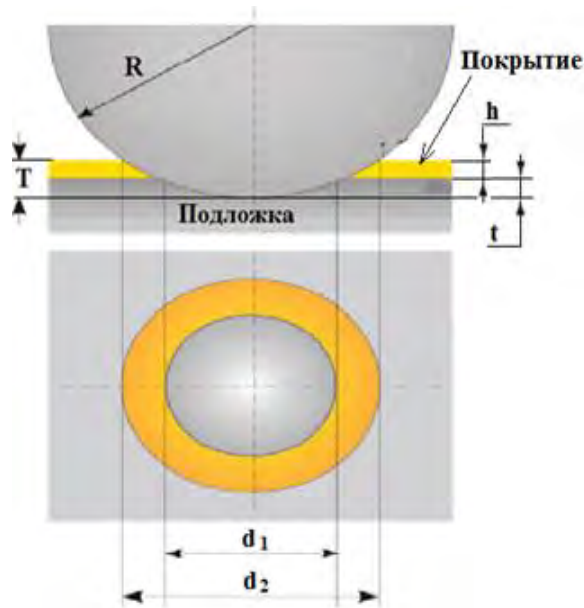


Рисунок 2.5. Изображение сферического шлифа:  $R$  – радиус шара,  $T$  – глубина сферического кратера,  $t$  – глубина кратера в материале подложке,  $h$  – толщина покрытия.

Расчёт толщины покрытия происходит следующим образом:

$$h = T - t, \quad (2.2)$$

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

$$T = R - \left(\frac{1}{2}\sqrt{4R^2 - d_2^2}\right), \quad (2.3)$$

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

Тогда уравнение (2.2) примет вид:

$$h = \frac{1}{2}\left(\sqrt{4R^2 - d_2^2} - \sqrt{4R^2 - d_1^2}\right). \quad (2.5)$$

## 2.5. Метод рентгеновской дифракции

Кристаллическая структура покрытий исследовалась с помощью метода рентгеновской дифракции, принцип которого схематично представлен на рис. 2.6.

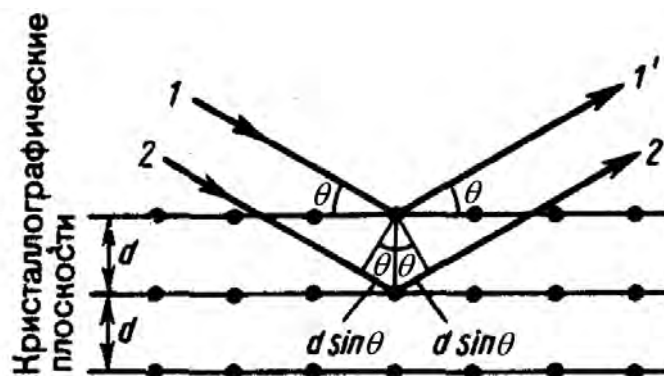


Рисунок 2.6. Схема метода рентгеновской дифракции [63].

При падении параллельных лучей (лучи 1, 2) на исследуемый материал под углом  $\theta$  они отражаются от плоскостей (лучи 1' и 2') и далее интерферируют. Максимумы интенсивности наблюдаются в том направлении, где отражённые лучи будут в одной фазе, это соответствует уравнению Вульфа-Брэгга:

$$2d \cdot \sin \theta = m \cdot \lambda, \quad (2.6)$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние,  $\theta$  – угол падения рентгеновского луча на исследуемую поверхность,  $m$  – порядок максимума,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения.

В диссертационной работе использовался рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000S (напряжение рентгеновской трубки 30 кВ и ток 40 мА в Cu K $\alpha$ -излучении). Шаг по углу  $\theta$  составлял  $0,03^\circ$  в диапазоне измерений  $2 \cdot \theta$  от 10 до  $90^\circ$ . Идентификация структуры проводилась с помощью базы данных PDF-4 ICDD.

Расчёт размера зерна проводился с помощью формулы Дебая-Шеррера [64]:

$$D = \frac{n \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (2.7)$$

где  $n$  – безразмерный форм-фактор,  $\lambda$  – длина волны рентгеновских лучей,  $\beta$  – ширина пика на половине его высоты,  $\theta$  – брэгговский угол.

Измерение остаточных напряжений проводилось по методу  $\sin^2 \psi$  [65,66], суть которого заключается в определении сдвига дифракционного пика относительно положения максимума, наблюдаемого для материала без напряжений (рис. 2.7). Если при измерении остаточных напряжений на поверхности образца (ось X) и по направлению, перпендикулярному образцу (ось Z), обозначить через  $\varepsilon_{\psi\chi}$

деформацию в направлении ОР, имеющую наклон угла  $\psi$  к оси Z, а через  $\theta_{\psi\chi}$  соответствующий угол дифракции рентгеновских лучей, то остаточное микронапряжение (в МПа) в направлении ОХ можно представить следующим образом:

$$\sigma_x = \frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \cot \theta_0 \cdot \frac{\partial(2\theta_{\psi\chi})}{\partial(\sin^2 \psi)} \cdot \frac{\pi}{180}, \quad (2.8)$$

где  $E$  – модуль упругости,  $\nu$  – коэффициент Пуассона,  $\theta_{\psi\chi}$  – угол дифракции характерных рентгеновских лучей на конкретной плоскости решётки, перпендикулярной направлению ОР,  $\theta_0$  – угол дифракции для материала без напряжений.



Рисунок 2.7. Дифракция лучей при изучении материала с остаточными напряжениями [67].

Анализ остаточных напряжений проводился с помощью приставки на дифрактометре Shimadzu XRD-7000S при напряжении рентгеновской трубки 30 кВ и токе 40 мА в Cu K $\alpha$ -излучении в диапазоне от 0 до 40°.

## 2.6. Сканирующая электронная микроскопия

Исследования микроструктуры и поверхности покрытий Cr и Ni выполнялись с помощью сканирующей электронной микроскопии. Её суть состоит в следующем.

1. Формируется тонкий сфокусированный пучок электронов (его диаметр обычно не более 10 нм), направленный и сканирующий исследуемую поверхность.
2. При взаимодействии электронов с материалом образца генерируются вторичные и отражённые электроны, которые регистрируются детектором.
3. Сигнал от него усиливается и подаётся на электронно-лучевую трубку, позволяя сформировать изображение исследуемого объекта.

Увеличение микроскопа определяется как:

$$M = L/l, \quad (2.9)$$

где  $L$  и  $l$  – длины линий сканирования на экране электронно-лучевой трубки и на поверхности образца, соответственно.

Основной режим работы микроскопа – регистрация вторичных электронов, сигнал от которых преобразуется в изображение. Это обусловлено наибольшей интенсивностью сигнала от них по сравнению с другими вторичными процессами. Однако при облучении материала образца ускоренными электронами генерируются также Оже-электроны, часть потока электронов может поглотиться материалом или пройти сквозь него, формируются катодolumинесцентное и рентгеновское излучения. Сигналы, полученные в результате детектирования этих частиц или излучений, могут быть использованы как дополнительные источники информации о структуре исследуемого материала.

В работе использовался микроскоп Carl Zeiss Supra 55 (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Характеристики сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Supra 55 [68]

| Характеристика                                     | Значение        |
|----------------------------------------------------|-----------------|
| Увеличение микроскопа $M$                          | 12-90000        |
| Разрешение (в нм) при напряжении:<br>15 кВ<br>1 кВ | 1,0<br>1,7      |
| Ускоряющее напряжение, В                           | 20-30000        |
| Источник электронов                                | Автоэмиссионный |

Сканирующая электронная микроскопия применялась для анализа структуры покрытий Cr и Ni в зависимости от условий их осаждения.

## 2.7. Исследование морфологии поверхности покрытий

Морфология поверхности влияет на механические свойства покрытий при внешнем воздействии на них. Её анализ позволяет определить шероховатость поверхности, которая оказывает существенное влияние на адгезионные и трибологические параметры и позволяет судить об их эксплуатационных характеристиках. В настоящей работе морфология поверхности Cr и Ni плёнок исследовалась с помощью атомно-силовой микроскопии и оптической профилометрии.

**Оптическая профилометрия.** Метод оптической профилометрии широко распространён для определения шероховатости поверхности материалов, тонких плёнок и других объектов исследования [69]. Принцип действия оптического профилометра основан на регистрации интерференционной картины отражённого пучка света от исследуемой поверхности. Порядок его работы следующий.

Пучок света генерируется галогенной лампой, затем он по волоконно-оптическому проводнику переходит в датчик, где формируется в луч диаметром (~2 мкм). Далее световой пучок облучает исследуемую поверхность в импульсном режиме с частотой 30-1000 Гц и, отражаясь от неё, поступает в приёмник оптической регистрирующей системы.

Свет, отражаясь от исследуемой и опорной поверхностей, образует интерференционную картину. Затем полученные данные обрабатываются, и набор интерференционных картин преобразуется в карту уровней поверхности. При этом высота неровностей поверхности определяется из разности интенсивностей падающего и отражённого света. Среднеквадратичная шероховатость поверхности  $R_a$  (в мкм) вычисляется из профиля, зарегистрированного на отрезке образца определённой длины. Погрешность измерений – не более 5 %.

В данной работе изучение морфологии поверхности образцов выполнялось с помощью трёхмерного бесконтактного профилометра Micro Measure 3D Station (STIL, Франция). Его технические характеристики показаны в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Основные параметры профилометра Micro Measure 3D Station [70]

| Параметр                                  | Значение       |
|-------------------------------------------|----------------|
| Область сканирования, мм х мм х мм        | 100 х 100 х 50 |
| Минимальный размер шага сканирования, мкм | 0,1            |
| Диапазон измеряемых глубин, мкм           | 0-300          |
| Разрешение по оси Z, мкм                  | 0,001          |

Оптическая профилометрия применялась для анализа морфологии поверхности Ni покрытий в зависимости от условий их формирования.

**Атомно-силовая микроскопия.** В основе исследований морфологии поверхности с помощью метода атомно-силовой микроскопии положено взаимодействие механического зонда (радиус его кривизны 10-20 нм) с изучаемой поверхностью на расстоянии 0,1-10 нм [71]. Топография поверхности определяется путём анализа коротко- и дальнедействующих сил взаимодействия зонда с поверхностью. С помощью системы позиционирования зонд подводится к поверхности, при этом между ними устанавливается баланс взаимодействий, который включает силы притяжения и отталкивания (электрические, магнитные, вандерваальсовы), процессы обмена туннелирующими электронами. После того, как произошло установление баланса, начинается прецизионное сканирование поверхности механическим зондом. Зонд имеет датчик положения, который непрерывно отслеживает его позицию относительно образца и через систему обратной связи передает данные в систему для управления движением зонда. Регистрация сил взаимодействия механического зонда с исследуемой поверхностью происходит за счёт отслеживания угла отклонения луча полупроводникового лазера, отражённого от кончика зонда. В диссертационной работе использовался атомно-силовой микроскоп NT-MDT SOLVER PRO (ЗАО «Нанотехнология МДТ», Россия). Его технические характеристики представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Основные параметры атомно-силового микроскопа [72]

| Параметр                               | Значение                                             |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Область сканирования, мкм <sup>3</sup> | 50 х 50 х 5 или 100 х 100 х 10                       |
| Скорость сканирования, нм/с            | 0,006-0,020                                          |
| Оптическая система                     | Разрешение – 1 нм, CCD камера с увеличением 230-2900 |

Атомно-силовая микроскопия использовалась для изучения влияния типа распыляемой мишени на морфологию поверхности покрытий из Cr и Ni.

## 2.8. Спектрометрия тлеющего разряда для анализа элементного состава материалов

Элементный состав покрытий из Cr и Ni исследовался методом газоразрядной оптической спектроскопии. Для этого использовался спектрометр GD-Profilер 2 (HORIBA Scientific, Франция). Принцип его действия состоит в следующем [73].

1. Исследуемый образец помещается в разрядную камеру (см. рис. 2.8). Создаётся предварительный вакуум ( $\sim 10$  Па), после чего в неё напускается аргон особой чистоты (99,999%) до давления 650-750 Па.

2. На электроды подаётся разность потенциалов, что приводит к формированию тлеющего разряда, ионы которого распыляют поверхность исследуемого образца.

3. Распылённые атомы материала образца испускают кванты света, которые через выводное окно, выполненное из  $\text{MgF}_2$ , регистрируются оптической системой и далее расшифровываются аналитической системой согласно базе данных эмиссионных линий для материалов.

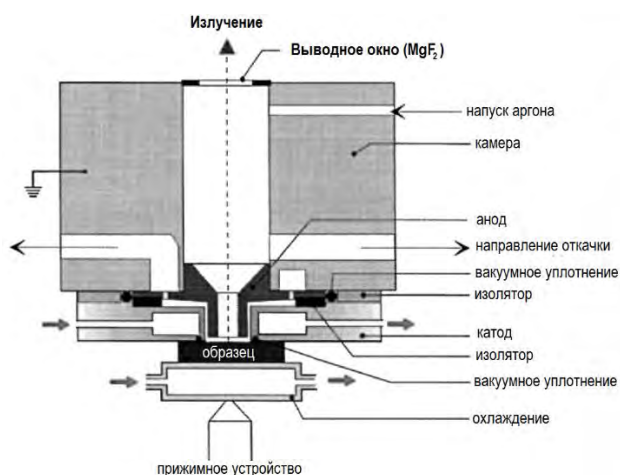


Рисунок 2.8. Схема устройства разрядной камеры оптического спектрометра [73].

Параметры спектрометра GD-Profilер 2 представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – 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 данного метода был изучен элементный состав покрытий Cr и Ni в зависимости от типа распыляемой мишени.

## 2.9. Измерение механических свойств покрытий

При магнетронном распылении важно получить покрытия, устойчивые к механическим воздействиям и нагрузкам. Поэтому требуется изучать зависимость механических свойств осаждённых покрытий от условий их формирования.

**Адгезия.** Адгезия покрытий к подложке измерялась путём контролируемого нанесения царапины на образец при помощи алмазного индентора [74]. Суть данной методики следующая. Индентор проходит по поверхности плёнки при линейно возрастающей нагрузке. В результате такого воздействия индентор проникает в покрытие и вызывает его разрушение, начиная с определённой величины силы нагружения. Причём различают несколько характеристик разрушения. Первоначально по мере возрастания нагрузки на индентор в покрытии формируются поперечные трещины (параметр  $L_{C1}$ ), далее – покрытие скалывается (параметр  $L_{C2}$ ) и отслаивается (параметр  $L_{C3}$ ) [75]. Эти критические нагрузки обычно определяются при помощи микроскопии.

В диссертационной работе использовался адгезиметр Micro Scratch Tester MST-S-AX-0000 (CSEM, Швейцария), его параметры представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Технические характеристики адгезиметра

| Параметр                                          | Значение                |
|---------------------------------------------------|-------------------------|
| Диапазон нагрузки, мН                             | 10 – 30·10 <sup>3</sup> |
| Разрешение по нагрузке, мН                        | 0,1                     |
| Максимальная глубина проникновения индентора, мкм | 1000                    |
| Разрешение по глубине, нм                         | 1,5                     |
| Скорость нанесения царапины, мм/мин               | 0,1–20                  |



С помощью адгезиметра Micro Scratch Tester был выполнен анализ влияния режима формирования Cr покрытий на их адгезионную прочность.

**Твёрдость и модуль упругости.** В диссертационной работе использовался твердомер Fischerscope HV100VP XY indenter (Fischer, Германия), в котором реализована схема измерения твёрдости по методу Виккерса. Его суть состоит в следующем. В исследуемый материал вдавливается четырёхгранная пирамида с углом в вершине  $136^\circ$  с нагрузкой  $P$ . В результате на поверхности образца остаётся отпечаток, по которому определяют длину его диагоналей, и считается среднее арифметическое этих значений. Твёрдость по Виккерсу определяется по формуле:

$$H = \frac{2 \cdot P \cdot \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2}, \quad (2.10)$$

где  $P$  – нагрузка на пирамиду, кгс;  $\alpha$  – угол между противоположными гранями пирамиды;  $d$  – среднее арифметическое длины обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки, мм (т.е. усилие, приходящееся на единицу поверхности).

Для определения модуля упругости анализируется зависимость нагрузки на индентор от глубины его внедрения при вдавливании в поверхность материала:

$$E = \frac{\sqrt{\pi} \cdot S}{2 \cdot \beta \cdot \sqrt{A_c}}, \quad (2.11)$$

где  $\beta$  зависит от формы индентора, а жёсткость контакта  $S$  определяется по углу наклона касательной к кривой разгрузки в точке максимальный нагрузки  $P$ , параметр  $A_c$  – площадь проекции отпечатка при максимальном значении нагрузки.

Площадь контакта при максимальной нагрузке  $A_c$  определяется геометрией индентора и глубиной контакта  $h_c$  и описывается  $A_c = f(h_c)$ .

## 2.10. Исследование коррозионной стойкости покрытий

Покрyтия из Cr и Ni используются для защиты материалов и изделий от коррозии в растворах [76,77]. Для оценки их коррозионной стойкости обычно используют метод поляризационной потенциодинамики. Он реализуется в 2 этапа. На начальной стадии необходимо определить потенциал свободной коррозии, т.е. коррозионный потенциал при отсутствии наложенного электрического тока к

рассматриваемой металлической поверхности или от неё. Это происходит следующим образом. В электрохимическую ячейку устанавливают электрод сравнения и исследуемый образец. Электроды соединяют между собой с помощью высокоимпедансного вольтметра. Происходит электрохимическая реакция. На поверхности электрода идёт анодная реакция, т.е. его окисление с высвобождением электронов. В электролите протекает катодная реакция с поглощением свободных электронов – реакция восстановления. При достижении равновесного состояния можно определить значение электрического потенциала свободной коррозии на образце относительно потенциала на электроде сравнения. Для изготовления электрода сравнения использует ограниченный набор материалов, потенциал свободной коррозии которых известен (водородный, каломельный и др.) [78]. В настоящей работе применялся хлорид-серебряный электрод, выполненный в виде серебряной проволоки, покрытой слоем из  $\text{AgCl}$ .

Для второго этапа измерения коррозионной стойкости используют электрохимическую ячейку с тремя электродами (дополнительно используется окислительно-восстановительный электрод) и потенциостатом, который позволяет регулировать изменения величины потенциала с шагом  $\sim 0,1$  мВ/с. Такая схема показана на рис. 2.9. Окислительно-восстановительный электрод выполняется из инертного материала, он необходим для обмена электронами с исследуемым образцом.

При заполнении ячейки электролитом и подаче потенциала на исследуемый образец идёт электрохимическая реакция, где электроны с образца попадают на окислительно-восстановительный электрод. При изменении величины потенциала регистрируется ток электронов, поступающих на электрод из платины. Здесь необходимо также использовать электрод сравнения, он применяется для контроля величины потенциала. По результатам измерений строится зависимость «электрический потенциал – плотность тока коррозии», по виду которой выполняется анализ стойкости материала к коррозии. Плотность тока коррозии рассчитывается как отношение тока электронов к площади поверхности исследуемого образца.

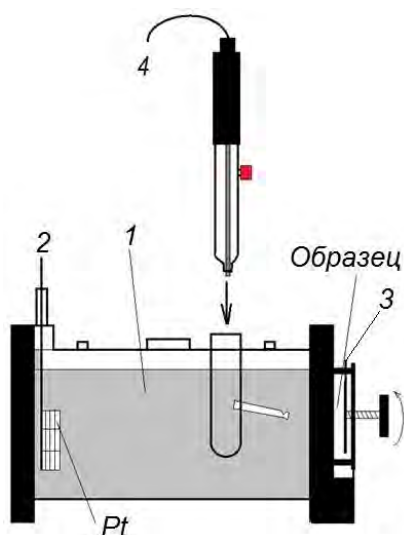


Рисунок 2.9. Стенд для коррозионных испытаний: 1 – раствор электролита, 2 – окислительно-восстановительный электрод, 3 – прижимное устройство, 4 – электрод сравнения.

В диссертационной работе использовался коррозионный стенд, оснащённый тремя электродами и потенциостатом Solartron Modulab XM (Solartron, Великобритания). В качестве рабочего электрода выступал исследуемый образец, электрод из Ag/AgCl – как электрод-сравнения, а окислительно-восстановительный электрод был изготовлен в виде платиновой пластинки.

### **Глава 3. Магнетронный диод с «горячей» металлической мишенью**

Параметры, при которых проходит процесс магнетронного распыления, зависят от характеристик конструкции диода, величины и формы распределения индукции магнитного поля, рабочего давления, материала мишени и т.д. Они оказывают значительное влияние на скорость роста покрытий и их конечные свойства. В конструкциях МРС, где охлаждение распыляемой мишени снижено или отсутствует, существует дополнительный фактор – температура мишени, он также может вызывать изменения параметров процесса распыления.

В данной главе изучены особенности процесса магнетронного распыления металлической «горячей» мишени на примере Cr и Ni. С этой целью на основе результатов моделирования тепловых процессов в мишени и эрозии её поверхности были разработаны конструкции магнетронных диодов с «горячей» мишенью. Исследованы их рабочие параметры и характеристики плазмы в зависимости от плотности мощности разряда и типа мишени («горячая» или охлаждаемая). Получены данные о скорости осаждения Cr и Ni покрытий, проведены расчёты потока энергии на подложку, что в дальнейшем будет использовано для анализа закономерностей роста покрытий и их свойств.

#### **3.1. Расчёт температуры «горячей» металлической мишени и скорости эрозии её поверхности**

Разработка МРС с «горячей» мишенью предполагает расчёты поля температур и скорости эрозии её поверхности. Указанные данные будут использованы при прогнозировании оптимальных рабочих параметров магнетронов.

Для решения этой задачи были использованы модель и компьютерная программа, разработанные профессором НОЦ Б.П. Вейнберга ИЯТШ ТПУ Блейхер Г.А. [34,79,80]. На этой основе были выбраны оптимальные параметры магнетронов с мишенями из Cr и Ni.

**Модель тепловых процессов на мишени магнетрона и эрозия её поверхности.** Численная модель реализована в виде компьютерной программы в среде C++ Builder. В ней предполагается, что эрозионный поток атомов с поверхности «горячей» металлической мишени складывается из двух независимых компонентов: за счёт распыления и сублимации [81]. Тогда скорость удаления вещества с поверхности мишени (скорость эрозии) является суммой:

$$V(t) = V_{\text{расп}}(t) + V_{\text{суб}}(t), \quad (3.1)$$

где  $V_{\text{расп}}(t)$  и  $V_{\text{суб}}(t)$  – скорости распыления и сублимации, соответственно.

Величина  $V_{\text{расп}}(t)$  пропорциональна плотности мощности тока ионов, экстрагируемых из плазмы и ускоряемых в прикатодном промежутке до энергий в несколько сотен электронвольт. Она может быть получена с использованием формулы для коэффициента распыления, полученной Зигмундом для режима первичного выбивания, и имеет следующий вид:

$$V_{\text{расп}} = \frac{3\alpha \cdot M_1 \cdot M_2 \cdot W_{\text{ион}}}{\pi^2 \cdot (M_1 + M_2)^2 \cdot n_0 \cdot U_{\text{св}}}, \quad (3.2)$$

где  $M_1$  и  $M_2$  – массы налетающего иона и атома мишени;  $\alpha$  – параметр, зависящий от отношения масс  $M_2/M_1$  [19],  $U_{\text{св}}$  – поверхностная энергия связи атомов мишени,  $W_{\text{ион}}$  – плотность мощности ионного тока, направленного на мишень.

Скорость сублимации может быть определена по данным о температуре поверхности мишени, являющейся результатом решения задачи о её нагреве при воздействии ионов из плазмы. В условиях вакуума она рассчитывается с помощью уравнения Герца-Кнудсена [16]:

$$V_{\text{суб}}(T) = \frac{(P_{\text{нас}}(T) - P^*)}{n_0 \cdot (2\pi \cdot m \cdot k \cdot T)^{1/2}}. \quad (3.3)$$

Здесь  $m$  – масса атома мишени,  $k$  – постоянная Больцмана,  $n_0$  – ядерная плотность вещества мишени,  $P_{\text{нас}}(T)$  – давление насыщенного пара при температуре поверхности  $T$ ,  $P^*$  – гидростатическое давление над поверхностью. Функция  $P_{\text{нас}}(T)$  имеет вид, приближённо описываемый экспонентой [82]. Величина  $P^*$  складывается из давления вещества мишени, находящегося над её поверхностью в виде пара, и давления рабочего газа в камере.

Решение задачи об изменении температуры в мишени под действием плазмы требует изучения баланса энергии на катодном узле. Основным источником энергии, поступающей на мишень – ток ионов, экстрагируемых из плазмы. Его мощность на несколько порядков больше остальных источников (излучение плазмы, поток нейтральных атомов, энергия электронов и джоулев нагрев). Изменение во времени плотности мощности ионного тока на поверхности мишени определяется осциллограммой источника питания магнетрона.

Стоки энергии из мишени – энергия, расходуемая на распыление атомов, а также тепло, которое уносится в результате теплопроводности. Для МРС с «горячей» мишенью также учитываются тепловое излучение и сублимация.

Поле температуры рассчитывается при решении краевой задачи, сформулированной на основе уравнения теплопроводности, записанного в цилиндрической системе координат с азимутальной симметрией. Эта задача с учётом фазовых переходов первого рода имеет следующий вид:

$$\frac{\partial E(z,r,t)}{\partial t} - V(t) \frac{\partial E(z,r,t)}{\partial z} = \lambda \left( \frac{\partial^2 T(z,r,t)}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T(z,r,t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 T(z,r,t)}{\partial r^2} \right). \quad (3.4)$$

Граничное условие на облучаемой поверхности:

$$\lambda \frac{\partial T(z,r,t)}{\partial z} \Big|_{z=0} = -q(r,t) + \rho \cdot V_{\text{суб}}(r,t) \cdot \Delta H + Q_{\text{изл}}(r,t) + Q_{\text{расп}}(r,t). \quad (3.5)$$

Начальные условия:

$$T(z,r) = T_0(z,r). \quad (3.6)$$

Ось  $Oz$  направлена перпендикулярно облучаемой поверхности, вдоль направления потока ионов, ось  $Or$  – вдоль поверхности мишени. Схематическое изображение пространственной области задачи приведено на рис. 3.1.

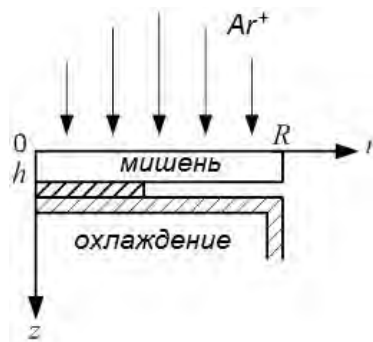


Рисунок 3.1. Область расчёта температуры в мишени магнетрона:  $R$  - радиус мишени,  $h$  - толщина мишени. Прямая  $z=0$  – облучаемая поверхность, стрелками показан поток ионов.

$E(z,r,t)$ ,  $T(z,r,t)$  – функции тепловой составляющей внутренней энергии и температуры мишени, а  $\lambda(z,r)$  – коэффициент теплопроводности вещества мишени.

Связь между температурой  $T$  и тепловой составляющей внутренней энергии  $E$  в самом простом приближении может быть представлена следующим образом:

$$T = \begin{cases} \frac{E}{c \cdot \rho}, E \leq E_m \\ T_m, E_m < E < E_m + q_m \cdot \rho \\ T_m + \frac{E - (E_m + q_m \cdot \rho)}{c \cdot \rho}, E > E_m + q_m \cdot \rho \end{cases}. \quad (3.7)$$

Здесь  $c$  и  $\rho$  – удельная теплоёмкость и плотность вещества мишени, соответственно,  $T_m$  и  $q_m$  – температура и удельная теплота плавления,  $E_m = T_m \cdot c \cdot \rho$ .

Запись уравнения теплопроводности в виде (3.4) принимая во внимание (3.7) позволяет учесть затраты энергии на плавление, если оно возникнет на каком-либо локальном участке поверхности мишени.

В (3.5) принято, что  $q(r,t)$  – плотность потока энергии, поступающей на мишень. Она почти совпадает с плотностью мощности тока ионов, направленных на мишень. Его величина пропорциональна продольной компоненте вектора магнитной индукции  $B_r(r)$  вблизи поверхности мишени. Как правило,  $B_r$  не изменяется в течение времени, поэтому функцию  $q(r,t)$  можно представить в следующем виде:

$$q(r,t) = \frac{W_{\text{ион}}(t) \cdot B_r(r)}{2\pi \int_0^R r \cdot B_r(r) dr}. \quad (3.8)$$

В уравнении (3.5)  $\Delta H$  является разностью энтальпий между паровой и конденсированной фазами материала мишени. Она равна удельной теплоте испарения при температуре поверхности  $T_{\text{пов}}$  и может быть вычислена как:

$$\Delta H = \frac{L_0 - R \cdot T_{\text{пов}}/2}{M_2}, \quad (3.9)$$

где  $L_0$  – молярная теплота сублимации при 0 К,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $M_2$  – молярная масса вещества мишени.

Поток теплового излучения  $Q_{\text{изл}}(r,t)$  рассчитывается по следующей формуле:

$$Q_{\text{изл}}(r,t) = \varepsilon \cdot \sigma_{SB} \cdot T_{\text{изл}}^4(r,t), \quad (3.10)$$

где  $\varepsilon$  – степень черноты поверхности,  $\sigma_{SB}$  – постоянная Стефана-Больцмана.

Слагаемое  $Q_{расп}$  – плотность потока энергии, которую уносят распылённые частицы.

$$Q_{расп} = E_p \cdot V_{расп} \cdot n_0, \quad (3.11)$$

где  $E_p$  – наиболее вероятная энергия в спектре распылённых частиц, которая примерно равна  $0,5 \cdot U_{св}$ ,  $n_0$  – ядерная плотность вещества мишени.

На боковых поверхностях мишени тепло отдаётся окружающей среде за счёт теплового излучения. В области контакта мишени с охлаждаемой пластиной принимается условие непрерывности потока за счёт теплопроводности:

$$\lambda \frac{\partial T(z,r,t)}{\partial z} = \lambda_{пл} \frac{\partial T(z,r,t)}{\partial z}, \quad (3.12)$$

где  $\lambda_{пл}$  – коэффициент теплопроводности контактной пластины.

Предполагается, что корпус магнетрона с температурой охлаждаемой стенки  $T_{пл}$  и охладитель с температурой  $T_{охл}$  имеют идеальный тепловой контакт:

$$\lambda_{пл} \frac{\partial T(z,r,t)}{\partial z} = \lambda_{охл} \left( \frac{T_{охл} - T_{пов}}{\Delta z} \right). \quad (3.13)$$

Здесь  $\lambda_{охл}$  – коэффициент теплопроводности охладителя,  $\Delta z$  – ширина слоя вблизи охлаждаемой стенки корпуса магнетрона, на котором происходит теплообмен между стенкой магнетрона и потоком охлаждающей жидкости по механизму теплопроводности. Его значение не является строго определённым. Расчёты показывают, что изменение  $\Delta z$  в диапазоне от 0,1 до 0,5 мм практически не влияет на  $T$ . Эти размеры не противоречат физическим представлениям о конвективном теплообмене. Поэтому в расчётах  $\Delta z$  был равен 0,4 мм.

С помощью вышеописанной модели было исследовано поле температур в Cr и Ni мишенях, рассчитаны скорости распыления и сублимации поверхности Cr мишени в импульсно-периодическом режиме работы магнетрона.

### **Результаты расчётов температуры и эрозии «горячих» мишеней.**

Результаты расчёта максимальной температуры и эрозии поверхности «горячей» хромовой мишени, выполненной в виде диска диаметром 90 мм и толщиной 8 мм, показаны на рис. 3.2.

Видно, что при распылении Cr мишени в рассматриваемом диапазоне плотности мощности достигаются критические температуры, где возможна



сублимация поверхности. При этих условиях следует ожидать повышения скорости осаждения плёнок Cr, что подтвердили выполненные расчёты.

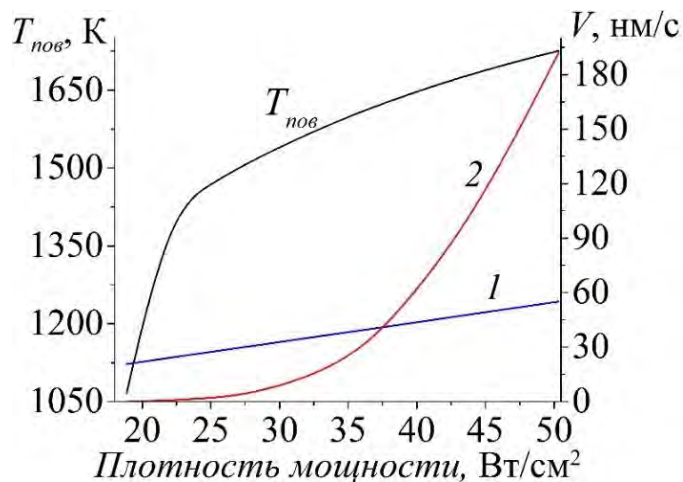


Рисунок 3.2. Зависимость температуры поверхности «горячей» Cr мишени и скорости эрозии её поверхности от плотности мощности разряда: 1 – за счёт распыления, 2 – за счёт сублимации. Здесь приведены значения скоростей эрозии мишени, усреднённые по всей её поверхности.

При магнетронном распылении Ni существует проблема формирования разряда большой мощности из-за шунтирования магнитного поля магнетрона распыляемой мишенью [83]. В этой связи было необходимо найти такую конфигурацию магнетронного узла, где нагрев Ni мишени до точки Кюри и выше может быть реализован в области небольшой плотности мощности на мишени (менее 20 Вт/см²). Положительный эффект от использования «горячей» Ni мишени будет наблюдаться только в том случае, когда вся мишень, целиком, будет переведена в парамагнитное состояние, а не только её приповерхностный слой. Поэтому важно определить распределение температуры никелевой мишени в объёме.

Результаты расчёта температуры «горячей» Ni мишени в виде диска, диаметром 90 мм и толщиной 4 мм, показаны на рис. 3.3. Получено, что при выбранных режимах распыления Ni мишени достигается её нагрев до температуры магнитного фазового перехода. Обнаружено, что при 16 Вт/см² её поверхность разогревается до температуры более 900 K, но центральная часть мишени не достигает точки Кюри, она остаётся в ферромагнитном состоянии.

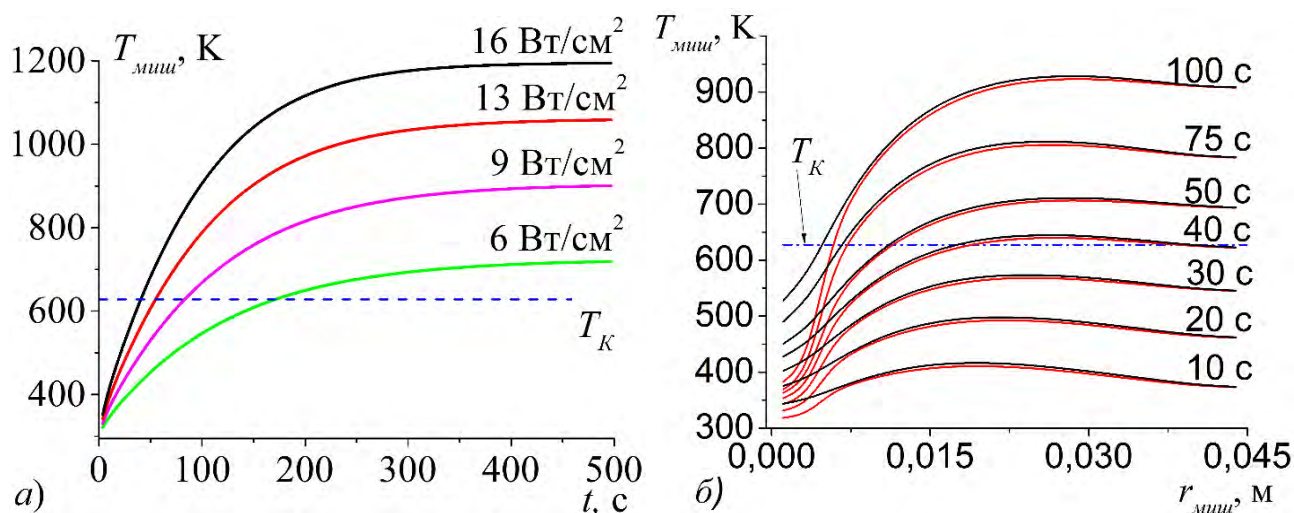


Рисунок 3.3. (а) Температура поверхности Ni мишени ( $T_{\text{мш}}$ ) при различной плотности мощности. (б) Распределение температуры Ni мишени по её радиусу при плотности мощности 16  $\text{Вт/см}^2$ : черные линии – на распыляемой поверхности, красные – на задней стенке мишени. Пунктирными линиями показана граница магнитного фазового перехода для Ni ( $T_K$ ).

### 3.2. Конструкции магнетронных диодов с «горячей» мишенью

Зная температуру и скорость эрозии поверхности мишени для заданного диапазона плотности мощности, мы разработали новые конструкции магнетронных диодов, предназначенные для выполнения настоящей работы. Они должны были обеспечить повышенную скорость осаждения металлических плёнок и возможность нагрева магнитной мишени до точки Кюри и выше.

Ввиду того, что теплофизические характеристики и свойства Cr и Ni, а решаемые задачи для каждого из материалов существенно различаются, были созданы отдельные магнетроны для каждого из них. Их особенности мы рассмотрим ниже.

Для анализа рабочих параметров МРС с «горячей» мишенью, а также для изучения влияния типа мишени на свойства плёнок в качестве базовой конструкции использовался классический магнетрон с охлаждаемой мишенью.

**Конструкция магнетронного диода с «горячей» Cr мишенью.** Расчёты показали, что для сублимации атомов на поверхности мишени необходимо нагреть её до температуры 1478 K и выше. При этом плотность мощности разряда (см. выше) была ограничена значениями 5-50  $\text{Вт/см}^2$ . Для того чтобы оптимизировать

температуру, мы снизили интенсивность охлаждения мишени (уменьшили площадь её контакта с поверхностью охлаждаемого корпуса с 64 до 27 см<sup>2</sup>, вместо меди, как материала катода, использовали сталь марки 12х18н10т и т.д.). Частичная теплоизоляция Сг мишени от охлаждаемого корпуса магнетрона достигалась за счёт проточки задней поверхности мишени. Её форма и габариты представлены на рис. 3.4.

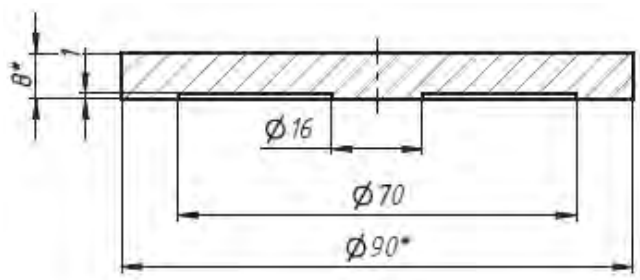


Рисунок 3.4. Размеры «горячей» Сг мишени, используемой в настоящей работе.

Ввиду того, что изменялась только форма мишени, стало возможно использовать один и тот же катодный узел для распыления охлаждаемой и «горячей» Сг мишеней (рис. 3.5).

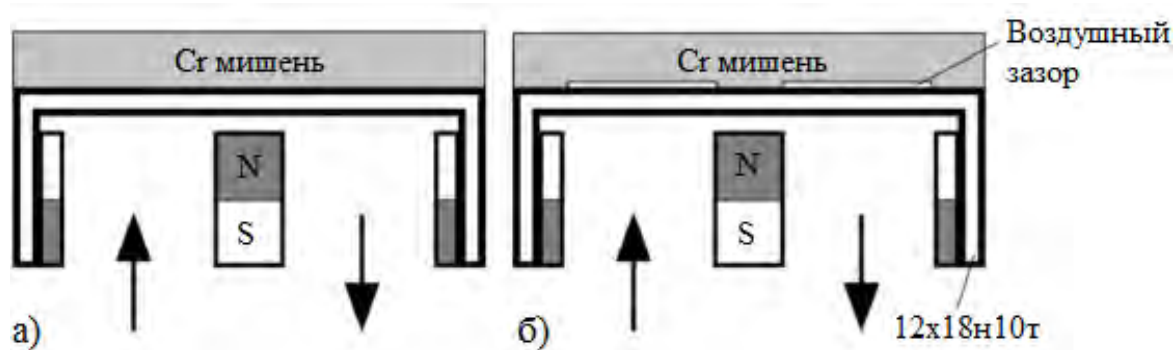


Рисунок 3.5. Схематичные изображения магнетронных диодов для распыления (а) охлаждаемой и (б) «горячей» Сг мишеней. Стрелками показано направление потока охлаждающей воды.

Для предотвращения выхода магнетрона из строя из-за его перегрева были предприняты следующие меры.

1. Магнитная система была сформирована из магнитов Nd-Fe-B марки N42H с повышенной температурой размагничивания (393 К).
2. В качестве материала, изолирующего анод и катод магнетрона, применялся фторопласт вместо капролона [84,85].

Использованный нами источник питания Apl-M-5HiPIMS (ООО «Прикладная электроника», Россия) построен на основе накопителя увеличенной ёмкости (2 мФ) и формирователя выходных сильноточных импульсов [86]. Он генерирует прямоугольные импульсы униполярного напряжения, а форма токового сигнала имеет треугольную или трапециевидную формы (рис 3.6). Коэффициент заполнения импульсов – не более 25%, а частота их следования 0,1-15 кГц. В этом случае импульсный ток может превышать его среднее значение на 1-2 порядка.

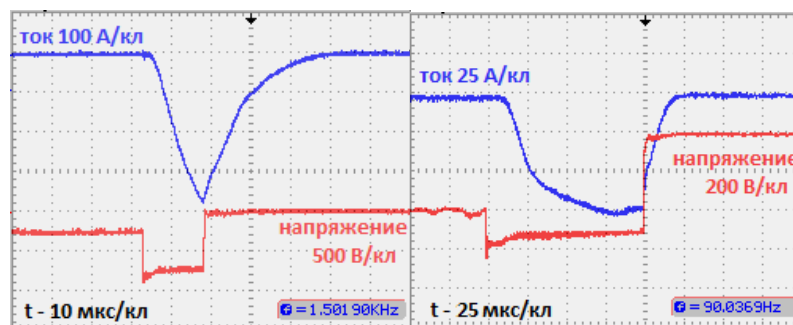


Рисунок 3.6. Эпюры напряжения и тока сильноточного источника питания [86].

В эксперименте использовались следующие параметры источника питания:

- частота следования импульсов 15 кГц;
- длительность рабочей части импульса 16 мкс;
- плотность мощности разряда 4–35 Вт/см<sup>2</sup>, усреднённая по импульсу.

**Конструкция магнетронного диода с «горячей» Ni мишенью.** Главная особенность магнетронного распыления ферромагнитных материалов заключается в том, что распыляемая мишень является шунтом для магнитной системы МРС. Это создаёт определённые трудности при получении ферромагнитных плёнок: низкий коэффициент использования материала мишени (обычно не более 15%), значительное влияние глубины эрозионной канавки на электрические параметры разряда, необходимость использования тонких мишеней (1-3 мм) либо повышение рабочего давления для формирования и поддержания газового разряда с «адекватной» плотностью мощности ( $Q$ ). В этой связи основным требованием к конструкции магнетрона с Ni мишенью была возможность её нагрева до точки Кюри и выше при  $Q$  не более 20 Вт/см<sup>2</sup>. Оно обусловлено тем, что большего значения плотности мощности для магнетрона классической конструкции

(охлаждаемая мишень из Ni диаметром 90 мм и толщиной 4 мм) при давлении 0,2 Па достичь для рассматриваемой конструкции не удаётся.

На основе расчётов, проведённых в разделе 3.1, была сконструирована диодная система для изучения влияния температуры мишени на параметры процесса осаждения Ni покрытий и их свойств (рис. 3.7).

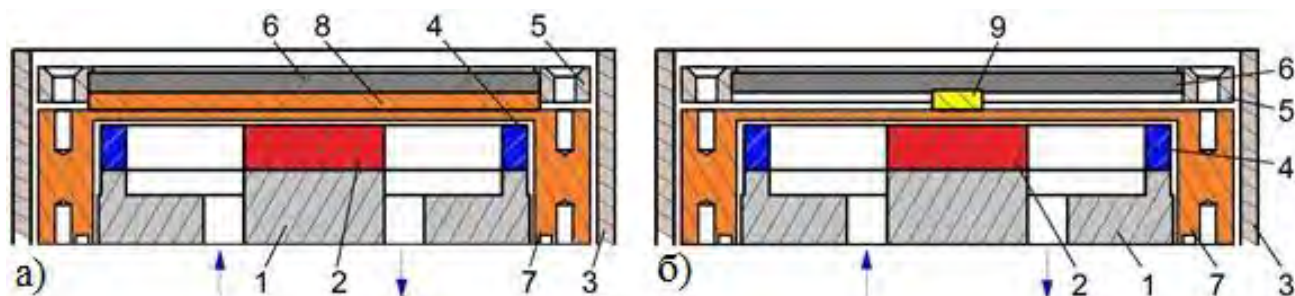


Рисунок 3.7. Магнетронные диоды с (а) охлаждаемой и (б) «горячей» мишенями для распыления Ni: 1 – магнитопровод, 2 – центральный магнит, 3 – анод, 4 – боковые магниты, 5 – прижимное кольцо, 6 – мишень из никеля, 7 – медный корпус, 8 – медная пластина, 9 – вставка из молибдена.

Классическое магнетронное распыление имело место, когда Ni мишень крепилась к магнетронному диоду через медную мембрану, толщиной 3 мм. Для контролируемого повышения температуры она соединялась с корпусом через молибденовую вставку диаметром 10 мм и высотой 4,5 мм.

Для проведения экспериментов по распылению Ni мишени использовался униполярный среднечастотный источник питания Apel-M-5PDC (ООО «Прикладная электроника», Россия). Он построен на базе резонансного инвертора, формирующего регулируемое напряжение с формой в виде прямоугольника [87].

В экспериментах использовались следующие параметры источника питания:

- частота следования импульсов 100 кГц;
- коэффициент заполнения импульсов 80%;
- плотность мощности разряда 6-40 Вт/см<sup>2</sup>;
- амплитуда выходного напряжения до 800 В.

Одна из важных особенностей распыления «горячих» металлических мишеней – повышенная плотность потока энергии на подложке [88]. При их разогреве формируется поток лучистой энергии, интенсивность которого зависит от

температуры поверхности мишени и степени её черноты. Поэтому важно организовать охлаждение стенок вакуумной камеры, чтобы исключить эмиссию газа. Изменение атмосферы в вакуумной камере в процессе осаждения покрытий может привести к нестабильности их свойств.

### 3.3. Параметры магнетронного диода с «горячей» мишенью

МРС имеет много управляющих параметров, что делает её гибким и эффективным инструментом для осаждения покрытий. По этой причине магнетронное распыление получило столь широкое распространение. Поэтому важным является изучение физических характеристик магнетронных диодов и их изменений при распылении «горячей» металлической мишени в среде инертных газов. Исследование этих закономерностей необходимо для изучения факторов, влияющих на процесс осаждения металлических плёнок и их свойств.

**Распыление хромовой мишени.** Для того, чтобы определить влияние типа мишени на параметры работы МРС был выполнен следующий эксперимент. При поддержании постоянного давления 0,2 Па проводилось распыление Cr мишеней и фиксировались значения тока и напряжения разряда каждые 30 с. Для их контроля применялся осциллограф Tektronix TDS 2022B с щупом до 1,5 кВ и датчиком тока LEM LTC 600-SF/SP4-Y2 (до 500 А).

На рис. 3.8 показаны изменения напряжения и тока разряда при стабилизации его плотности мощности ( $27,5 \text{ Вт/см}^2$ ). При распылении охлаждаемой Cr мишени изменений электрических параметров зафиксировано не было. Но по мере разогрева поверхности Cr мишени наблюдаются снижение напряжения и повышение тока разряда. Длительность этой стадии составляет  $\sim 210$  с. Далее электрические параметры незначительно меняются из-за эрозии поверхности мишени.



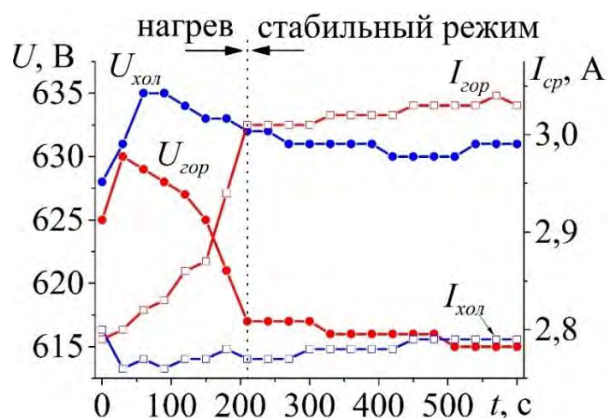


Рисунок 3.8. Изменения напряжения и тока разряда при распылении охлаждаемой ( $I_{хол}$ ,  $U_{хол}$ ) и «горячей» ( $I_{гор}$ ,  $U_{гор}$ ) Сг мишеней при стабилизации плотности мощности разряда ( $27,5 \text{ Вт/см}^2$ ).

Эксперимент был проведён для более широкого диапазона плотности мощности, его результаты представлены в виде вольт-амперных характеристик (ВАХ) разряда на рисунке 3.9.

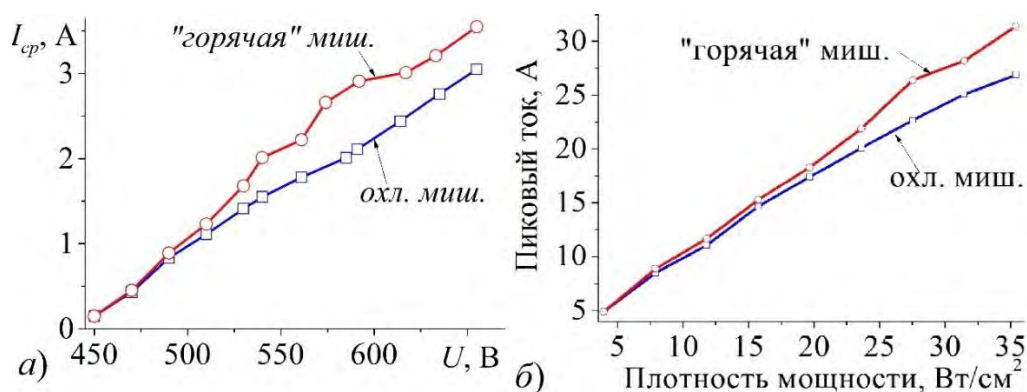


Рисунок 3.9. (а) Вольт-амперные характеристики магнетрона и (б) зависимость пикового тока разряда от его плотности мощности при распылении охлаждаемой и «горячей» Сг мишеней.

Полученные ВАХ имеют линейный вид, что характерно для распыления металлических мишеней в среде инертного газа [83]. Однако зафиксированы более высокие значения тока разряда ( $I_{сп}$ ), усреднённого по периоду, при одной и той же величине напряжения в случае распыления «горячей» Сг мишени. Аналогичное поведение наблюдается и для пикового тока разряда.

Были выполнены оценки плотности тока электронов, созданных за счёт термоэлектронной ( $j_e$ ) и вторичной ион-электронной ( $j_{i-e}$ ) эмиссии с поверхности «горячей» Сг мишени. Согласно формуле Ричардсона-Дешмана [89]:

$$j_e = A \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{W}{kT}}, \quad (3.14)$$

где  $A$  – термоэлектрическая постоянная, равная  $120,4 \text{ [A} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{см}^{-2}]$ ,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура поверхности мишени,  $W$  – работа выхода электронов.

Коэффициент вторичной ион-электронной эмиссии аппроксимируется следующей зависимостью [90]:

$$\gamma_{i-e} = 0,032(0,78 \cdot E_{\text{пот}} - 2 \cdot W), \quad (3.15)$$

где  $E_{\text{пот}}$  – потенциальная энергия налетающих ионов, обычно равная их потенциалу ионизации [эВ]. В нашем случае в потоке частиц на мишень доминируют ионы аргона ( $\text{Ar}^+$ ), их потенциал ионизации равен  $15,76$  эВ. Плотность электронного тока за счёт вторичной ион-электронной эмиссии рассчитывается так:

$$j_{i-e} = \gamma_{i-e} \cdot j, \quad (3.16)$$

где  $j$  – плотность тока разряда, поступающего на распыляемую мишень.

Результаты расчётов представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Результаты расчёта плотности тока электронов

| $Q, \text{ Вт/см}^2$        | 8                    | 16                   | 20                  | 24                  | 28                  | 32                  |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $T_{\text{нов}}, \text{ К}$ | 1073                 | 1295                 | 1379                | 1445                | 1503                | 1553                |
| $j_e, \text{ А/см}^2$       | $4,5 \cdot 10^{-14}$ | $3,2 \cdot 10^{-10}$ | $4,4 \cdot 10^{-9}$ | $2,8 \cdot 10^{-8}$ | $1,3 \cdot 10^{-7}$ | $4,2 \cdot 10^{-7}$ |
| $j_{i-e}, \text{ А/см}^2$   | $1,4 \cdot 10^{-3}$  | $3,2 \cdot 10^{-3}$  | $3,5 \cdot 10^{-3}$ | $4,2 \cdot 10^{-3}$ | $4,6 \cdot 10^{-3}$ | $5,1 \cdot 10^{-3}$ |

Из приведённых данных следует, что вклад термоэлектронной эмиссии крайне мал даже при весьма высокой температуре мишени. Поэтому, по всей видимости, повышение тока разряда, наблюдаемое для распыления «горячей»  $\text{Cr}$  мишени, достигается за счёт усиления ионизации атомов в разрядном промежутке ввиду увеличения скорости эрозии поверхности мишени. Это вызывает повышение тока разряда, что согласуется с результатами изучения электрических параметров МРС в [8,13].

**Распыление никелевой мишени.** Для проведения экспериментов по распылению  $\text{Ni}$  мишеней использовались конструкции МРС, представленные в разделе 3.2. Давление в рабочей камере поддерживалось постоянным ( $0,2 \text{ Па}$ ).

Расчёт температуры «горячей»  $\text{Ni}$  мишени показал, что по истечению определённого промежутка времени возможен магнитный фазовый переход



распыляемого материала. В этом случае шунтирующее действие Ni мишени на магнитное поле магнетрона уменьшается и это должно отразиться на работе МРС.

На рис. 3.10 представлены изменения тока и напряжения разряда при стабилизации его плотности мощности при распылении «горячей» Ni мишени.

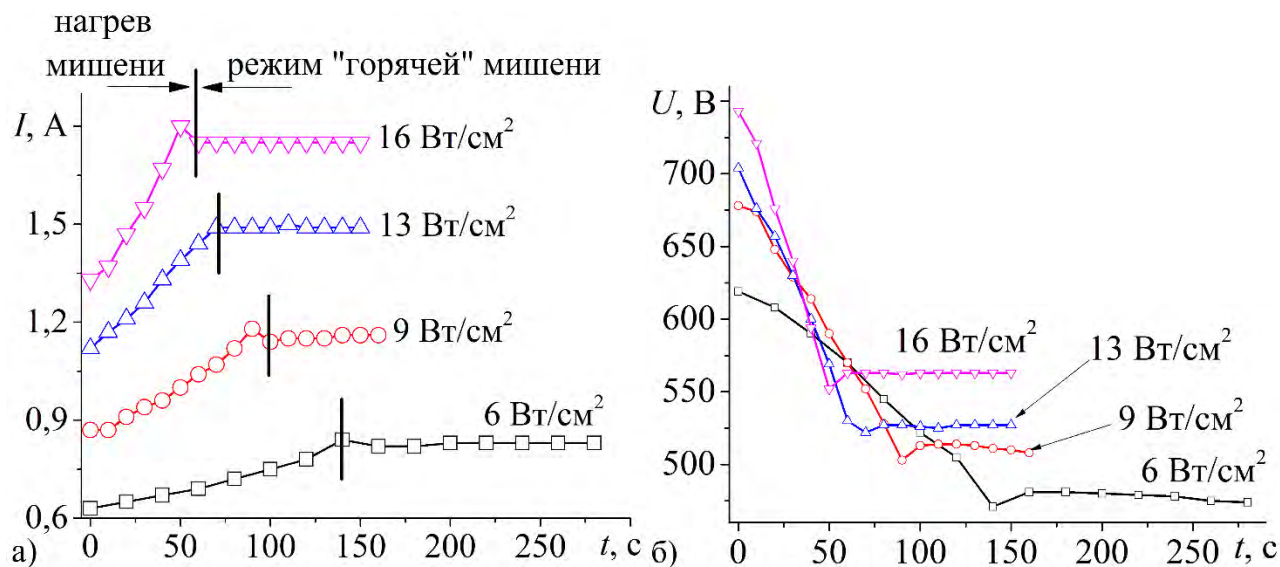


Рисунок 3.10. Изменения (а) тока и (б) напряжения разряда при распылении «горячей» Ni мишени.

По мере распыления Ni мишени напряжение разряда существенно снижается, а ток возрастает. Далее они стабилизируются. Заметим, что время установления постоянных значений напряжения и тока хорошо коррелируют со временем достижения «горячей» Ni мишени точки Кюри (см. рис. 3.3), когда возможен магнитный фазовый переход. Роль термоэлектронной эмиссии в изменении тока и напряжения незначительна. При температуре Ni мишени 1150 К плотность электронного тока не превышает  $3,43 \cdot 10^{-14} \text{ А/см}^2$ .

Эволюция электрических параметров разряда свидетельствует о прекращении шунтирующего действия мишени. Магнитное поле магнетрона восстанавливается, а процесс распыления характеризуется условиями, близкими к условиям для распыления парамагнитных материалов, например, Ti, Al или Cu. Это хорошо видно из результатов численного моделирования магнитного поля МРС (рис. 3.11) в компьютерном пакете Elcut 5.4. Ввод параметров модели (тип материала мишени,

её геометрия и магнитные свойства) выполнялся, исходя из данных об изменении температуры «горячей» Ni мишени, взятых из разд. 3.1.

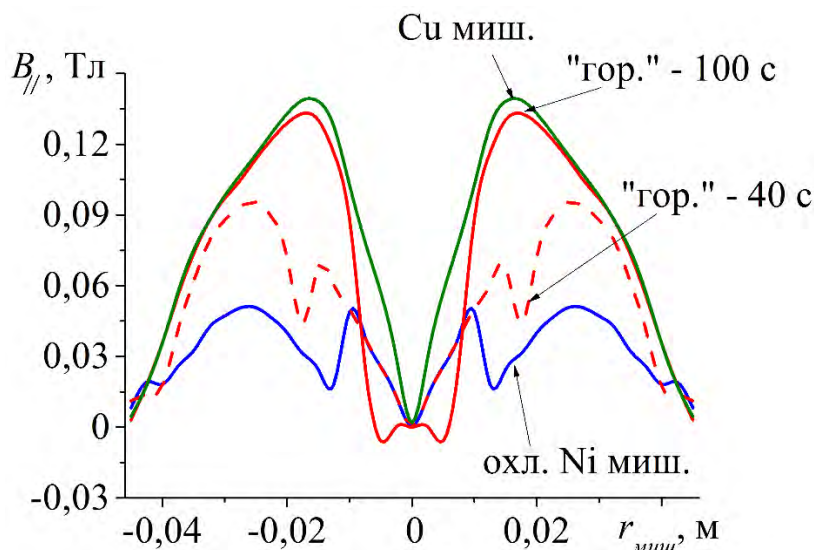


Рисунок 3.11. Пространственные распределения магнитного поля над поверхностью Ni мишени по мере её разогрева при плотности мощности разряда  $16 \text{ Вт/см}^2$  в момент времени 40 и 100 с. Показаны распределения магнитного поля при распылении Cu и охлаждаемой Ni мишеней.

Полученные результаты показывают, что по мере нагрева Ni мишени распределение магнитного поля магнетрона восстанавливается. На начальной стадии, когда вся мишень находится в ферромагнитном состоянии, магнитная индукция не превышает 50 мТл. При этом существует 2 зоны эрозии поверхности: в центральной части и на периферии. Это объясняется наличием двух характерных зон пикообразной формы.

При постепенном повышении температуры мишени амплитуда индукции магнитного поля увеличивается, а её распределение вдоль поверхности мишени соответствует магнитному полю магнетрона с диамагнитной мишенью. В качестве примера, иллюстрирующего данный случай, использовалась медная мишень. Однако в центральной области MPC с «горячей» мишенью имеет форму магнитного поля, отличную от распределения, полученного для Cu мишени. Это вызвано сохранением частью мишени ферромагнитного состояния, которая продолжает выполнять функцию шунта, но в незначительной степени [91].

Результаты моделирования магнитного поля MPC при распылении «горячей» Ni мишени подтверждаются видом профилей эрозии её поверхности (рис. 3.12).

Показано, что в случае распыления охлаждаемой никелевой мишени есть две зоны эрозии поверхности, что соответствует полученным расчётным данным. При распылении «горячей» Ni мишени область распыления одна и непрерывна. С помощью аналитических весов KERN 440-35N (KERN, Германия) были рассчитаны массы мишеней в исходном состоянии ( $m_0$ ) и после их распыления ( $m_1$ ) в течение 20 часов. Максимально возможная масса образцов, измеряемых этими весами, составляет 400 г, а цена деления – 0,01 г. На основе полученных данных были получены коэффициенты использования материала мишени (КИМ):

$$K = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 \%. \quad (3.17)$$

При распылении «горячей» Ni мишени  $K$  равен 28%, а для конструкции МРС с охлаждаемой мишенью – 12%. Таким образом, показано, что фазовый магнитный переход Ni мишени, достигаемый при её нагреве выше точки Кюри, положительно влияет на эффективность процесса получения Ni плёнок.

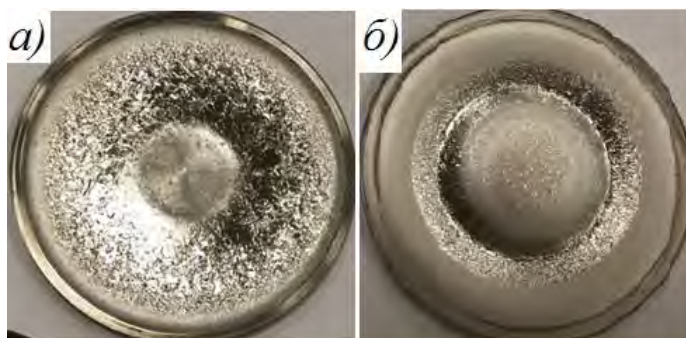


Рисунок 3.12. Фотографии Ni (а) «горячей» и (б) охлаждаемой мишеней после их распыления.

Как было отмечено в разделе 1.1, для магнетронного распыления ферромагнитных материалов характерна сильная зависимость электрических параметров разряда от профиля эрозии поверхности таких мишеней. По мере их распыления изменяются объём и форма ферромагнитной мишени, что вызывает изменения распределения и амплитуды индукции магнитного поля над её поверхностью. Это приводит к отсутствию стабильности электрических характеристик магнетронного диода и, как следствие, к необходимости применения специальных систем контроля процесса осаждения плёнок. В этой

связи было проведено несколько последовательных циклов распыления охлаждаемой и «горячей» Ni мишеней (рис. 3.13).

Длительность каждого цикла распыления составляла 10 минут, а пауза между ними – 20 минут. Она была необходима для охлаждения Ni мишени до температуры, близкой к начальной. В данном эксперименте напряжение источника питания поддерживалось постоянным, фиксировались изменения тока и мощности разряда.

В конструкции магнетронного диода с охлаждаемой Ni мишенью за один цикл распыления ток разряда и его мощность в среднем увеличивались на 10,5%. Величина таких изменений сохранялась от цикла к циклу. Это обусловлено уменьшением объёма материала ферромагнитной мишени при её эрозии, что приводит к восстановлению магнитного поля МРС. Здесь играет роль увеличение площади поверхности, подвергаемой распылению, за счёт формирования эрозионной канавки [37].

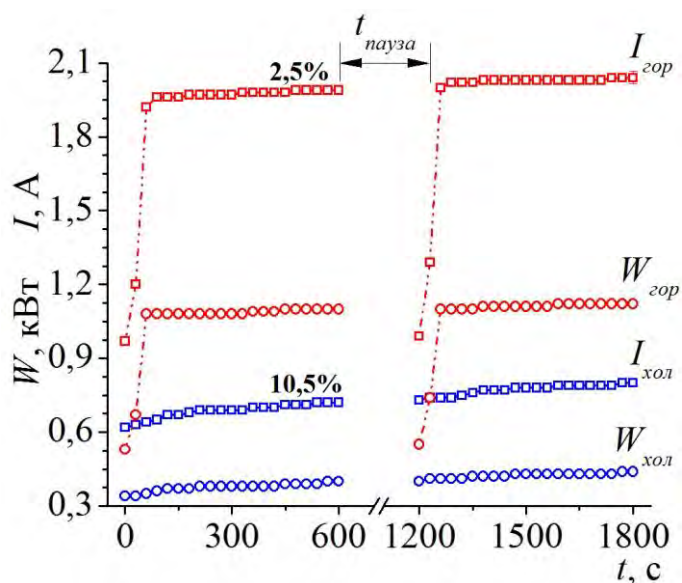


Рисунок 3.13. Изменения тока и мощности разряда при стабилизации напряжения источника питания в случае распыления охлаждаемой ( $I_{хол}$ ,  $W_{хол}$ ) и «горячей» ( $I_{гор}$ ,  $W_{гор}$ ) Ni мишеней.

При распылении «горячей» Ni мишени изменения электрических характеристик диода происходили в два этапа. Сначала наблюдается скачкообразное повышение значений тока и мощности разряда за счёт фазового магнитного перехода материала мишени, а затем их плавное изменение, но в

меньшей степени – только на 2,5%. Причина этих изменений состоит в формировании эрозионной канавки, которая приводит к увеличению распыляемой площади и незначительному росту индукции магнитного поля МРС за счёт уменьшения расстояния между распыляемой поверхностью и магнитной системой магнетрона. Поэтому магнетронные диоды с «горячей» магнитной мишенью будут более стабильны. С их помощью процесс формирования Ni плёнок обладает большей повторяемостью, и становится возможным достижение большей плотности мощности разряда при равных условиях с распылением ферромагнитных мишеней [92]. Это даёт существенные преимущества как в технологическом плане (повторяемость рабочих параметров), так и для обеспечения постоянства структурных и функциональных свойств Ni плёнок.

Важный параметр процесса осаждения покрытий – давление в вакуумной камере. В большинстве технологий стараются использовать пониженные рабочие давления (порядка 0,1 Па и ниже) [93]. Для достижения относительно высокой плотности мощности разряда при распылении мишеней из ферромагнитных материалов принято использовать повышенное рабочее давление [94]. Его снижение может быть выгодно с позиции увеличения скорости осаждения и энергии частиц в эрозионном потоке материала, достигающего поверхности подложки, и, соответственно, улучшения адгезии формируемого покрытия. В этой связи был выполнен следующий эксперимент. Производилось распыление «горячей» Ni мишени при стабилизации плотности мощности разряда в диапазоне 6-16 Вт/см<sup>2</sup> и начальном рабочем давлении в камере 0,2 Па. Как было показано ранее (см. рис. 3.8), в этом случае наблюдаются снижение напряжения и повышение тока разряда. Для компенсации этого эффекта поток рабочего газа в камеру (аргона) постепенно уменьшали, это приводило к снижению рабочего давления и, соответственно, к поддержанию постоянными электрических параметров диода. В этом случае можно построить зависимость рабочего давления от времени распыления «горячей» Ni мишени (рис. 3.14).

Например, при распылении «горячей» Ni мишени при плотности мощности разряда 16 Вт/см<sup>2</sup> и начальном давлении 0,2 Па значения тока и напряжения были

1,33 А и 743 В, соответственно. При переходе материала мишени в парамагнитное состояние давление, необходимое для поддержания этих электрических параметров, составляет 0,108 Па. Таким образом, МРС с «горячей» Ni мишенью позволяет сформировать разряд с теми же электрическими характеристиками, что и для классического магнетрона, но при пониженном давлении.

Кроме этого, по мере повышения плотности мощности разряда минимальное рабочее давление, необходимое для поддержания начальных значений электрических параметров разряда, уменьшается (0,124 Па – при 6 Вт/см<sup>2</sup> и 0,108 Па – при 16 Вт/см<sup>2</sup>). Возможно, это связано с влиянием температуры мишени на эффективность ионизации атомов в разрядном промежутке, которая возрастает при нагреве распыляемой мишени. Повышение плотности мощности разряда приводит к увеличению температуры поверхности Ni мишени. Поэтому требуется меньшее давление рабочего газа.

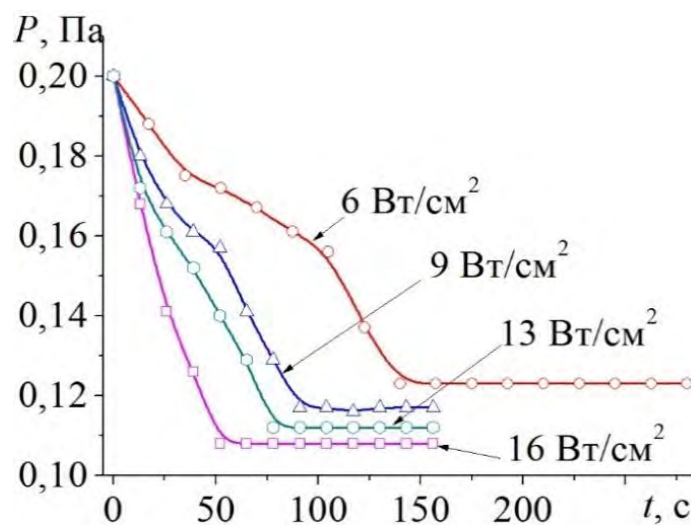


Рисунок 3.14. Рабочее давление в камере при поддержании постоянными электрических параметров разряда в случае распыления «горячей» Ni мишени.

Из полученных результатов исследования характеристик следует, что при увеличении температуры мишени напряжение уменьшается, а ток разряда и скорость эрозии мишени растут. Это может оказывать заметное влияние на скорость осаждения плёнок и их свойства.

### 3.4. Изучение плазмы МРС при распылении «горячей» мишени

Анализ плазмы, формируемой в магнетронном диоде, позволяет судить о физике процессов, происходящих на поверхности мишени, и их кинетике. Изучение атмосферы вакуумной камеры необходимо для отслеживания условий осаждения плёнок, что важно для выявления факторов, оказывающих влияние на формирование их свойств.

Для получения данных о составе плазмы МРС с охлаждаемой и «горячей» мишенями был использован оптико-эмиссионный спектрометр Avantes. В процессе экспериментов производилась регистрация оптических спектров в диапазоне 220-925 нм. Волновод спектрометра был установлен в камере так, чтобы фиксировать сигнал от потоков плазмы, сосредоточенных в области мишени на расстоянии около 10 мм от её поверхности. Расшифровка полученных спектров производилась с помощью базы данных NIST [95].

Анализ атмосферы вакуумной камеры выполнялся с использованием масс-спектрометра HPQ-2S в диапазоне 0-50 а.е.м.

**Распыление хромовой мишени.** Эксперимент по изучению плазмы разряда в случае распыления охлаждаемой и «горячей» Cr мишеней проводился при рабочем давлении в камере 0,2 Па и плотности мощности разряда 6-33 Вт/см<sup>2</sup>. Первоначально магнетронный диод выводился в рабочий режим в течение 8 минут. Далее происходила регистрация оптических спектров, длительность однократного измерения составляла 1,05 мс, а число измерений для каждой точки – 20. В результате были получены характерные линейчатые спектры (рис. 3.15).

Для анализа этих спектров были определены суммарные величины оптических сигналов ионов и атомов хрома, ионов аргона по следующей формуле:

$$\sum_{\lambda=0}^n I_{\lambda},$$

где  $\lambda$  – длина волны какой-либо из компонент плазмы из оптического спектра (из рис. 3.14),  $I$  – интенсивность сигнала какой-либо из компонент плазмы на длине волны  $\lambda$ .



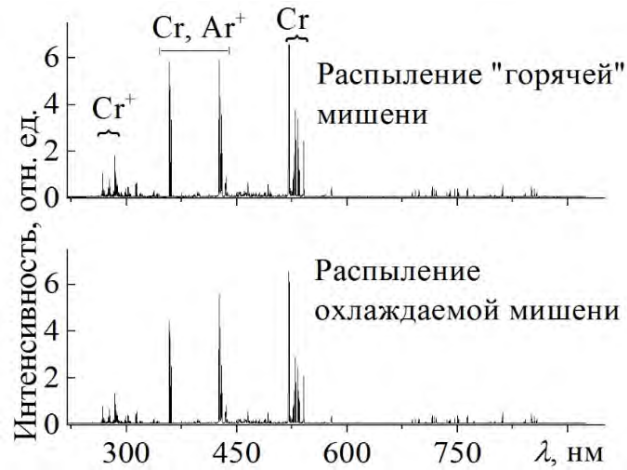


Рисунок 3.15. Оптические спектры плазмы при распылении охлаждаемой и «горячей» Cr мишеней.

Затем были построены зависимости общих сигналов от плотности мощности разряда (рис. 3.16).

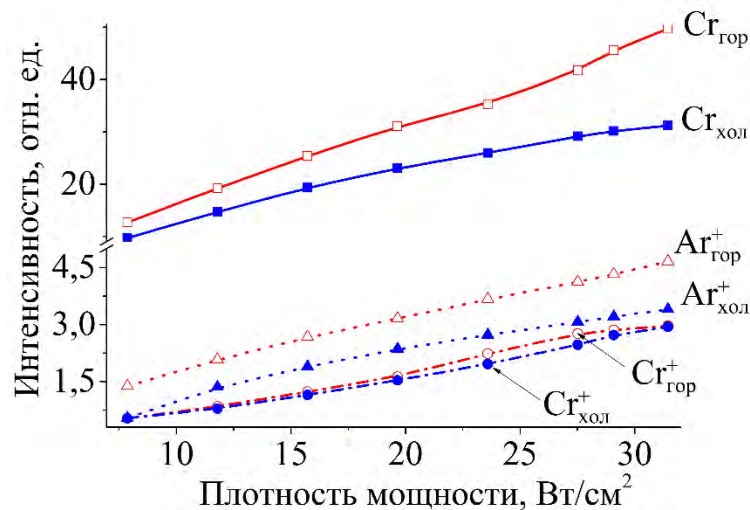


Рисунок 3.16. Общий сигнал от ионов и атомов Cr и Ar в зависимости от плотности мощности разряда при распылении «горячей» и охлаждаемой Cr мишеней в среде Ar.

При увеличении  $Q$  интенсивности излучения всех компонент плазмы возрастают. Повышение амплитуды сигналов  $Ar^+$  и  $Cr^+$  свидетельствует об увеличении тока разряда, что коррелирует с данными исследований электрических характеристик диодов. А рост интенсивности сигнала от атомов Cr подразумевает повышение плотности эрозионного потока, поступающего с поверхности мишени [96]. Здесь хорошо прослеживается влияние температуры мишени на электрические характеристики МРС и скорость эрозии её поверхности. Амплитуда



оптического сигнала  $\text{Ag}^+$  выше для случая распыления «горячей» мишени. Это подтверждают результаты исследований, представленных в разделе 3.3. При повышении температуры поверхности мишени ионизация атомов разрядного промежутка усиливается, вызывая рост тока разряда. Аналогичные зависимости наблюдаются и для нейтральных атомов  $\text{Cr}$ . При увеличении плотности мощности разряда в случае распыления «горячей» мишени повышается её температура. Это усиливает интенсивность эрозии атомов  $\text{Cr}$  с поверхности мишени. При  $Q=27 \text{ Вт/см}^2$  оптический сигнал  $\text{Cr}_{\text{гор}}$  возрастает. Это может свидетельствовать о формировании дополнительного потока атомов за счёт сублимации мишени.

Так как магнетронное распыление характеризуется не только потоком нейтральных атомов с поверхности мишени, но и подразумевает ионизацию этого потока в разрядном промежутке, то важно также рассмотреть взаимосвязь между нейтральной и ионной компонентами эрозионного потока, который может достичь поверхности подложки. На рис. 3.17 показано соотношение оптических сигналов ионов  $\text{Cr}$  к нейтральным атомам в зависимости от плотности мощности разряда.

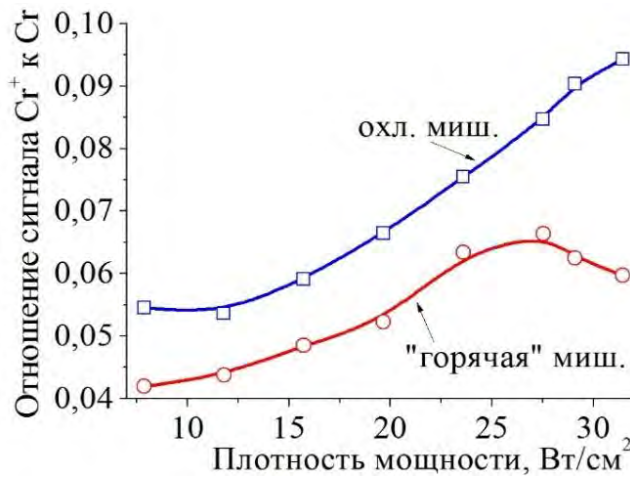


Рисунок 3.17. Соотношение интенсивностей оптических сигналов ионной компоненты к нейтральным атомам  $\text{Cr}$  в плазме магнетронного диода с «горячей» и охлаждаемой мишенями.

Обнаружено, что при повышении  $Q$  интенсивность оптического сигнала  $\text{Cr}^+$  усиливается быстрее, чем для нейтральных атомов. Это происходит за счёт повышения пикового тока разряда с ростом плотности мощности (см. рис. 3.9), в этом случае повышается вероятность ионизации атомов материала мишени. Такая особенность характерна для сильноточных систем [97]. Однако наблюдаются и

существенные различия в поведении рассматриваемых зависимостей в области  $Q=27-33$  Вт/см<sup>2</sup>. Ниже этого диапазона соотношение сигналов  $\text{Cr}^+/\text{Cr}$  возрастает в обоих случаях. Когда плотность мощности становится более 27 Вт/см<sup>2</sup>, вид зависимости остаётся неизменной при распылении охлаждаемой мишени: она продолжает возрастать. Но при распылении «горячей» мишени соотношение сигналов  $\text{Cr}^+/\text{Cr}$  убывает. Это может свидетельствовать только о том, что поток нейтральных атомов с поверхности такой мишени заметно возрос. Учитывая, что снижение оптических сигналов ионов в плазме не наблюдается и ток разряда продолжает линейно возрастать, то причина, вызывающая такое усиление потока нейтральных атомов, должна иметь «тепловую природу». Единственный механизм, согласующийся с полученными экспериментальными данными о температуре распыляемой мишени и повышении оптического сигнала потока нейтральных атомов  $\text{Cr}$ , – это сублимация поверхности «горячей» мишени.

Анализ атмосферы вакуумной камеры производился до, по истечению 10 и 20 минут с начала распыления мишени и после процесса напыления  $\text{Cr}$  плёнок. Для этого использовались конструкции магнетронных диодов с охлаждаемой и «горячей» мишенями. Результаты этих измерений показаны на рис. 3.18.

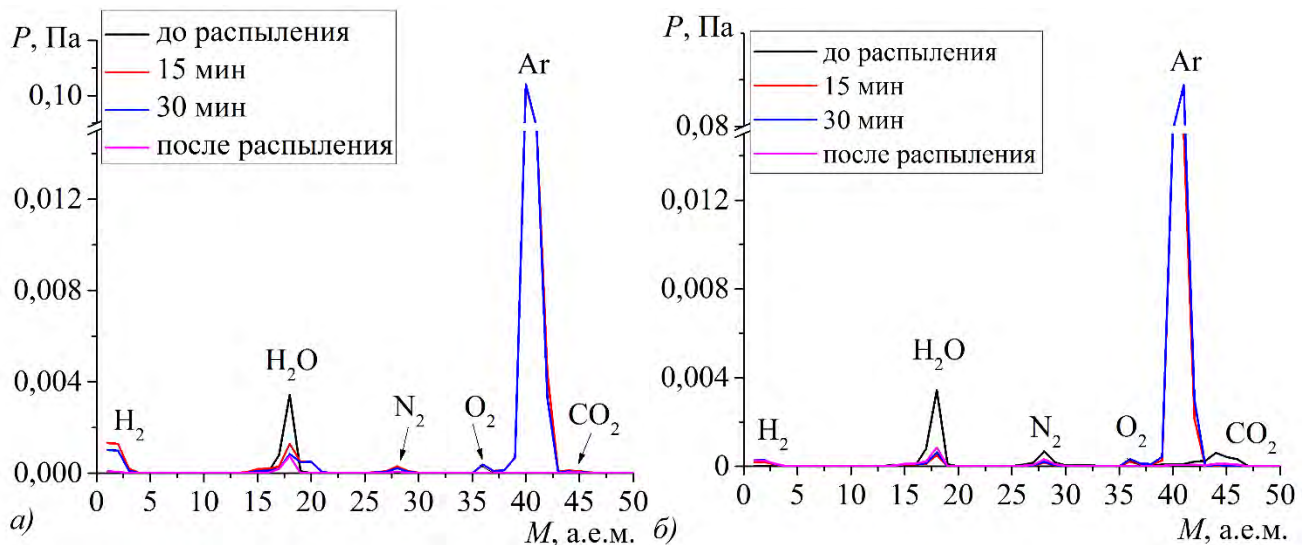


Рисунок 3.18. Атмосфера камеры при распылении (а) охлаждаемой и (б) «горячей»  $\text{Cr}$  мишеней.

Показано, что в атмосфере вакуумной камеры присутствуют большое количество водяных паров ( $\text{H}_2\text{O}$ ), атомы рабочего газа ( $\text{Ar}$ ) и молекулы газов из

остаточной атмосферы ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ). Других газовых включений не обнаружено, что фиксирует отсутствие нежелательных процессов, вызывающих загрязнение атмосферы камеры в процессе напыления плёнок. Наличие достаточно большого количества воды обусловлено типом высоковакуумного насоса, используемого в экспериментах. Турбомолекулярный насос имеет крайне низкую скорость откачки паров воды.

При распылении «горячей»  $\text{Cr}$  мишени количество воды в камере снижается значительно. Возможно, что это вызвано усилением диссоциации воды на водород и кислород под действием теплового потока с поверхности мишени, которые в дальнейшем откачиваются высоковакуумным насосом.

**Распыление никелевой мишени.** Для анализа плазмы газового разряда в случае распыления охлаждаемой и «горячей»  $\text{Ni}$  мишеней был проведён следующий эксперимент. При подаче на диод плотности мощности ( $16 \text{ Вт/см}^2$ ) и поддержании давления  $0,2 \text{ Па}$  проводилась регистрация оптического спектра плазмы. Запись спектра происходила каждые 5 секунд. Далее полученные данные были расшифрованы, просуммированы интенсивности сигналов каждой из компонент (ионы  $\text{Ar}$ , атомы  $\text{Ni}$ ) и нормированы относительно интенсивности оптического сигнала в начальный момент времени. Результаты этого эксперимента представлены на рис. 3.19.

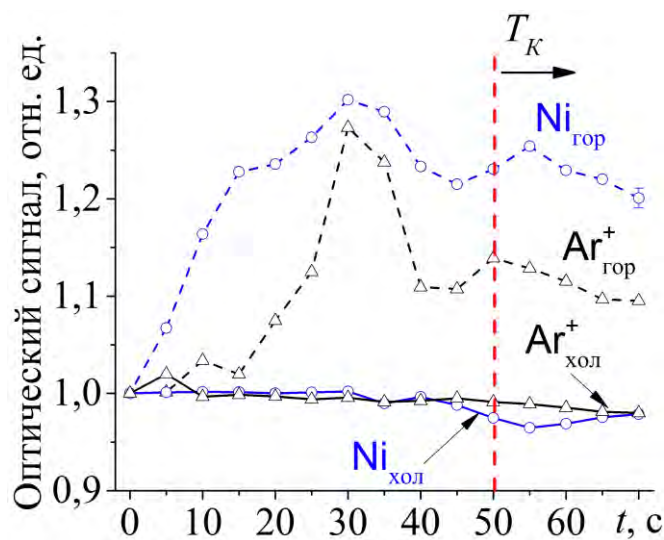


Рисунок 3.19. Изменение оптических сигналов плазмы МРС при распылении охлаждаемой ( $\text{Ni}_{\text{хол}}$ ,  $\text{Ar}^+_{\text{хол}}$ ) и «горячей» ( $\text{Ni}_{\text{гор}}$ ,  $\text{Ar}^+_{\text{гор}}$ ) мишеней:  $T_K$  — температура Кюри.

Здесь можно наблюдать, что при распылении охлаждаемой мишени изменение оптических сигналов от компонент плазмы не происходит. В случае использования конструкции с «горячей» мишенью наблюдается увеличение сигналов атомов Ni и ионов Ag в течение первых 40 секунд, после чего они стабилизируются. Причём длительность этих процессов стабилизации совпадает с временем достижения точки Кюри для рассматриваемой нами конструкции МРС и коррелирует с результатами предыдущих исследований.

Относительное повышение амплитуды сигнала  $Ag^+_{гор}$  свидетельствует об увеличении тока разряда в системе при фазовом магнитном переходе материала мишени. Возрастание интенсивности сигнала  $Ni_{гор}$  может указывать на повышение плотности потока этих атомов с поверхности мишени, т.е. усиливается её эрозия. Анализ атмосферы вакуумной камеры при распылении охлаждаемой и «горячей» Ni мишеней представлен на рис. 3.20.

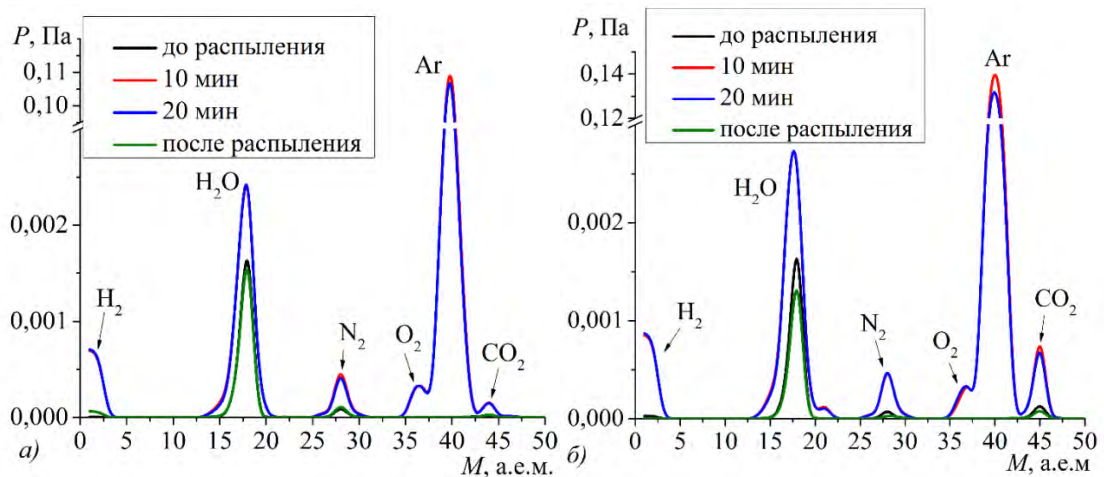


Рисунок 3.20. Атмосфера камеры при распылении (а) охлаждаемой и (б) «горячей» Ni мишеней.

При использовании МРС с «горячей» мишенью наблюдается снижение количества водяных паров. Это также может быть вызвано более высокой скоростью роста плёнок и диссоциацией воды на водород и кислород и их последующей откачкой. Не выявлено негативных факторов (например, дегазации, эрозии конструктивных узлов), которые были бы сопряжены с нагревом металлической мишени и могли бы повлиять на процесс роста покрытий.

### 3.5. Потоки энергии и вещества, поступающие на подложку

Скорость роста покрытий и их свойства определяются характеристиками потоков энергии и вещества, поступающих на подложку. Управление ими позволяет получать материалы с заданными структурными и функциональными свойствами. Поэтому представляется важным вопрос о формировании потоков энергии и вещества при распылении «горячих» металлических мишеней. Необходимо получить их свойства и сравнить полученные данные с результатами, характерными для магнетронного распыления охлаждаемой мишени.

С этой целью было проведено несколько серий экспериментов по осаждению покрытий из Cr и Ni, а также выполнены расчёты потоков энергии и вещества, поступивших на подложку. Для этого была использована математическая модель тепло- и массопереноса в магнетронном диоде, разработанная профессором Блейхер Г.А. [79,98]. Корректность результатов, полученных в результате расчётов, оценивалась путём сравнения с экспериментальными данными о скорости осаждения покрытий и температуре подложки в процессе осаждения.

**Модель тепло- и массопереноса на подложку при магнетронном распылении.** При магнетронном распылении металлических мишеней в среде инертных газов в качестве основных компонентов энергии, которая поступает на подложку, обычно рассматривается энергия, приносимая осаждаемыми частицами и ионами (когда реализуется подача потенциала смещения на подложку) [17]. Роль других факторов незначительна. Но при распылении металлических мишеней, нагреваемых до высоких температур, также следует учитывать дополнительные источники энергии: тепловое излучение с поверхности мишени и поток сублимированных частиц [99].

В общем виде плотность потока энергии ( $F$ ), поступающей на подложку, описывается как:

$$F = F_{\text{изл}} + F_{\text{конд}} + F_{\text{кин}}, \quad (3.18)$$

где  $F_{\text{изл}}$  – плотность потока теплового излучения,  $F_{\text{конд}}$  – плотность потока тепла, выделяющегося на поверхности подложки при конденсации распылённых и

сублимированных атомов,  $F_{кин}$  – плотность потока кинетической энергии распылённых и сублимированных атомов, ионов из плазмы, достигших подложки.

При осаждении покрытий подложка обычно устанавливается соосно с распыляемой мишенью (см. рис. 3.21) [79]. Тогда плотность потока теплового излучения от мишени на поверхность подложки имеет следующий вид:

$$F_{изл} = \frac{L^2}{\pi \cdot S_{подл}} \cdot \iint_{S_{миш}} \frac{\varepsilon \cdot \sigma_{SB} \cdot (T_{миш}^4(x_{миш}, y_{миш}) - T_{подл}^4) \cdot dx_{миш} \cdot dy_{миш}}{(L^2 + (X - x_{миш})^2 + (Y - y_{миш})^2)^2}, \quad (3.19)$$

где  $x_{миш}$  и  $y_{миш}$  – координаты элементарной площадки подложки,  $L$  – расстояние между параллельно расположенными мишенью и подложкой,  $S_{подл}$  – площадь подложки,  $\varepsilon$  – степень черноты,  $T_{миш}(x_{миш}, y_{миш})$  – температура на элементарной площадке поверхности мишени с координатами  $x_{миш}$ ,  $y_{миш}$ ,  $T_{подл}$  – температура подложки,  $S_{миш}$  – площадь облучаемой поверхности мишени.

Плотность потока тепла, выделяющегося на поверхности подложки при конденсации распылённых и сублимированных атомов:

$$F_{конд} = U_{св} \cdot V, \quad (3.20)$$

где  $V$  – плотность потока осаждаемых частиц (шт./( $m^2 \cdot c$ )).

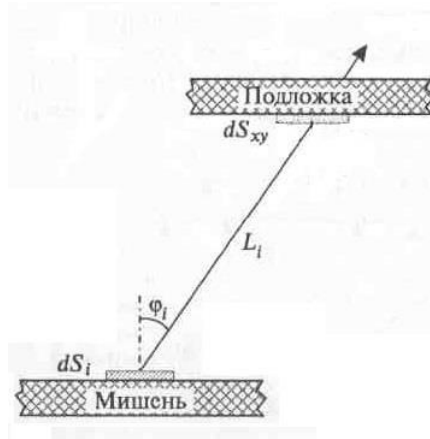


Рисунок 3.21. Осаждение плёнок на подложке в точке с координатами  $X$  и  $Y$  при формировании потока частиц и энергии на элементарной площадке мишени [56].

Для МРС с сублимацией поверхности мишени плотность потока осаждаемых частиц  $V$  в точке на подложке с координатами  $(x_{миш}, y_{миш})$  в момент времени  $t$ , отсчитываемый от начала действия импульса тока МРС, складывается из распылённых и сублимированных частиц и рассчитывается как:

$$V(x, y, t) = V_{\text{расп}}(x, y, t) + V_{\text{суб}}(x, y, t), \quad (3.21)$$

$$V_{\text{расп}}(x, y, t) = \frac{1}{\pi} \iint_{S_{\text{миш}}} \frac{V_{\text{расп}}(x, y, t-t') \cdot L^2 \cdot dx_{\text{миш}} \cdot dy_{\text{миш}}}{(L^2 + (X-x_{\text{миш}})^2 + (Y-y_{\text{миш}})^2)^2}, \quad (3.22)$$

где  $t'$  – время пролёта частиц с элементарной площадки с координатами  $(x_{\text{миш}}, y_{\text{миш}})$  на поверхности мишени в момент времени  $(t-t')$  до подложки.

Плотность потока осаждаемых сублимированных атомов в установившемся режиме работы МРС рассчитывается по следующей формуле:

$$V_{\text{суб}}(x, y, t) = \frac{L^2}{\pi} \iint_{S_{\text{миш}}} \frac{V_{\text{суб}}(x, y, t) \cdot dx_{\text{миш}} \cdot dy_{\text{миш}}}{(L^2 + (X-x_{\text{миш}})^2 + (Y-y_{\text{миш}})^2)^2}. \quad (3.23)$$

Плотность потока кинетической энергии распылённых, сублимированных атомов и ионов, достигших подложки:

$$F_{\text{кин}} = F_{\text{кин,расп}} + F_{\text{кин,суб}} + F_{\text{кин,ион}}, \quad (3.24)$$

где  $F_{\text{кин,расп}}$  и  $F_{\text{кин,суб}}$  – плотность потока кинетической энергии распылённых и сублимированных атомов,  $F_{\text{кин,ион}}$  – плотность потока кинетической энергии ионов.

При расчётах плотности потока кинетической энергии распылённых и сублимированных частиц используется наиболее вероятная энергия спектра Томпсона и средняя скорость из распределения Максвелла [96, 100]:

$$F_{\text{кин,расп}} = \frac{U_{\text{св}} \cdot V_{\text{расп}}}{2}. \quad (3.25)$$

$$F_{\text{кин,суб}}(x, y) = \frac{L^2}{\pi} \iint_{S_{\text{миш}}} \frac{\left( \left( 4 \cdot k_B \cdot \frac{T_{\text{миш}}(x_{\text{миш}}, y_{\text{миш}})}{\pi} \right) \cdot V_{\text{суб}}(x_{\text{миш}}, y_{\text{миш}}) \cdot n_0 \right) \cdot dx_{\text{миш}} \cdot dy_{\text{миш}}}{(L^2 + (X-x_{\text{миш}})^2 + (Y-y_{\text{миш}})^2)^2}, \quad (3.26)$$

где  $V_{\text{расп}}$  – скорость осаждения покрытия за счёт распыления мишени [шт./ $(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ],  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $n_0$  – ядерная плотность вещества мишени.

Плотность потока кинетической энергии ионов на подложку может быть получена следующим образом.

$$F_{\text{кин,ион}} = \frac{j_{\text{подл}}}{q_e} \cdot \overline{E_{\text{и}}}, \quad (3.27)$$

где  $j_{\text{подл}}$  – плотность тока ионов, поступивших на подложку,  $\overline{E_{\text{и}}}$  – средняя энергия ионов, которая принимается как  $U_{\text{см}} \cdot q_e$  [17],  $U_{\text{см}}$  – напряжение смещения подложки,  $q_e$  – элементарный заряд.

Однако при осаждении покрытий на подложку необходимо учитывать и потери энергии:

$$F_{\text{потери}} = F_{\text{подл,изл}} + F_{\text{расп}}, \quad (3.28)$$

где  $F_{\text{подл,изл}}$  – плотность потока энергии за счёт излучения подложки,  $F_{\text{расп}}$  – плотность потока энергии, уносимой распылёнными частицами при бомбардировке подложки ионами.

Плотность потока энергии с поверхности подложки за счёт её теплового излучения может быть описана формулой:

$$F_{\text{подл,изл}} = \varepsilon \cdot \sigma_{SB} \cdot (T_{\text{подл}}^4 - T_{\text{ст}}^4), \quad (3.29)$$

где  $T_{\text{подл}}$  – температура подложки,  $T_{\text{ст}}$  – температура стенок вакуумной камеры (обычно она принимается равной комнатной температуре).

При подаче потенциала смещения на подложку становится возможным перераспыление растущей плёнки ионами, вытягиваемыми из плазмы. В этом случае часть энергии может уноситься этими распылёнными частицами и описывается следующим образом:

$$F_{\text{расп}} = \frac{U_{\text{св}}}{2} \cdot v_{\text{подл,расп}}, \quad (3.30)$$

где  $v_{\text{подл,расп}}$  – плотность потока распылённых атомов с подложки (шт./( $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ )).

Для проверки корректности расчётов плотности потока энергии на подложку необходимо определить баланс энергии в ней. С этой целью требуется решить краевую задачу, сформулированную на основе уравнения теплопроводности, записанную в цилиндрической системе координат:

$$\frac{\partial E(z,r,t)}{\partial t} = \lambda \cdot \left( \frac{\partial^2 T(z,r,t)}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T(z,r,t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 T(z,r,t)}{\partial r^2} \right), \quad (3.31)$$

где  $E(z,r,t)$  и  $T(z,r,t)$  – тепловая составляющая внутренней энергии и температура подложки,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности материала подложки.

На рис. 3.22 показана схема области расчёта температуры подложки.

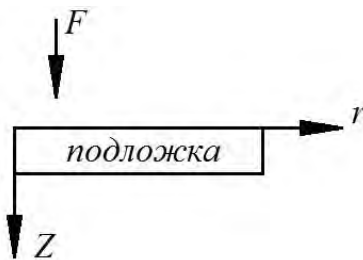


Рисунок 3.22. Схема области расчета баланса энергии в подложке:  $F$  – плотность потока энергии, поступающей на подложку.



Граничное условие на поверхности, где расположена подложка:

$$\lambda \left. \frac{\partial T(z,r,t)}{\partial z} \right|_{z=0} + F = F_{\text{потери}}, \quad (3.32)$$

Начальное условие  $T(z,r)=T_0(z,r)$ , где  $T_0$  – исходная температура, равная комнатной.

На основе вышеприведённой методики рассчитаны скорости осаждения хрома и произведена оценка плотности потока энергии на подложку. Корректность модели проверялась путём сравнения данных о температуре подложки, полученных экспериментально и с помощью расчётов.

**Распыление хромовой мишени.** Для получения экспериментальных данных о влиянии типа мишени на скорость осаждения Cr были получены покрытия на подложках из стекла ГОСТ 19808-86 (75x25x1 мм<sup>3</sup>) с помощью магнетронных диодов с охлаждаемой и «горячей» мишенями при давлении в рабочей камере 0,2 Па и при поддержании плотности мощности в диапазоне 7-33 Вт/см<sup>2</sup>. Время осаждения каждого из образцов – 10 минут. Перед нанесением покрытий поверхность подложек была протравлена в среде Ag при давлении 0,1 Па с помощью ионного источника. Их обработка проводилась в течение 20 мин при напряжении 3 кВ и токе 40 мА. Для системы с «горячей» Cr мишенью дополнительно выполнялась её тренировка в течение 8 мин для разогрева поверхности мишени до установившейся температуры. Её достижение отслеживалось по стабилизации тока и напряжения разряда.

На рис. 3.23 приведены результаты расчётов, выполненных по вышеприведённой методике, и данные о скорости осаждения Cr покрытий.

Видно, что расчётные и экспериментальные данные хорошо коррелируют. Скорость осаждения за счёт распыления (кр. 1) с увеличением  $Q$  растёт линейно. Скорость роста плёнок Cr за счёт сублимации (кр. 2) поверхности мишени становится отличной от нуля при плотности мощности разряда 24 Вт/см<sup>2</sup> ( $T_{\text{нов}} \sim 1500$  К) и далее возрастает по экспоненте. Именно в этом диапазоне возникает сублимация поверхности мишени, что коррелирует с результатами расчётов (см. рис. 3.2).

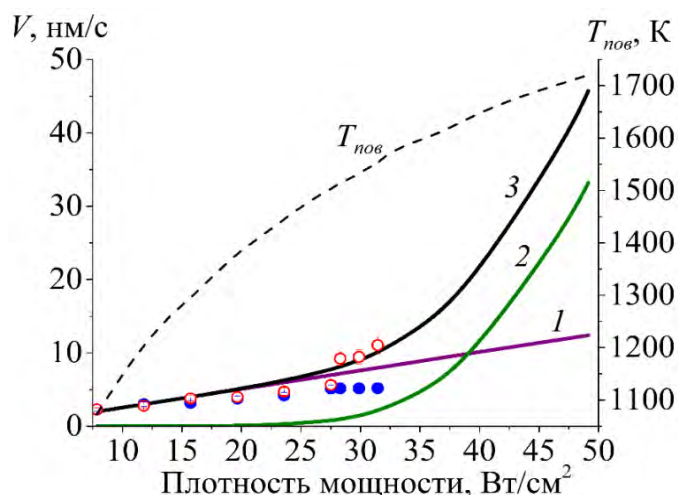


Рисунок 3.23. Зависимости скорости роста  $Sr$  покрытий от плотности мощности разряда: 1 – за счёт распыления (расчёт); 2 – за счёт сублимации (расчёт); 3 – полная скорость осаждения (расчёт);  $\circ$  – в случае использования МРС с «горячей» мишенью (эксп.);  $\bullet$  – из охлаждаемой мишени (эксп.). Показана температура поверхности мишени.

Полная скорость роста (кр. 3) хромовых покрытий нелинейно зависит от  $Q$ . В области до  $24 \text{ Вт/см}^2$  она полностью повторяет вид зависимости скорости осаждения за счёт распыления, далее – определяется уже двумя механизмами эрозии поверхности мишени одновременно. При дальнейшем увеличении плотности мощности разряда диод с «горячей» мишенью может обеспечивать существенно ббольшую скорость осаждения, она будет определяться сублимацией мишени как доминирующий механизм эрозии её поверхности [101]. Например, при  $Q=47 \text{ Вт/см}^2$  доля сублимированного вещества в осаждаемом потоке будет составлять почти  $\frac{3}{4}$  от всего потока частиц [32].

Подача потенциала смещения является одним из инструментов для регулирования потока энергии, поступающей на подложку. Этот приём используется для контроля структурных и функциональных свойств. Однако при этом возможно распыление растущего покрытия ионами из плазмы. Для оценки влияния потенциала смещения на подложке на скорость осаждения плёнок с помощью МРС с «горячей» мишенью была выполнена серия экспериментов. Их условия представлены в таблице 3.2.

На рис. 3.24 показаны зависимости скорости осаждения  $Sr$  покрытий при распылении «горячей» мишени. Видно, что подача потенциала смещения на

подложку приводит к снижению удельной скорости осаждения покрытий. Причём по мере его увеличения скорость осаждения снижается значительней. Для количественной оценки влияния потенциала смещения на скорость осаждения можно использовать следующее соотношение:

$$\delta^i = \frac{(V^i - V^0)}{V^0} \times 100\%, \quad (3.33)$$

где  $i$  – потенциал смещения,  $V^0$  – скорость осаждения покрытий на заземлённую подложку,  $V^i$  – скорость осаждения на подложку при подаче потенциала смещения.

Таблица 3.2 - Параметры процесса распыления «горячей» Ст мишени при смещении подложки

| №  | $Q$ , Вт/см <sup>2</sup> | $U$ , В | $I_{ср}$ , А | $I_{пик}$ , А | $U_{см}$ , В | $I_{подл}$ , мА/см <sup>2</sup> | $t$ , мин |
|----|--------------------------|---------|--------------|---------------|--------------|---------------------------------|-----------|
| 1  | 16                       | 545     | 1,85         | 14,2          | заземл.      | 0,41                            | 15        |
| 2  |                          | 549     | 1,82         | 14,0          | -20          | 2,65                            |           |
| 3  |                          | 533     | 1,88         | 14,5          | -40          | 3,67                            |           |
| 4  | 24                       | 617     | 2,42         | 19,5          | заземл.      | 0,61                            | 15        |
| 5  |                          | 606     | 2,47         | 19,7          | -20          | 4,29                            |           |
| 6  |                          | 580     | 2,59         | 20,3          | -40          | 5,71                            |           |
| 7  | 28                       | 651     | 2,62         | 21,9          | заземл.      | 0,72                            | 10        |
| 8  |                          | 659     | 2,70         | 22,2          | -20          | 4,90                            |           |
| 9  |                          | 620     | 2,64         | 21,9          | -40          | 6,73                            |           |
| 10 | 30                       | 670     | 2,97         | 25,8          | заземл.      | 0,82                            | 8         |
| 11 |                          | 677     | 2,93         | 25,6          | -20          | 5,31                            |           |
| 12 |                          | 667     | 2,91         | 25,0          | -40          | 7,55                            |           |

**Примечание:**  $Q$  – плотность мощности разряда,  $U$  – напряжение разряда,  $I_{ср}$  – ток разряда,  $I_{пик}$  – пиковый ток разряда,  $I_{подл}$  – плотность тока ионов на подложку,  $t$  – время осаждения.

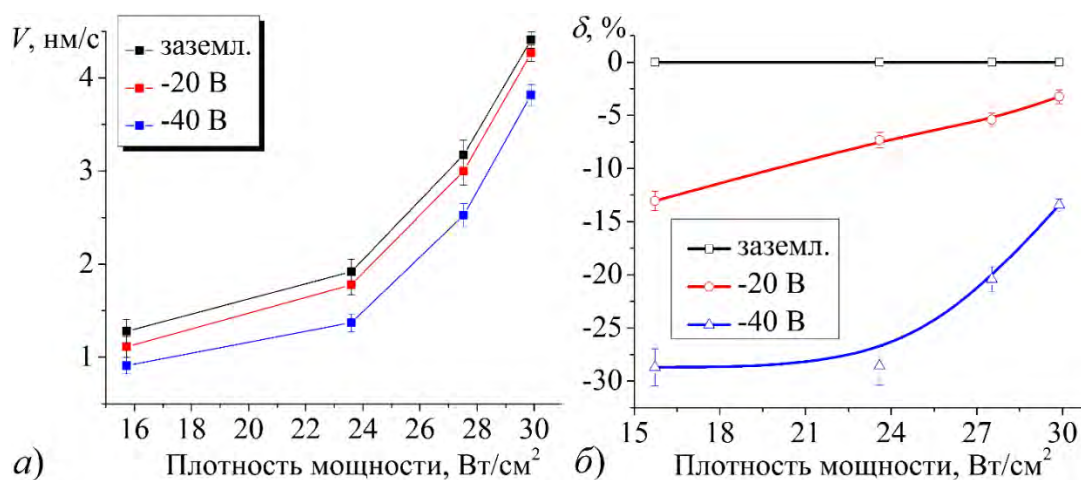


Рисунок 3.24. (а) Зависимость скорости осаждения Ст покрытий от плотности мощности разряда при подаче потенциала смещения на подложку. (б) Изменение скорости роста плёнок Ст в случае подачи потенциала смещения.

При плотности мощности разряда  $16 \text{ Вт/см}^2$  происходит интенсивное распыление растущего покрытия, и скорость осаждения снижается на 13,0% и 28,7% при потенциале смещения -20 В и -40 В, соответственно. Такие данные характерны для магнетронного распыления, например, в [102].

Однако при повышении  $Q$ , наблюдается снижение потерь в скорости осаждения покрытий. Так при  $30 \text{ Вт/см}^2$  и подаче на подложку потенциала -20 и -40 В скорость осаждения  $\text{Cr}$  покрытий снижается соответственно на 3,2% и 13,4% относительно скорости роста плёнки на заземлённой подложке.

Уменьшение потерь в скорости осаждения  $\text{Cr}$  обусловлено усилением интенсивности потока сублимированных частиц на подложку по мере повышения плотности мощности разряда. Поэтому потенциал смещения в меньшей степени влияет на скорость роста  $\text{Cr}$  покрытий при магнетронном распылении «горячей» мишени [99].

Выполнены расчёты плотности потоков энергии, поступающей на подложку при распылении «горячей» и охлаждаемой  $\text{Cr}$  мишеней (рис. 3.25).

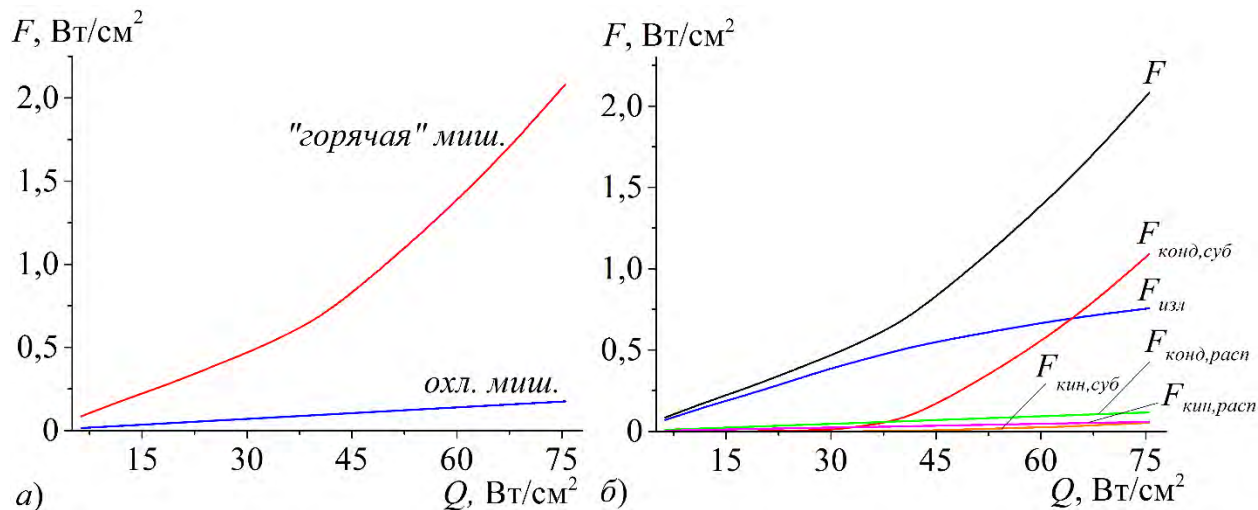


Рисунок 3.25. (а) Зависимость плотности потока энергии на подложку ( $F$ ) от плотности мощности разряда ( $Q$ ) при распылении «горячей» и охлаждаемой мишеней. (б) Распределение плотности потока энергии при распылении «горячей» мишени:  $F_{\text{конд,суб}}$  и  $F_{\text{конд,расп}}$  – за счёт конденсации сублимированных и распылённых атомов,  $F_{\text{кин,суб}}$  и  $F_{\text{кин,расп}}$  – за счёт кинетической энергии сублимированных и распылённых атомов,  $F_{\text{изл}}$  – за счёт теплового излучения мишени.

Наблюдается существенное различие (на порядок) величин плотности потока энергии на подложку при распылении «горячей» и охлаждаемой  $\text{Cr}$  мишеней.

Значительную роль в формировании потока энергии на подложке приобретает тепловое излучение нагретой металлической мишени. В диапазоне  $Q$  от 6 до 24 Вт/см<sup>2</sup> более 90% всего потока энергии поступает на подложку от этого источника. По мере повышения плотности мощности разряда заметным становится вклад потока кинетической энергии сублимированных частиц, а при 64 Вт/см<sup>2</sup> он превалирует над остальными компонентами энергии, поступающей на подложку [88].

Были произведены расчёты распределения плотности потока энергии на подложку в течение однократного импульса (рис. 3.26). Учитывая импульсный характер источника питания, можно утверждать, что распыление поверхности мишени происходит только в течение рабочей части импульса (т.е. когда к магнетронному диоду приложена разность потенциалов). Это приводит к тому, что поток расплётённых частиц и, соответственно, энергия, приносимая ими, поступают на подложку в импульсном режиме [103]. Однако остальные источники энергии имеют другую природу – тепловую. Они формируются при условии достижения заданного диапазона температуры и поддерживаются на одном и том же уровне при её стабилизации. Поэтому плотности потока теплового излучения и кинетическая энергия сублимированных частиц будут непрерывны в течение всего периода импульса.

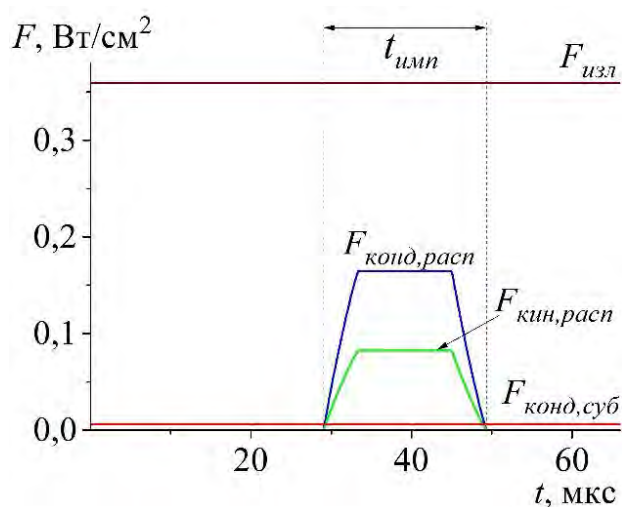


Рисунок 3.26. Распределение плотности потока энергии на подложку при распылении «горячей» мишени в течение одного импульса:  $t_{имп}$  – длительность рабочей части импульса (плотность мощности разряда – 28 Вт/см<sup>2</sup>).

На рис. 3.27 показаны зависимости плотности потоков энергии, поступающих на подложку, при подаче на неё потенциала смещения. Здесь наибольший вклад вносит поток энергии за счёт теплового излучения поверхности металлической мишени. В среднем он включает 85,5%, 63,8% и 56,2% от общей плотности потока энергии при осаждении на заземлённую и находящиеся под потенциалом смещения (-20 В, -40 В) подложки, соответственно.

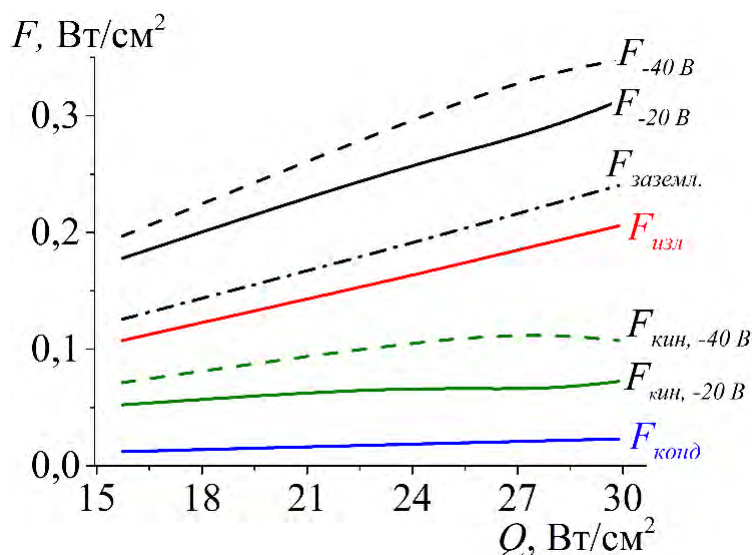


Рисунок 3.27. Плотность потока энергии на подложку при подаче на неё потенциала смещения:  $F_{изл}$  – за счёт теплового излучения мишени,  $F_{кин}$  – за счёт кинетической энергии осаждаемых атомов и ионов из плазмы,  $F_{конд}$  – за счёт конденсации осаждаемых частиц,  $F$  – общая плотность потока энергии на подложку.

Существенное влияние на общий поток энергии на подложку оказывает поток кинетической энергии осаждаемых частиц ( $F_{кин}$ ). Его вклад возрастает с 4,8 до 34,3% по мере повышения потенциала смещения до -40 В. Это вызвано увеличением потока ионов из плазмы на подложку. Роль сублимированных частиц в данном диапазоне плотности мощности разряда будет невелика [89], т.к. эти частицы обладают небольшой кинетической энергией (не более 0,134 эВ) по сравнению с энергией распылённых частиц  $\sim 2,047$  эВ (оценки кинетической энергии сублимированных и распылённых частиц выполнены в соответствии с распределением Максвелла и спектра Томпсона для распылённых атомов). Поэтому вклад сублимированных частиц в  $F_{кин}$  составляет не более 2,6% даже при

режиме осаждения, когда плотность потока таких частиц будет максимальна (при 30 Вт/см<sup>2</sup>).

В таблице 3.3 представлены расчётные и экспериментальные данные о температуре подложки для режимов осаждения Cr покрытий при подаче потенциала смещения. Измерения температуры подложки проводились с помощью термопары хромель-алюмель, которая крепилась к её задней поверхности. Результаты проведённых расчётов и экспериментальные данные имеют хорошую корреляцию, это подтверждает корректность используемой модели для описания потоков энергии на подложку.

Таблица 3.3 – Данные о плотности потоков энергии на подложку

| $Q$ , Вт/см <sup>2</sup>                              | $U_{см}$ , В | $T_{подл}$ , К (расчёт) | $T_{подл}$ , К (эксперимент) | $F$ , Вт/см <sup>2</sup> | $V_T$ , К/с |
|-------------------------------------------------------|--------------|-------------------------|------------------------------|--------------------------|-------------|
| 16                                                    | 0            | 389,7                   | 419,6                        | 0,175                    | 0,47        |
|                                                       | -20          | 421,8                   | 433,4                        | 0,200                    | 0,48        |
|                                                       | -40          | 433,0                   | 445,8                        | 0,219                    | 0,50        |
| 24                                                    | 0            | 429,8                   | 475,3                        | 0,270                    | 0,53        |
|                                                       | -20          | 468,0                   | 486,0                        | 0,290                    | 0,54        |
|                                                       | -40          | 486,0                   | 503,2                        | 0,327                    | 0,56        |
| 28                                                    | 0            | 412,4                   | 436,2                        | 0,275                    | 0,73        |
|                                                       | -20          | 438,2                   | 438,3                        | 0,285                    | 0,73        |
|                                                       | -40          | 463,0                   | 462,5                        | 0,335                    | 0,77        |
| 30                                                    | 0            | 401,2                   | 423,3                        | 0,300                    | 0,88        |
|                                                       | -20          | 425,1                   | 425,8                        | 0,315                    | 0,89        |
|                                                       | -40          | 437,9                   | 438,0                        | 0,350                    | 0,91        |
| <b>Примечание:</b> $V_T$ – скорость нагрева подложки. |              |                         |                              |                          |             |

При анализе структурных и функциональных свойств плёнок учитывается энергия на подложке. Для этого используется показатель  $E_a$ , характеризующий энергию в расчёте на один осаждённый атом:

$$E_a = \frac{F \cdot S_{подл}}{N_{подл}}, \quad (3.34)$$

где  $N_{подл}$  – число атомов, достигших подложки.

На рис. 3.28 показана зависимость удельной энергии, поступившей на подложку в расчёте на один осаждённый атом, от плотности мощности разряда для магнетронных диодов с охлаждаемой и «горячей» мишенями и при подаче потенциала смещения на подложку.



Наблюдается значительное повышение показателя  $E_a$  для системы с «горячей» мишенью с 6 до 42 эВ/атом. Это обусловлено увеличением общей плотности потока энергии, достигающей подложки, даже с учётом повышения скорости осаждения плёнок [88]. При подаче потенциала смещения (-40 В) на подложку  $E_a$  возрастает от 42-43 до 63-67 эВ/атом. Поэтому даже с учётом весомого вклада потока теплового излучения в общий поток энергии на подложку, роль потенциала смещения сохраняется, хоть в существенной меньшей мере по сравнению с магнетронным распылением охлаждаемой мишени.

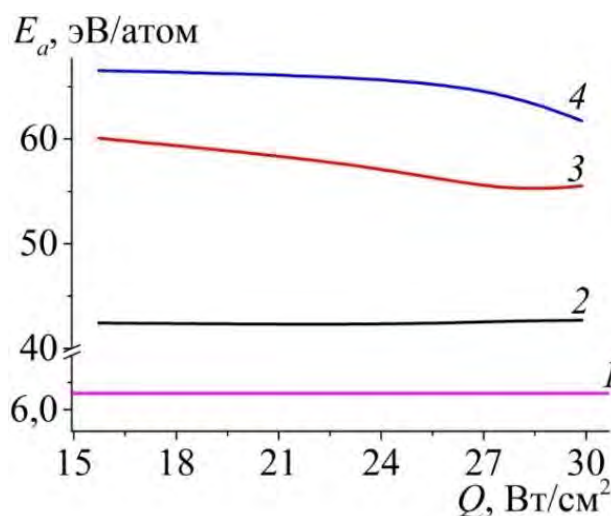


Рисунок 3.28. Зависимость удельной энергии в расчёте на один осаждённый атом от плотности мощности разряда при распылении (1) охлаждаемой и «горячей» Сг мишеней на заземлённую (2) и смещённые подложки при -20 В (3) и -40 В (4).

В общем виде процесс осаждения покрытий при распылении «горячей» металлической мишени может быть описан следующей схемой (рис. 3.29).

1. На подложку непрерывно поступают сублимированные частицы и поток лучистой энергии от нагретой мишени.

2. При подаче разности потенциалов между катодом и анодом магнетронного диода создаётся направленный поток распылённых частиц и ионов плазмы. Причём здесь могут быть как ионы рабочего газа, так и материала мишени.

Процесс осаждения приобретает непрерывный характер в отличие от систем распыления охлаждаемой мишени с импульсным источником питания, где потоки энергии и вещества достигают подложки в импульсно-периодическом режиме [18].



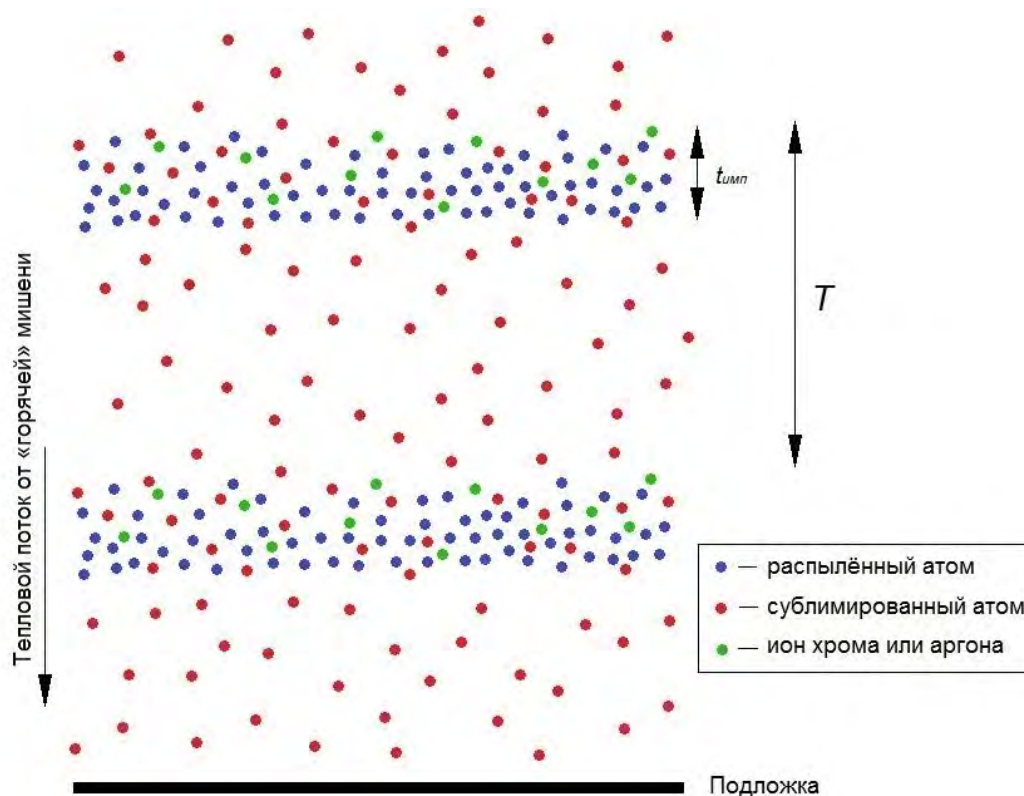


Рисунок 3.29. Процесс осаждения металлических покрытий с помощью магнетронного диода при сублимации материала мишени:  $T$  – период импульса,  $t_{имп}$  – длительность рабочего импульса.

**Распыление никелевой мишени.** Для анализа влияния типа мишени на скорость осаждения Ni покрытий были выполнены эксперименты по их формированию с помощью магнетронного диода с «горячей» и охлаждаемой мишенями. Время нанесения плёнок Ni в каждом режиме составляло 60 минут. Они осаждались на вращающуюся подложку (10 об./мин) при поддержании постоянным рабочего давления (0,2 Па). Перед осаждением покрытий происходила ионная очистка поверхности подложек в среде Ar при давлении 0,1 Па с помощью ионного источника (время обработки – 20 мин, напряжение – 3 кВ, ток – 40 мА). Затем проводилась «тренировка» мишени в течение 10 мин для очистки её поверхности от окислов и для перехода в режим «горячей» мишени.

На рис. 3.30 приведены результаты измерения скорости осаждения плёнок Ni. В обоих случаях скорость линейно зависит от  $Q$ , но при распылении «горячей» Ni мишени скорость нанесения больше на 20-25% [104]. Это хорошо коррелирует с результатами анализа спектра плазмы, где сигнал от нейтральных атомов Ni с течением времени повышался на 30-40% (см. рис. 3.19).

Увеличение скорости осаждения покрытий при распылении никелевой мишени, испытавшей магнитный фазовый переход, было зафиксировано в других работах [10,43,94]. Но полного понимания механизма изменения величины скорости осаждения покрытий в таком случае пока не получено и поэтому требует дополнительных исследований. Мы предполагаем, что увеличение скорости роста Ni покрытий при магнетронном распылении парамагнитной мишени может быть вызвано действием следующих факторов.

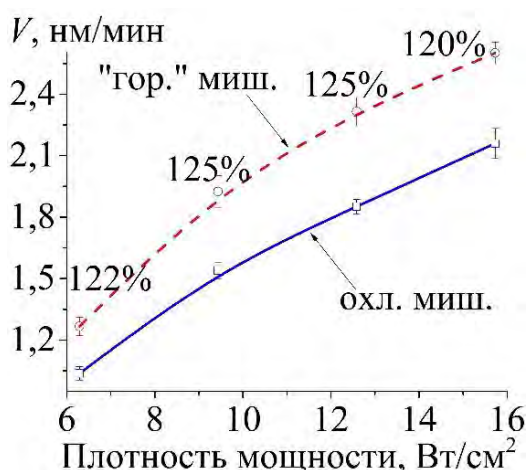


Рисунок 3.30. Зависимость скорости осаждения Ni покрытий от плотности мощности разряда ( $Q$ ).

1. Изменение скорости распыления материала мишени ввиду изменения электрических параметров разряда при переходе в режим «горячей» мишени. В разделе 3.3 было получено, что при нагреве Ni мишени напряжение разряда убывает, а ток повышается. Напряжение разряда определяет энергию ионов, которые бомбардируют мишень. Поэтому эта характеристика влияет на коэффициент распыления мишени. Ток разряда ответственен за количество таких ионов. Для анализа влияния параметров разряда на скорость эрозии Ni мишени был использован компьютерный пакет TRIM [105]. В режиме «горячей» мишени скорость распыления увеличивается на 9-11% в сравнении с производительностью МРС с охлаждаемой мишенью.

2. Уменьшение энергии связи атомов Ni в кристаллической решётке, когда происходит магнитный фазовый переход. Данный эффект впервые был обнаружен в работах В.Е. Юрасовой и Д.А. Конова [10,43]. Они выявили, что при распылении Ni в парамагнитном состоянии коэффициент его распыления повышается на 5-8%.

3. При эмиссии частиц с поверхности мишени они могут рассеиваться на атомах рабочего газа. Это приводит к вытеснению последних из области разряда [106]. По мере повышения плотности потока распылённых частиц и при нагреве среды, выталкивание атомов рабочего газа только усиливается. В этом случае вероятность возврата распылённых атомов к мишени снижена, а скорость осаждения покрытий, соответственно, будет больше. Этот фактор может влиять на скорость роста плёнок в режиме распыления «горячей» мишени.

Для того чтобы исключить влияние изменения пространственного распределения индукции магнитного поля МРС, достигаемое при переходе в режим «горячей» мишени, на скорость осаждения плёнок Ni, проведены эксперименты по исследованию углового распределения распылённых атомов (таблица 3.4). Использовался сферический подложкодержатель, состоящий из двух радиальных дуг, закреплённых перпендикулярно друг относительно друга. Он располагался на расстоянии 140 мм от поверхности мишени. Определение углового распределения распылённых атомов проводили путём взвешивания подложек до напыления и после, далее определялась масса напылённого материала. В качестве подложек были выбраны шайбы (сталь марки 12х18н10т), которые крепились на держателе с шагом 9°. Для измерения массы образцов использовались микровесы Sartorius CP124 S с ценой деления  $10^{-4}$  г. Из данных в таблице 3.4 следует, что в режиме распыления «горячей» мишени наблюдается увеличение массы напылённого материала на 21%. Это хорошо коррелирует с результатами измерения скорости осаждения никелевых плёнок.

Таблица 3.4 – Эксперимент по изучению углового распределения распылённых атомов

| режим                                                                            | тип мишени  | $Q$ , Вт/см <sup>2</sup> | $t$ , мин | $U$ , В | $I$ , А | $m_{\Sigma}$ , г |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------------|--------------------------|-----------|---------|---------|------------------|
| 1                                                                                | охлаждаемая | 16                       | 15        | 709     | 1,41    | 0,0217           |
| 2                                                                                | «горячая»   |                          |           | 537     | 1,86    | 0,0263           |
| <b>Примечание:</b> $m_{\Sigma}$ – сумма масс напылённого материала на подложках. |             |                          |           |         |         |                  |

На рис. 3.31 представлена диаграмма распределения распылённых атомов на сферическом держателе. Данные эксперимента были нормированы относительно максимальной величины массы напылённого материала на одной из подложек.

Видно, что в диапазоне от 10 до 60° привес образцов изменяется от 1 до 0,9 при использовании «горячей» мишени. При распылении охлаждаемой Ni мишени распределение массы по углу в диапазоне от 1 до 0,8. Поэтому при использовании «горячей» мишени осаждение материала происходит более равномерно. Это объясняется устранением эффекта шунтирования магнитного поля МРС за счёт фазового магнитного перехода материала мишени. Анализ полученных данных свидетельствует, что повышение скорости осаждения Ni покрытий при распылении «горячей» мишени обусловлено комплексным действием сразу нескольких факторов (изменение электрических параметров разряда, фазовый магнитный переход и др.).

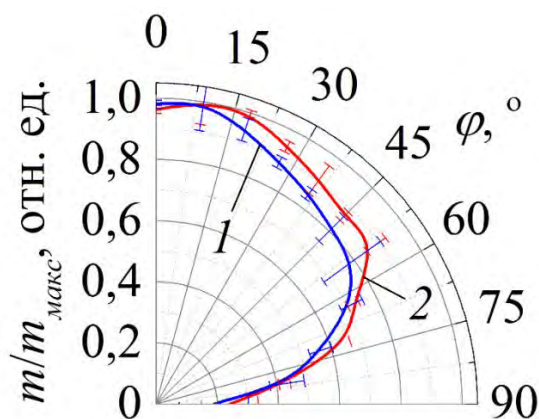


Рисунок 3.31. Угловые распределения распылённых атомов Ni при использовании МРС с (1) охлаждаемой и (2) «горячей» мишенями:  $\varphi$  – угол между горизонтальной плоскостью и положением образца на держателе.

Для изучения влияния типа мишени на плотность потока энергии на подложку был выполнен эксперимент по измерению температуры подложки (сталь 12х18н10т, размером 25х25х2 мм<sup>3</sup>) в процессе нанесения на неё плёнок Ni. Его результаты показаны на рис. 3.32. Эксперимент был проведён при стабилизации  $Q=16$  Вт/см<sup>2</sup> и при рабочем давлении в камере 0,2 Па.

При распылении «горячей» Ni мишени температура подложки увеличивается быстрее, чем при магнетронном распылении охлаждаемой мишени. Расчёты показывают, что для случая распыления «горячей» мишени плотность потока

энергии на подложку составляет  $0,15 \text{ Вт/см}^2$ , а для охлаждаемой мишени – не более  $0,03 \text{ Вт/см}^2$ .

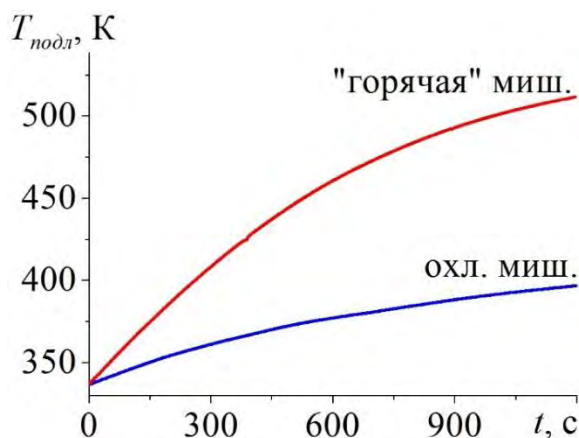


Рисунок 3.32. Температура подложки при распылении охлаждаемой и «горячей» Ni мишеней.

Учитывая то, что повышение скорости осаждения покрытий не так значительно (~в 1,25 раз), то основной вклад в увеличение плотности потока энергии на подложку вносит тепловое излучение с поверхности нагретой Ni мишени.

\*\*\*

Выводы к главе 3 приведены ниже.

1. При нагреве ферромагнитной мишени устраняется её негативное шунтирующее действие на магнитную систему магнетрона. Распределение и амплитуда магнитной индукции восстанавливаются. За счёт этого появляется возможность увеличить мощность разряда или снизить рабочее давление в камере относительно случая магнетронного распыления ферромагнитной мишени. Процесс магнетронного распыления «горячей» никелевой мишени обладает большей стабильностью.

2. В режиме распыления «горячей» Cr мишени повышается скорость роста покрытий за счёт сублимации поверхности мишени при её температуре  $\sim 1500 \text{ К}$  и выше. По мере увеличения плотности мощности разряда вклад потока сублимированных частиц в производительность системы усиливается, а при  $40 \text{ Вт/см}^2$  он доминирует над потоком распылённых частиц.

3. Значительную роль в балансе энергии на подложку имеет тепловое излучение с поверхности «горячей» металлической мишени. При осаждении покрытий на заземлённые подложки его вклад в общий поток энергии, поступающей на подложку, может составлять до 90%. При подаче потенциала смещения или при увеличении плотности потока сублимированных частиц роль теплового излучения может заметно снижаться (до 60%).

#### **Глава 4. Структурные и функциональные свойства покрытий из хрома и никеля, полученных при распылении «горячей» металлической мишени**

Существенное влияние на свойства осаждаемых покрытий оказывают условия их получения, в том числе скорость осаждения, плотность потока энергии на подложку, давление рабочего газа и т.д. Выше мы установили, что при распылении «горячей» мишени возрастает плотность потоков энергии и вещества на подложку. Поэтому цель настоящего раздела – определить влияние параметров магнетронного диода с «горячей» мишенью на свойства покрытий из Cr и Ni.

Для этого было проведено несколько серий экспериментов по их осаждению и последующее изучение структурных и функциональных свойств.

Эксперименты по получению покрытий из Cr и Ni проводились следующим образом: подложки в исходном состоянии, выполненные из стали марки 12х18н10т или ст3пс, устанавливались на подложкодержателе в вакуумной камере. Затем производилась откачка рабочего объёма до давления не менее  $5 \times 10^{-3}$  Па. После в камеру напускался Ar (до 0,2 Па) для очистки поверхности подложек с помощью ионного пучка (ток – 40 мА, напряжение – 2,5 кВ, длительность травления – 10 минут). Затем мишень тренировалась при закрытой заслонке для очистки её поверхности от окислов и перевода магнетрона в рабочий режим. После образец устанавливался напротив мишени, открывалась заслонка, проводилось осаждение.

Условия проведения экспериментов по получению покрытий из хрома на заземлённые подложки показаны в таблице 4.1. В этом случае расстояние от поверхности мишени до подложки составляло 80 мм, подложка была неподвижна.

Затем были получены Cr покрытия при распылении «горячей» мишени МРС и подаче потенциала смещения ( $U_{см}$ ) на подложку. Параметры этого эксперимента показаны в таблице 4.2. Здесь расстояние от мишени до подложки составляло 110 мм, подложка была неподвижна. Время эксперимента подбиралось так, чтобы в процессе осаждения температура на подложке ( $T_n$ ) была в диапазоне 420-500 К.

Таблица 4.2 – Режимы осаждения Сг покрытий с помощью МРС с «горячей» мишенью при подаче потенциала смещения на подложку

Осаждение Ni покрытий проводилось на подложку, вращающуюся со скоростью 10 об./мин. Параметры режимов представлены в таблице 4.3. Расстояние от мишени до подложки составляло 80 мм.

Таблица 4.3 – Режимы осаждения Ni с помощью MPC с охлаждаемой и «горячей» мишенями

| Тип мишени  | $W$ , кВт | $Q$ , Вт/см <sup>2</sup> | $U$ , В | $I$ , А | $t$ , мин | $h$ , мкм |
|-------------|-----------|--------------------------|---------|---------|-----------|-----------|
| «горячая»   | 0,8       | 13                       | 526     | 1,50    | 52        | 0,99±0,01 |
|             | 1         | 16                       | 546     | 1,81    | 43        | 1,07±0,01 |
|             | 1         | 16                       | 540     | 1,82    | 72        | 1,76±0,02 |
|             | 1         | 16                       | 534     | 1,84    | 143       | 3,72±0,08 |
| охлаждаемая | 1         | 16                       | 694     | 1,43    | 107       | 2,25±0,02 |
|             | 1         | 16                       | 667     | 1,49    | 173       | 3,45±0,05 |

**Примечание:**  $W$  – мощность разряда, усреднённая по периоду.



Покрытия из Cr и Ni, полученные при вышеприведённых условиях, были изучены методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопий, наноиндентирования, определена их коррозионная стойкость. Результаты этих исследований приведены ниже.

#### 4.1. Кристаллическая структура покрытий из хрома и никеля

Рентгеноструктурный анализ позволяет получить информацию о наличии/отсутствии кристаллических фаз в структуре покрытий, параметрах кристаллической решётки, об ориентации кристаллов (т.е. определить направления роста зёрен), содержании дефектов и т.д.

В данной работе был использован рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000S с приставкой для измерения остаточных напряжений (см. разд. 2.5).

**Покрытия из хрома.** Первоначально были исследованы плёнки Cr, толщиной 2 мкм и полученные путём распыления охлаждаемой и «горячей» мишеней (рис. 4.1). Для них характерна объёмноцентрированная кубическая решётка. Хромовые покрытия, полученные путём распыления охлаждаемой мишени, имеют рефлексы (110) и (200), причём при увеличении плотности мощности разряда преобладающее направление роста изменяется от (110) к (200). Такое изменение кристаллической структуры покрытий связывают с уменьшением удельной энергии в расчёте на один осаждённый атом ( $E_a$ ) [75].

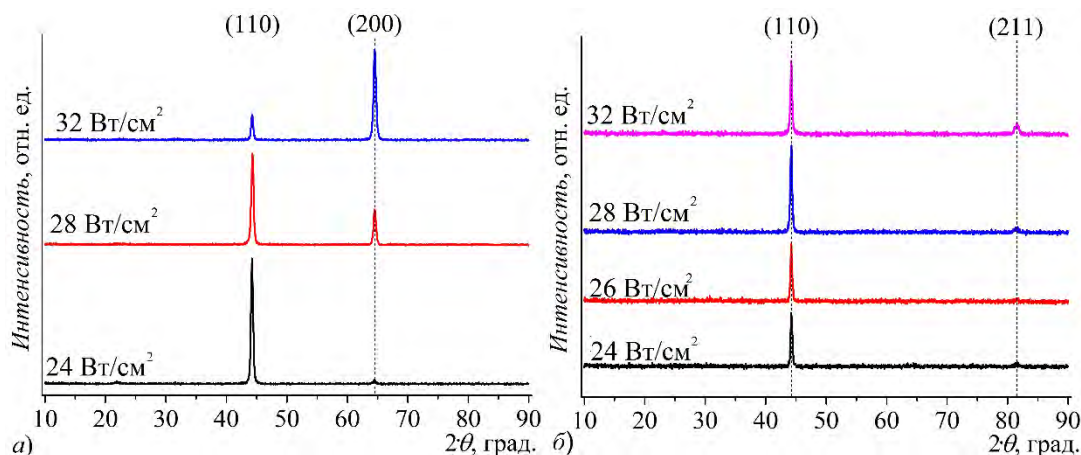


Рисунок 4.1. Дифракционные спектры Cr покрытий, полученных с помощью МРС с (а) охлаждаемой и (б) «горячей» мишенями.

Покрyтия, полученные путём распыления «горячей» мишени, характеризуются наличием интенсивного рефлекса (110) и небольшого пика (211). Согласно [107], формирование текстуры (110) происходит в том случае, когда концентрация островков плёнки на поверхности конденсации увеличивается. Это хорошо коррелирует с нашими данными. За счёт создания потока сублимированных частиц, достигающих подложки непрерывно, число центров конденсации на поверхности подложки должно увеличиваться. Таким образом, формирование плёнок Cr с текстурой (110) будет характерно для распыления «горячей» мишени.

В таблице 4.4 представлены данные структурного анализа плёнок Cr.

Таблица 4.4 – Данные рентгеноструктурного анализа Cr покрытий, толщиной 2 мкм

| Тип мишени                                                                                             | $Q$ , Вт/см <sup>2</sup> | $a$ , Å | $d$ , нм | $\varepsilon$ , отн. ед. |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|---------|----------|--------------------------|
| охлаждаемая                                                                                            | 24                       | 2,8756  | 29,09    | 0,000580                 |
|                                                                                                        | 28                       | 2,8829  | 23,85    | 0,001593                 |
|                                                                                                        | 32                       | 2,8842  | 16,55    | 0,001743                 |
| «горячая»                                                                                              | 24                       | 2,8858  | 30,79    | -                        |
|                                                                                                        | 26                       | 2,8867  | 31,22    | -                        |
|                                                                                                        | 28                       | 2,8878  | 32,14    | -                        |
|                                                                                                        | 32                       | 2,8861  | 35,78    | -                        |
| <b>Примечание:</b> $a$ – параметр решётки, $d$ – размер зерна по ОКР, $\varepsilon$ – микронапряжения. |                          |         |          |                          |

Видно, что при распылении охлаждаемой мишени размер области когерентного рассеяния (ОКР) уменьшается с повышением  $Q$ . В случае МРС с «горячей» мишенью, наоборот, размер зерна по ОКР повышается. В целом для таких покрытий характерны бóльшие размеры областей когерентного рассеяния.

Далее были исследованы плёнки хрома, полученные в присутствии потенциала смещения на подложке (рис. 4.2). Как и в предыдущем случае, Cr покрытия имеют объёмноцентрированную кубическую решётку с выраженным рефлексом (110) и пиком (211) с низкой интенсивностью. Подача потенциала смещения на подложку при распылении «горячей» мишени не вызывает изменений в ориентации зёрен [108].

Выявлено, что плёнки Cr имеют сжимающие ( $\sigma$ ) остаточные напряжения (см. рис. 4.3).

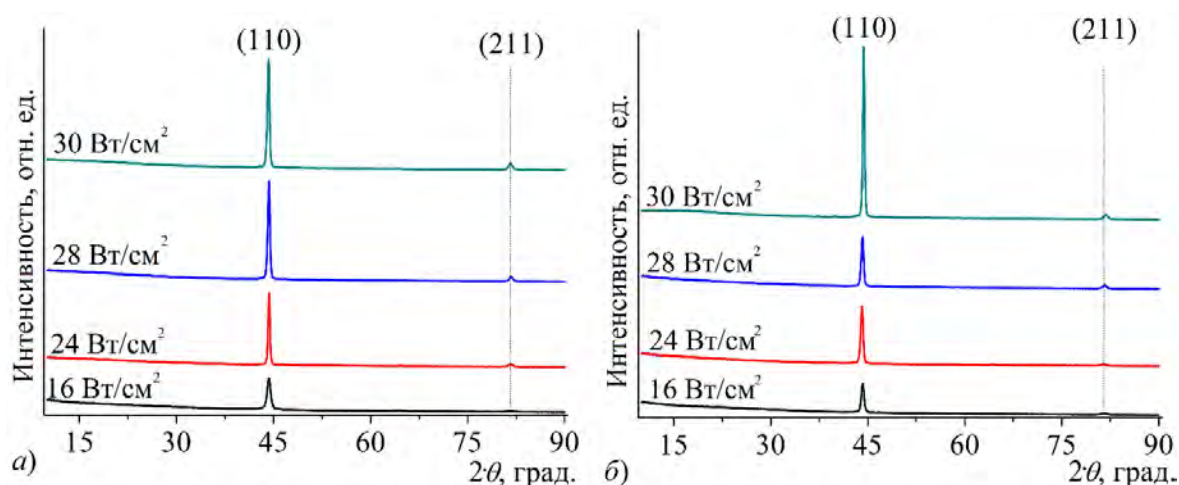


Рисунок 4.2. Рентгенограммы Sr покрытий, полученных при осаждении на заземлённую подложку (а) и при подаче потенциала смещения -40 В (б).

Если в диапазоне плотности мощности разряда 16-24 Вт/см<sup>2</sup> подача потенциала смещения на подложку приводит к увеличению величины остаточных напряжений, то при 28-30 Вт/см<sup>2</sup> такого эффекта не наблюдается. В этой области плотности мощности  $\sigma$  практически не изменяется. По всей видимости, это обусловлено более высокой скоростью нагрева подложки при повышении  $Q$  (от 0,48 К/с до 0,89 К/с, см. табл. 3.3). В результате может иметь место более интенсивный отжиг дефектов структуры.

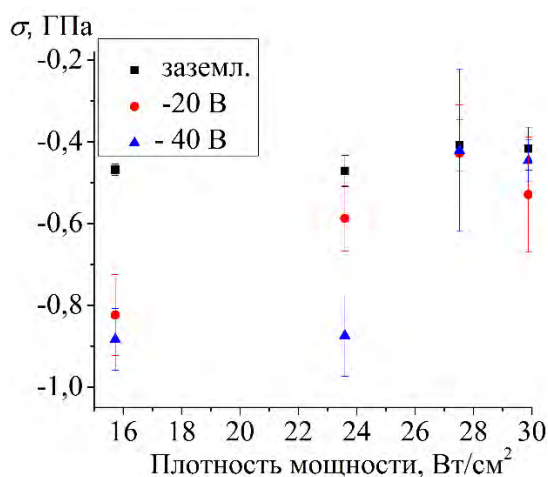


Рисунок 4.3. Микронапряжения в Sr покрытиях при подаче потенциала смещения на подложку.

**Покрывтия из никеля.** На рис. 4.4 представлены рентгенограммы Ni покрытий, осаждённых при распылении охлаждаемой и «горячей» мишеней. Они

имеют гранецентрированную кубическую решётку с рефлексами (111), (220) и слабым пиком (200).

Плёнки, полученные с помощью МРС с охлаждаемой мишенью, не имеют преимущественной ориентации кристаллической структуры. Но если использована «горячая» мишень, то они текстурированы по направлению (111), а при увеличении толщины до 3,72 мкм – по рефлексу (220).

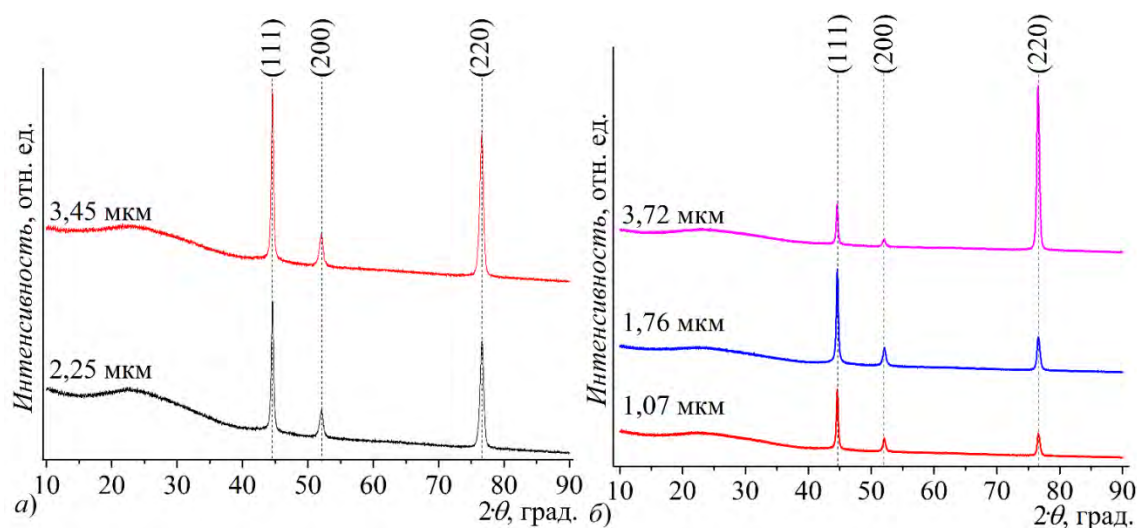


Рисунок 4.4. Рентгенограммы никелевых покрытий, полученных путём распыления (а) охлаждаемой и (б) «горячей» мишеней. Указаны их толщины.

В таблице 4.5. представлены данные структурного анализа плёнок Ni. Из них следует, что параметр решётки всех полученных образцов меньше, чем для объёмного материала ( $a = 3,5328 \text{ \AA}$ ). Показано, что для Ni покрытий постоянная решётки ( $a$ ) больше при распылении «горячей» никелевой мишени. Для  $h > 3 \text{ мкм}$  она равна  $3,5193 \text{ \AA}$ , а случае классического распыления –  $3,5149 \text{ \AA}$ . Для толщин  $\sim 2 \text{ мкм}$   $a$  равна  $3,5140$  и  $3,5122 \text{ \AA}$ . Увеличение значения параметра кристаллической решётки обусловлено повышением плотности потока энергии на подложку за счёт теплового излучения нагретой мишени. Схожий результат был получен при осаждении Ni покрытий на предварительно нагретую подложку в работе [109].

Используя формулу Дебая-Шеррера [64], были рассчитаны размеры зёрен плёнок Ni. При распылении ферромагнитной Ni мишени они равны 16,43 и 16,24 нм, а в случае «горячей» мишени размер зерна увеличивается до 18,90-25,24 нм, что обусловлено повышением диффузии адсорбированных атомов на поверхности

подложки в результате повышения плотности потока энергии на неё. Увеличение размеров зерна также было зафиксировано при предварительном нагреве подложки в процессе осаждения Ni покрытий при радиочастотном распылении [110].

Таблица 4.5 – Данные рентгеноструктурного анализа никелевых покрытий

| Тип мишени                                                                                                | $h$ , мкм | $a$ , Å | $d$ , нм | $\sigma_{111}$ , ГПа | $\sigma_{220}$ , ГПа |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|---------|----------|----------------------|----------------------|
| «горячая»                                                                                                 | 1,07      | 3,5128  | 19,27    | -0,24                | -                    |
|                                                                                                           | 1,76      | 3,5140  | 18,90    | -0,25                | -                    |
|                                                                                                           | 3,72      | 3,5193  | 25,24    | -                    | -1,86                |
| охлаждаемая                                                                                               | 2,25      | 3,5122  | 16,43    | -0,46                | -2,39                |
|                                                                                                           | 3,45      | 3,5149  | 16,24    | -1,34                | -2,00                |
| <b>Примечание:</b> $\sigma_{111}$ и $\sigma_{220}$ – остаточные напряжения по направлениям (111) и (220). |           |         |          |                      |                      |

Для анализа остаточных напряжений в Ni покрытиях были выбраны рефлексы (111) и (220). В образцах обнаружены сжимающие напряжения, амплитуда которых меньше при распылении «горячей» мишени. По направлению (111) такие плёнки имеют напряжения  $\sim 0,25$  ГПа, а по (220) – 1,86 ГПа. При распылении охлаждаемой мишени – 0,46-1,34 ГПа по рефлексу (111) и 2,00-2,39 ГПа – для (220). Здесь важную роль приобретает отжиг дефектов на границах зёрен и дислокациях в плёнке при повышенной температуре подложки в режиме «горячей» мишени [111].

Таким образом, при распылении «горячих» мишеней преимущественно формируются покрытия с одним доминирующим направлением роста, с бóльшими размерами зёрен и меньшей амплитудой остаточных напряжений.

## 4.2. Микроструктура хромовых и никелевых покрытий

Условия осаждения покрытий при магнетронном распылении играют важную роль в формировании их структуры. Она, в свою очередь, оказывает существенное влияние на конечные функциональные характеристики покрытий. Для того чтобы идентифицировать вклад каждого из параметров осаждения покрытий в процесс формирования их структурных свойств уже разработаны и активно применяются структурные модели, качественно описывающие эти зависимости.

В настоящей работе исследована микроструктура покрытий из Cr и Ni с помощью метода сканирующей электронной микроскопии. Анализ полученных данных выполнен в соответствии с классической моделью структурных зон, описанной Торнтоном [54], и результатами измерения температуры подложки в процессе формирования покрытий.

**Покрyтия из хрома.** Первоначально было рассмотрено влияние типа мишени на микроструктуру покрытий (рис. 4.5). С этой целью получены фотографии скола плёнок Cr при распылении охлаждаемой и «горячей» мишеней при плотности мощности разряда  $28 \text{ Вт/см}^2$ .

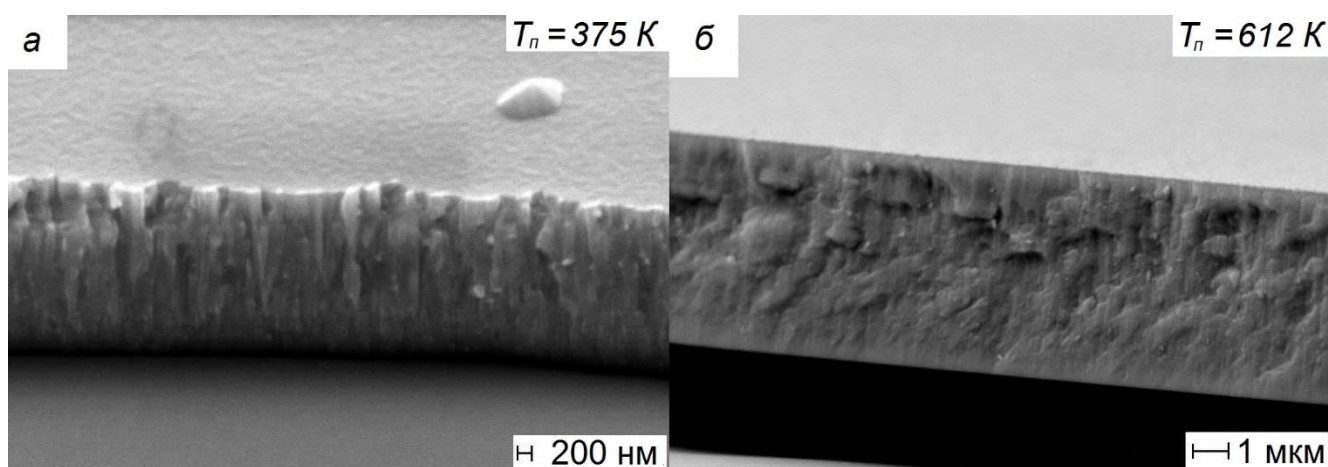


Рисунок 4.5. Фотографии поперечного скола Cr покрытий, полученных при распылении (а) охлаждаемой и (б) «горячей» мишеней. Указана конечная температура подложки ( $T_n$ ).

Данные микроскопии подтверждают результаты измерения скорости осаждения покрытий (см. разд. 3.5). При магнетронном распылении «горячей» мишени формируются плёнки бóльшей толщины ( $\sim 5,98 \text{ мкм}$ ), чем в случае распыления охлаждаемой мишени  $\sim 2,83 \text{ мкм}$ . Исследуемые образцы имеют различную микроструктуру. В первом случае наблюдается рост конусообразных зёрен с бóльшим числом пор и неоднородностей. Ширина столбцов достигает  $\sim 200\text{--}250 \text{ нм}$ . Такая микроструктура хорошо коррелирует с модельными представлениями и находится в соответствующей зоне ( $T^*=0,176 \rightarrow$  на границе зоны I и зоны T). При работе с «горячей» мишенью плотность потока энергии на подложку значительно усиливается [112], это приводит к изменению значения



гомологической температуры на поверхности конденсации  $T^*=0,287$ . Поэтому здесь микроструктура покрытий более упорядочена и однородна.

На рис. 4.6 представлены фотографии скола плёнок Cr, полученных при распылении «горячей» мишени в присутствии потенциала смещения на подложке.

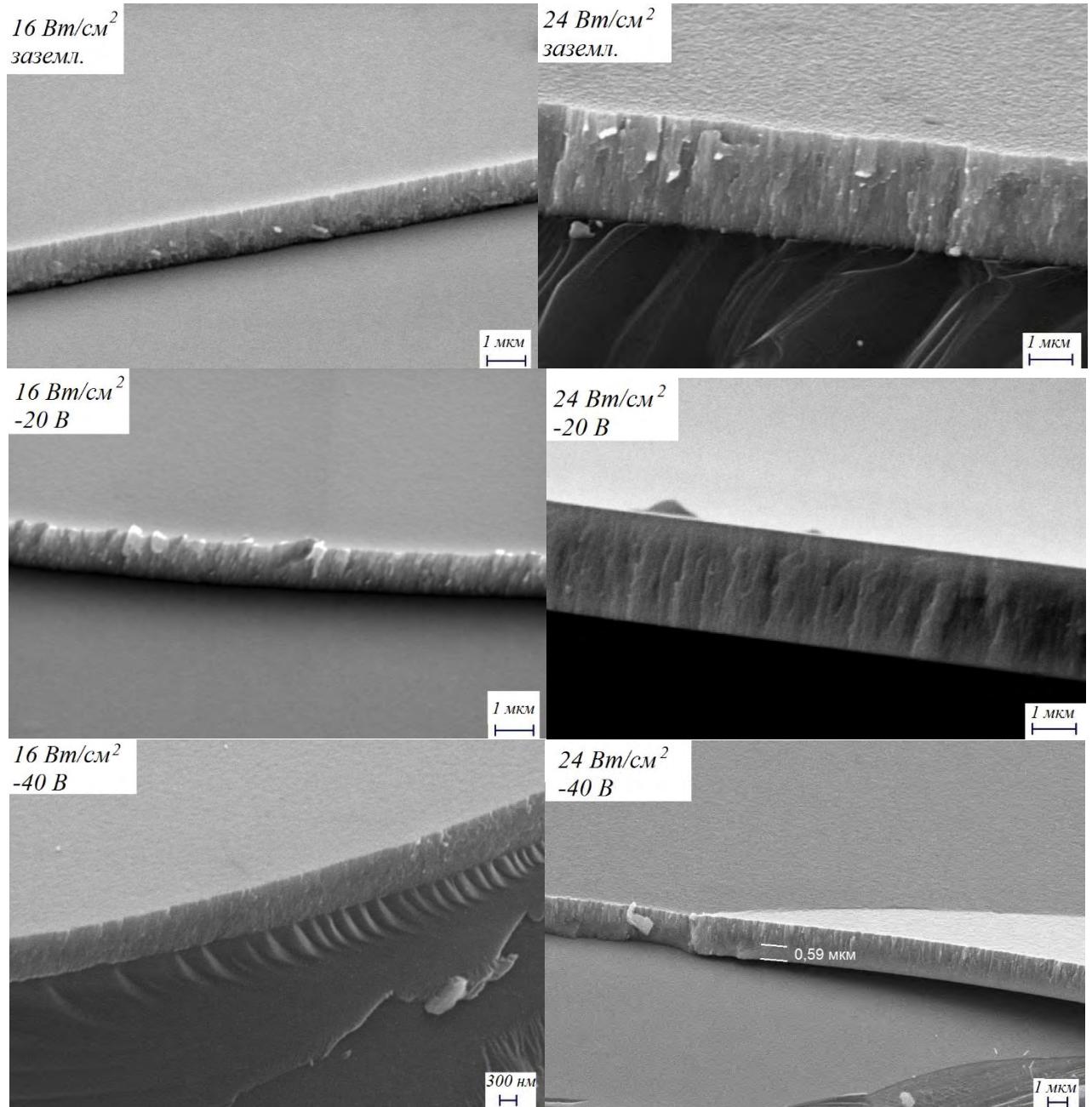


Рисунок 4.6. Фотографии поперечного скола Cr покрытий, полученных при распылении «горячей» мишени в присутствии потенциала смещения на подложке. Указаны условия осаждения плёнок и толщины, где происходит изменение их микроструктуры.

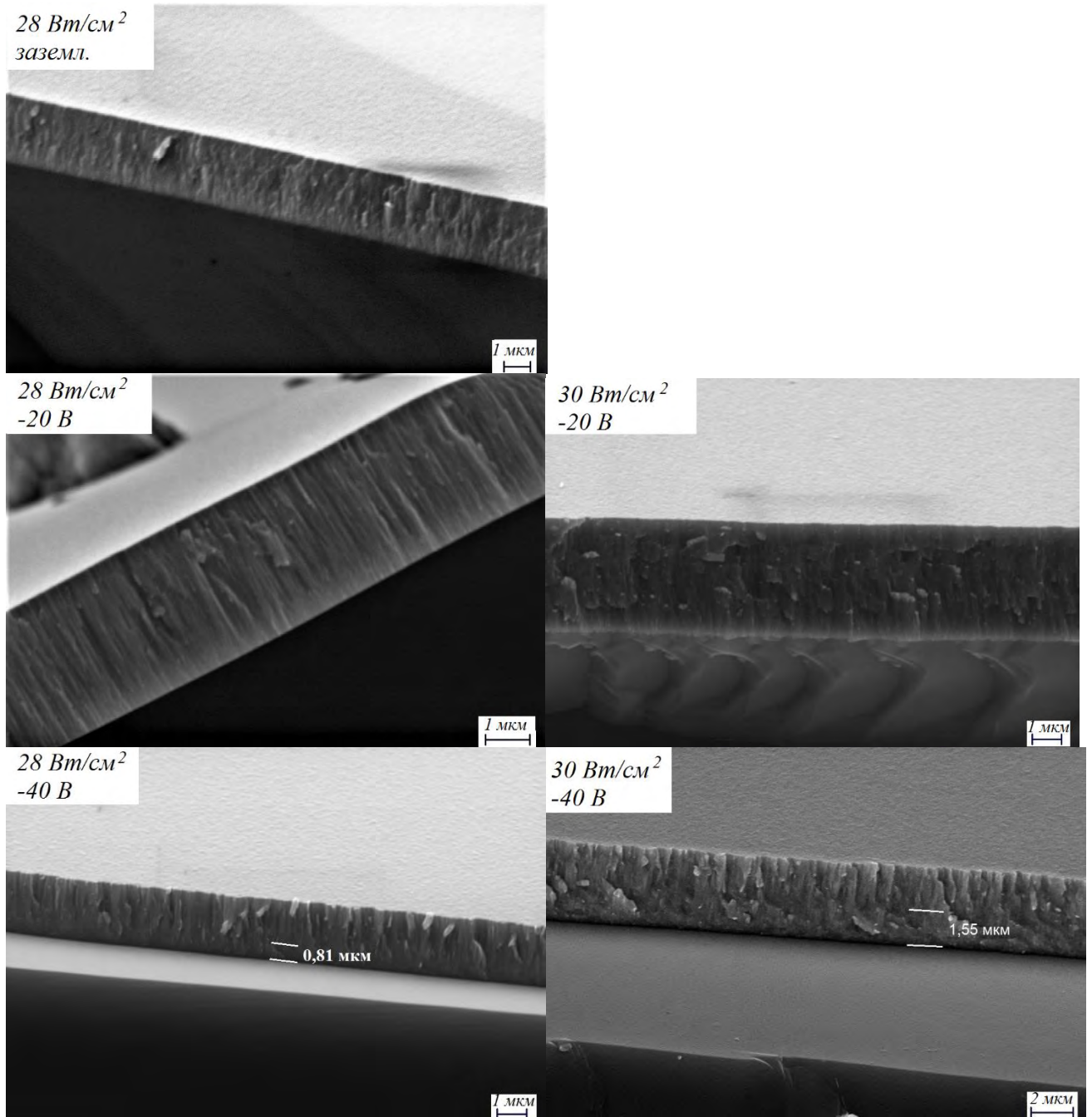


Рисунок 4.6. Продолжение.

Практически все образцы имеют микроструктуру, близкую к столбчатой, что соответствует классическим модельным представлениям о структуре покрытий [54]. При повышении плотности мощности разряда и, соответственно, скорости осаждения покрытий заметно увеличивается ширина столбов (от 50 до 450 нм) и усиливается неоднородность микроструктуры плёнок. Это хорошо прослеживается на фотографиях, полученных при потенциале смещения на подложке -40 В. На начальном этапе роста покрытия температура подложки близка к комнатной,



поэтому интенсивность диффузии конденсирующихся атомов мала. В этом случае образуется пористая и нерегулярная структура. Но по истечению определённого отрезка времени происходит разогрев поверхности конденсации, что приводит к усилению миграции адатомов по подложке, и формируется более упорядоченная микроструктура. Учитывая, что с ростом плотности мощности разряда скорость осаждения возрастает, то и размер области, где происходит изменение микроструктуры, тоже должен увеличиваться. На представленных фотографиях (рис. 4.6) видно, что толщина такого перехода изменяется ( $0,59 \rightarrow 0,81 \rightarrow 1,55$  мкм) в диапазоне  $Q$  от 24 до 30 Вт/см<sup>2</sup> при потенциале смещения -40 В. Подобный эффект наблюдается и для Ni покрытий, что будет рассмотрено далее [83,104]. Необходимо заметить, что изменение микроструктуры покрытий явно прослеживается при подаче потенциала смещения на подложку. Это обусловлено тем, что при их бомбардировке ионами может происходить распыление и образование структурных дефектов, которые являются источниками неоднородности микроструктуры.

**Покрyтия из никеля.** Для изучения особенностей микроструктуры Ni в зависимости от типа мишени были получены плёнки на Si (100) подложках при плотности мощности разряда 16 Вт/см<sup>2</sup> и давлении 0,2 Па. Фотографии их микроструктуры представлены на рис. 4.7.

Аналогично, как и в случае с плёнками хрома, показано, что при распылении «горячей» мишени скорость осаждения выше (на 23%). Это соответствует данным измерения скорости осаждения Ni покрытий (см. рис. 3.32).

Микроструктура исследуемых образцов также различается. Покрyтия, полученные при распылении охлаждаемой мишени ( $T^*=0,19 \rightarrow$  зона I), характеризуются пористой и неоднородной структурой на толщине покрытия до ~1,35 мкм. При превышении этой толщины они становятся более гомогенными, а концентрация дефектов значительно уменьшается. По мере осаждения плёнки происходит разогрев поверхности, где она конденсируется. Это вызывает усиление диффузии адатомов, в результате чего может быть сформирована более совершенная микроструктура.

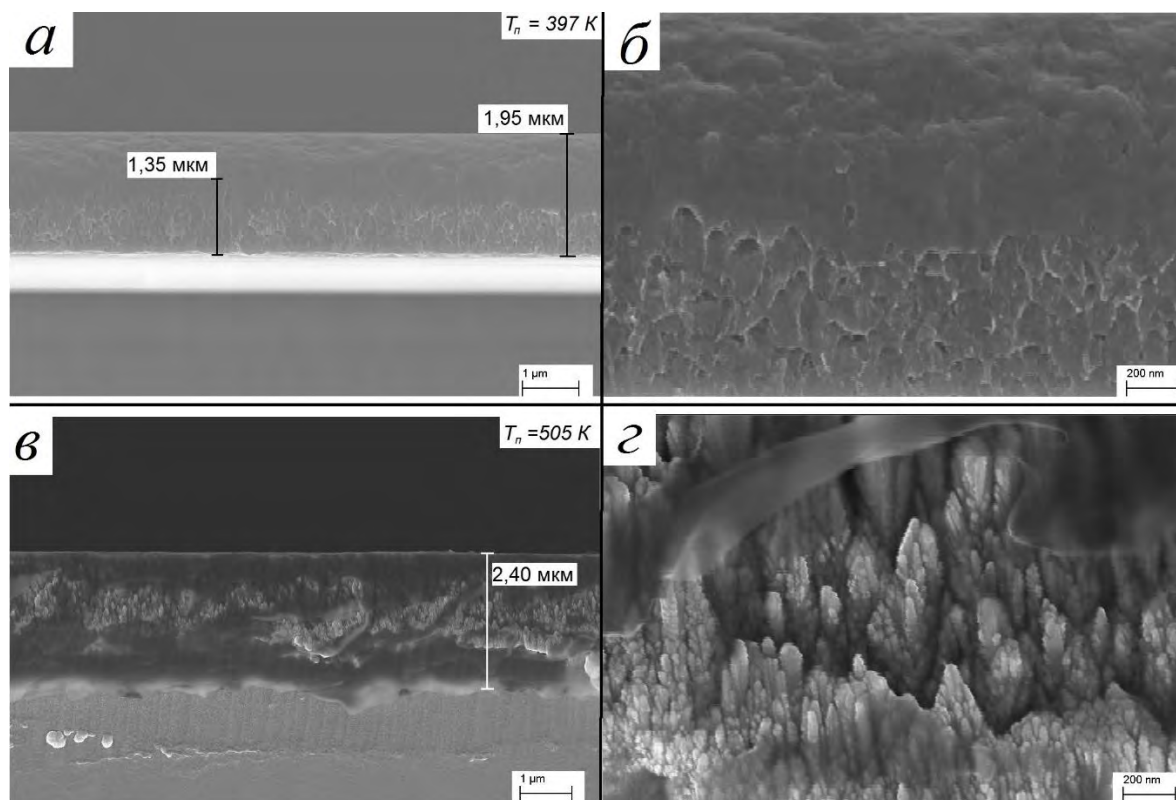


Рисунок 4.7. Микроструктура Ni покрытий, полученных при распылении (а, б) охлаждаемой и (в, г) «горячей» мишеней. Указана конечная температура подложки ( $T_n$ ).

При распылении «горячей» мишени Ni покрытие растёт в виде «столбов», ширина которых 50-100 нм. Это вызвано увеличением гомологической температуры  $T^*$  до 0,29, что приводит к формированию микроструктуры плёнки, соответствующей зоне  $T$ .

Таким образом, при распылении «горячей» металлической мишени за счёт увеличения потока энергии на подложку покрытия имеют более упорядоченную микроструктуру с меньшей концентрацией структурных дефектов.

### 4.3. Морфология поверхности покрытий из хрома и никеля

Для изучения морфологии поверхности покрытий использовались методы сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопий, оптической профилометрии. Их описание представлено в разделе 2.7. В результате получены фотографии и профили поверхности образцов, на основе которых были определены значения среднеквадратичной шероховатости ( $R_a$ ) для них.

**Покрyтия из хрома.** На рис. 4.8 и 4.9 представлены фотографии поверхности плёнок Cr, полученных при распылении охлаждаемой и «горячей» мишеней при  $Q=28 \text{ Вт/см}^2$  на неподвижной подложке в течение 12 минут.

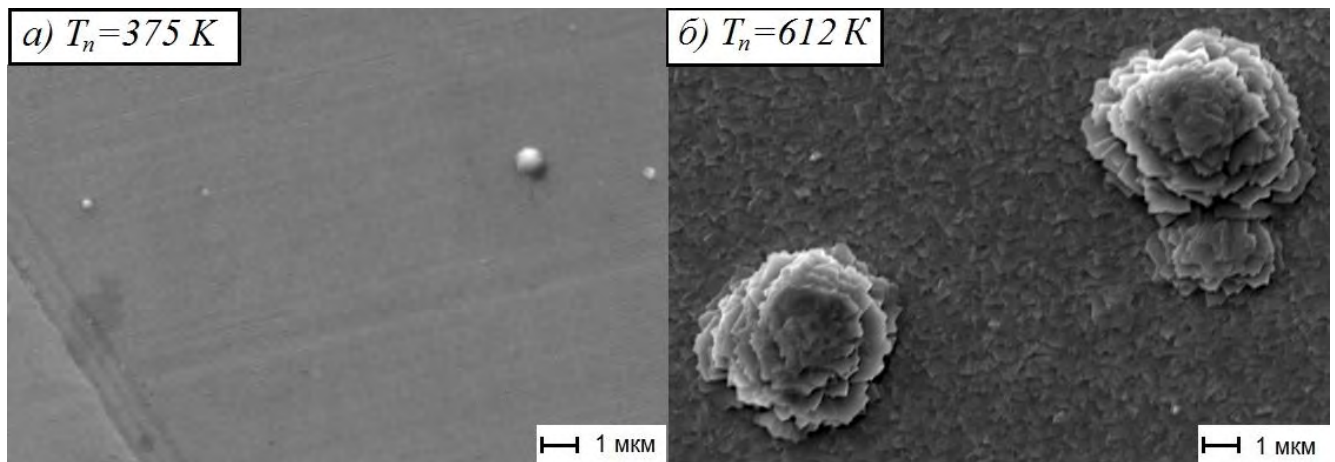


Рисунок 4.8. Фотографии поверхности Cr покрытий, полученных при распылении (а) охлаждаемой и (б) «горячей» мишеней.

В первом случае наблюдаемая поверхность более однородная и гладкая. Среднеквадратичная шероховатость поверхности ( $R_a$ ) составляет  $(2,66 \pm 0,21) \text{ нм}$ . Среднее расстояние между соседними пиками на поверхности 148 нм.

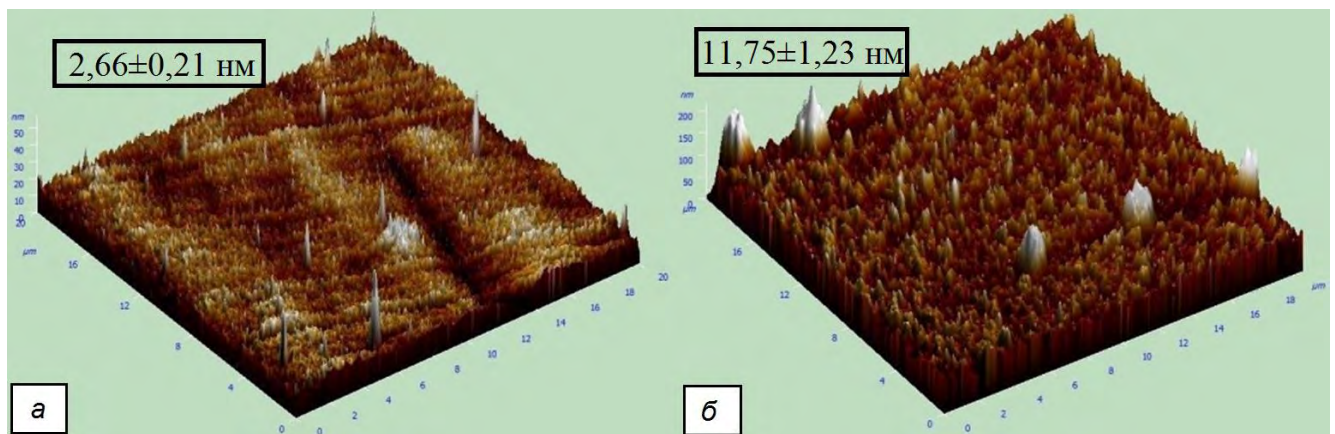


Рисунок 4.9. Фотографии поверхности Cr покрытий, полученных при распылении (а) охлаждаемой и (б) «горячей» мишеней при плотности мощности разряда  $28 \text{ Вт/см}^2$ . Указаны значения  $R_a$ .

При распылении «горячей» мишени Cr плёнка имеет более грубую морфологию поверхности. Здесь видны сферические включения со средним диаметром 1,5-3,5 мкм на расстоянии 10-13 мкм друг от друга. Получено, что  $R_a$  равна  $(11,75 \pm 1,23) \text{ нм}$ , а среднее расстояние между соседними пиками – 248 нм.

Кроме этого, на фотографии поверхности, сделанной с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 4.8,б), становится различим размер зёрен ( $\sim 200\text{-}300$  нм). Таким образом, в этом случае покрытие характеризуется более развитой морфологией поверхности с большим размером структурных элементов, что вызвано интенсивным разогревом подложки в процессе осаждения.

**Покрyтия из никеля.** На рис. 4.10 показана морфология поверхности никелевых покрытий различных толщин, осаждённых в плазме МРС с охлаждаемой и «горячей» мишенями. Видно, что плёнки, полученные путём распыления «горячей» мишени, имеют более гладкую поверхность с меньшим  $R_a$  (16,1-27,6 нм). Для случая распыления охлаждаемой мишени поверхность развита сильнее, она имеет большее количество неоднородностей.

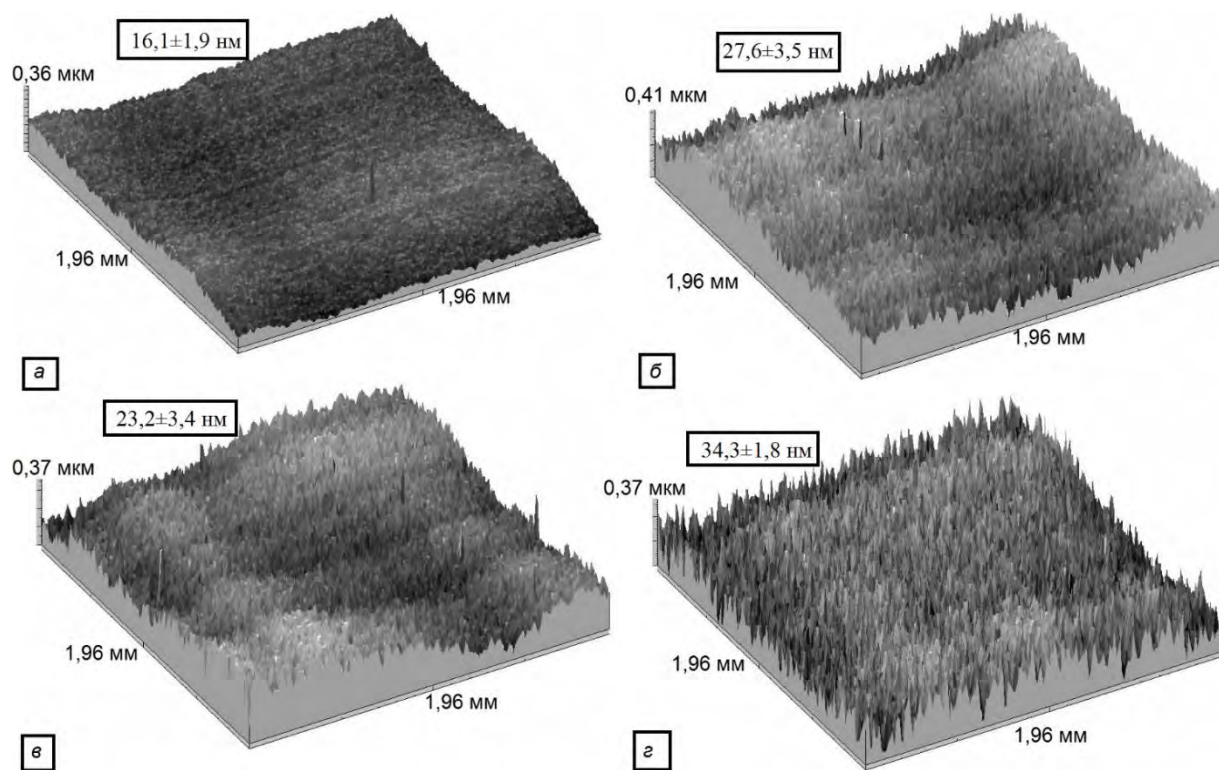


Рисунок 4.10. Поверхность Ni покрытий, полученных при распылении «горячей» (а – 1,76 мкм, б – 3,72 мкм) и охлаждаемой (в – 2,25 мкм, г – 3,45 мкм) мишеней. Представлены значения  $R_a$ .

На рис. 4.11 представлены СЭМ-изображения поверхности плёнок никеля, полученных с помощью магнетронного диода с охлаждаемой и «горячей» мишенями. Здесь наблюдается увеличение размеров структурных элементов для покрытий из никеля, формируемых с помощью МРС второго типа.

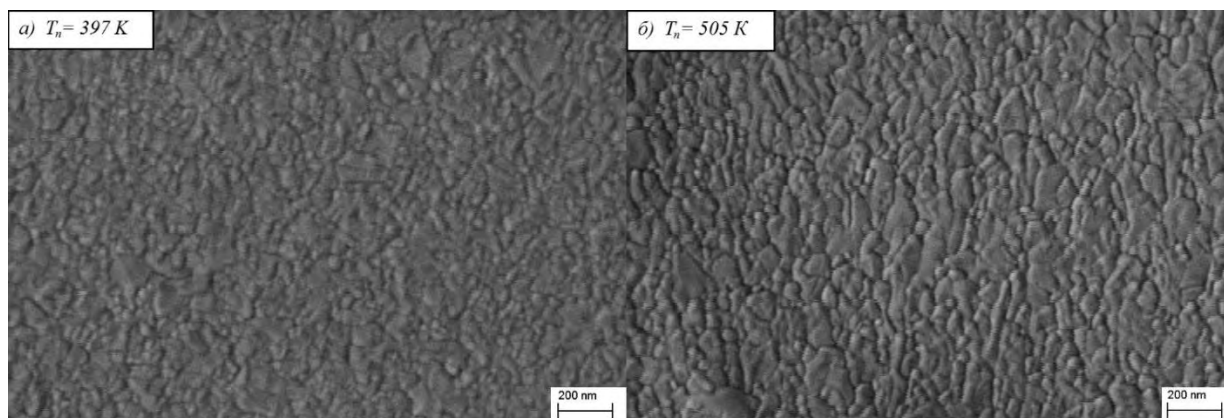


Рисунок 4.11. Фотографии поверхности Ni покрытий, полученных при распылении (а) охлаждаемой и (б) «горячей» мишеней при плотности мощности разряда 16 Вт/см<sup>2</sup>.

Таким образом, при распылении «горячей» Ni мишени наблюдается формирование покрытий с бóльшим размером структурных элементов и более сглаженной поверхностью. Такой результат достигается за счёт поступления дополнительного потока энергии на поверхность конденсации в виде теплового излучения нагретой мишени.

#### 4.4. Элементный состав хромовых и никелевых покрытий

При распылении «горячих» металлических мишеней значительные тепловые нагрузки испытывают конструкционные элементы магнетронного диода (прижимное кольцо, анод и др.), подложкодержателя, стенки вакуумной камеры. В принципе они тоже способны распыляться и как-то влиять на свойства осаждаемых покрытий. Поэтому важным представляется определить роль этого фактора в формировании элементного состава осаждаемых покрытий из хрома и никеля. Мы исследовали свойства плёнок, полученных в плазме тлеющего разряда, с помощью газоразрядного спектрометра GD-Profilер 2 (см. разд. 2.8). В качестве подложек использованы пластины из стали марки 12х18н10т, состав которой хорошо известен. Ниже представлены результаты этих экспериментов.

На рис. 4.12 показаны данные о концентрации элементов в Cr покрытиях, осаждённых при распылении охлаждаемой и «горячей» мишеней.



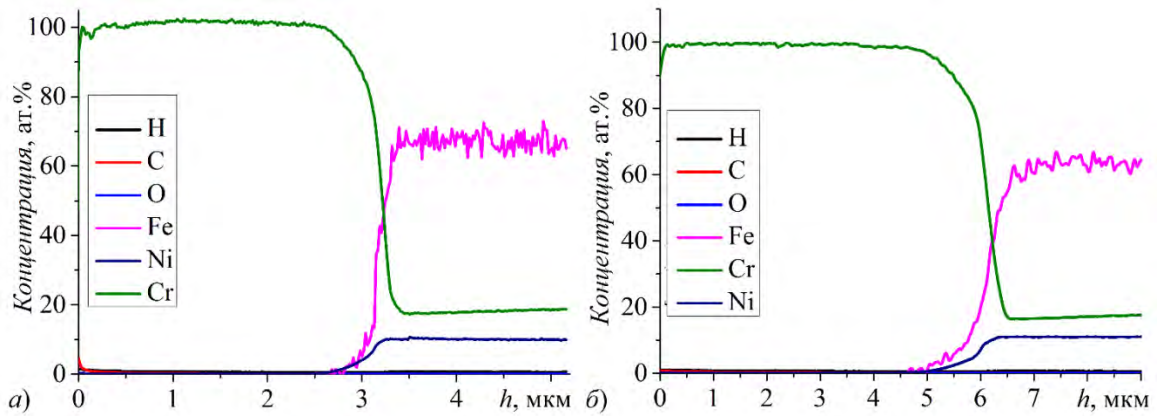


Рисунок 4.12. Концентрация элементов в Cr покрытиях, полученных при распылении (а) охлаждаемой и (б) «горячей» мишеней при плотности мощности разряда 28 Вт/см<sup>2</sup>.

Из представленных результатов видно, что в обоих образцах примесные атомы содержатся только в тонком приповерхностном слое, а их концентрация незначительна 1-3%. По мере распыления плёнок (3,25 мкм – при использовании охлаждаемой и 6,22 мкм – для «горячей» мишеней) распределение элементов изменяется до профиля, соответствующего материалу подложки.

На рис. 4.13 показаны распределения элементов в Ni покрытиях для различных толщин исследуемых плёнок и типов мишеней магнетронного диода.

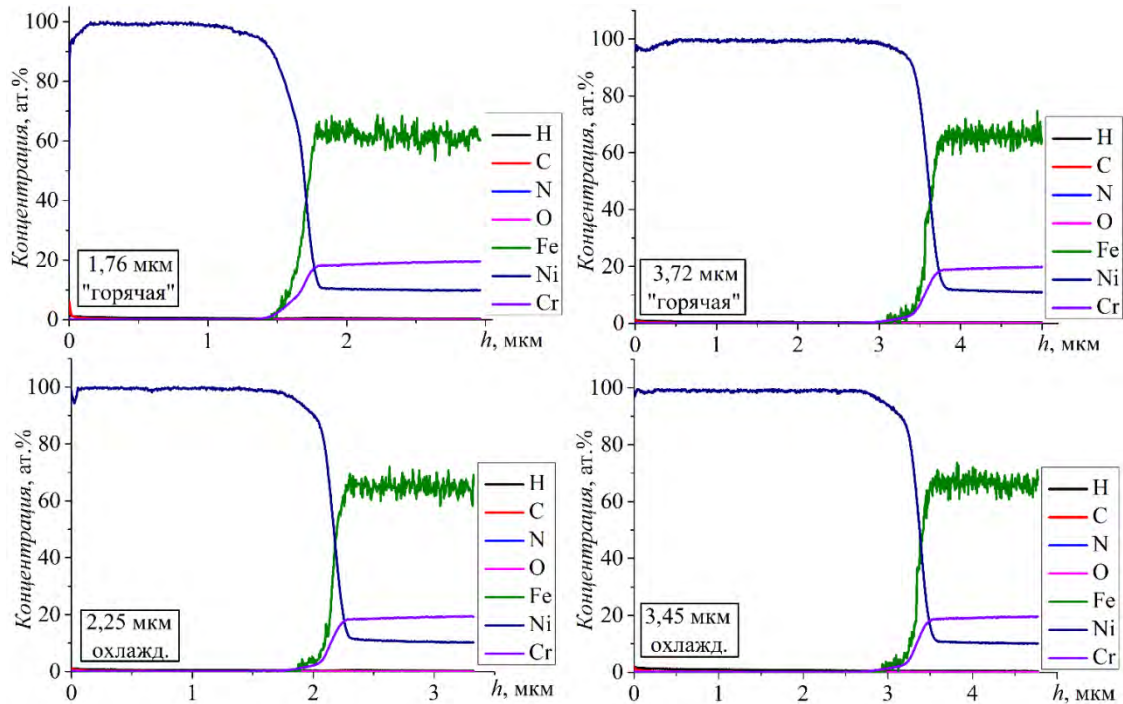


Рисунок 4.13. Распределение элементов в Ni покрытиях на подложках из стали 12х18н10т.

Здесь, как и в предыдущем случае, наблюдается небольшое содержание примесей в поверхностном слое образцов. Это характерно для всех толщин покрытий для обоих типов распыляемых мишеней. Однако следует заметить, что плёнки, полученные путём распыления «горячей» мишени, включают в себя немного большее количество примесных атомов в приповерхностном слое. Это может быть вызвано более интенсивной адсорбцией поверхностью атомов из атмосферы ввиду увеличения её температуры при осаждении [104]. При этом в объёме осаждённого материала различий в элементном составе не обнаружено.

Из результатов выполненных экспериментов следует, что при распылении «горячих» металлических мишеней в плазме магнетронного диода элементный состав осаждаемых плёнок соответствует образцам, полученным при распылении охлаждаемой мишени. Наиболее вероятно, что наличие примесей в приповерхностном слое вызвано адсорбцией атомов из атмосферы поверхностью покрытия из-за более высокой температуры подложки после процесса осаждения. Это может быть устранено за счёт увеличения длительности выдержки образцов в вакуумной камере после их напыления.

#### **4.5. Механические свойства покрытий из хрома и никеля**

Покрытия из Cr и Ni находят широкое применение в качестве адгезионных покрытий, используются как барьерные слои в многослойных материалах для управления размером зёрновой структуры, морфологии поверхности и величиной остаточных напряжений в таких покрытиях [113-117]. Поэтому они имеют большую значимость для задач в области микроэлектроники и при нанесении износостойких покрытий.

Но для того, чтобы стало возможно применение магнетронов с «горячей» мишенью для этих целей, необходимо иметь данные о влиянии типа распыляемой мишени на механические свойства покрытий, формируемых с их помощью. Поэтому были проведены исследования адгезии, твёрдости и механической

прочности плёнок Cr и Ni, полученных в плазме МРС с «горячей» мишенью. Ниже представлены результаты этих измерений.

**Покрyтия из хрома.** На рис. 4.14 представлены зависимости твёрдости покрытий из хрома, полученных путём распыления охлаждаемой и «горячей» мишеней, от плотности мощности разряда. Как видно из графика, твёрдость плёнок, толщиной 2 мкм, повышается с ростом  $Q$ . Такой вид зависимости характерен для обоих способов формирования хромовых покрытий. Твёрдость образцов, полученных с помощью МРС с «горячей» мишенью, на 1-2 ГПа ниже, чем при использовании системы с охлаждаемой мишенью.

Здесь важным представляется изменение размеров зёрен, обнаруженное при рентгеноструктурном анализе (см. табл. 4.4). Принято считать [118,119], что твёрдость покрытий максимальна при определённом значении размера зерна (~20-50 нм) и значительно снижается при его увеличении (эффект Холл-Пэтча).

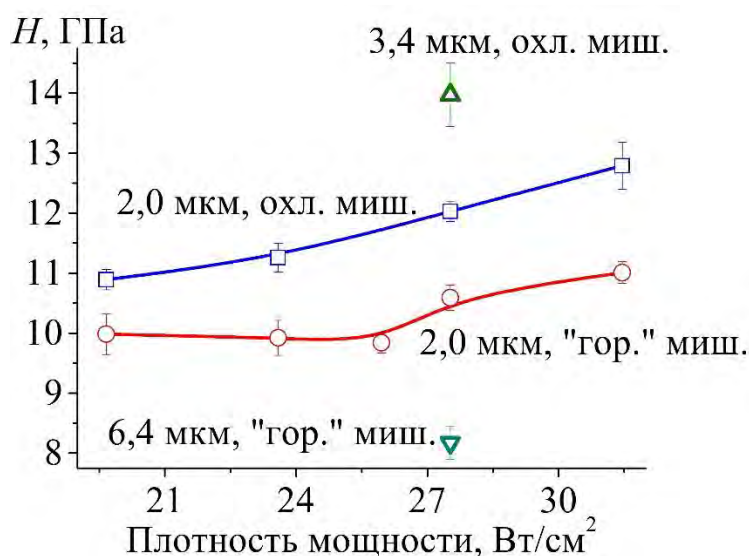


Рисунок 4.14. Твёрдость ( $H$ ) хромовых покрытий, сформированных с помощью МРС с охлаждаемой и «горячей» мишенями. Указаны толщины покрытий и тип использованной мишени.

При увеличении толщины Cr покрытий их твёрдость повышается до 14,2 ГПа, когда используется МРС с охлаждаемой мишенью, и снижается до 8,2 ГПа – при распылении «горячей» мишени. Существенное падение  $H$  для второго образца обусловлено повышением размера зёрен и шероховатости поверхности, что вызвано нагревом подложки с течением времени осаждения плёнки.



Следует заметить, что Cr покрытия, получаемые с помощью магнетронного распыления на постоянном токе или путём термического испарения, обычно имеют твёрдость в диапазоне 7-9 ГПа [120,122]. Достижение более высоких показателей механических свойств плёнок Cr стало возможным благодаря использованию импульсного источника питания, позволяющего формировать разряд с высокой импульсной плотностью мощности (для рассматриваемых условий эксперимента ~до 500 Вт/см<sup>2</sup>). Это подтверждается данными в работах [75,76,123].

При анализе механических свойств покрытий часто прибегают к изучению соотношения их твёрдости к модулю Юнга ( $H/E$ ). Эта характеристика позволяет судить о механической прочности при воздействии нагрузки на них [124,125]. На рис. 4.15 представлены результаты расчётов этого показателя для плёнок Cr.

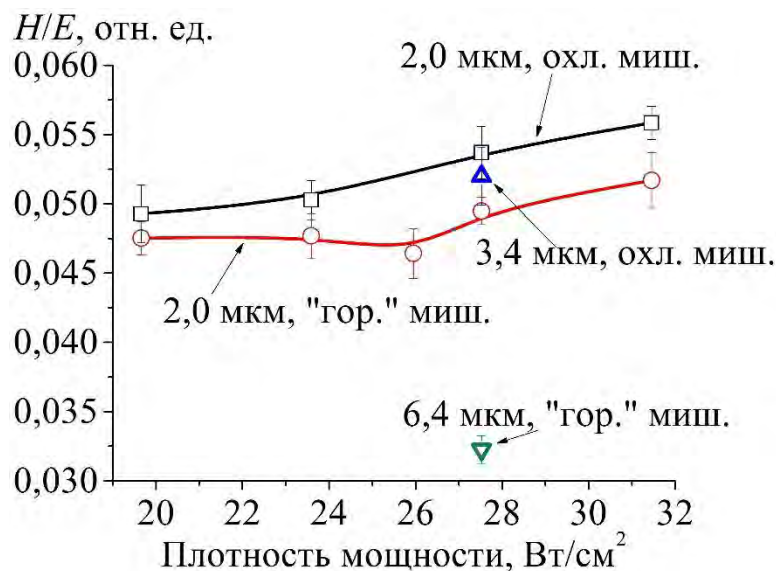


Рисунок 4.15. Отношение  $H/E$  хромовых покрытий, полученных при распылении охлаждаемой и «горячей» мишеней.

Установлено, что механическая прочность Cr покрытий при распылении «горячей» мишени незначительно снижается по сравнению со случаем использования охлаждаемой мишени [88]. Но эта тенденция только усиливается, если толщина плёнок увеличивается. Это вызвано формированием более крупнозернистой структуры, которая менее устойчива к механической нагрузке.

На рис. 4.16 представлены фотографии поверхности Cr покрытий после испытаний на адгезионную прочность. Ввиду того, что они характеризуются

достаточно высокой адгезией к подложке, в данном эксперименте исследовалась зависимость величины нагрузки, при которой происходит образование поперечных трещин в образце, от условий осаждения. В литературе принято обозначать этот параметр через  $L_{CI}$  [75].

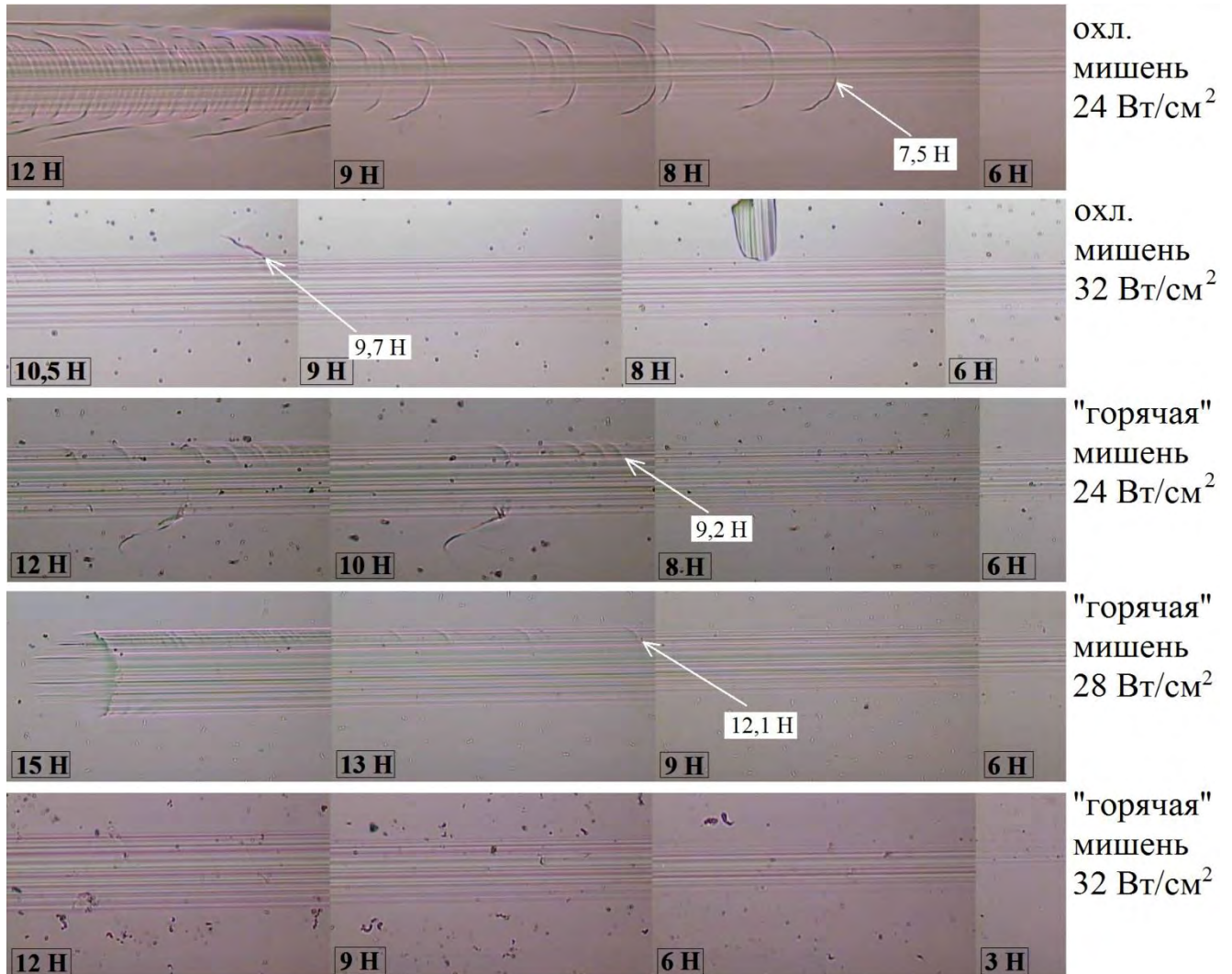


Рисунок 4.16. Фотографии поверхности Cr покрытий толщиной 2 мкм после испытаний на адгезию. Здесь указаны режимы осаждения образцов и значения  $L_{CI}$ .

Из данных на рис. 4.16 следует, что при увеличении плотности мощности разряда происходит повышение стойкости образцов к образованию поперечных трещин. Это может быть результатом повышения механической прочности плёнок. С другой стороны, покрытия, осаждаемые с помощью МРС с «горячей» мишенью, имеют более высокие значения  $L_{CI}$ . По всей видимости, это связано с тем, что данные образцы имеют меньшее количество структурных дефектов, которые в

присутствии механической нагрузки могут трансформироваться в более значимые нарушения целостности структуры плёнки.

На рис. 4.17 показаны результаты измерения твёрдости и расчёта соотношения  $H/E$  для покрытий из хрома, полученных при подаче потенциала смещения на подложку.

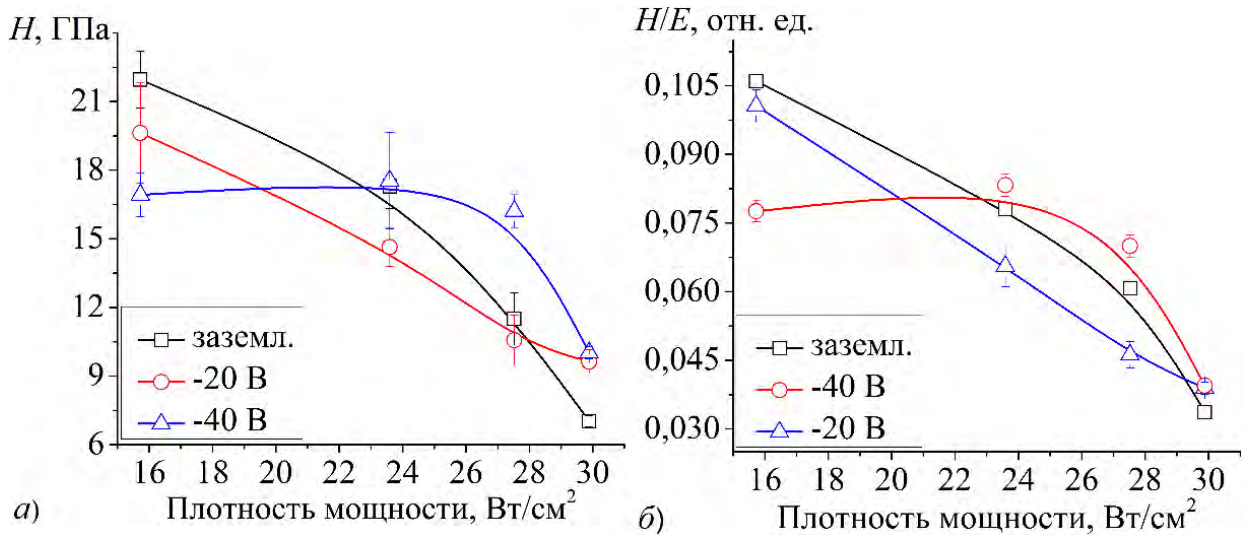


Рисунок 4.17. (а) Твёрдость и (б) соотношение  $H/E$  покрытий из Сг при подаче потенциала смещения на подложку.

Из них следует, что твёрдость плёнок хрома снижается в 2 раза и более при повышении  $Q$  от 16 до 30 Вт/см². Это обусловлено действием сразу нескольких факторов. Во-первых, при увеличении  $Q$  снижается величина остаточных напряжений в покрытиях (рис. 4.3), что свидетельствует об уменьшении количества дефектов в их структуре. Доказано [126], что увеличение концентрации дислокаций в материале вызывает рост его твёрдости, что и наблюдается в рассматриваемом нами случае.

Второй фактор – изменение размера зёрен и микроструктуры. При повышении плотности мощности разряда толщина исследуемых образцов становится больше, что приводит к росту зерна, а из данных СЭМ прослеживается тенденция увеличения размеров столбчатой структуры до 400-450 нм. Ввиду этого снижается количество границ зёрен, которые выступают в качестве своеобразных барьеров для скольжения дислокаций [127]. Это приводит к падению твёрдости материала.

Подача потенциала смещения на подложку приводит к нелинейным изменениям механических свойств плёнок хрома с увеличением  $Q$ .

Расчёты соотношения  $H/E$  (рис. 4.17, б) показывают, что по мере увеличения плотности мощности разряда механическая прочность хромовых покрытий падает практически в 3 раза. Это вызвано как значительным падением твёрдости, так и повышением их толщины.

**Покрывтия из никеля.** На рис. 4.18 представлены данные о твёрдости и механической прочности Ni покрытий, полученных путём распыления охлаждаемой и «горячей» мишеней.

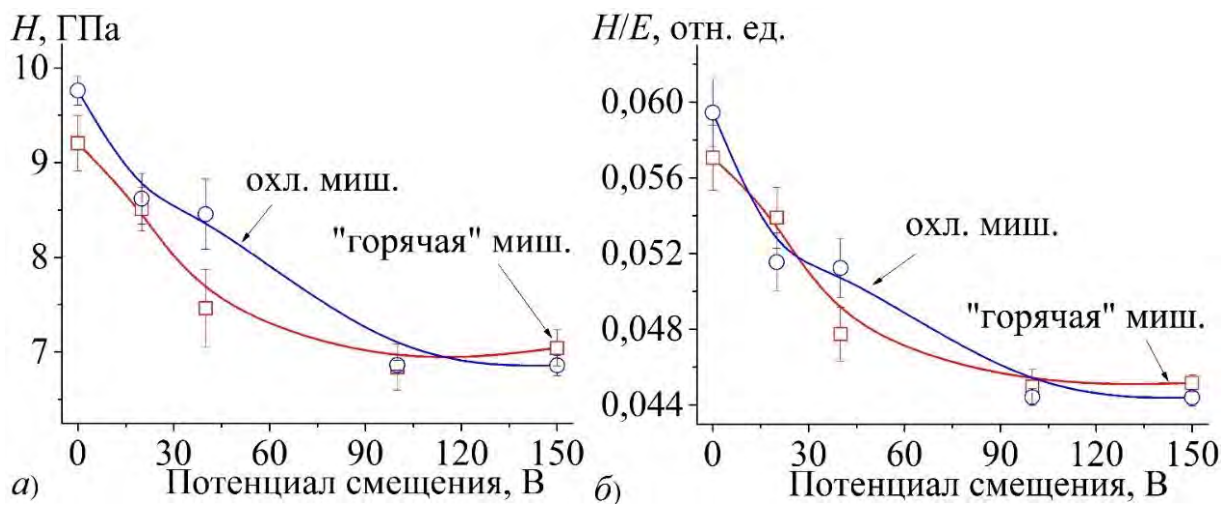


Рисунок 4.18. (а) Твёрдость и (б) соотношение  $H/E$  никелевых покрытий, полученных путём распыления охлаждаемой и «горячей» мишеней (плотность мощность разряда – 16 Вт/см<sup>2</sup>).

Из представленных результатов следует, что при распылении «горячей» мишени твёрдость Ni снижается. Основной вклад в это вносит повышение размеров зерна, обнаруженное при анализе структуры плёнок. При этом механическая прочность покрытий из Ni практически не зависит от типа мишени.

Анализ зависимости механических свойств плёнок хрома и никеля позволил выявить снижение их твёрдости и механической прочности в случае использования МРС с «горячей» мишенью, которое обусловлено увеличением размеров зёрен и снижением количества дефектов в таких плёнках.



#### 4.6. Коррозионная стойкость хромовых и никелевых покрытий

Для защиты конструкционных деталей и узлов от воздействия агрессивных сред их поверхность модифицируют покрытиями из хрома или никеля [128-131]. Эти материалы достаточно устойчивы к широкой номенклатуре кислотных и щелочных сред. В настоящее время процесс получения коррозионностойких плёнок с помощью магнетронного распыления широко исследуется в зависимости от условий их формирования. Поэтому актуальна тема поиска условий осаждения, позволяющих повысить коррозионную стойкость магнетронных плёнок [76,131].

Для изучения влияния типа мишени на коррозионную стойкость покрытий из хрома и никеля были проведены их испытания при использовании электрода-сравнения из Ag/AgCl, помещённого в растворе KCl. Ниже представлены результаты этих исследований.

**Покрытия из хрома.** Была изучена коррозионная стойкость покрытий хрома на подложках из углеродистой стали ст3пс в растворах 3,5% NaCl и 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. На рис. 4.19 представлена зависимость потенциала свободной коррозии ( $U_{СК}$ ) от времени выдержки в растворе (т.е. потенциала на образце при отсутствии наложенного электрического тока).

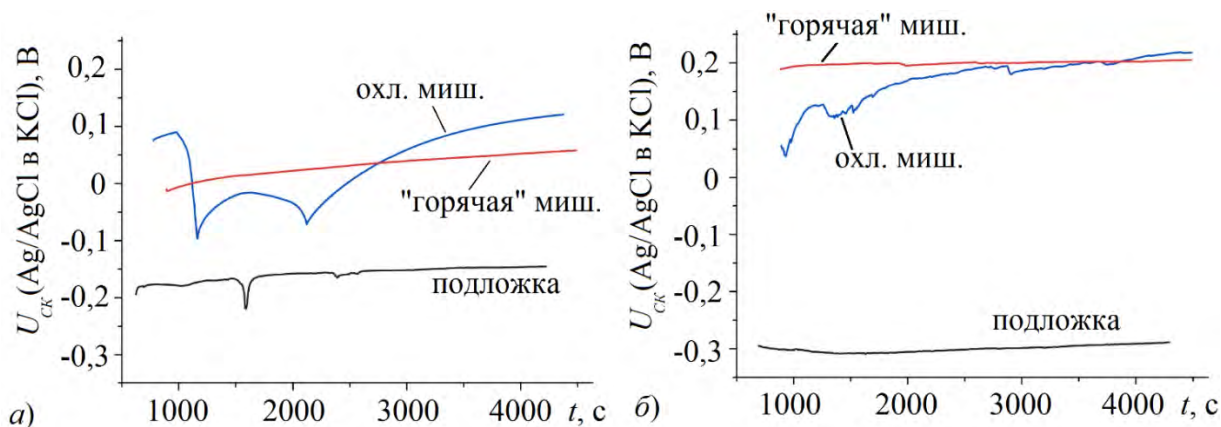


Рисунок 4.19. Потенциал свободной коррозии Cr покрытий в растворах (а) 3,5% NaCl и (б) 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в зависимости от времени эксперимента.

Показано, что в растворе 3,5% NaCl подложка из углеродистой стали имеет потенциал -0,2 В. Для образца, полученного путём распыления охлаждаемой

мишени, наблюдаются колебания  $U_{СК}$  в области меньших значений, ближе к величине потенциала непокрытой подложки. Это может свидетельствовать о протравливании покрытия локально до поверхности подложки с образованием продуктов электрохимической реакции, которые впоследствии препятствуют процессу коррозии. Образец, полученный путём распыления «горячей» мишени, имеет монотонную зависимость потенциала свободной коррозии от времени выдержки в растворе 3,5% NaCl на протяжении всего исследуемого диапазона.

Поведение хромовых покрытий в растворе 0,5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> аналогично. Потенциал свободной коррозии хромовой плёнки, полученной путём распыления охлаждаемой мишени, осциллирует, что, наиболее вероятно, вызвано протеканием электрохимической реакции локально, по структурным дефектам покрытия. Далее он стабилизируется и имеет похожее поведение как  $U_{СК}$  для образца, полученного с помощью МРС с «горячей» мишенью. Он, в свою очередь, стабилен на всем протяжении эксперимента.

На рис. 4.20 представлены результаты потенциодинамических исследований стойкости плёнок хрома в растворах 3,5% NaCl и 0,5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

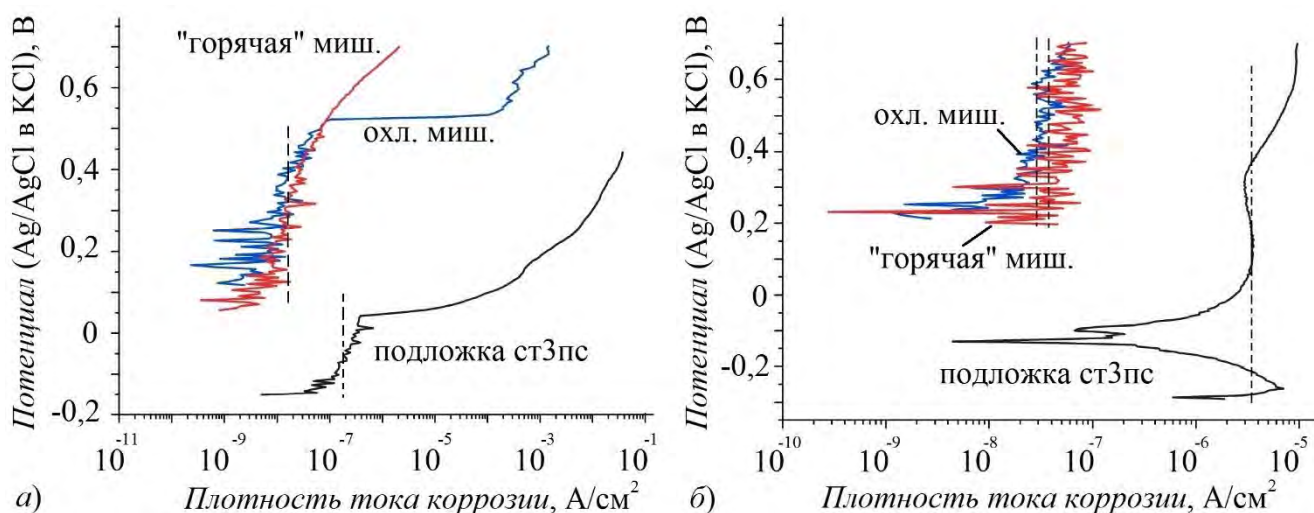


Рисунок 4.20. Поляризационные кривые при испытаниях Cr покрытий в растворе 3,5% NaCl (а) и 0,5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (б). Пунктирными линиями указана плотность тока коррозии.

Видно, что при нанесении Cr покрытий снижается плотность тока коррозии приблизительно на один порядок (с  $2 \cdot 10^{-7}$  до  $2 \cdot 10^{-8}$  А/см²) в растворе 3,5% NaCl. Потенциодинамическая кривая для Cr плёнки, полученной путём распыления

«горячей» мишени, имеет возрастающий вид. Для образца, осаждённого с помощью классической МРС, при  $U$  более 0,5 В плотность тока коррозии резко увеличивается. Это свидетельствует о повышении интенсивности электрохимической реакции ввиду протравливания модифицирующего покрытия.

В растворе 0,5М  $H_2SO_4$  хромовые покрытия имеют аналогичные по форме потенциодинамические кривые, что говорит об их одинаковых защитных свойствах в данной среде. В целом осаждение Cr плёнки позволяет снизить плотность тока коррозии на 2 порядка с  $4 \cdot 10^{-6}$  до  $3 \cdot 10^{-8}$  А/см<sup>2</sup>. На рис. 4.21 показана её поверхность после потенциодинамических испытаний в растворе 3,5% NaCl.

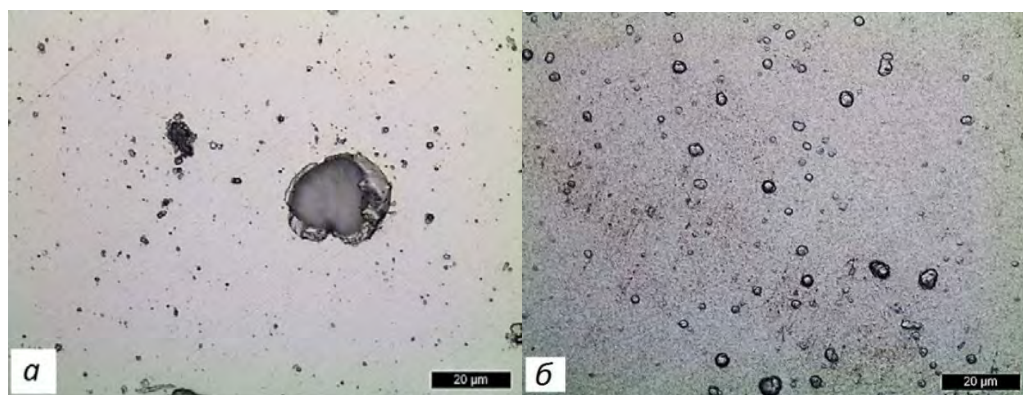


Рисунок 4.21. Поверхность Cr покрытий после коррозионных испытаний в растворе 3,5% NaCl: *a* – образец, полученный при распылении охлаждаемой мишени, *б* – из «горячей» мишени.

На первом рисунке наблюдается значительное количество кратеров со средним диаметром 1-3 мкм и несколько больших отверстий, размером до 20 мкм, в плёнке. Это свидетельствует о том, что электрохимическая реакция на поверхности покрытия проходит не равномерно, а локально, в области накопления структурных дефектов. В случае распыления «горячей» мишени, покрытие из хрома имеет более однородную поверхность, но с образованиями, размером до 4-5 мкм, которые распределены равномерно по ней. Эти результаты подтверждают более высокую стойкость таких плёнок в среде 3,5% NaCl.

Таким образом, Cr покрытия позволяют существенно улучшить стойкость материала подложки к воздействию агрессивных сред. При этом коррозионные свойства образцов, модифицированных в плазме МРС с «горячей» мишенью, в растворе 3,5% NaCl заметно лучше.

**Покрытия из никеля.** Для изучения коррозионной стойкости плёнок никеля на подложках из стали 12х18н10т были выполнены измерения потенциала свободной коррозии и потенциодинамические исследования в растворе 4М КОН. На рис. 4.22 и 4.23 показаны результаты таких испытаний.

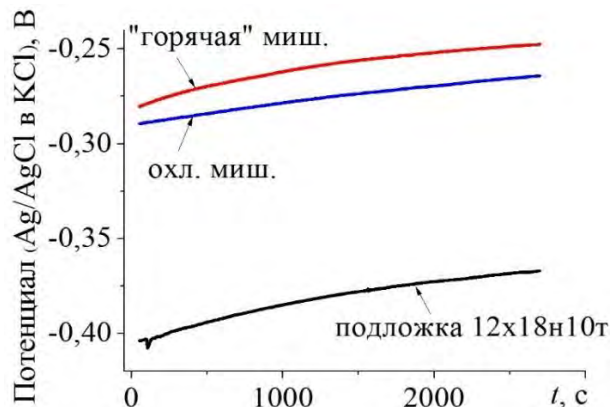


Рисунок 4.22. Потенциал свободной коррозии никелевых покрытий в растворе 4М КОН.

Из представленного графика следует, что потенциал свободной коррозии для обоих никелевых образцов имеет монотонную зависимость, без заметных колебаний. Это свидетельствует о протекании коррозии равномерно по всей поверхности образца без локализации на отдельных его участках.

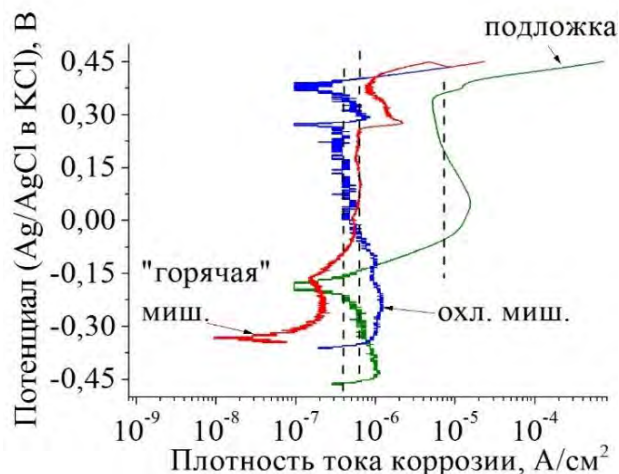


Рисунок 4.23. Поляризационные кривые при испытаниях никелевых покрытий в растворе 4М КОН. Пунктирными линиями указана плотность тока коррозии.

Согласно рис. 4.23, можно утверждать, что модифицирование подложки с Ni покрытием позволяет снизить плотность тока коррозии от  $7 \cdot 10^{-6}$  до  $(3-5) \cdot 10^{-7}$  А/см². При этом наблюдается различное поведение поляризационной кривой для



образцов, полученных путём распыления охлаждаемой и «горячей» мишеней, в области потенциала от -0,3 до -0,1 В. В этом диапазоне плотность тока коррозии меньше для второго образца, здесь процесс коррозии протекает более медленно.

Таким образом, более высокой коррозионной стойкостью обладают подложки из стали, модифицированные в плазме магнетронного диода с «горячей» мишенью. В этом случае Ni покрытия имеют более однородную и гомогенную микроструктуру с меньшей концентрацией структурных дефектов.

\*\*\*

Результаты исследований свойств осаждаемых покрытий, изложенные в главе 4, позволяют сделать следующее заключение.

1. При распылении «горячих» металлических мишеней происходит формирование покрытий, ориентированных преимущественно по одному из кристаллографических направлений. При этом наблюдается повышение размеров зёрна и снижение остаточных микронапряжений в их структуре.

2. Ввиду повышения плотности потока энергии на подложку при использовании МРС с «горячей» мишенью металлические покрытия из хрома и никеля имеют более упорядоченную микроструктуру с меньшим количеством структурных дефектов. Им свойственно снижение твёрдости и механической прочности.

3. Покрытия, полученные с помощью магнетронного распыления «горячих» мишеней из хрома или никеля, характеризуются более высокой коррозионной стойкостью. Ввиду уменьшения количества дефектов структуры в покрытиях Cr процесс коррозии идёт равномерно по всей поверхности образца без локализации на отдельных её участках.

## Основные выводы

По результатам выполненной работы можно сделать следующие выводы.

1. Магнетронный диод с «горячей» хромовой мишенью обладает большей производительностью, чем классические МРС, что обусловлено сублимацией поверхности мишени при её нагреве до  $\sim 1500$  К и выше. Ввиду этого процесс осаждения приобретает непрерывный характер даже при использовании импульсного источника питания с малым коэффициентом заполнения импульса.

2. При использовании магнетронного диода с «горячей» мишенью для распыления никеля можно увеличить мощность разряда (более чем в 2 раза) или снизить рабочее давление в камере за счёт устранения негативного шунтирующего действия мишени на магнитную систему магнетрона.

3. Наблюдается существенное повышение плотности потока энергии на подложку за счёт теплового излучения с поверхности «горячей» металлической мишени (до  $2,2$  Вт/см<sup>2</sup>). Его вклад может составлять до 90% от общего потока энергии.

4. При распылении «горячей» металлической мишени формируются текстурированные покрытия с одним преобладающим направлением роста кристаллитов, размер которых заметно повышается в сравнении со случаем магнетронного распыления охлаждаемой мишени.

5. Хромовые и никелевые покрытия, полученные с помощью магнетронного диода с «горячей» мишенью, характеризуются более упорядоченной и однородной микроструктурой. Они имеют меньшее количество структурных дефектов, более низкие показатели твёрдости и механической прочности.

6. Коррозионная стойкость покрытий, сформированных путём распыления «горячей» мишени, выше. Коррозия таких плёнок проходит равномерно по всей поверхности образца без локализации на отдельных её участках.

## Словарь терминов

В данном разделе приведён список основных терминов, используемых в настоящей диссертационной работе.

**Магнетронный диод (магнетрон, магнетронная распылительная система, МРС)** – источник плазмы газового разряда, использующийся для осаждения покрытий, в котором под действием бомбардировки ускоренными ионами распыляется материал катода. В этой системе плазма формируется в результате действия скрещенных электрического и магнитного полей.

**«Горячая» мишень** – мишень магнетрона, нагретая до такой температуры, при которой поток сублимируемых или испаряющихся атомов с её поверхности одного порядка или превышает поток распылённых частиц или значительно изменяются магнитные свойства материала мишени.

**Плотность потока энергии** – вектор, направленный в сторону переноса энергии, величина которого равна отношению мощности, переносимой через площадку, перпендикулярную направлению переноса, к площади этой площадки.

**Плотность мощности разряда** – величина, характеризующая мощность разряда на единицу площади мишени магнетронной распылительной системы.

**Покрытие (или плёнка)** – тонкий слой вещества, нанесённый на поверхность материала или изделия с целью улучшения их физико-химических свойств.

**Подложка** – поверхность материала, на которую наносится каким-либо способом тонкая плёнка или покрытие.

### **Благодарности**

В заключение автор выражает благодарность научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору научно-образовательного центра Б.П. Вейнберга ТПУ Кривобокову Валерию Павловичу, а также профессору Блейхер Галине Алексеевне и профессору Бестетти Массимилиано за помощь в проведении расчётов, экспериментов и обсуждении полученных результатов.

### Список литературы

1. Тумаркин, А.В. Магнетронный разряд с расплавленным катодом / А.В. Тумаркин, Г.В. Ходаченко, А.В. Казиев, И.А. Щелканов, Т.В. Степанова // Успехи прикладной физики. – 2013. – Т.1. – №3. – С. 276–281.
2. 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.
3. 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, V.P. Krivobokov, J. Lančok, J. Bulíř, J. Drahokoupil, L. Klimša, J. Kopeček, L. Fekete, R. Čtvrtlik, J. Tomašтик // Surface and Coatings Technology. – 2017. – v. 324. – p. 111–120.
4. 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.
5. 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.
6. Vlcek, J. Pulsed magnetron sputtering of metallic films using a hot target / J. Vlcek, B. Zustin, J. Rezek, K. Burcalova, J. Tesar // 52nd Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters. – 2009. – p. 219–223.
7. 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.
8. Chao, Y. Nanocrystalline titanium films deposited via thermal-emission-enhanced magnetron sputtering / Y. Chao, J. Bailing, L. Zheng, F. Lin, H. Juan // Thin Solid Films. – 2015. – v. 597. – p. 117–124.

9. Honig, R.E. Vapor pressure data for the more common elements / R.E. Honig // RCA Rev. – 1957. – v. 18. – p. 195–204.
10. Konov, D.A. Angular dependence of sputtering for nickel in ferro and paramagnetic states / D.A. Konov, A.S. Mosunov, G.A. Adamov, L.B. Shelyakin, V.E. Yurasova // Vacuum. – 2001. – v. 64. – p. 47–53.
11. Zhang, H. Cobalt sputtering target and sputter deposition of Co thin films for cobalt suicide metallization / H. Zhang, J. Poole, R. Eller, M. Keefe // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1999. – v. 17. – p. 1904–1910.
12. Kawabata, K. High rate sputtering for Ni films by an rf-dc coupled magnetron sputtering system with multipolar magnetic plasma confinement / K. Kawabata, T. Tanaka, A. Kitabatake, K. Yamada, Y. Mikami, H. Kajioaka, K. Toiyama // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2001. – v. 19. – p. 1438–1441.
13. Юрьева, А.В. Осаждение металлических покрытий с помощью магнетрона с жидкофазной мишенью: автореф. дис. ...канд. техн. наук: 01.04.07 / Юрьева Алена Викторовна. – Т., 2017. – 22 с.
14. Druyvesteyn, M.J. The mechanism of electrical discharges in gases of low pressure / M.J. Druyvesteyn, F.M. Penning // Reviews of Modern Physics. – 1940. – v. 2. – № 2. – p. 87–174.
15. Духопельников Д.В. Магнетронные распылительные системы: устройство, принципы работы, применение – Москва: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. – 54 с.
16. Технология тонких плёнок (справочник). Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга, Нью-Йорк, 1970. Пер. с англ. под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. Т.1. – М.: «Сов. Радио», – 1977. – 644 с.
17. Kersten, H. The energy balance at substrate surfaces during plasma processing / H. Kersten, H. Deutsch, H. Steffen, G.M.W. Kroesen, R. Hippler // Vacuum. – 2001. – v. 63. – p. 385–431.
18. Sidelev, D.V. A comparative study on the properties of chromium coatings deposited by magnetron sputtering with hot and cooled cathode / M. Bestetti, A. Vincenzo, S. Franz, M.F. Brunella, D.V. Sidelev, G.A. Bleykher, V.P. Krivobokov //

- The proceedings of the abstracts of the reports presented at the V<sup>th</sup> International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2016). – 2016. – p. 338.
19. Распыление твёрдых тел ионной бомбардировкой: Физ. распыление одноэлементных твёрдых тел. Пер. с англ. / Под ред. Р. Бериша. – М.: Мир, 1984, – 336 с.
  20. Мартыненко, Ю.В. Угловое распределение атомов при магнетронном распылении поликристаллических мишеней / Ю.В. Мартыненко, А.В. Рогов, В.И. Шульга // Журнал технической физики. – 2012. – т. 82. – вып. 4. – с. 13–18.
  21. Thornton, J.A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings / J.A. Thornton // Journal of Vacuum Science and Technology. – 1974. – v. 11. – p. 666–670.
  22. Solovyev, A.A. Properties of ultra-thin Cu films grown by high power pulsed magnetron sputtering / A.A. Solovyev, V.A. Semenov, V.O. Oskirko, K.V. Oskomov, A.N. Zakharov, S.V. Rabotkin // Thin Solid Films. – 2017. – v. 631. – p. 72–79.
  23. Model S-500. Sputter gun, Vacuum. – 1975. – v. 25. – №5. – p. 214.
  24. Golosov, D.A. Balanced magnetic field in magnetron sputtering systems / D.A. Golosov // Vacuum. – 2017. – v. 138. – p. 109–116.
  25. Window, B. Unbalanced dc magnetrons as sources of high ion fluxes // B. Window, N. Savvides // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 1986. – v. 4. – p. 453–456.
  26. Руководство пользователя «Магнетронная распылительная система с фланцевым креплением и плавной регулировкой степени несбалансированности Apel-MRE-95/100» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://apelvac.com/library/Manuals/> (Дата обращения 21.04.2018).
  27. Musil, J. Pulsed DC magnetron discharge for high-rate sputtering of thin films / J. Musil, J. Leština, J. Vlček, T. Tölg // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2000. – v. 19. – p. 420–424.

28. Sarakinos, K. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art / K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis // *Surface & Coatings Technology*. – 2010. – v. 204. – p. 1661–1684.
29. Anders, A. High power impulse magnetron sputtering: Current-voltage-time characteristics indicate the onset of sustained self-sputtering / A. Anders, J. Andersson, A.P. Ehasarian // *J. Appl. Phys.* – 2007. – v. 102. – № 113303.
30. Anders, A. Deposition rates of high power impulse magnetron sputtering: Physics and economics / A. Anders // *Journal of Vacuum Science & Technology*. – 2010. – v. 28. – p. 783–790.
31. Capek, J. Deposition rate enhancement in HiPIMS without compromising the ionized fraction of the deposition flux / J. Capek, M. Hala, O. Zabeida, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2013. – v. 46. – № 205205.
32. Sidelev, D.V. High-rate magnetron sputtering with hot target / D.V. Sidelev, G.A. Bleykher, V.P. Krivobokov, Z. Koishybayeva // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – v. 308. – p. 168–173.
33. Юрьева, А.В. Магнетронное осаждение покрытий с испарением мишени / А.В. Юрьева, Г.А. Блейхер, В.П. Кривобоков // *Журнал технической физики*. – 2015. – т. 85 – вып. 12. – с. 56–61.
34. Sidelev, D.V. Evaporation factor in productivity increase of hot target magnetron sputtering systems / G.A. Bleykher, A.O. Borduleva, V.P. Krivobokov, D.V. Sidelev // *Vacuum*. – 2016. – v. 132. – p. 62–69.
35. Mikami, Y. Effect of DC bias voltage on the deposition rate for Ni thin films by RF-DC coupled unbalanced-magnetron sputtering / Y. Mikami, K. Yamada, A. Ohnari, T. Degawa, T. Migita, T. Tanaka, K. Kawabata, H. Kajiooka // *Surface & Coating Technology*. – 2000. – № 133-134 – P. 295–300.
36. Nissim, A. Effect of substrate bias voltage on the properties of magnetron-sputtered gadolinium layers / A. Nissim, A. Raveh, J. Sarel, M.H. Mintz // *Surf. Coat. Technol.* – 2007. – v. 201. – p. 7054–7059.



37. Rogov, A.V. Factors determining the efficiency of magnetron sputtering. Optimization criteria / A.V. Rogov, Yu.V. Kapustin, Yu.V. Martynenko // *Tech. Phys.* – 2015. – v. 85. – p. 126–134.
38. Chang, S.A. High rate sputtering deposition of nickel using dc magnetron mode / S.A. Chang, M.B. Skolnik, C. Altman // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1986. – v. 4. – p. 413–416.
39. Wermann, U. G.B. Patent №2.090.872. Issue date – 10.11.1983.
40. Brewer, J.A. Magnetron sputter deposition of magnetic materials from thick targets / J.A. Brewer, M. Migliuolo, R.M. Belan // *Proc. Annu. Tech. Conf. Soc. Vac. Coaters.* – 1990. – v. 33. – p. 37–42.
41. Wu, S.K. Composition control of r.f.-sputtered Ti<sub>50</sub>Ni<sub>40</sub>Cu<sub>10</sub> thin films using optical emission spectroscopy / S.K. Wu, Y.S. Chen, J.Z. Chen // *Thin Solid Films.* – 2000. – v. 365. – № 1. – p. 61–66.
42. Nalamura, K. Ferromagnetic high speed sputtering apparatus / K. Nalamura, Y. Ota, T. Yamada. USA Patent №4401546. Issue date - 30.08.1983.
43. Yurasova, V.E. Emission of secondary particles during ion bombardment of metals in the phase transition region – Part 1. Sputtering / V.E. Yurasova // *Vacuum.* - 1983. – v. 33. – p. 565–578.
44. Meckel, B.B. USA Patent № 4.299.78. Issue date – 10.11.1981.
45. Ho, K.K. Sputter deposition of NiTi thin film shape memory alloy using a heated target / K.K. Ho, G.P. Carman // *Thin Solid Films.* – 2000. – v. 370. – p. 18–29.
46. Efeoglu, I. The mechanical and tribological properties of titanium aluminium nitride coatings formed in a four magnetron closed-field sputtering system / I. Efeoglu, R.D. Arnell, S.F. Tinston, D.G. Teer // *Surface and Coatings Technology.* – 1993. – v. 57. – p. 117–121.
47. 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.

48. 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.
49. 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.
50. Фортов, В.Е. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / В.Е. Фортов. – Москва: Наука, 2000. – 7000 с.
51. 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.
52. Behrisch, R. Sputtering by particle bombardment / R. Behrisch, W. Eckstein. – Berlin: Springer, 2007. – 526 p.
53. 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.
54. Thornton, J.A. Structure-zone models of thin films / J.A. Thornton // *Proceedings - Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers*. – 1987. – v. 821. – p. 95–105.
55. Мовчан, Б.А. Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония / Б.А. Мовчан, А.В. Демчишин // *Физика металлов и металловедение*. – 1969. – Т. 28. – № 4. – С. 23–30.
56. Пустовалова, А.А. Структурные особенности и свойства азотсодержащих тонких плёнок диоксида титана, сформированных методом реактивного магнетронного распыления, для применения в биомедицине: дис. ...канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Пустовалова Алла Александровна. – Т., 2017. – 165 с.
57. Anders, A. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching / A. Anders // *Thin Solid Films*. – 2010. – v. 518. – p. 4087–4090.

58. Haghiri-Gosnet, A.M. Stress and microstructure in tungsten sputtered thin films / A.M. Haghiri-Gosnet, F.R. Ladan, C. Mayeux, H. Launois, M.C. Joncour // J. Vacuum Science Technol.A. – 1989. – v. 7. – p. 2663–2669.
59. Barna, P.B. Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models / P.B. Barna, M. Adamik // Thin Solid Films. – 1998. – v. 317. – p. 27–33.
60. Ono, T. Simulation of the sputtering process / T. Ono, T. Kenmotsu, T. Muranoto // Reactive Sputter Deposition. – 2008. – v. 109. – p. 1–42.
61. Оптоволоконный спектрометр AvaSpec [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.avantes.ru/spectrometer/tec/avaspec2048.php> (Дата обращения 20.10.2017).
62. Масс-спектрометры HPQ2 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://blms.ru/hpq\\_2](http://blms.ru/hpq_2) (Дата обращения 20.10.2017).
63. Reed-Hill R.E., Abbaschian R. Physical Metallurgy Principles - Boston: PWS Publishing. – 1991. – 589 p.
64. Patterson, A.L. The scherrer formula for X-ray particle size determination / A.L. Patterson // Physical Review. – 1939. – v. 56. – p. 978–982.
65. JSMSSD-5-02 Standard method for X-ray stress measurement – steel. JSMS committee on X-ray study on mechanical behavior of materials. – 2002. – p. 5–16.
66. Perry, A.J. Practical measurement of the residual stress in coatings / A.J. Perry, J.A. Sue, P.J. Martin // Surf. Coat. Technol. – 1996. – v. 81. – p. 17–28.
67. Stress Measurement Attachment for OneSight [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/xray/x259.pdf> (Дата обращения 20.10.2017).
68. Аналитический электронный микроскоп Zeiss Supra 55/55VP [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.rusnanonet.ru/equipment/zeiss\\_supra55](http://www.rusnanonet.ru/equipment/zeiss_supra55) (Дата обращения 20.10.2017).
69. Морозова Н.Д., Мясников П.В., Солодов С.Е. Патент СССР №1548669 Оптический профилометр. Дата регистрации - 20.05.1988.

70. Борисов, Д.П. Генерация однородной газоразрядной плазмы в несамостоятельном разряде низкого давления для модификации поверхности материалов и изделий: дис. ...канд. техн. наук: 01.04.04 / Борисов Дмитрий Петрович. – Т., 2015. – 161 с.
71. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии – М.: Техносфера. – 2005. – 144 с
72. Solver PRO-M [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://www.ntmdt-si.ru/data/media/files/products/ntegra/solver\\_pro-m.pdf](https://www.ntmdt-si.ru/data/media/files/products/ntegra/solver_pro-m.pdf) (Дата обращения 20.10.2017).
73. Nelis T., Payling R. Glow discharge optical emission spectroscopy: A practical guide – Cambridge: The royal society of chemistry. – 2003. – 224 p.
74. 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 20.10.2017).
75. Lin, J. Modulated pulse power sputtered chromium coatings / J. Lin, J.J. Moore, W.D. Sproul, B. Mishra, Z. Wu // Thin Solid Films. – 2009. – v. 518. – p. 1566–1570.
76. Lin, J. Nanostructured chromium coatings with enhanced mechanical properties and corrosion resistance / J. Lin, I. Dahan // Surf. Coat. Technol. – 2015. – v. 265. – p. 154–159.
77. Danisman, M. The corrosion behavior of nanocrystalline nickel based thin films / M. Danisman // Materials Chemistry and Physics. – 2016. – v.171. – p. 276–280.
78. Kaesche H. Corrosion of Metals: Physicochemical principles and current problems – Berlin: Springer. – 2003. – 603 p.
79. Блейхер Г.А., Кривобоков В.П. Эрозия поверхности твёрдого тела под действием мощных пучков заряженных частиц – Новосибирск: Наука, 2014. – 248 с.
80. Bleykher, G.A. Energy and substance transfer in magnetron sputtering systems with liquid-phase target / G.A. Bleykher, V.P. Krivobokov, A.V. Yurjeva, I. Sadykova // Vacuum. – 2016. – v. 124. – p. 11–17.

81. Sidelev, D.V. Investigation of deposition efficiency increase mechanisms using pulsed magnetron sputtering systems with hot target / A.O. Borduleva, G.A. Bleykher, D.V. Sidelev, V.P. Krivobokov // *Plasma Physics and Technology Journal*. – 2016. – v. 3. – p. 30.
82. Анисимов С.И., Имас Я.А., Романов Г.С., Ходыко Ю.В. Действие излучения большой мощности на металлы. – М.: Наука, 1970. – 272 с.
83. Caillard, A. Effect of the target temperature during magnetron sputtering of nickel / A. Caillard, M. El'Mokh, T. Lecas, A.-L. Thomann // *Vacuum*. – 2018. – v. 147. – P. 82–91.
84. ТУ 2224-036-00203803-2012 Капролон (полиамид 6 блочный). Технические условия. – М.: Метафакс, 2012. – 18 с.
85. ГОСТ 10007-80 Фторопласт 4. Технические условия. – М: Стандартинформ, 2008. – 15 с.
86. Униполярные импульсные источники питания для сильноточного магнетронного распыления [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://apelvac.com/catalog/82/index.html> (Дата обращения 17.10.2017).
87. Руководство пользователя для источника электропитания магнетронной распылительной системы APEL-M-5PDC-800-1 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://apelvac.com/f/37/92/APEL-M-5PDC-800-1.pdf> (Дата обращения 17.10.2017).
88. Sidelev, D.V. A comparative study on the properties of chromium coatings deposited by magnetron sputtering with hot and cooled target / D.V. Sidelev, G.A. Bleykher, M. Bestetti, V.P. Krivobokov, A. Vincenzo, S. Franz, M.F. Brunella // *Vacuum*. – 2017. – v. 143. – p. 479–485.
89. Hawkes, P.W. Principles of electron optics: Applied geometrical optics / P.W. Hawkes, E. Kasper. – A.: Elsevier inc., 2018 – 1455 p.
90. Baragiola, R.A. Ion-induced electron emission from clean metals / R.A. Baragiola, E.V. Alonso, J. Ferron, A. Oliva-Florio // *Surf. Sci.* – 1979. – v. 90. – p. 240–255.
91. Сиделёв, Д.В. Осаждение ферромагнитных плёнок при использовании магнетронной распылительной системы с горячей мишенью / Д.В. Сиделёв,

- Ю.Н. Юрьев, Г.А. Блейхер, В.П. Кривобоков // Труды Международного постоянно действующего научно-технического семинара «Электровакуумная техника и технология». – 2018. – т. 5 – с. 70–74.
92. Сиделёв, Д. В. Распыление никеля в парамагнитном состоянии / В.А. Грудинин, Д.В. Сиделёв // Сборник трудов V Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике». – 2016. – с. 68–69.
  93. Posadowski, W. Low pressure magnetron sputtering using ionized, sputtered species / W. Posadowski // Surf. Coat. Technol. – 1991. – v. 49. – p. 290–292.
  94. Caillard, A. Energy transferred from a hot nickel target during magnetron sputtering / A. Caillard, M. El'Mokh, N. Semmar, R. Dussart, T. Lecas, A.-L. Thomann // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2014. – v. 42. – p. 2802–2803.
  95. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://physics.nist.gov/asd> (Дата обращения 17.10.2017).
  96. Сиделёв, Д.В. Высокоскоростное осаждение металлических покрытий с помощью плазмы магнетронного разряда / Г.А. Блейхер, А.В. Юрьева, В.П. Кривобоков, Д.В. Сиделёв // Научно-технические технологии в проектах РНФ. Сибирь – Т.: Изд-во НТЛ. – 2017. – 428 с.
  97. Anders, A. Discharge physics of high power impulse magnetron sputtering / A. Anders // Surface & Coatings Technology. – 2011. – v. 205. – p. 1–9.
  98. Sidelev, D.V. Magnetron sputtering with hot solid target: thermal processes and erosion / A.O. Borduleva, G.A. Bleykher, D.V. Sidelev, V.P. Krivobokov // Acta Polytechnica. – 2016. – v. 56. – № 6. – p. 425–431.
  99. Юрьева А.В. Тепловые процессы и эмиссия атомов с поверхности жидкофазной мишени магнетронной распылительной системы / Блейхер Г.А., Кривобоков В.П., Юрьева А.В. // Известия ВУЗов. Физика. – 2015. – Т.58. – № 4. – С. 3-8.
  100. Hofer, W.O. Angular, energy and mass distribution of sputtered particles / W.O. Hofer // sputtering by particle bombardment III: characteristics of sputtered

- particles, technical applications, topics in applied physics. – 1991. – vol. 64. – p. 15–90.
101. Сиделёв, Д.В. Высокоскоростное магнетронное осаждение металлических покрытий с испарением мишеней / Г.А. Блейхер, А.В. Юрьева, В.П. Кривобоков, Д.В. Сиделёв // Тезисы докладов XIII Международной конференции «Газоразрядная плазма и её применение». – 2017. – с. 38.
  102. Saoula, N. Influence of substrate bias on the structure and properties of TiCN films deposited by radio-frequency magnetron sputtering / N. Saoula, N. Madaoui, R. Tadjine, R.M. Erasmus, S. Shrivastava, J.D. Comins // Thin Solid Films. – 2016. – v. 616. – p. 521–529.
  103. Kuzmichev, A. Simulation of the sputtered atom transport during a pulse deposition process in single- and dual-magnetron systems / A. Kuzmichev, I. Goncharuk // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2003. – v. 31. – p. 994-1000.
  104. Sidelev, D.V. Hot target magnetron sputtering for ferromagnetic films deposition / D.V. Sidelev, G.A. Bleykher, V.A. Grudin, V.P. Krivobokov, M. Bestetti, M.S. Syrtanov, E.V. Erofeev // Surface and Coatings Technology. – 2018. – v. 334. – p. 61-70.
  105. TRIM (the Transport of Ions in Matter) by J. Ziegler, J.P. Biersack, M.D. Ziegler [Электронный ресурс]. Режим доступа: [www.srim.org](http://www.srim.org) (Дата обращения 30.11.2016).
  106. Kobayashi, T. Computer simulation of gas rarefaction effects and film deposition characteristics in a magnetron sputtering apparatus / T. Kobayashi // Appl. Surf. Sci. – 2001. – v. 169–170. – p. 405–409.
  107. Feng, Y.C. Formation of crystallographic texture in rf sputter-deposited Cr thin films / Y.C. Feng, D.E. Laughlin, D.N. Lambeth // J. Appl. Phys. – 1994. – v. 76. – p. 7311–7316.
  108. Sidelev, D.V. Deposition of Cr films by hot target magnetron sputtering on biased substrates / Sidelev D.V., Bestetti M., Bleykher G.A., Krivobokov V.P., Grudin V.A., Franz S. Vincenzo A., Shanenkova Y.L. // Surface and Coatings Technology. – 2018. – v. 350. – p. 560–568.

109. Sandstrom, P. Structure and surface morphology of epitaxial Ni films grown on MgO (111) substrates: growth of high quality single domain films / P. Sandstrom, E.B. Svedberg, J. Birch, J.E. Sundgren // *J. Cryst. Growth.* – 1999. – v. 197. – p. 849–857.
110. Muslim, N. Properties of nickel films growth by radio frequency magnetron sputtering at elevated substrate temperatures / N. Muslim, Y.W. Soon, C.M. Lim, N.Y. Voo // *Thin Solid Films.* – 2016. – v. 612. – p. 82–86.
111. Bull, S.J. Residual stress in ion-assisted coatings / S.J. Bull, A.M. Jones, A.R. McCabe // *Surf. Coat. Technol.* – 1992. – v. 54–55. – p. 173–179.
112. Сиделёв, Д.В. Особенности микроструктуры и механических свойств плёнок хрома, полученных методом магнетронного распыления / Д.В. Сиделёв, А.О. Бордулева, Г.А. Блейхер, В.П. Кривобоков, J. Drahooupil, J. Bulíř // Труды 13-й Международной конференции «Плёнки и покрытия – 2017». – 2017. – с. 383–386.
113. Zalnezhad, E. Fretting fatigue life investigation of AL7075-T6 alloy coated by multilayer thin solid films of TiCr/TiN/CrN and Ti/Cr/TiN/Cr/CrN/TiCrN / E. Zalnezhad, G. Faraji // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology.* – 2017. – v. 231. – p. 686–692.
114. Hornik, J. Multilayer coatings Ti/TiN, Cr/CrN and W/WN deposited by magnetron sputtering for improvement of adhesion to base materials / J. Hornik, S. Krum, D. Tondl, M. Puchnin, P. Sachr, L. Cvrcek // *Acta Polytechnica.* – 2015. – v. 55. – p. 388–392.
115. Nam, N.D. Corrosion protection of Ti/TiN, Cr/TiN, Ti/CrN, and Cr/CrN multicoatings in simulated proton exchange membrane fuel cell environment / N.D. Nam, M.J. Kim, D.S. Jo, J.G. Kim, D.H. Yoon // *Thin Solid Films.* – 2013. – v. 545. – p. 380–384.
116. Choi, Y. A comparison of the corrosion resistance of Cu–Ni–stainless steel multilayers used for EMI shielding / Y. Choi, Y. Yoo, J. Kim, S. Kim // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – v. 201. – p. 3775–3782.



117. Смирнова, К. И. Тонкие пленки в микроэлектронике: Учебное пособие – Т.: ТУСУР. – 2007. – 94 с.
118. Nieh, T.G. Hall-Petch relation on nanocrystalline solids / T.G. Nieh, J. Wadsworth // *Scripta Metallurgica Materiala*. – 1991. – v. 25. – p. 955–958.
119. Malygin, G.A. Plasticity and strength of micro- and nanocrystalline materials / G.A. Malygin // *Phys. Solid State*. – 2007. – v. 49. – p. 1013–1033.
120. Paturaud, C. Correlation between hardness and embedded argon content of magnetron sputtered chromium films / C. Paturaud, G. Farges, M.C. Sainte Catherine, J. Machet // *Thin Solid Films*. – 1999. – v. 347. – p. 46–55.
121. 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. – v. 519. – p. 312–318.
122. Amaya-Roncancio, S. Molecular dynamic simulations of the temperature effect in the hardness on Cr and CrN films / S. Amaya-Roncancio, D.F. Arias-Mateus, M.M. Gomez-Hermida, J.C. Riano-Rojas, E. Restrepo-Parra // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – v. 258. – p. 4473–4477.
123. 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 // *Surf. Coat. Technol.* – 2014. – v. 258. – p. 249–256.
124. Musil, J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness / J. Musil // *Surf. Coat. Technol.* – 2012. – v. 207. – p. 50–65.
125. Musil, J. Toughness of hard nanostructured ceramic thin films / J. Musil, M. Jirout // *Surf. Coat. Technol.* – 2007. – v. 201. – p. 5148–5152.
126. Sperling, E.A. Correlation of stress state and nanohardness via heat treatment of nickel-aluminide multilayer thin films / E.A. Sperling, P.M. Anderson, J.L. Hay // *J. Mater. Res.* – 2004. – v. 19. – p. 3374–3381.
127. Narutani, T. Grain-size strengthening in terms of dislocation density measured by resistivity / T. Narutani, J. Takamura // *Acta Metallurgica ET Materialia*. – 1991. – v. 39. – p. 2037–2049.

128. Li, L. Enhanced tribocorrosion performance of Cr/GLC multilayered films for marine protective application / L. Li, L. Liu, X. Li, P. Guo, P. Ke, A. Wang // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2018. – v. 10. – p. 13187–13198.
129. Lai, L. Structures and properties of C-doped NiCr thin film deposited by closed-field unbalanced magnetron sputtering / L. Lai, J. Wang, H. Wang, M. Bao // Journal of Electronic Materials. – 2017. – v. 46. – p. 552–562.
130. Wang, F. Structure and corrosion properties of Cr coating deposited on aerospace bearing steel / F. Wang, F. Zhang, L. Zheng, H. Zhang // Applied Surface Science. – 2017. – v. 423. – p. 695–703.
131. Danisman, M. The corrosion behavior of nanocrystalline nickel based thin films / Danisman M. // Materials Chemistry and Physics. – 2016. – v. 171. – p. 276–280.