

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

На правах рукописи

**Конищев Максим Евгеньевич**

**РЕАКТИВНОЕ МАГНЕТРОННОЕ НАПЫЛЕНИЕ И БИОСОВМЕСТИМЫЕ  
АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ ОКСИДОВ ТИТАНА**

**1.3.8. Физика конденсированного состояния**

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
кандидат физико-математических наук,  
доцент Евдокимов Кирилл Евгеньевич

Научный консультант  
доктор физико-математических наук,  
профессор Пичугин Владимир Федорович

## Оглавление

Введение.....	5
1 Пленки из соединений титана, кислорода и азота, методы их формирования, особенности и модели реактивного магнетронного напыления, способы диагностики магнетронной плазмы.....	14
1.1 Соединения титана, кислорода и азота .....	15
1.2 Методы нанесения тонкопленочных покрытий.....	17
1.2.1 Основные методы получения покрытий.....	17
1.2.2 Магнетронный метод нанесения тонкопленочных покрытий.....	19
1.2.3 Импульсный метод нанесения покрытий .....	20
1.3 Диагностика в процессе осаждения .....	23
1.3.1 Метод зонда Ленгмюра.....	23
1.3.2 Оптическая эмиссионная спектроскопия при осаждении пленок оксинитрида титана.....	25
1.4 Особенности реактивного магнетронного напыления.....	28
1.5 Моделирование реактивного магнетронного напыления .....	32
1.5.1 Модель Берга .....	32
1.5.2 Неизотермическая модель распыления металла в трехкомпонентной газовой среде.....	36
1.5.3 Модель RSD2013 .....	39
1.6 Выводы по главе.....	45
2 Экспериментальные установки, условия подготовки и напыления образцов.....	46
2.1 Установка УВН-200МИ.....	46
2.1.1 Устройство и назначение.....	46
2.1.2 Конструкция магнетронной распылительной системы.....	52
2.1.3 Система подачи газов.....	55
2.3 Устройство и назначение установки ТИОН-2М.....	56
2.3 Подготовка подложек и параметры напыления образцов .....	61

3 Исследование гистерезиса процесса реактивного магнетронного напыления....	64
3.1 Компьютерная программа RSD2013 .....	64
3.2 Экспериментальные исследования гистерезиса .....	66
3.3 Определение параметров модели RSD2013 .....	68
3.4 Характерные результаты расчетов по RSD2013 .....	73
3.5 Теоретическое исследование режимов напыления при различных условиях работы установки .....	77
3.6 Рекомендации по выбору рабочих оксидных и нитридных режимов для установки УВН-200МИ .....	86
3.7 Результаты и выводы при исследовании гистерезиса в работе установки УВН-200МИ.....	90
4 Диагностика плазмы магнетронного разряда.....	94
4.1 Зондовые исследования плазмы РМН.....	94
4.2 Температура атмосферы магнетронного разряда .....	104
4.2.1 Измерения с помощью термопары .....	104
4.2.2 Оценка температуры из соотношения расхода и давления .....	106
4.3 Количественный анализ оптических спектров плазмы аргона .....	110
4.3.1 Методика эксперимента.....	110
4.3.2 Модель для определения температуры и концентрации электронов .....	110
4.3.3 Классификация состояний Ar .....	111
4.3.4 Возбуждение состояний атома Ar электронным ударом .....	112
4.3.5 Радиационный распад возбужденных состояний .....	114
4.3.6 Ионизация состояний атома Ar электронным ударом .....	115
4.3.7 Тушение метастабильных состояний вследствие диффузии.....	115
4.3.8 Система уравнений.....	116
4.3.9 Алгоритм обработки спектров .....	117
4.3.10 Результаты исследования магнетронной плазмы аргона с помощью оптической спектроскопии и СИМ .....	121
4.4 Выбор режимов нанесения покрытий оксинитридов титана .....	123

4.5 Алгоритм выбора напряжения смещения.....	128
4.6 Результаты исследования характеристик плазмы магнетронного разряда в установке УВН-200МИ.....	129
5 Структурные, физические и биологические свойства азотсодержащих оксидных покрытий титана .....	132
5.1 Методы анализа покрытий .....	132
5.2 Экспериментальное обоснование выбора напряжения смещения на подложке .....	133
5.2.1 Экспериментальное обоснование выбора напряжения смещения на подложке .....	133
5.2.2 Пленки, полученные с помощью установки УВН-200МИ .....	135
5.2.3 Пленки, полученные с помощью установки ТИОН-2М .....	144
5.3 Биологические исследования полученных покрытий <i>in vitro</i> .....	153
5.4 Результаты анализа режимов напыления и исследования характеристик образцов.....	156
6 Заключение.....	159
Список литературы .....	162

## Введение

*Актуальность темы диссертации.* Модификация поверхности изделий с помощью различных покрытий широко применяется в промышленности, медицине и в других областях человеческой деятельности. В зависимости от назначения, к покрытиям могут предъявляться требования по механическим, биологическим, оптическим и другим свойствам. Так, например, покрытия для металлорежущего инструмента должны обладать высокой твердостью, пленки оптического назначения – определенной величиной показателя преломления, а медицинские имплантаты необходимо защищать биосовместимым или биоактивным материалом. Такими биологическими, а также и другими свойствами, в том числе фотокаталитической активностью, обладают пленки из нитридов, оксидов и оксинитридов титана.

Среди способов нанесения таких покрытий выделяется метод реактивного магнетронного напыления, который позволяет наносить тонкие плотные пленки, обладающие стабильным химическим и фазовым составами. С помощью реализации различных режимов и параметров осаждения, включающих мощность разряда, состав газовой атмосферы и другие, можно регулировать в широких пределах структуру и свойства покрытий. Реактивное магнетронное напыление является сложным, комплексным процессом с нелинейной связью между параметрами. Небольшие вариации одних параметров этого процесса могут приводить к существенным изменениям других. В частности, может проявляться гистерезис в зависимости парциального давления или напряжения разряда от расхода реактивного газа. На графике эту функцию можно представить в виде двух частично несовпадающих ветвей. Для получения стабильного состава и качества покрытия необходимо избегать область гистерезиса или использовать системы с обратной связью, компенсирующие случайные флуктуации параметров. Режимы для реактивного напыления вне области гистерезиса обычно

подбираются экспериментально. Объем такой работы можно сократить, если воспользоваться моделированием процессов распыления и осаждения.

Структуру и свойства покрытия можно также модифицировать ионной бомбардировкой. В случае магнетронного нанесения покрытия для этого достаточно подать на подложку отрицательное относительно плазмы напряжение смещения. Результирующий поток ионов в сторону поверхности образца будет зависеть как от напряжения смещения, так и от характеристик плазмы, таких как концентрация и температура носителей заряда. Для оценки напряжения смещения необходимо знать эти характеристики, которые можно определить, например, с помощью зонда Ленгмюра и оптической спектроскопии.

В целом, применение моделирования процесса реактивного магнетронного напыления и диагностики плазмы может заметно сократить объем экспериментальной работы для получения требуемых покрытий.

#### ***Степень разработанности темы исследования.***

Тонкие пленки из азотсодержащих оксидов и оксинитридов титана активно исследуются вследствие широкого спектра применения подобных покрытий. Так, фотокаталитические свойства подобных пленок изучались, например, в работах M. Mrowetz, K. Prabakar и M.-S. Wong. Селективные оптические свойства таких покрытий являлись предметом исследований C. Nunes и M. Lazarov с соавторами. Кроме того, пленки из оксинитридов титана используются в качестве биосовместимых покрытий коронарных стентов, выпускаемых, например, фирмой Nexacath.

Реактивное магнетронное напыление изучается и используется практически на протяжении десятилетий. Существует большое количество публикаций, посвященное этой тематике. Можно выделить работы А.И. Кузьмичева, W.D. Sproul, S. Maniv, E. Kusano, В.П. Кривобокова. Нелинейные эффекты и гистерезис при реактивном магнетронном напылении изучались в работах S. Berg и T. Nyberg. Им же принадлежит одна из первых моделей процесса. На данный момент явление гистерезиса активно изучается в научных группах В.И. Шаповалова и D.

Dep1a, где разработаны наиболее развитые модели реактивного магнетронного напыления.

Диагностика плазмы – достаточно развитая область научных и практических знаний. Среди методов определения параметров плазмы зонд Ленгмюра является одним из наиболее часто используемых. Некоторые его разновидности и аспекты применения исследованы, например, в работах F. Chen, E.W. Peterson, L. Talbot, Brockhaus A. Оптическая спектроскопия также широко используется для изучения свойств плазмы и в отличие от зонда Ленгмюра не вносит возмущений в объект исследования. Способы определения температуры и концентрации носителей заряда с помощью соотношения интенсивности спектральных линий изучались в том числе в публикациях V. M. Donnelly, J.B. Boffard, C.C. Lin, X.-M. Zhu.

В то же время, несмотря на обширный спектр работ по тематике, сложность явлений, протекающих при реактивном магнетронном напылении не позволяет однозначно связать параметры работы вакуумной магнетронной установки и характеристики и свойства получаемого покрытия. Установлению подобной связи с помощью эксперимента, моделирования и диагностики плазмы посвящена данная работа.

**Целью настоящей работы** являлось определение условий осаждения азотсодержащих покрытий из оксидов титана со стабильными составом и свойствами методом импульсного реактивного магнетронного напыления и установление взаимосвязи между режимами осаждения и структурными, физическими и биологическими характеристиками получаемых пленок.

Для достижения вышеуказанной цели были сформулированы **задачи**.

1. Экспериментально и теоретически исследовать работу установки при изменении параметров импульсного реактивного магнетронного напыления в широких пределах. Определить режимы, при которых осаждение пленок из соединений титана с кислородом и азотом происходит вне области гистерезиса для обеспечения устойчивого качества покрытий.

2. Разработать методику определения параметров плазмы при импульсном магнетронном разряде, изучить с ее помощью работу установки магнетронного напыления в различных режимах и выработать критерии выбора напряжения смещения, подаваемого на подложку образца и обеспечивающего бомбардировку покрытия ионами плазмы.

3. Выбрать на основании исследований гистерезиса и диагностики плазмы параметры реактивного магнетронного напыления азотсодержащих пленок из оксидов титана, провести осаждение покрытий и изучить связь между режимами нанесения, структурой, элементным и фазовым составами пленок.

4. Провести исследование физических и биологических свойств полученных покрытий. Показать возможность их применения в том числе в качестве материалов медицинского назначения.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в следующем.

1. Разработана методика определения концентрации и температуры носителей заряда плазмы, основанная на оптической спектроскопии и столкновительно-излучательной модели плазмы аргона. Модель описывает кинетику основного и возбужденных состояний атома Ar и учитывает следующие процессы: возбуждение и дезактивацию состояний атома электронным ударом; радиационный распад возбужденных состояний; самопоглощение излучения; ионизацию возбужденных состояний электронным ударом, тушение метастабильных состояний вследствие столкновений со стенками камеры. Методика позволяет выполнить диагностику в процессе работы установки без внесения возмущений в магнетронный разряд.

2. Показано смещение области гистерезиса реактивного магнетронного напыления оксидов и нитридов титана в сторону большего расхода реактивного газа, первоначальный рост, достижение максимума и последующее уменьшение ширины этой области, а также повышение скорости роста покрытия в реактивном режиме на 5% для нитрида и на 2% для оксида при увеличении давления рабочего газа от 0,05 до 0,6 Па.

3. Установлено, что при магнетронном напылении азотсодержащих оксидов титана измельчение зёрненной структуры пленок происходит не только при наличии отрицательного смещения на подложке, но и при увеличении

объемного расхода азота по отношению к кислороду. При этом также изменяется краевой угол смачивания и содержание азота в покрытиях.

***Теоретическая значимость работы.*** В рамках исследования реактивного магнетронного напыления методом компьютерного моделирования выявлена нелинейная зависимость между шириной области гистерезиса процесса и давлением рабочего газа.

Установлена связь между составом газовой атмосферы, напряжением смещения на подложке при реактивном магнетронном нанесении азотсодержащих покрытий из оксидов титана и размерами кристаллитов и зёрен покрытия, а также элементным, фазовым составом, поверхностными и оптическими свойствами полученных пленок.

***Практическая значимость работы.*** Полученные закономерности при исследовании свойств гистерезиса и алгоритм выбора напряжения смещения на подложке могут быть использованы для оптимизации режимов работы установок реактивного магнетронного напыления оксидов, нитридов и оксинитридов титана. Предложенная в работе методика определения характеристик плазмы применима для широкого класса разрядов при низких давлениях в атмосфере, содержащей аргон. Пленки, полученные в рамках исследования, можно использовать в качестве биосовместимых и биоактивных покрытий на медицинские имплантаты. Результаты работы также можно применять для создания учебно-методических материалов для использования в учебных курсах, связанных с изучением плазменной техники и технологии.

***Методология и методы исследования.*** В работе использовались следующие методы и оборудование для исследования параметров плазмы и физико-химических свойств получаемых покрытий: компьютерное моделирование, зонд Ленгмюра, оптическая эмиссионная спектрометрия, энергодисперсионный рентгеновский анализ, рентгеновская дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия и методы исследования механических характеристик.

***Научные положения, выносимые на защиту:***

1. Установлена взаимосвязь между плотностью мощности магнетронного разряда, давлением рабочего газа и минимальным расходом реактивного газа, позволяющим получать покрытия из оксидов и нитридов титана со стабильными характеристиками. Отношение минимального расхода к плотности мощности близко к степенной функции давления рабочего газа с показателем 0,24 для кислорода и 0,18 для азота.

2. Разработан алгоритм определения напряжения смещения на подложке при магнетронном напылении пленок из оксидов и оксинитридов титана, позволяющий получать квазиаморфизованные покрытия без значительного снижения скорости осаждения.

3. Изменение соотношения объемных расходов кислорода и азота в интервале от 1/1 до 1/3 при плотности мощности 4,2 Вт/см<sup>2</sup> в процессе магнетронного напыления соединений титана, а также наличие отрицательного смещения 100 В на подложке, приводит к измельчению зёрновой структуры и росту краевого угла смачивания покрытий. Пленки, осажденные в данных условиях, содержат азот в замещающей и междоузельной формах, содержание азота увеличивается при наличии отрицательного смещения.

*Достоверность* результатов работы определяется корректностью поставленных задач, использованием современных и эффективных методов исследований, большим числом экспериментов и объемом численного моделирования процессов.

*Апробация работы.* Результаты данной работы были представлены на различных конференциях и школах-семинарах, что подтверждает их научную значимость и актуальность: 19th International Vacuum Congress (IVC-19) (Франция, Париж, 2013); Международной конференции студентов и молодых ученых “Перспективы развития фундаментальных наук” (Россия, г. Томск 2014, 2015, 2019, 2023 года), IV международной научно-практической конференции “Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине материалы” (Россия, Томск, 2016); Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2016) International Congress (Россия, Томск, 2016); 13 Международная конференция “Пленки и покрытия - 2017” (Россия, Санкт-Петербург, 2017); 14th

International Conference, Gas Discharge Plasmas and Their Applications (Россия, Томск, 2019); 14 Международная конференция “Пленки и покрытия - 2019” (Россия, Санкт-Петербург, 2019); 16th CMM International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (Россия, Томск, 2022); 3rd Biennial conference biomaterials and novel technologies for healthcare (Италия, Рим 2022); Международная конференция «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии» (Россия, Томск, 2024).

**Публикации.** Результаты диссертационной работы опубликованы в 12 научных работах, включая 10 статей в журналах, рекомендованных ВАК России, из которых 10 также индексируются в базах данных Scopus и Web of Science.

**Личный вклад автора.** Автор принимал участие в планировании диссертационного исследования, постановке целей и задач, выборе методов их решения. Также он участвовал в исследованиях свойств плазмы импульсного магнетронного разряда оптическими и зондовыми методами, гистерезиса реактивного магнетронного напыления, сформировал оксидные и оксинитридные покрытия на поверхности стальных подложек, участвовал в анализе и интерпретации результатов их исследования, написании научных статей. Совместно с научным руководителем автор принимал участие в формулировании тезисов и выводов диссертационной работы.

**Работа выполнена** в рамках следующих научных проектов.

1) Грант РФФИ №26 16-32-00239\16 мол\_а “Разработка и исследование азотсодержащих покрытий диоксида титана для медицинского применения” (2016–2017 гг. 900 тысяч рублей), руководитель.

2) Грант РФФИ №20-53-76012 “Разработка гибридных покрытий коронарных стентов для лечения атеросклероза и предотвращения рестеноза” (2020–2023 гг. 11млн. рублей).

3) Проект «Наука» FSWW-2023-0007 “Разработка фундаментальных основ создания материалов, изделий, средств доставки, устройств контроля и визуализации для персонализированной медицины и онкологии”(2023–2025 гг.)

**Структура и объём диссертационной работы.** Работа состоит из введения, пяти глав, выводов по соответствующим главам, общих выводов и списка использованных источников, состоящего из 164 работ. Общий объём диссертации составляет 179 страниц машинописного текста, включая 56 рисунков и 15 таблиц.

**Введение** в диссертацию содержит обоснование актуальности выбранной темы, степень ее разработанности, формулировку цели и задач исследования, научную новизну и практическую значимость работы, а также представление структуры диссертации.

**В первой главе** представлен литературный обзор, в котором рассмотрены структурные особенности групп оксидов, нитридов и оксинитридов титана, возможности их применения, в том числе в области медицины. Проведено описание различных методов получения тонкопленочных структур, их особенности, достоинства и недостатки. Отдельно рассмотрен метод реактивного магнетронного напыления, его неоспоримые достоинства, а также характерные свойства. Приведено описание методов диагностики плазмы, а также теоретических моделей реактивного магнетронного напыления.

**Во второй главе** описаны установки, используемые в данной работе, их технические и конструктивные характеристики, рабочие параметры, режимы напыления, материалы подложек.

**Третья глава** посвящена исследованию гистерезиса процесса реактивного магнетронного напыления. С помощью компьютерного моделирования получено распределение распыленных атомов на поверхностях вакуумной камеры, определены коэффициенты распыления и ионной имплантации. Рассчитаны зависимости от расхода реактивного газа, рабочего газа и мощности разряда для парциального давления реактивного газа, доли поверхности, покрытой соединением или металлом, величина потребления реактивного газа для различных процессов, скорости роста покрытия, а также ширины и положения области гистерезиса.

**В четвертой главе** приведены результаты исследований плазмы реактивного магнетронного разряда в зависимости от мощности разряда и состава

газовой атмосферы. Разработана столкновительно-излучательная модель, позволяющая описать кинетику возбужденных состояний атомов Ar и интенсивность излучения соответствующих спектральных линий. На основании модели предложена методика определения концентрации и температуры электронов в плазме. Проведено сравнение результатов диагностики плазмы различными методами. Проведен анализ взаимодействия ионов плазмы с веществом покрытия при реактивном магнетронном напылении и разработан алгоритм выбора напряжения смещения на подложке, обеспечивающего аморфизацию тонкой пленки.

*Пятая глава* приводит результаты исследований свойств покрытий, полученных методом реактивного магнетронного распыления с помощью методов физико-химического анализа. Определено влияние отрицательного смещения и расхода азота, на структурные характеристики получаемых покрытий. Установлено, покрытие может снижать риск металлоза вокруг стентов после их имплантации в просвет сосудов и ингибирует процесс кальцификации поверхности.

### **Благодарности**

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю к.ф.-м.н., доценту К.Е. Евдокимову за участие в обсуждении полученных результатов и помощи в реализации больших идей и длинного пути; отдельная благодарность В.Ф. Пичугину как главному наставнику и идейному вдохновителю; профессору Ю.П. Шаркееву за консультации и обсуждение результатов; С.И. Твердохлебову за твердую опору и помощь в сложных ситуациях, И.Ю. Журавлевой за проведение медицинских исследований; коллегам: Сунь Ч., Сыртанову М.С., Сыпченко В.С. Н.М. Ивановой, А.А. Пустоваловой за поддержку и помощь в проведении экспериментов.

# **1 Пленки из соединений титана, кислорода и азота, методы их формирования, особенности и модели реактивного магнетронного напыления, способы диагностики магнетронной плазмы**

В современном мире спектр применения технологии нанесения тонких плёнок и покрытий на изделия достаточно широк и включает электронику, оптику, машиностроение, а также медицину и другие отрасли. Наблюдаемый в последнее время стремительный прогресс в микроэлектронике обусловлен в том числе технологией тонких пленок, обеспечившей возможность создания интегральных микросхем. В оптических приборах покрытия часто выполняют функции проводящих, согласующих (просветляющих), фильтрующих, отражающих и поглощающих сред. В машиностроении пленки из соединений высокой твердости и прочности обеспечивают эффективность, долговечность и надежность механизмов и деталей. В медицине широкое применение получили покрытия, обладающие свойствами как биосовместимости, так и биоинертности.

Титан и материалы на его основе широко используются в современном мире, начиная от продуктов питания и косметики вплоть до космических технологий и современной электроники. Пленки на основе бинарных и тройных соединений титана (оксиды и оксинитриды) имеют хорошие перспективы применения в медицине, в частности, в качестве покрытий сосудистых стентов благодаря своей высокой биологической совместимости. Примером могут служить коронарные стенты TITANOX фирмы Hexacath (Франция), обладающие высоким уровнем устойчивости к агрессивным условиям биологической среды и уменьшенным воздействием материала стента на организм.

Для получения тонкопленочных покрытий применяют различные методы, среди которых физическое осаждение в вакууме (в англоязычной литературе - physical vapor deposition или PVD) занимает существенное место. Технология PVD отличается от других методов нанесения покрытий тем, что позволяет

контролировать процесс осаждения, она сравнительно проста в использовании и обладает хорошей воспроизводимостью состава и качества пленок. Дешевизна и хорошие характеристики получаемых покрытий позволили данному методу плотно закрепиться в современном мире пленочных технологий. К недостаткам технологии PVD можно отнести наличие капельной фазы, которая в некоторых случаях не позволяет получать полностью однородное покрытие, а также воздействие высоких температур на образцы, что может исключить использование некоторых типов подложек.

Реактивное магнетронное напыление (РМН) является одной из разновидностей технологии PVD призванной исправить указанные выше недостатки. Использование РМН позволяет получать широкий спектр оксидных, нитридных и других соединений металлов, сплавов, полупроводников и керамик. Получаемые данным методом покрытия могут обладать широким спектром характеристик и свойств. В зависимости от необходимой области применения они могут иметь толщину от  $10^{-9}$  до  $10^{-5}$  м, различные механические, электрические и оптические характеристики, а также различную степень биологической совместимости или биоинертности.

Данная глава посвящена обзору применения покрытий оксидов, нитридов и оксинитридов титана, существующих способов получения таких пленок, в частности, методом РМН, а также методов диагностики плазмы и моделирования процесса РМН.

### **1.1 Соединения титана, кислорода и азота**

Оксид титана.  $\text{TiO}_2$  относится к оксидам переходных металлов. Пленки  $\text{TiO}_2$  имеют низкий показатель поглощения в видимом и инфракрасном диапазонах (не более 0,005) и высокий показатель преломления (2,2 – 2,5), что позволяет использовать их в составе многослойных покрытий, которые наносятся на поверхность стекла для создания оптических фильтров, зеркал с высокой степенью отражения, оптических элементов с высоким коэффициентом пропускания и т. д.

Соединение  $\text{TiO}_2$  является полупроводником с шириной запрещенной зоны 3,3 эВ и обладает фотокаталитическими свойствами [1]. Пленки оксида титана могут быть использованы для создания самоочищающихся покрытий [2]. Кроме того,  $\text{TiO}_2$  применяется в качестве подзатворного диэлектрика транзисторов и составного элемента конденсаторов в микроэлектронных устройствах [3]. В данных областях требуется высокое значение диэлектрической проницаемости, поэтому диоксид титана часто используют в составе твердого раствора с другими соединениями, такими как  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др. [4-7].

Нитрид титана. Использование пленок нитридов титана  $\text{TiN}_x$  ( $x = 0,58 \div 1,00$ ) разнообразно. Эти соединения обладают жаропрочностью, высокой электропроводностью, твердостью и химической инертностью [8,9] и часто применяются в качестве износостойких покрытий [10]. Также они применяются в микроэлектронике для создания диффузионных барьеров, препятствующих проникновению атомов металла в полупроводник [11]. Кроме того, пленки  $\text{TiN}$  используются для увеличения диэлектрической проницаемости подзатворного диэлектрического слоя полевых транзисторов [12,13], а также в составе элементов, обеспечивающих электрическое сопротивление и выпрямление переменного тока [14].

Оксинитрид титана. Пленки  $\text{TiO}_{2(1-x)}\text{N}_x$  переменного состава представляют большой научный интерес. Покрытия этого типа имеют хорошие параметры твердости, упругости и совместимости для использования в среде живого организма [10]. В отличие от нитридов титана, покрытия  $\text{Ti-O-N}$  обладают большей хрупкостью и не могут быть использованы самостоятельно для повышения износостойкости изделий. Поэтому их применение обычно ограничено слоями толщиной не более одного микрометра.

Тем не менее, интерес к пленкам оксинитрида титана  $\text{TiO}_{2(1-x)}\text{N}_x$  переменного состава сохраняется, так как существует возможность гибко управлять их физико-химическими свойствами путем внедрения азота в пленку  $\text{TiO}_2$ . Пленки  $\text{TiO}_{2(1-x)}\text{N}_x$  являются широкозонными полупроводниками, их свойства определяются концентрацией азота при  $x < 0,2$ . Показатель преломления

и поглощения пленок  $\text{TiO}_{2(1-x)}\text{N}_x$  также изменяется (увеличивается) в результате наличия азота [19]. При росте содержания азота в покрытии происходит красный сдвиг края поглощения, что связано с уменьшением ширины запрещенной зоны полупроводника от 3 эВ до 2,8 эВ и менее [20]. Это открывает перспективы для создания материалов, которые могут быть использованы при создании солнечных батарей, дисплеев, многослойных оптических или фотокаталитических покрытий [10, 12, 14-18].

Пленки оксинитрида титана  $\text{TiO}_{2(1-x)}\text{N}_x$  переменного состава могут применяться для обеспечения химической и биологической инертности, а также для биологической активности. Исследования показывают [13, 14], что применение пленок оксинитрида титана позволяет увеличить сопротивление полимерных подложек проникновению газа.  $\text{TiO}_{2(1-x)}\text{N}_x$  покрытия могут использоваться в качестве покрытий для имплантатов или внутренних протезов, чтобы улучшить их долговечность и снизить возможность отторжения организмом. Благодаря высокому уровню биоинертности оксидов титана и положительному влиянию азота, можно создать комбинированное покрытие, которое сочетает в себе свойства защитного покрытия для медицинских изделий и способствует более быстрому восстановлению после операции, а также снижает риск металлоза и тромбоза у пациентов.

## **1.2 Методы нанесения тонкопленочных покрытий**

### *1.2.1 Основные методы получения покрытий*

На сегодняшний день насчитываются несколько десятков различных методов получения тонкопленочных структур, каждый из которых обладает своими особенностями. Для получения покрытий большой толщины используется, например, электролитическое осаждение или осаждение из раствора-расплава. Для обеспечения лучшего контроля состава и получения более тонкого покрытия могут использоваться методы вакуумного термического испарения, катодного распыления или ионной имплантации. В целом, в

тонкопленочной вакуумной технологии наиболее популярными являются методы, которые можно разделить на две группы.

В первую входят методы получения покрытий с помощью *термовакуумного испарения* вещества с его последующей конденсацией на поверхности. Данные методы предложены одними из первых, и они позволяют легко и быстро получать покрытия на поверхности изделий. Но области применения ограничены из-за наличия капельной фракции, низкого контроля за составом готового покрытия, нарушения стехиометрического состава, низкой стабильности толщины покрытий, а также, из-за возможности получения покрытий только из металлов [21].

Вторая группа включает методов, основанные на использовании плазмы и *ионного распыления*. Эти методы позволяют получать покрытия сохраняющие высокую стабильность стехиометрического состава, повторяемость и качество, но требуют более сложного оборудования и более высоких затрат энергии. Эта группа методов используют один и тот же принцип работы, конкретные реализации распылительных систем могут различаться [22].

Исторически первым является метод *катодного распыления*. Суть метода заключается в распылении материала мишени (катода) за счет ионизации газа с помощью тлеющего разряда в вакуумной камере и последующей бомбардировки мишени атомами газа. Распыленный материал в дальнейшем конденсируется на поверхности подложки.

Принцип, заложенный в основу *ионно-плазменного метода*, заключается в бомбардировке мишени пучком ионов либо высокоэнергетическим пучком света (лазерным лучом) с последующим нагревом и распылением вещества в вакуумную камеру. Особенностью данного способа формирования покрытий является возможность использования нескольких мишеней различного состава. Кроме того, за счет изменения энергии и длительности воздействия пучка можно регулировать толщину и элементный состав, а также получать стехиометрический состав пленок [21].

Особенностью *ионного-лучевого синтеза* является высокое значение кинетической энергии частиц, налетающих на мишень. Эта энергия должна обеспечивать возможную имплантацию вещества в мишень. Плотность потока налетающих частиц должна быть достаточной для изменения структуры и состава получаемого покрытия [23].

*Магнетронное распыление* на сегодняшний день является перспективным методом, который позволяет получать тонкие пленки с высокой степенью однородности и с низкой концентрацией дефектов. Кроме того, магнетронное распыление позволяет успешно контролировать толщину пленки. Этот метод широко используется в различных областях, включая микроэлектронику, оптику, медицинскую технику. [24].

### *1.2.2 Магнетронный метод нанесения тонкопленочных покрытий*

Магнетронным называется тлеющий разряд при наличии магнитного поля определенной конфигурации, искривляющего траектории электронов и концентрирующего носители заряда в области мишени. Это позволяет значительно повысить степень ионизации плазмообразующего газа, плотность потока ионов в сторону мишени и, соответственно, скорость напыления покрытия. В результате, скорость осаждения для магнетронных систем заметно превосходит соответствующую скорость для установок на основе тлеющего разряда без использования магнитного поля.

Метод распыления в среде реактивных газов используется для создания пленок и покрытий сложного состава из простых исходных веществ. Для этого можно использовать распыление на постоянном токе или на высокочастотном (ВЧ) токе [24-28]. Основным достоинством метода ВЧ-распыления является возможность использования любого материала катода - мишени. К недостаткам метода относятся низкая скорость осаждения и невысокий КПД, сложность систем динамического согласования импедансов, проблемы электромагнитной совместимости при высокой мощности, ограниченные возможности для

получения покрытий больших площадей и высокая стоимость ВЧ-магнетронных систем.

Осаждение диэлектриков в случае реактивного магнетронного напыления на постоянном токе приводит к тому, что внутренняя поверхность вакуумной камеры покрывается непроводящими слоями и накапливает электрический заряд. Возникает большая разность потенциалов и происходят дуговые разряды, которые приводят к неравномерному перемещению материала с мишени и, соответственно, к неравномерному формированию покрытия. Кроме того, дуга может стать причиной выхода из строя источника питания. Поэтому осаждение покрытий при использовании в качестве рабочего газа кислорода или азота невозможно методом магнетронного напыления на постоянном токе. Помимо опасности возникновения дуг на поверхности, недостатком магнетронных распылительных систем (МРС) на постоянном токе является также низкая плотность плазмы около подложки.

### *1.2.3 Импульсный метод нанесения покрытий*

Использование среднечастотного импульсного биполярного сигнала в случае напыления на постоянном токе может значительно увеличить стабильность разряда и скорость напыления [28-50]. Импульсные режимы питания магнетронов представляют интерес с точки зрения снижения тепловой нагрузки на подложку и мишень путем увеличения скважности импульсов для нанесения многокомпонентного покрытия путем поочередного коротко импульсного распыления нескольких мишеней для получения покрытия со сложной структурой [35]. Кроме того, среднечастотный биполярный сигнал позволяет увеличить ток магнетрона и, следовательно, поток частиц, а также повысить степень ионизации распылённого вещества до 30-40 % и даже выше [51-55]. При использовании данного метода отсутствует или минимизировано искрение и дугообразование на катоде-мишени, устраняется проблема "исчезающего" анода, упрощается регулировка теплового режима и улучшаются свойства покрытий.

Реактивное магнетронное напыление с импульсно-биполярным среднечастотным источником питающего напряжения является хорошим инструментом для создания оксидных пленок [56]. Рисунок 1.1 иллюстрирует типичную зависимость напряжения от времени для подобной распылительной системы.

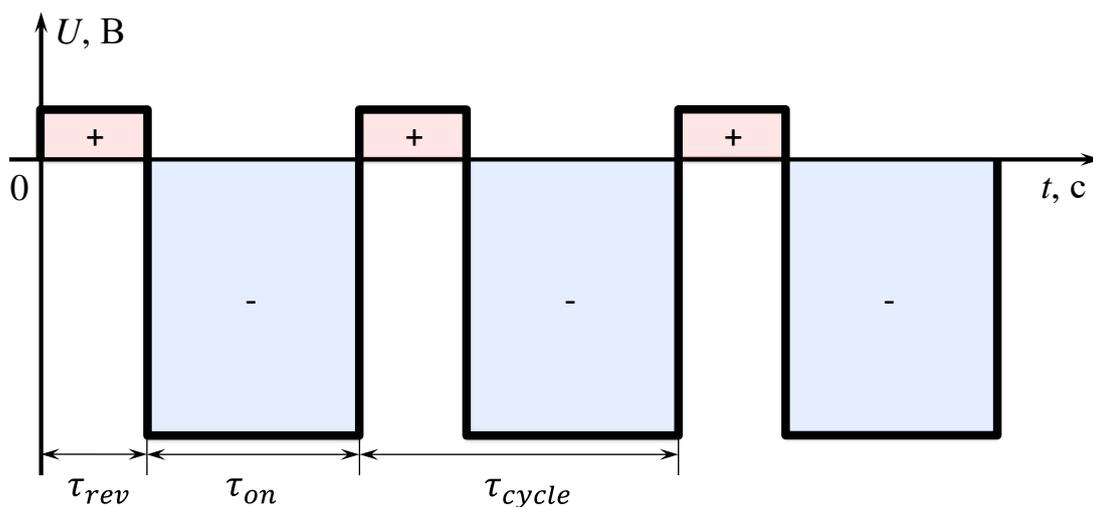


Рисунок 1.1 – Схематическая осциллограмма питающего напряжения МРС с импульсно-биполярным среднечастотным источником

Отрицательное напряжение в несколько сотен вольт подается на катод в течение времени  $\tau_{on}$ . На этом этапе происходит распыление положительными ионами плазмы материала катода. Кроме того, при РМН катод может быть частично покрыт диэлектрической пленкой, бомбардируя которую, положительные ионы создают некомпенсированный заряд. Данный заряд может быть причиной искрения, пробоев по поверхности и дуг. Наличие положительной ветви импульса длительностью  $\tau_{rec}$  призвано нивелировать эти эффекты. Обычно, амплитуда положительной ветви составляет около 5 – 10 % от амплитуды отрицательной. Положительное напряжение вызывает поток электронов, которые нейтрализуют заряд ионов, осевших на диэлектрическое соединение на поверхности катода. Полное время импульса составляет  $\tau_{cycle} = \tau_{on} + \tau_{rec}$ .

Считается, что оптимальная скважность  $\tau_{on} / \tau_{cycle}$  для импульсного напыления составляет 10–20% [56].

Некоторые параметры магнетронного разряда изменяются во времени. Например, в первые десятки микросекунд после начала импульса средняя энергия электронов в разряде выше равновесного значения, поэтому при работе с короткими импульсами (длительностью 1–10 мкс) относительная степень возбуждения и активации рабочего газа будет выше, чем при работе на постоянном токе или в режиме «длинных» импульсов [34, 57, 58]. Соответственно, в импульсном разряде концентрация ионов выше, чем в разряде постоянного тока. Зависимость соотношения амплитуд концентрации ионов (ионного тока на подложку) и импульсного разрядного тока от амплитуды последнего имеет возрастающий характер, хотя на первый взгляд такая зависимость должна отсутствовать [59].

Примером нелинейного эффекта может являться способ напыления при одновременной бомбардировке покрытия ионами. Энергия ионов может варьироваться при сохранении общей энергии пучка налетающих частиц. В зависимости от этой энергии может изменяться структура, стехиометрический состав, морфология покрытий [60]. В [35] показано, что переход от непрерывного магнетронного разряда к импульсному с той же самой средней мощностью приводит к заметному изменению в лучшую сторону параметров покрытий из нитрида титана. Кроме того, многие свойства покрытий зависят от скорости осаждения. В импульсных МРС можно увеличивать скорость распыления без перегрева мишени или подложки, сохраняя постоянной среднюю мощность разряда.

Развитие импульсных МРС в целом соответствует общемировой тенденции все более широкого применения импульсных методов в технологиях обработки поверхности, так как они имеют ряд важных преимуществ перед обработкой в стационарных условиях. К импульсным ионно-плазменным методам обращаются всякий раз, как только возникают проблемы при обычной обработке с немодулированным воздействием, они дополняют другие виды импульсных электрофизических обработок (световую, электронно- и ионно-лучевую, тепловую,

электрохимическую), а также импульсную молекулярно-лучевую эпитаксию, газо- и жидкостно-химическую обработку с импульсной модуляцией потоков реагентов [61,62].

### 1.3 Диагностика в процессе осаждения

Для изучения процессов, протекающих в вакуумной камере при РМН широко используются методы определения параметров и состава плазмы такие как оптическая эмиссионная спектроскопия (ОЭС) [63-66] и зонд Ленгмюра [67-71].

#### 1.3.1 Метод зонда Ленгмюра

Метод зонда Ленгмюра является одним из важнейших методов исследования плазмы благодаря простоте конструкции оборудования и локальности измеряемых характеристик. Его применяют для диагностики плазмы при магнетронном напылении [72-75], в плазме тлеющего разряда [68], дугового разряда [70,76], индуктивно-связанной плазме [69], СВЧ плазме [71, 77].

Зонд Ленгмюра (см. рисунок 1.2) представляет собой электрод, изготовленный из проводящего и термостойкого материала, например из вольфрама или графита.

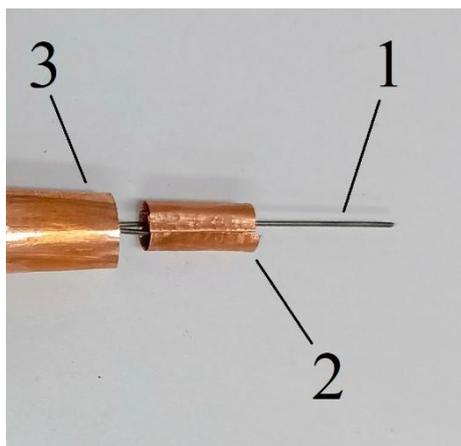


Рисунок 1.2 – Зонд Ленгмюра: 1 – основной электрод; 2 – референсный электрод для регистрации плавающего потенциала, 3 – защитный экран

Основной электрод зонда вводится в исследуемую область плазмы, на него подается напряжение относительно «земли» установки (обычно это потенциал стенок вакуумной камеры или анода магнетрона) и регистрируется сила тока, текущего в цепи зонда. Анализ вольтамперной характеристики (ВАХ) позволяет определить различные характеристики плазмы: температуру и концентрацию носителей, плазменный потенциал, функцию распределения электронов и т. д.

В случае двойного зонда в исследуемую область помещаются два электрода, а напряжение подается между ними. Согласно теории двойных зондов [78-80], соответствующая ВАХ для симметричного зонда, то есть в случае одинаковых по форме и материалу электродов, должна иметь следующий вид (рисунок 1.3).

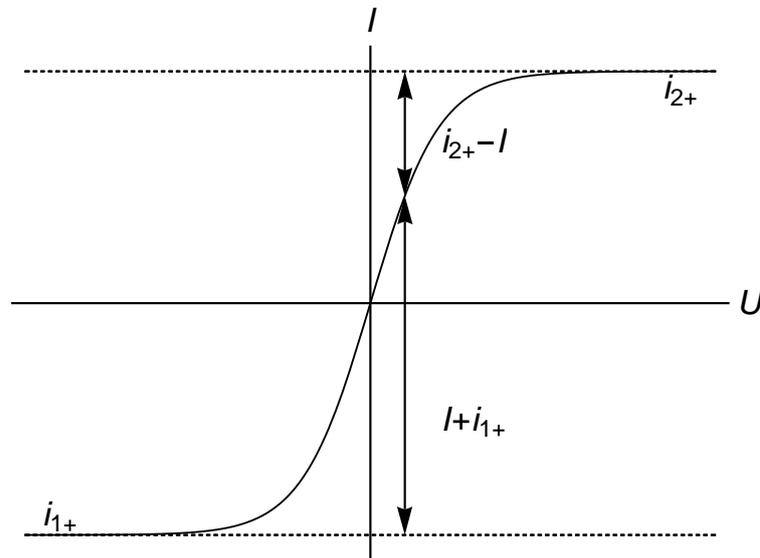


Рисунок 1.3 – Теоретическая ВАХ симметричного двойного зонда

Сила тока  $I$ , текущего через двойной зонд, зависит нелинейно от напряжения  $U$  между электродами. При стремлении величины напряжения к бесконечности, величина тока зонда стремится к насыщению. Модуль ионного тока насыщения при  $U \rightarrow +\infty$  обозначен как  $i_{2+}$ , а при  $U \rightarrow -\infty$  — как  $i_{1+}$ . В случае, если электроны в плазме имеют максвелловское распределение по скоростям, соответствующее температуре  $T_e$ , то сила тока и напряжение на двойном зонде связаны соотношением:

$$\ln \frac{I+i_{1+}}{i_{2+}-I} = \ln \frac{S_1}{S_2} + \frac{eU}{T_e}. \quad (1.1)$$

Здесь  $e$  – элементарный электрический заряд, а электроды 1 и 2 имеют площади  $S_1$  и  $S_2$  соответственно. Отметим, что если по экспериментальным данным построить зависимость  $\ln(I + i_{1+})/(i_{2+} - I)$  от напряжения  $U$  между электродами, то тангенс угла наклона данной кривой в окрестности  $U = 0$  должен быть пропорционален обратной температуре  $T_e$ .

Ионный ток насыщения определяется концентрацией положительных ионов  $n_+$ , скоростью звука в плазме (скоростью Бома)  $u_B$ , площадью  $S$  и формой электрода:

$$i_+ = \eta e S n_+ u_B. \quad (1.2)$$

Скорость звука выражается через температуру электронов  $T_e$  и массу иона  $m_i$ :

$$u_B = (T_e/m_i)^{1/2}. \quad (1.3)$$

Форма электрода учитывается параметром  $\eta$ , который равен 0,57 для цилиндрического зонда. Определив по ходу экспериментальной ВАХ ионный ток насыщения, можно с помощью формулы (1.2) вычислить концентрацию ионов в плазме, которая равна концентрации электронов вследствие электронейтральности, если плазма не содержит отрицательных ионов.

### *1.3.2 Оптическая эмиссионная спектроскопия при осаждении пленок оксинитрида титана*

При магнетронном напылении и, в особенности при РМН, физические и химические параметры образующегося покрытия неразрывно связаны как с состоянием поверхности мишени, так и с состоянием плазмы магнетронного разряда. Изменение состояния мишени, например образование оксидной пленки на поверхности, может привести к увеличению напряжения разряда и к последующему изменению температуры и концентрации носителей заряда в плазме. А изменение параметров плазмы, таких как мощность разряда и состав газовой смеси, в свою очередь может приводить к изменению состояния поверхностей мишени, камеры и получаемого покрытия. Поэтому диагностика газоразрядной плазмы, особенно в случае РМН, является актуальной задачей и

может быть использована для изучения влияния изменения параметров плазмы на конечный состав и свойства получаемых покрытий.

При регистрации оптического спектра излучения плазмы можно определить интенсивности спектральных линий, которые пропорциональны мощности, излучаемой при оптических переходах атомов и молекул. Интенсивность определенной спектральной линии является функцией заселенности соответствующего энергетического уровня атома/молекулы, вероятности оптического перехода (коэффициента Эйнштейна), энергии перехода и вероятности выхода – то есть попадания фотона из точки излучения в место регистрации. Энергия перехода и коэффициент Эйнштейна как правило являются табличными данными. Заселенность возбужденного состояния и вероятность выхода, в общем случае, зависят от кинетики и геометрии разряда.

Интенсивности спектральных линий могут зависеть по-разному от разных параметров плазмы. Если ведущим процессом заселения возбужденных состояний является электронный удар, то интенсивность будет пропорциональна концентрации электронов и плотности атомов в другом возбужденном либо основном состоянии. Сечение ударного возбуждения как правило зависит от энергии столкновения, поэтому интенсивность линии будет функцией температуры электронов  $T_e$ .

Если рассмотреть оптически тонкую плазму и выбрать пару линий, для которых соответствующие состояния возбуждаются преимущественно из основного состояния, то отношение их интенсивностей будет зависеть только от температуры электронов  $T_e$ , так как концентрации электронов  $n_e$  и атомов в основном состоянии  $n_g$  сократятся. Сравнивая полученную зависимость с экспериментально определенным отношением интенсивностей, можно вычислить температуру электронов.

Концентрацию носителей можно оценить, взяв в подобном отношении одну из линий, соответствующую излучению иона. Заселенность возбужденных состояний ионов определяется как возбуждением иона, так и ионизацией атома.

Поэтому интенсивность излучения иона будет зависеть от концентрации ионов  $n_i$  в плазме.

Такой способ определения характеристик плазмы называется методом отношения интенсивностей спектральных линий [81]. Для его применения необходима какая-либо модель плазмы, позволяющая определить связь между интенсивностью и характеристиками.

Рассмотрим низкотемпературную, оптически тонкую плазму с малой степенью ионизации  $\alpha = n_i / n_g$ . В этом случае возбуждение происходит электронным ударом и, как правило, из основного состояния атома. При малой степени ионизации концентрация электронов мала и столкновения электронов с возбужденными атомами маловероятны. Поэтому ведущим процессом деактивации состояний являются излучательные переходы. Баланс между ударным возбуждением и излучением определяет заселенность состояний. В этом состоит суть так называемой *корональной модели*, впервые примененной для описания кинетики возбужденных состояний в короне Солнца [78].

Использование метода отношения интенсивностей в рамках корональной модели позволяет определить только характеристики, связанные с функцией распределения электронов по энергии, например температуру. Для определения других параметров плазмы – концентрации носителей, заселенности возбужденных состояний – необходимо учитывать возбуждение не только из основного состояния атома, но и из других состояний, включая состояния иона. Такие модели называются расширенными корональными [81,82].

Если рассмотреть два состояния с близкой энергией возбуждения, то вероятность возбуждения этих состояний электронным ударом будет как правило близка. Отношение интенсивностей спектральных линий, определяемых этими состояниями, будет слабо зависеть от электронной температуры. Аргон является примером такого атома. У него энергии возбужденных состояний отличаются достаточно слабо. Следовательно, применение метода отношения интенсивностей спектральных линий для  $T_e$  в случае аргона будет давать большую погрешность [81].

Для того, чтобы уменьшить эту погрешность, можно добавить в атмосферу плазмы атомы/молекулы другого газа, с заметно отличающейся энергией возбуждения, например, ксенон, криптон или азот. Тогда рассмотрев отношение интенсивности излучения линии Ar и линии Xe(Kr) можно более надежно определить  $T_e$  [81-84].

Кроме того, у аргона существуют так называемые метастабильные состояния со временем жизни, достигающим секунд. Энергия данных состояний заметно отличается как от энергии основного, так и от многих других возбужденных состояний. Включив метастабильные состояния в модель заселенности можно решить проблему недостаточной надежности определения электронной температуры альтернативным способом.

В целом, кинетические модели, описывающие возбужденные состояния атомов и молекул, и учитывающие как излучательные переходы, так и процессы, вызываемые электронным ударом, называются *столкновительно-излучательными*. Совместно с методом отношения интенсивностей такие модели регулярно применяют для диагностики плазмы [82].

#### **1.4 Особенности реактивного магнетронного напыления**

В работе [85] выявлено значительное влияние состава газовой смеси или парциального давления натекающего газа реактивного магнетронного разряда в атмосферу камеры на темп роста покрытия и его итоговый состав, а так же разность потенциалов между катодом и анодом. Изучая магнетронный разряд в атмосфере аргона и кислорода в присутствии железной мишени, Хеллер [86] выяснил что при увеличении расхода реактивного газа и соответствующем увеличении его давления происходит скачкообразное падение скорости напыления. В дальнейшем им было определено влияние давления газа на параметры распыления и получения готовых покрытий.

В работах [87-89] отмечено, что при малом расходе реактивного газа заметная его доля поглощается внутри камеры при большой скорости распылении мишени металла. В этом случае скорость образования соединений

ниже, нежели скорость распыления мишени, поэтому поток частиц преимущественно содержит атомы металла, составляющего мишень. Е. Kusano [90] определил скорость откачки за счет абсорбции при реактивном магнетронном распылении титана в среде аргона и кислорода, порядка  $4,5 \text{ м}^3/\text{с}$ .

При значительной величине расхода реактивного газа система может резко перейти в тот или иной режим. Если скорость поступления молекул реактивного газа в сторону мишени достаточно большая и скорость, с которой на мишени образуется соединение больше, чем скорость его удаления за счет распыления, то на поверхности мишень полностью образуется так называемый «отравленный слой» – слой соединения, который не успевает очищаться и за счет которого уменьшается коэффициент распыления. В результате, в распыленном потоке уменьшается количество атомов мишени, и стенки камеры полностью покрываются слоем соединения. Переход в реактивный режим сопровождается уменьшением потребления реактивного газа на образование соединения. Е. Kusano определил что данное потребление уменьшается более чем в 100 раз по сравнению с металлическим режимом (до  $10^{-2} \text{ м}^3/\text{с}$ ).

В целом, при работе установки РМН можно выделить два основных режима [91].

1) Первый режим – металлический:

- мишень не покрыта соединениями реактивного газа с металлом;
- происходит распыление преимущественно металла;
- большая часть реактивного газа, поступающая в систему, вступает в химическую реакцию, но скорости химической реакции недостаточно для формирования устойчивой оксидной пленки.

2) Второй режим – реактивный:

- поверхность мишени полностью покрывается соединениями металла с реактивным газом;
- происходит распыление продуктов реакции, которое характеризуется низкой скоростью распыления;

- увеличенное рабочее давление, вследствие уменьшения потребления реактивного газа.

Переходный режим является не стабильным, и в зависимости от направления перехода (металл-оксид, оксид-металл) может наблюдаться как увеличение, так и уменьшение скорости распыления, и нестабильная по структуре получаемая пленка.

Следует отметить, что термины “металлический” и “реактивный” являются условными. Анализ состава и изменения поверхности мишени в рассматриваемых публикациях основан сугубо на косвенных данных. О режиме работы обычно судят либо по значению давления в рабочей камере, либо по особенностям спектра излучения плазмы. Например, в металлическом режиме давление сравнительно низкое, а в оптическом спектре отсутствуют спектральных полос или линий, характерных для реактивного газа. Тогда можно предположить, что на поверхности исследуемых образцов будет находиться пленка, состоящая из материала катода.

В большинстве случаев, при изменении расхода реактивного газа или удельной мощности, наблюдается явление гистерезиса [91-103], которое можно проиллюстрировать зависимостью парциального давления реагирующего газа от его расхода (рисунок 1.4).

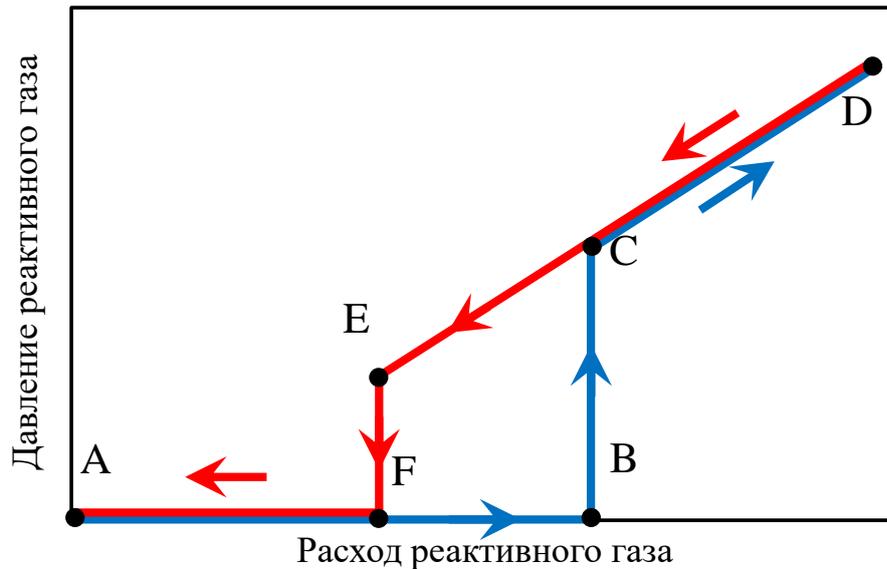


Рисунок 1.4 – Характерная зависимость парциального давления реактивного газа от его расхода в случае РМН: ABCD - при увеличении расхода, DEFA - при уменьшении расхода

При увеличении расхода реактивного газа от нуля до определенного значения (участок АВ на рисунке 1.4) система находится в металлическом режиме и парциальное давление близко к нулю. При дальнейшем увеличении расхода происходит скачкообразный переход ВС в отравленный (реактивный) режим, а при дальнейшем увеличении расхода давление увеличивается линейно. При уменьшении расхода обратный переход в металлический режим происходит не в точке С, а в точке Е при меньшем значении расхода реактивного газа. Область между EF и CD соответствует переходному режиму. В этом режиме система может скачкообразно переходить между металлическим и реактивным состояниями, при небольших изменениях какого-либо параметра (давление, мощность и т. д.).

В целом, переходы могут проходить как за несколько минут, так и за несколько десятков минут, а скорость роста покрытия в металлическом и реактивном режимах может отличаться в несколько раз. Наличие гистерезиса серьезно усложняет получение методом РМН покрытий со стабильными характеристиками и скоростью роста [89,92,104-107].

Характеристики гистерезиса процесса РМН зависят от разных параметров. В работах [98,108,109] показано, что ширина петли гистерезиса при переходе системы из металлического режима в реактивный в случае кислорода, шире чем в случае азота, кроме того, данная ширина зависит так же от тока  $I_p$ . Отметим, что изменение тока разряда может повлечь за собой изменения всех основных физико-химических процессов протекающих в рабочей камере, что может приводить как к изменению ширины петли, так и изменению значений расхода реактивного газа, при которых происходят переходы между режимами. Кроме того, ввиду нелинейности РМН на режим работы могут оказывать влияние такие факторы, как расположение образцов, рабочее давление, удельная мощность и т. д.

При разработке процесса получения оксинитридных покрытий необходимо учитывать особенности реакций, протекающих в процессе напыления, а при работе на определенной установке необходимо определить граничные условия перехода системы, для получения необходимых параметров напыления задаваемых покрытий.

## **1.5 Моделирование реактивного магнетронного напыления**

### *1.5.1 Модель Берга*

Одной из наиболее широко известных моделей реактивного магнетронного напыления (РМН) является модель Берга [4, 110, 111]. С ее помощью впервые удалось качественно описать явление гистерезиса при реактивном напылении. Модель рассматривает распыление металла  $M$  в среде реактивного газа  $R_2$ , образование соединения  $MR_z$  и основана на стационарных уравнениях баланса числа атомов реактивного газа. Здесь переменная  $z$  введена для общего описания образования соединений разной стехиометрии, например  $TiN$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и т. д.

Рассмотрим основные положения этой модели [112]. Вакуумная камера магнетронной распылительной системы (МРС) разделена на две области: мишень и подложку с площадями  $A_t$  и  $A_s$  соответственно. Мишенью является катод магнетрона, а под подложкой понимаются все прочие поверхности в вакуумной

камере, включая стенки и собственно подложку, где выращивается покрытие. Поверхности вакуумной камеры частично покрыты соединением. Для учета этого введены величины  $\theta_t$  и  $\theta_s$ , обозначающие долю мишени и подложки, покрытой  $MR_z$ . Кроме того, предполагается, что распыление производится в основном атомами рабочего газа. Это связано с тем, что практически значимы режимы с максимальной скоростью роста покрытия, а в этих режимах основная часть реактивного газа расходуется на образование покрытия и, соответственно, его парциальное давление значительно меньше давления рабочего газа.

Часть реактивного газа, поступающего в камеру, расходуется на образование покрытия, остальная часть – откачивается вакуумным насосом. Баланс числа атомов реактивного газа выражается следующим уравнением:

$$q_0 = q_t + q_s + q_p, \quad (1.4)$$

где  $q_0$ ,  $q_s$ ,  $q_t$  и  $q_p$  – число атомов в единицу времени поступающих в камеру, осажденных на мишени, подложке и откачанных соответственно. Величина  $q_0$  связана с расходом реактивного газа  $Q_0$  соотношением:

$$q_0 = \frac{p_0}{k_B T_0} Q_0, \quad (1.5)$$

где  $p_0$  и  $T_0$  – давление и температура при нормальных условиях,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Аналогичное выражение справедливо для  $q_p$  и производительности вакуумного насоса  $S_p$ :

$$q_p = \frac{p}{k_B T} S_p, \quad (1.6)$$

где  $p$  и  $T$  – давление и температура в камере.

Баланс количества атомов реактивного газа на мишени определяется двумя процессами: а) хемосорбцией молекул  $R_2$  и формированием соединения  $MR_z$ ; б) удалением атомов с мишени вследствие распыления ионами рабочего газа. Поток молекул реактивного газа при условии термодинамического равновесия дается формулой:

$$F = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad (1.7)$$

где  $p$  – парциальное давление реактивного газа,  $m$  – масса молекулы  $R_2$ . В данной модели предполагается линейная зависимость вероятности хемосорбции от доли поверхности, покрытой металлом  $(1 - \theta_t)$ . Тогда число атомов газа  $R$ , адсорбированных единицей поверхности мишени в единицу времени, будет даваться следующим выражением:

$$F_{tc} = 2\alpha_t F(1 - \theta_t), \quad (1.8)$$

где  $\alpha_t$  – так называемый коэффициент прилипания, описывающий вероятность процесса; индекс  $t$  указывает, что величина относится к мишени; а множитель «2» учитывает число атомов в молекуле реактивного газа. В данной модели предполагается, что при распылении удаляется молекула  $MR_z$  целиком, и при этом с поверхности мишени уходит  $z$  атомов газа. Следовательно, число атомов  $R$  удаленных в единицу времени с единичной площади мишени, будет определяться соотношением:

$$F_{ts} = zI_c\theta_t Y_c, \quad (1.9)$$

где  $Y_c$  – коэффициент распыления соединения, а плотность потока ионов  $I_c$  можно записать следующим образом:

$$I_c = \frac{I}{e(1+\gamma_e)A_t}. \quad (1.10)$$

Здесь  $I$  – ток разряда,  $e$  – заряд электрона,  $\gamma_e$  – коэффициент вторичной электронной эмиссии. В стационарном состоянии число адсорбированных атомов должно равняться числу распыленных. Следовательно,  $F_{tc} = F_{ts}$  и

$$2\alpha_t F(1 - \theta_t) = zI_c\theta_t Y_c. \quad (1.11)$$

Откуда выражается доля мишени, покрытая соединением

$$\theta_t = \frac{2\alpha_t F}{2\alpha_t F + zI_c Y_c}. \quad (1.12)$$

Умножив  $F_{tc}$  на площадь мишени, получим число атомов, адсорбированных мишенью в единицу времени:

$$q_t = 2\alpha_t F(1 - \theta_t)A_t. \quad (1.13)$$

Доля поверхности подложки, занятой соединением, определяется тремя процессами: а) хемосорбцией молекул реактивного газа; б) осаждением распыленных молекул соединения; в) осаждением распыленных атомов металла.

Число атомов, адсорбированных подложкой в единицу времени, дается выражением, аналогичным (1.13):

$$q_s = 2\alpha_s F(1 - \theta_s)A_s, \quad (1.14)$$

где  $\alpha_s$  – коэффициент прилипания к подложке, в общем случае отличный от  $\alpha_t$ . Доля  $\theta_s$ , занятая соединением, будет увеличиваться только если осаждение молекул  $MR_z$  будет происходить на занятую металлом часть  $(1 - \theta_s)$ . Следовательно, скорость этого процесса определяется выражением:

$$q_{sc} = zI_c\theta_t Y_c A_t (1 - \theta_s). \quad (1.15)$$

Осаждение металла будет уменьшать долю  $\theta_s$ , и определяться аналогичным уравнением:

$$q_{sm} = zI_c(1 - \theta_t)Y_m A_t \theta_s, \quad (1.16)$$

где  $Y_m$  – коэффициент распыления для металла. В стационарном состоянии скорости процессов, приводящих к увеличению и уменьшению  $\theta_s$  должны быть равны:

$$2\alpha_s F(1 - \theta_s)A_s + zI_c\theta_t Y_c(1 - \theta_s)A_t = zI_c(1 - \theta_t)Y_m\theta_s A_t. \quad (1.17)$$

Следовательно, долю подложки, покрытой соединением, можно представить как

$$\theta_s = \frac{2\alpha_s F A_s + zI_c\theta_t Y_c A_t}{2\alpha_s F A_s + zI_c\theta_t Y_c A_t + zI_c(1 - \theta_t)Y_m A_t}. \quad (1.18)$$

Схема решения выглядит следующим образом. Сначала задается значение парциального давления реактивного газа  $p$ . Остальные параметры системы  $z$ ,  $A_t$ ,  $A_s$ ,  $T$ ,  $Q_p$ ,  $m$ ,  $\alpha_t$ ,  $\alpha_s$ ,  $I$ ,  $\gamma_e$ ,  $Y_c$ ,  $Y_m$  считаются известными. Далее по формулам (1.12) и (1.18) вычисляются  $\theta_t$  и  $\theta_s$ , и затем из соотношений (1.4, 1.5, 1.6, 1.14, 1.13) – расход реактивного газа  $Q_0$ . Зависимость  $Q_0 = Q_0(p)$  имеет характерную S-образную форму (см. рисунок 1.5).

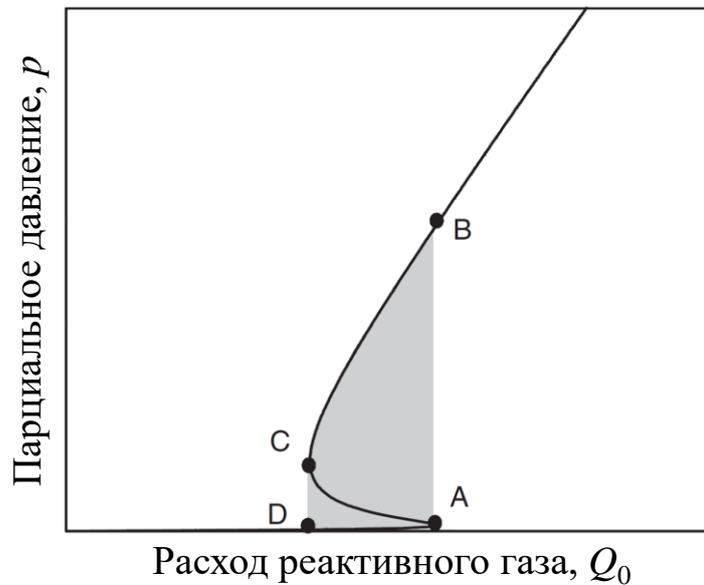


Рисунок. 1.5 – Теоретическая зависимость парциального давления от расхода реактивного газа

Отметим, что на рисунке 1.5 приведена обратная зависимость  $p = p(Q_0)$ , так как именно она снимается экспериментально. Закрашенная часть ABCD рисунка соответствует области гистерезиса. Часть кривой AC с отрицательной производной в эксперименте не реализуется, и при увеличении расхода, система скачкообразно переходит из точки A в точку B, а при уменьшении расхода из точки C в точку D.

Модель Берга воспроизводит основные особенности процесса РМН: малое парциальное давление реактивного газа в металлическом режиме, резкий переход из металлического в реактивный режим, наличие гистерезиса и линейный рост давления при росте расхода в реактивном режиме.

### *1.5.2 Неизотермическая модель распыления металла в трехкомпонентной газовой среде*

Данная модель разработана в работах [108,109] и основана на следующих предположениях.

- Все процессы являются стационарными и уравнения не включают время в явном виде.

- Распылительная система разделена на три поверхности: мишень, подложку и стенку вакуумной камеры. Площади этих поверхностей обозначаются соответственно  $A_b$ ,  $A_s$  и  $A_w$ .
- Поверхности мишени, подложки и стенки камеры имеют разную температуру  $T_t$ ,  $T_s$  и  $T_w$ , соответственно. Температура газа в камере равна температуре стенок  $T_0 = T_w$ .
- В камере горит магнетронный разряд. В камеру кроме рабочего газа аргона подаются два реактивных газа – кислород и азот. Металл мишени  $M$  распыляется и реагирует с газами в камере. На поверхностях МРС формируется слой оксинитрида металла в виде твердого раствора  $M_mO_n$  и  $MN$ . Соответствующие реакции можно выразить следующими формулами:



- На поверхности мишени возникают два важных процесса. Один из них является процессом напыления соединения, второй процесс его распыления за счет бомбардировки ионами газа. Если превалирует процесс распыления, то мы получаем металлический режим, в обратном случае – реактивный.
- Соединения  $M_mO_n$  и  $MN$  распыляются независимо друг от друга в виде молекул и формируют слои соответствующих соединений на поверхности подложки и стенках камеры.

Систему кинетических уравнений, описывающую все перечисленные выше процессы, можно разделить на два блока. Первый блок из четырех уравнений определяет состояние поверхностей мишени, подложки и стенки камеры:

$$k_1(T_t)\theta_{ot1}^{n/2m}(1 - \theta_{t1} - \theta_{t2}) = \frac{J_p}{e} Y_{c1}\theta_{t1}, \quad (1.21)$$

$$k_2(T_t)\theta_{ot2}^{1/2}(1 - \theta_{t1} - \theta_{t2}) = \frac{J_p}{e} Y_{c2}\theta_{t2}, \quad (1.22)$$

$$k_1(T_i)\theta_{oi1}^{n/2m}(1 - \theta_{i1} - \theta_{i2}) + \frac{J_p}{e} \frac{A_t}{A_s + A_w} [Y_{c1}\theta_{t1}(1 - \theta_{i1}) - Y_{c2}\theta_{t2}\theta_{i1} - Y_m(1 - \theta_{t1} - \theta_{t2})\theta_{i1}] = 0, \quad (1.23)$$

$$k_2(T_i)\theta_{0i2}^{n/2m}(1 - \theta_{i1} - \theta_{i2}) + \frac{J_p}{e} \frac{A_t}{A_s + A_w} [Y_{c2}\theta_{t2}(1 - \theta_{i1}) - Y_{c1}\theta_{t1}\theta_{i2} - Y_m(1 - \theta_{t1} - \theta_{t2})\theta_{i2}] = 0, \quad i = s, w; \quad (1.24)$$

где  $\theta_{ij}$  – доля поверхности типа  $i$ , покрытой соединением типа  $j$  ( $i = t, s, w$  соответствует мишени, подложке и стенке камеры,  $j = 1$  соответствует оксиду  $M_mO_n$ , а  $j = 2$  – нитриду  $MN$ );  $J_p$  – плотность ионного тока;  $Y_{c1}$ ,  $Y_{c2}$ ,  $Y_m$  – коэффициенты распыления оксида, нитрида и металла, соответственно;  $k_{1,2}(T_t)$  – коэффициент скорости плазмохимической реакции; а  $\theta_{0ij}$  определяется следующим формулами:

$$\theta_{0ij} = \frac{b_j(T_0, T_i)p_j}{1 + b_1(T_0, T_i)p_1 + b_2(T_0, T_i)p_2}, \quad (1.25)$$

$$b_j(T_0, T_i) = \frac{\alpha_0 \tau_\alpha}{N_{ph} \sqrt{2\pi m_{0j} k T_0}} \exp\left(\frac{Q_{ph}}{RT_i}\right). \quad (1.26)$$

Здесь  $p_j$  означает парциальное давление газа типа  $j$  ( $j = 1$  для кислорода,  $j = 2$  для азота);  $\alpha_0$  – коэффициент прилипания молекул реактивного газа;  $\tau_\alpha$  – среднее время жизни молекулы в адсорбированном состоянии;  $N_{ph}$  – поверхностная плотность центров адсорбции;  $Q_{ph}$  – теплота физической адсорбции;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $m_{0j}$  – масса молекула газа типа  $j$ . Коэффициент скорости плазмохимической реакции можно определить следующим соотношением:

$$k_j(T_i) = k_{0j} \exp\left(-\frac{E_{aj}}{kT_i}\right), \quad (1.27)$$

где  $k_{0j}$  – постоянная, а  $E_{aj}$  – энергия активации реакции типа  $j$ .

Вторая часть системы определяет потоки реактивных газов:

$$Q_{i1} = \frac{n}{2} k_1(T_i) \theta_{0t1}^{n/2m} (1 - \theta_{t1} - \theta_{t2}) A_i; \quad (1.28)$$

$$Q_{i2} = \frac{n}{2} k_2(T_i) \theta_{0t2}^{1/2} (1 - \theta_{t1} - \theta_{t2}) A_i; \quad i = t, s, w; \quad (1.29)$$

$$Q_{pj} = c^0 p_j S_p; \quad (1.30)$$

$$Q_{0j} = Q_{tj} + Q_{sj} + Q_{wj} + Q_{pj}; \quad j = 1, 2. \quad (1.31)$$

Здесь  $Q_{01}$  и  $Q_{02}$  – потоки, поступающие в камеру (т.е. расходы соответствующих газов),  $Q_{t1}$  и  $Q_{t2}$  – потоки на мишень,  $Q_{s1}$  и  $Q_{s2}$  – потоки на подложку,  $Q_{w1}$  и  $Q_{w2}$

– потоки на стенку вакуумной камеры,  $Q_{p1}$  и  $Q_{p2}$  – потоки газа, откачиваемые вакуумным насосом,  $S_p$  – производительность вакуумного насоса, а  $c^0$  – коэффициент для учета размерности.

Система (1.21–1.31) содержит 16 уравнений и 16 независимых переменных  $\theta_{ij}$ ,  $Q_{ij}$ ,  $Q_{0j}$ ,  $Q_{pj}$ . Температуры  $T_t$ ,  $T_s$ ,  $T_w$ ,  $T_0$ ; площади  $A_b$ ,  $A_s$  и  $A_w$ ; парциальные давления  $p_1$ ,  $p_2$ ; а также плотность тока  $J_p$  определяются условиями эксперимента и характеристиками установки. Константы  $\alpha_0$ ,  $\tau_\alpha$ ,  $N_{ph}$ ,  $Q_{ph}$ ,  $Y_{c1}$ ,  $Y_{c2}$ ,  $Y_m$  могут быть получены из физических справочников, научных статей, либо рассчитаны. Оставшиеся четыре параметра  $k_{0j}$  и  $E_{aj}$  описывают плазмохимические реакции, поэтому использовать прямые химические аналоги некорректно. Оценить эти параметры можно сравнив теоретические расчеты с экспериментом.

Результаты расчетов, проведенных в работах [108, 109], качественно согласуются с экспериментом. Как в модели, так и в эксперименте наблюдается широко известная S-образная кривая с металлическим режимом с одной стороны, реактивным – с другой и областью гистерезиса между ними. В области гистерезиса режим напыления может резко измениться при небольших флуктуациях контрольных параметров (например, расхода реактивного газа). Следовательно, знание границ этой области позволит улучшить стабильность процесса осаждения и качество покрытия.

### 1.5.3 Модель RSD2013

Данная модель была разработана Д. Деплой с соавторами в серии публикаций [113-116], является развитием модели Берга и дополнительно учитывает имплантацию атомов реактивного газа внутрь мишени, а также переосаждение – осаждение распыленных атомов обратно на мишень. Кроме того, модель RSD2013 является нестационарной и учитывает пространственную неоднородность как потока ионов из плазмы на мишень, так и потока распыленных атомов и молекул. В модели отдельно рассматриваются мишень, подложка и вакуумная камера. Мишень и подложка, которая включает и стенки камеры, разделены на пространственные ячейки, состояние которых учитывается

отдельно. Аналогично рассмотренной выше модели Берга, в RSD2013 описывается распыление металла  $M$  в среде реактивного газа  $R_2$  и формирование соединения  $MR_z$ .

Состояние вакуумной камеры определяется уравнением баланса потоков реактивного газа

$$q_r = q_0 - q_p - q_t - q_s, \quad (1.32)$$

где  $q_r = dN_r/dt$  – суммарное изменение в единицу времени числа молекул реактивного газа  $N_r$  за счет поступления газа в камеру  $q_0$ , откачки вакуумным насосом  $q_p$ , а также потребления на мишени  $q_t$  и подложке  $q_s$ . Как и ранее, потоки  $q_0$  и  $q_p$  определяются формулами (1.5) и (1.6).

Состояние ячейки поверхности мишени описывается относительными долями частиц металла  $\theta_m$ , адсорбированных частиц реактивного газа  $\theta_c$  и соединения  $\theta_r$  в общем количестве частиц в ячейке. В данном случае частица металла – это атом  $M$ , не связанный с атомами реактивного газа, а адсорбированные частицы и частицы соединения определяются как  $MR_z$ . Изменение состояния ячейки мишени определяется следующими процессами:

- распылением поверхности ионами, которое удаляет часть вещества поверхности мишени и обнажает материал приповерхностного слоя;
- хемосорбцией молекул реактивного газа атомами металла на поверхности;
- осаждением ранее распыленного материала мишени обратно; при этом то вещество, которое находилось на данном месте, переходит в приповерхностный слой;
- имплантацией вглубь мишени адсорбированных атомов реактивного газа ударами налетающих ионов;
- непосредственной имплантацией налетающих ионов реактивного газа в приповерхностный слой.

Динамика величин  $\theta_m$ ,  $\theta_c$  и  $\theta_r$  определяется следующей системой уравнений:

$$n_{os} \frac{d\theta_m}{dt} = jY_{av}(1 - \theta_b) - jY_m \theta_m -$$

$$-(F_m + F_r)\theta_m + F_m + j\frac{\beta}{z}\theta_c - F\frac{2}{z}\alpha_t\theta_m, \quad (1.33)$$

$$n_{0s}\frac{d\theta_r}{dt} = jY_{av}\theta_b - jY_r\theta_r - (F_m + F_r)\theta_r + F_r, \quad (1.34)$$

$$n_{0s}\frac{d\theta_c}{dt} = -jY_c\theta_c - (F_m + F_r)\theta_c - j\frac{\beta}{z}\theta_c + F\frac{2}{z}\alpha_t\theta_m, \quad (1.35)$$

где  $n_{0s}$  – поверхностная плотность атомов металла;  $j$  – плотность потока ионов;  $Y_m$ ,  $Y_r$  и  $Y_c$  – коэффициенты распыления металла, соединения и адсорбированных частиц соответственно;  $Y_{av}$  – средний коэффициент распыления;  $F_m$  и  $F_r$  – плотности потоков переосажденных частиц металла и соединения;  $F$  – плотность потока молекул реактивного газа;  $\beta$  – вероятность имплантации адсорбированного атома ударом налетающего иона;  $\alpha_t$  – коэффициент прилипания для мишени; а  $\theta_b$  – доля частиц соединения в приповерхностном слое. Величины  $Y_{av}$ ,  $F_m$ ,  $F_r$  и  $F$  выражаются следующим образом:

$$Y_{av} = Y_m\theta_m + Y_r\theta_r + Y_c\theta_c, \quad (1.36)$$

$$F_m = \varepsilon_t \frac{I_{tot}}{A_t} Y_m \bar{\theta}_m, \quad (1.37)$$

$$F_r = \varepsilon_t \frac{I_{tot}}{A_t} (Y_c \bar{\theta}_c + Y_r \bar{\theta}_r), \quad (1.38)$$

$$F = \frac{p_r}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad (1.39)$$

где  $A_t$  – площадь ячейки мишени;  $I_{tot}$  – поток ионов (ионов/сек);  $\varepsilon_t$  – доля всех распыленных частиц, которая осаждается на данную ячейку мишени;  $p_r$  – парциальное давление реактивного газа; а  $\bar{\theta}_m$ ,  $\bar{\theta}_c$  и  $\bar{\theta}_r$  обозначают величины  $\theta_m$ ,  $\theta_c$  и  $\theta_r$ , усредненные по всем  $i$ -ым ячейкам мишени:

$$\bar{\theta}_j = \frac{1}{I_{tot}} \sum_i I^i \theta_j^i, \quad j = m, c, r. \quad (1.40)$$

Приповерхностный слой мишени описывается (объемной) концентрацией частиц металла  $n_M$  и имплантированных атомов реактивного газа  $n_R$ . Тогда доля  $\theta_b$  частиц соединения в данном слое выражается следующим образом:

$$\theta_b = 1 - \frac{n_M(0)}{n_0}, \quad (1.41)$$

где  $n_M(0)$  – значение концентрации непосредственно на поверхности; а  $n_0$  – начальная концентрация атомов металла да начала процесса. Распределение  $n_M$  и

$n_R$  по глубине  $x$  (и по времени) определяется двумя уравнениями в частных производных:

$$\frac{\partial n_M}{\partial t} = v_s \frac{\partial n_M}{\partial x} - kn_M n_R, \quad (1.42)$$

$$\frac{\partial n_R}{\partial t} = v_s \frac{\partial n_R}{\partial x} - zkn_M n_R + j(2f + \beta\theta_c)p(x)s(n_M, n_R), \quad (1.43)$$

где  $v_s$  – эффективная скорость поверхности,  $k$  – коэффициент скорости химической реакции,  $f$  – доля ионов реактивного газа,  $p(x)$  – профиль ионной имплантации по глубине  $x$ ,  $s(n_M, n_R)$  – функция насыщения, предотвращающая чрезмерное обогащение приповерхностного слоя атомами реактивного газа. Эффективная скорость  $v_s$  определяется балансом между скоростью распыления  $v_e$  и переосаждения  $v_r$ :

$$v_s = v_e - v_r, \quad (1.44)$$

$$v_e = \frac{j}{n_0} (Y_m \theta_m + Y_c \theta_c + Y_r \theta_r), \quad (1.45)$$

$$v_r = \varepsilon_t \frac{I_{tot}}{n_0 A t} (Y_m \bar{\theta}_m + Y_c \bar{\theta}_c + Y_r \bar{\theta}_r). \quad (1.46)$$

Доля ионов реактивного газа в общем потоке ионов в направлении мишени зависит от соотношения парциальных давлений рабочего  $p_i$  и реактивного  $p_r$  газов:

$$f = p_r / (p_i + p_r). \quad (1.47)$$

Функция насыщения дается следующей формулой:

$$s(n_M, n_R) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left( \frac{z(n_0 - n_M) + n_R - n_{R,max}}{\Delta n_R} \right), \quad (1.48)$$

где  $\operatorname{erf}$  – функция ошибок,  $n_{R,max}$  – критическая концентрация реактивных атомов, а  $\Delta n_R$  описывает статистический разброс около  $n_{R,max}$ .

Для решения уравнений (1.42, 1.43) применяются следующие граничные условия:

$$\frac{dn_m(0)}{dt} = -\frac{v_e}{\Delta x} n_m(0) + \frac{v_r}{\Delta x} n_0 \theta_m + \frac{v_s}{\Delta x} n'_m - kn_m(0)n_r(0), \quad (1.49)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_r(0)}{dt} = & -\frac{v_e}{\Delta x} n_r(0) + \frac{v_s}{\Delta x} n'_r - kz n_m(0)n_r(0) + \\ & + j(2f + \beta\theta_c)p(x)s(n_M(0), n_R(0)), \end{aligned} \quad (1.50)$$

где

$$n'_i = \begin{cases} n_i(1), & \text{если } v_s > 0 \\ n_i(0), & \text{если } v_s < 0 \end{cases}, i = m, r. \quad (1.51)$$

Здесь величины, обозначенные (0), относятся к первой ячейке, а (1) – ко второй. Первая ячейка отстоит от поверхности мишени на расстояние, равное толщине одного монослоя атомов  $\Delta x = n_0^{-1/3}$ .

Потребление реактивного газа ячейкой поверхности можно выразить следующим образом:

$$q_t^{cell} = \begin{cases} \alpha_t F \theta_m A_t + f j A_t - q_d - v_s n_R(0) A_t / 2, & \text{если } v_s > 0 \\ \alpha_t F \theta_m A_t + f j A_t - q_d, & \text{если } v_s < 0 \end{cases}, \quad (1.52)$$

где

$$q_d = j(2f + \beta \theta_c) \int (1 - s(n_M, n_R)) p(x) dx \quad (1.53)$$

обозначает поток избыточных атомов реактивного газа, которые не может удержать приповерхностный слой вследствие насыщения и которые диффундируют наружу. Сумма вкладов  $q_t^{cell}$  всех ячеек дает суммарное потребление реактивного газа мишенью  $Q_t$ .

Состояние ячейки поверхности подложки описывается относительной долей частиц соединения  $\theta_s$ , тогда  $(1 - \theta_s)$  – это доля частиц металла. Изменение состояния ячейки подложки определяется следующими процессами:

- хемосорбцией молекул реактивного газа;
- осаждением ранее распыленного материала мишени, включающего как частицы металла, так и частицы соединения.

Эволюция  $\theta_s$  во времени задается следующим уравнением:

$$n_{0s} \frac{d\theta_s}{dt} = F_{rs}(1 - \theta_s) - F_{ms}\theta_s + F \frac{2}{z} \alpha_s (1 - \theta_s), \quad (1.54)$$

где  $F_{rs}$  и  $F_{ms}$  – плотности потоков частиц соединения и металла в направлении поверхности ячейки подложки, а  $\alpha_s$  – коэффициент прилипания для подложки.  $F_{rs}$  и  $F_{ms}$  определяются выражениями, аналогичными (1.37, 1.38):

$$F_{ms} = \varepsilon_s \frac{I_{tot}}{A_s} Y_m \bar{\theta}_m, \quad (1.55)$$

$$F_{rs} = \varepsilon_s \frac{I_{tot}}{A_s} (Y_c \bar{\theta}_c + Y_r \bar{\theta}_r), \quad (1.56)$$

где  $A_s$  – площадь ячейки подложки, а  $\varepsilon_s$  – доля всех распыленных частиц, которая осаждается на данную ячейку подложки. Потребление реактивного газа ячейкой подложки можно выразить как

$$q_s^{cell} = \alpha_s F(1 - \theta_s) A_s, \quad (1.57)$$

а сумма  $q_s^{cell}$  по всем ячейкам подложки дает суммарное потребление  $q_s$ .

В работе [116] были на характерном примере последовательно исследованы все основные аспекты, отличающие RSD2013 от модели Берга. Учет неоднородности ионного тока приводит к заметному смещению в сторону большего расхода для обеих критических точек, в которых происходит переход из металлического в реактивный режим. При увеличении расхода реактивного газа, область, где плотность тока максимальна, является поставщиком распыленного металла даже после того, как большая часть мишени становится отравленной (т. е. покрытой соединением). Это приводит к смещению первой критической точки (переход АВ на рисунке 1.5) вправо по сравнению с равномерным профилем тока. При уменьшении расхода эта же область очищается от соединения заметно раньше остальной части мишени, что приводит к смещению уже второй критической точки (переход CD на рисунке 1.5). Учет неравномерного распределения распыленного материала по поверхности подложки (включая стенки камеры) приводит к заметному снижению средней доли поверхности, покрытой металлом. Данный эффект говорит о том, что области, получающие меньшее количество металла, быстрее реагируют с реактивным газом. В результате первая критическая точка смещается немного влево (в сторону меньших расходов). Влияние переосаждения на форму кривой гистерезиса  $p = p(Q)$  мало. Тем не менее, учет данного эффекта приводит к тому, что на мишени появляются области, в которых происходит не эрозия поверхности, а напротив – увеличение толщины за счет роста покрытия. Учет насыщения имплантации практически не влияет на первую критическую точку гистерезиса, и заметно смещает вторую в области более высоких расходов. Переосаждение и насыщение влияют в основном на состояние мишени, практически не затрагивая состояние подложки при сравнении аналогичных точек на кривой гистерезиса.

## 1.6 Выводы по главе

Тонкие пленки оксинитридов титана являются перспективными для ряда технических и медицинских применений. Так, поверхности с такими покрытиями обладают фотокаталитическими свойствами. С помощью процесса осаждения пленочных оксинитридных структур можно улучшать биосовместимость медицинских изделий, например, сердечно-сосудистых стентов.

Одним из методов нанесения покрытий является реактивное магнетронное напыление, к преимуществам которого необходимо отнести возможность нанесения тонких пленок, контроль химического и фазового составов покрытия.

Структурные, механические и другие свойства покрытия в большой мере зависят от режима работы установки, реализующей реактивное магнетронное напыление, которое определяет соотношение потоков распыленного металла, реактивного газа, температурный баланс образца, плотность потока и энергию ионов плазмы в сторону образца и т. д. Эта зависимость является комплексной и нелинейной. Кроме того, для процесса РМН характерен гистерезис, проявляющийся, в том числе и в зависимости режима работы от предыстории и неустойчивости работы в переходных режимах.

Для нанесения пленок с заданными свойствами необходимы экспериментальные исследования, так как на данный момент отсутствует общая теория, описывающая процесс роста и параметров покрытия в процессе РМН. Тем не менее, объем исследований можно оптимизировать, если провести диагностику плазмы магнетронного разряда, выполнить моделирование гистерезиса РМН и затем выбрать с учетом этого режимы для напыления для формирования пленок. Эти режимы, а также обзор использованных в работе установок для нанесения покрытий приведен в следующей главе.

## **2 Экспериментальные установки, условия подготовки и напыления образцов**

В данной главе дается техническое описание установок УВН-200МИ и ТИОН-2М, используемых для получения реактивных магнетронных покрытий. Кроме того, приведены условия эксперимента и описана процедура подготовки образцов.

### **2.1 Установка УВН-200МИ**

#### *2.1.1 Устройство и назначение*

Установка УВН-200МИ<sup>1</sup> предназначена для нанесения покрытий методом РМН. Она состоит из вакуумной камеры, в которой размещаются обрабатываемые изделия, и системы управления, которая позволяет контролировать процесс нанесения покрытия. УВН-200МИ можно использовать для осаждения пленок из Ti-O, Ti-N и Ti-O-N на изделия медицинского назначения, включая внутрисосудистые стенты. Общий вид установки УВН-200МИ представлен на рисунке 2.1.

---

<sup>1</sup> Данная установка была разработана и сконструирована компанией ООО “ВИП технологии” (г. Томск) под руководством Кузьмина Олега Станиславовича



Рисунок 2.1 – Общий вид установки по напылению покрытий УВН-200МИ:

1 – рабочая камера, 2 – подача газа и воды, 3 – источник питания магнетронного разряда, 4 – блок управления вакуумного насоса, 5 – компьютер с подключенным к нему оптическим спектрометром.

Вакуумная камера установки объемом  $0,09 \text{ м}^3$  представляет собой цилиндр с внутренним диаметром 350 мм и высотой 450 мм. На торцевых сторонах цилиндра имеются двери, а на боковой стороне сделан отвод с фланцем, на котором смонтирован турбомолекулярный насос. На крышке бокового отвода камеры помещен датчик высокого вакуума ДВЭ-0/7-007, предназначенный для измерения давления внутри камеры. На одной из дверей камеры расположен планарный дисковый магнетрон с системой подачи газов. Общая схема расположения узлов вакуумной камеры приведена на рисунке 2.2.

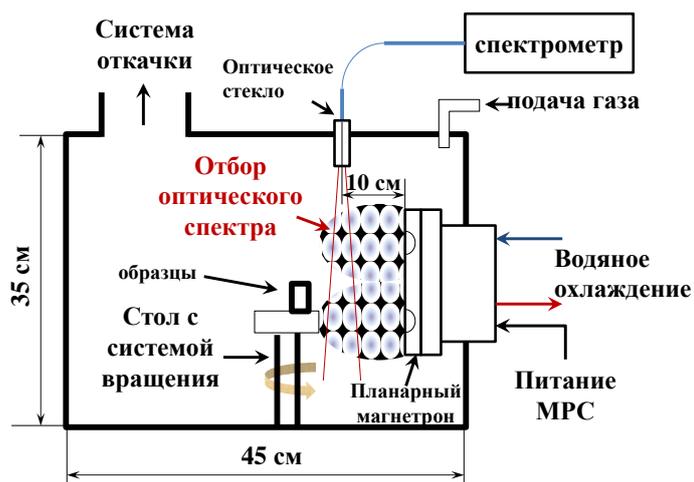


Рисунок 2.2 – Схема расположения узлов вакуумной камеры установки УВН-200МИ

Внутри камеры смонтирован стол для образцов с приводом вращения и системой подачи отрицательного смещения на стол, которая позволяет обеспечивать дополнительную бомбардировку образцов ионами плазмы. Кроме того, в стенках камеры имеются оптические окна как для непосредственного наблюдения за процессом, так и для получения спектрометрической информации.

Блок-схема установки УВН-200МИ представлена на рисунке 2.3.

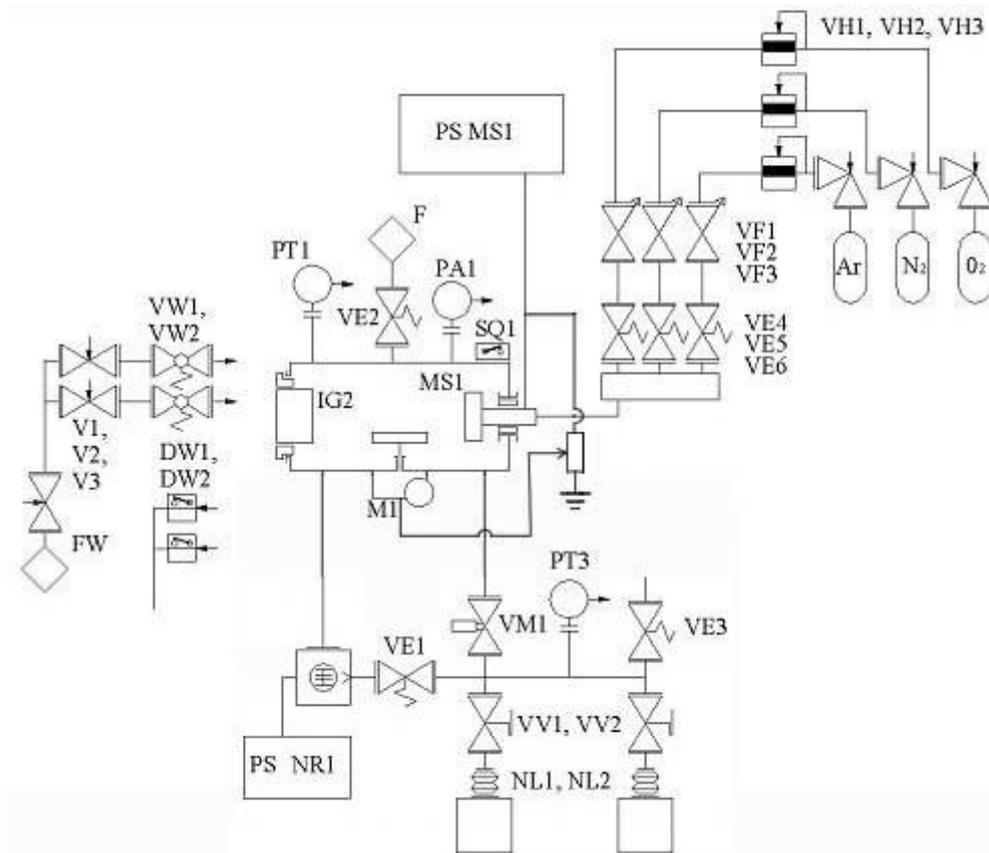


Рисунок 2.3 – Блок-схема установки УВН-200МИ

Обозначения элементов установки УВН -200МИ, их наименования и тип представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Основные составляющие установки УВН -200МИ

Обозначение	Описание
NR1	Турбомолекулярный насос ТМН-150
NL1, NL2	Форвакуумные насосы 2НВР-5ДМ
VE1, VE2, VE3, VE4, VE5, VE6, VV 1, VV2	Электромагнитные клапаны
VF1, VF2, VF3	Регуляторы расхода газа
PT1, PT3	Терморезистивные вакуумные датчики
PA1	Вакуумный датчик ВМЦ
F	Фильтр для напуска атмосферы
NL 1, NL2	Трубопроводы
SQ1	Датчик концевой
DW1, DW2	Датчики воды
VW1, VW2, VM1	Водяные клапаны

## Продолжение таблицы 2.1

Обозначение	Описание
V1, V2, V3	Кран водяной шаровой ручной
FW	Фильтр водяной
VH1 -VH3	Редукторы газовые
M 1	Электромеханический привод
MS 1	Планарная магнетронная система с плоским катодным узлом
PS MS 1	Источник питания магнетронного разряда ИП-MS08/60
PS NR 1	Управляющий контроллер
IG 2	Фланец
Ar, O, N	Баллоны с рабочим и реактивными газами

Низковакуумная откачка осуществляется с помощью двух форвакуумных насосов 2НВР-5ДМ (NL1 и NL2) и обеспечивает промежуточное давление 10 Па. Высоковакуумная откачка до давления  $10^{-2}$  Па осуществляется с помощью турбомолекулярного насоса ТМН-150 (NR1). Система напуска на основе трёх регуляторов расхода газа VH1, VH2, VH3, создает необходимую газовую среду для процесса напыления.

Установка оборудована программируемым контроллером (PS NR 1), который используется для управления источником питания магнетрона. Контроллер позволяет задавать различные параметры, включая частоту, длительность и скважность импульсов напряжения, силу тока и мощность, подаваемую на магнетрон. Источник питания ИП-MS08/60 (обозначен PSMS1 на рисунке 2.3) обеспечивает стабилизированное и модулированное питание магнетрона. Источник оборудован импульсным стабилизатором тока компенсационного типа, который изменяет длительность импульсов напряжения, подаваемых на нагрузку, чтобы компенсировать изменения тока. Форма и вид сигнала источника ИП-MS08/60, а также длительность импульса представлены на рисунке 2.4.

Установка УВН-200МИ оборудована системой импульсного отрицательного смещения, которое от источника питания магнетрона поступает на стол для образцов через делитель. В результате на стол (рисунок 2.5) подается сигнал, синхронизированный с сигналом, подаваемым на магнетрон (рисунок 2.4).

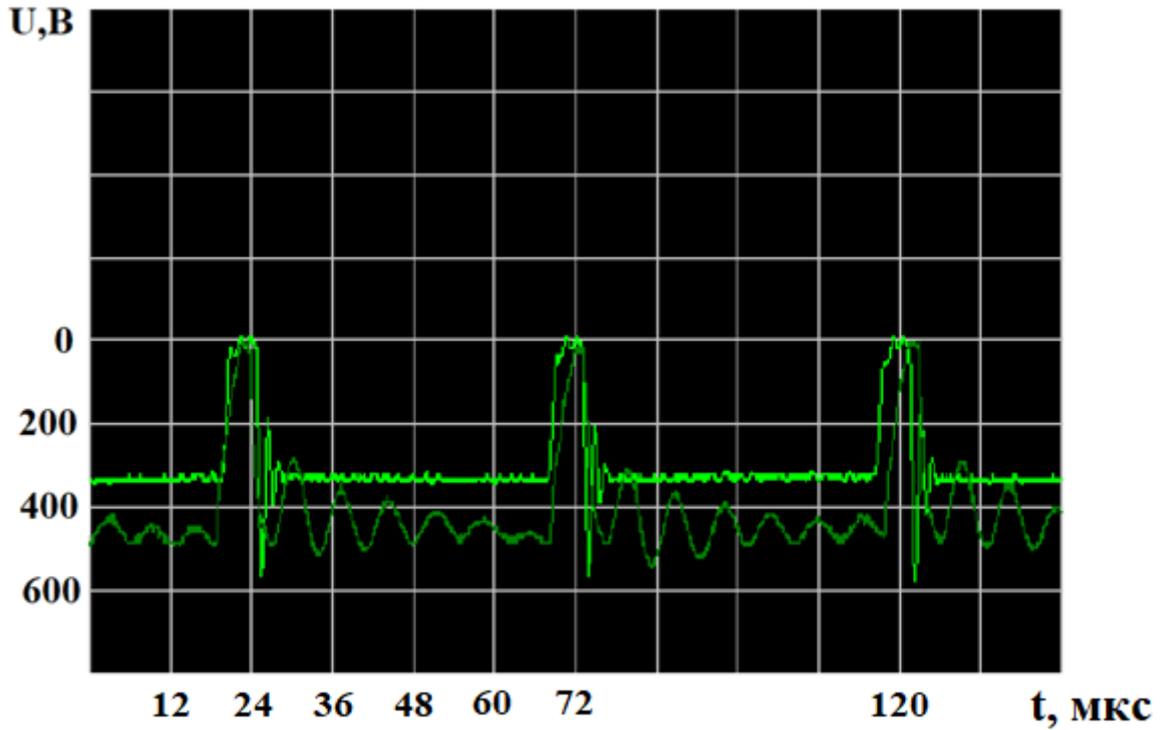


Рисунок 2.4 – Осциллограмма источника ИП-MS08/60 при мощности сигнала 1 кВт ( $3,18 \text{ Вт/см}^2$ ) в зависимости от длительности импульса сигнала. Верхняя кривая (светло-зеленая) отображает напряжение источника, нижняя, ток

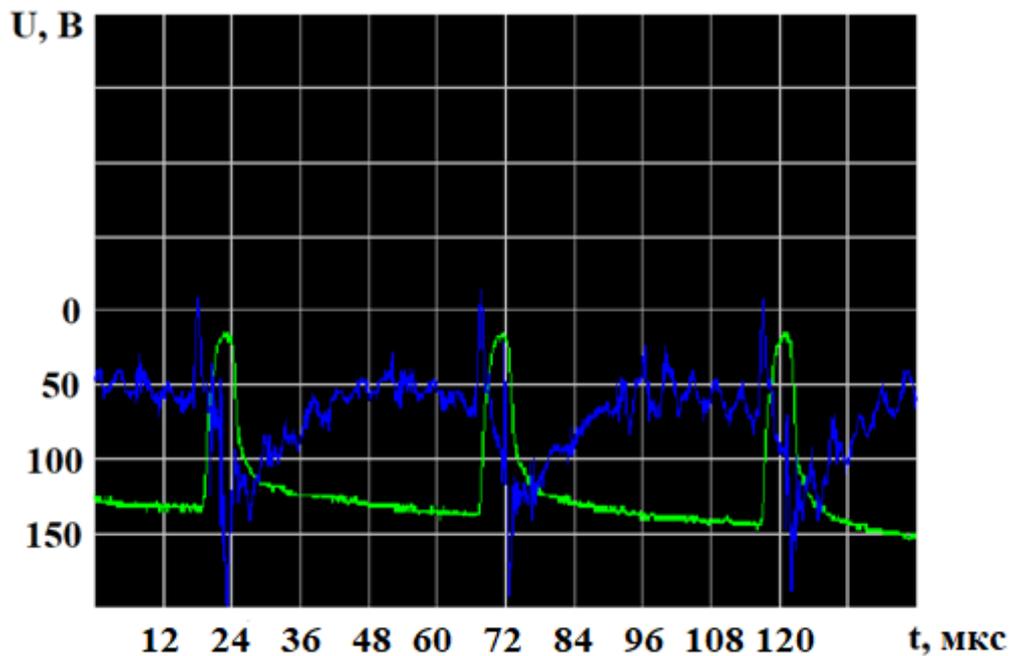


Рисунок 2.5 – Осциллограмма отрицательного смещения, подаваемого на стол, зеленым цветом обозначено напряжение, синим – ток

В целом, основные характеристики работы установки УВН-200МИ соответствуют общим рекомендациям для эффективного нанесения покрытий методом РМН [52, 56]. Источник питания магнетрона является импульсным биполярным с частотой следования импульсов в среднечастотном диапазоне (10–250 КГц), доля сигнала, приходящаяся на отрицательную часть, составляет 15%, плотность мощности варьируется в диапазоне от 0,3 до 3,8 Вт/см<sup>2</sup>, напряжение на катоде составляет 300-400 В. Отличительной особенностью представленной установки является возможность получать диэлектрические пленки широкого спектра применения в среде только реактивного газа (О<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> в различных пропорциях) при отсутствии рабочего газа Ar.

### *2.1.2 Конструкция магнетронной распылительной системы*

Установка УВН-200МИ оборудована МРС дискового типа. Катод распылительной системы диаметром 200 мм расположен внутри анодного узла. Конструкция анодного узла УВН-200МИ представлена на рисунке 2.6.

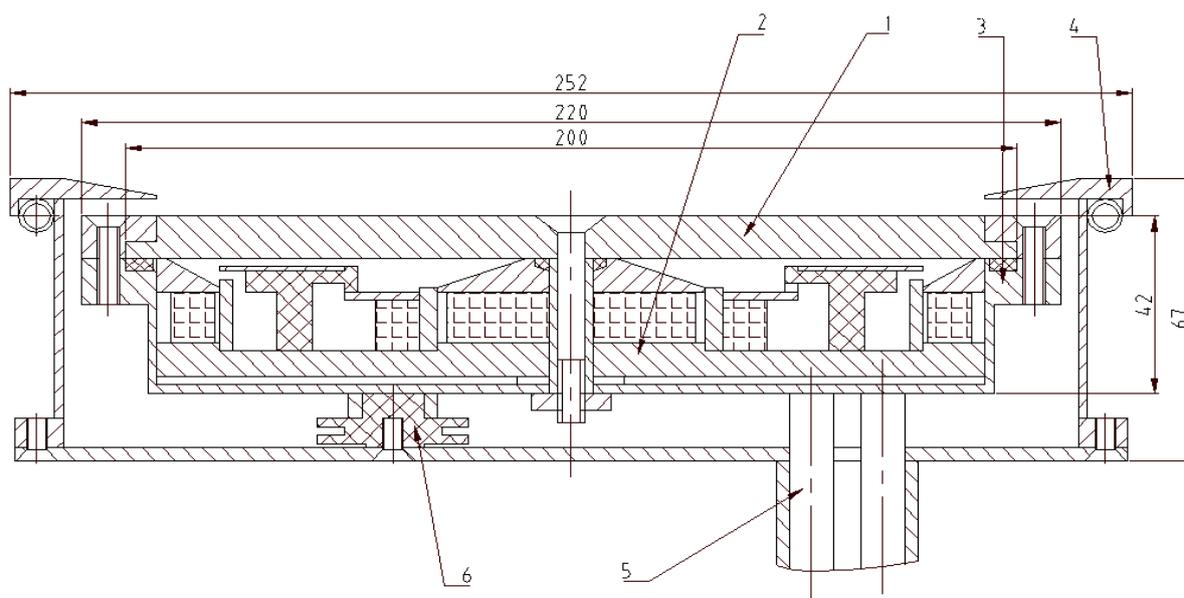


Рисунок 2.6 – Планарный магнетрон установки УВН-200МИ.

1 – катод, 2 – магнитопровод, 3 – каркас, 4 – анодный блок, 5 – система охлаждения, 6 – изолятор.

Корпус катода выполнен из нержавеющей стали и имеет фланцевое крепление для мишени. Внутри корпуса располагаются самарий-кобальтовые магниты, шунты и наконечники магнитов из электротехнической стали для получения необходимой конфигурации магнитного поля. Распределение магнитного поля оптимизировано для получения более равномерной эрозии катода. Охлаждение катодного узла – водяное. Подача рабочего и реактивных газов организована так, чтобы газ поступал непосредственно в область магнетронного разряда.

Расчет необходимых параметров магнитного поля проводился с помощью программы “Elcut 5” авторами работы [117]. На рисунках 2.7 и 2.8 представлено распределение силовых линий и значения магнитной индукции в плоскости катода. На основании расчетов были подобраны тип, размер и количества магнитов, необходимых для создания такого распределения поля.

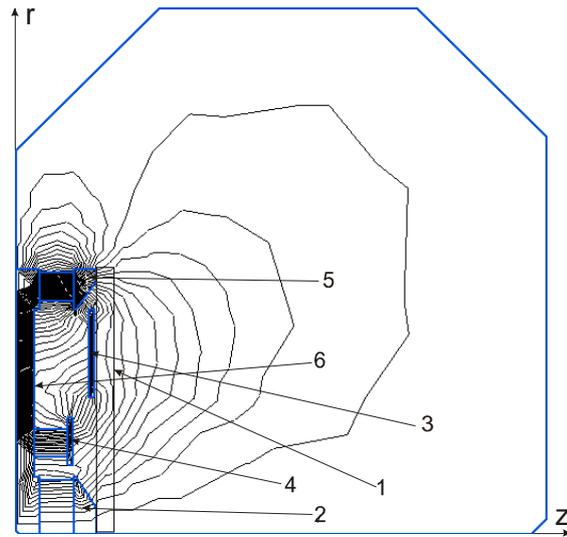


Рисунок 2.7 – Конфигурация оптимизированного магнитного поля.

1 – катод; 2 – магнит; 3 – шунтирующий диск; 4 – кольцевой корректирующий магнит; 5 – центральный магнит; 6 – магнитопровод.

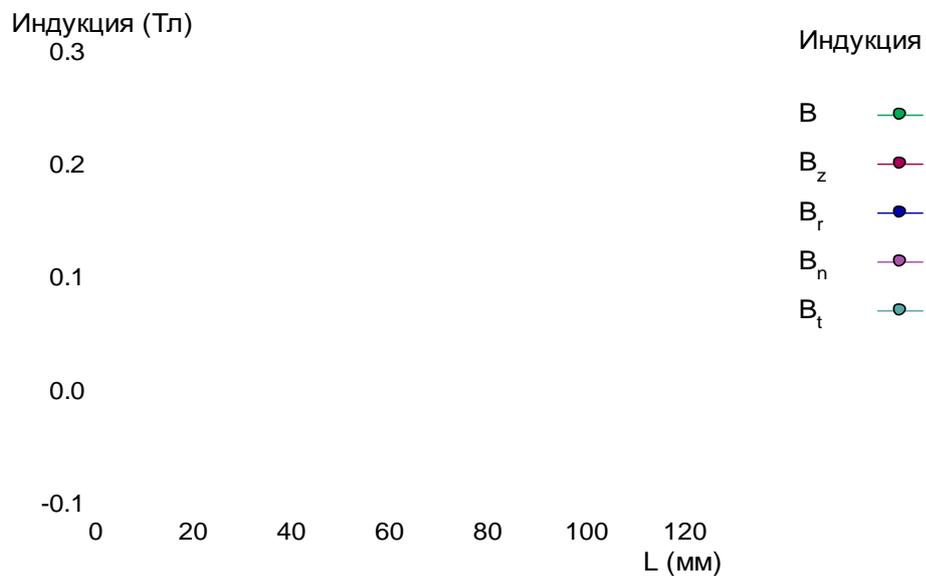


Рисунок 2.8 – Модуль  $B$ , нормальная  $B_z$ ,  $B_n$  и радиальная  $B_r$ ,  $B_t$  компоненты вектора магнитной индукции в плоскости поверхности катода в зависимости от расстояния до оси симметрии магнетрона  $L$

Для проведения “центровки” силовых линий использовался кольцевой корректирующий магнит и шунтирующий диск. На расстоянии  $45 \div 75$  мм от центра

катода силовые линии магнитного поля параллельны поверхности катода с выраженными максимумами радиальной компоненты ( $B_r$ ) на этих координатах. Это обеспечивает равномерную зону эрозии катода на всей поверхности за исключением центральной зоны диаметром 60мм.

### 2.1.3 Система подачи газов

Для подачи газов в установке применяются 3 регулятора расхода газа. Два из них откалиброваны по газу, который отличается от фактически подающегося, поэтому для корректного учета расхода, необходимо применять корректировочные коэффициенты. Фактический расход газа  $x$ , измеренный с помощью регулятора, откалиброванного по газу  $y$ , можно вычислить по следующей формуле:

$$Q_x = k_{xy}Q_y, \quad (2.1)$$

где  $Q_x$  – фактический расход,  $Q_y$  – измеренный расход,  $k_{xy} = k_x/k_y$  – корректировочный коэффициент, а  $k_x$  и  $k_y$  – коэффициенты преобразования соответствующих газов относительно азота. В таблице 2.2 приведены значения корректировочных коэффициентов и коэффициентов преобразования для всех газов, применяемых в установке.

Таблица 2.2 – Корректировочные коэффициенты для определения фактического расхода газов

Катал	Регулятор расхода газа			Корректировочный коэффициент $k_{xy}$
	Откалиброван по газу	Коэффициент преобразования $k_y$	Фактически подается газ	
N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	1	N <sub>2</sub>	1
O <sub>2</sub>	SiH <sub>4</sub>	0,625	O <sub>2</sub>	0,988
Ar	BF <sub>3</sub>	0,579	Ar	1,395

Так, например, если показания регулятора расхода по каналу Ar равны 0,5 В; то фактический расход аргона составит  $Q_{Ar} = 0,5 \cdot 2,41 = 1,205$  ст. мл/мин.

### 2.3 Устройство и назначение установки ТИОН-2М

Экспериментальная установка УВН-200МИ, описанная выше, позволяет варьировать мощность, давление и соотношения используемых газов в широких пределах и получать методом РМН покрытия с различными свойствами. Одним из основных достоинств УВН-200МИ является сравнительно высокая плотность мощности на мишени. Главными недостатками установки является малая площадь наносимого покрытия и отсутствие возможности быстрой смены образцов.

Для устранения недостатков была сконструирована и изготовлена опытно-промышленная установка ТИОН-2М<sup>2</sup>. Общий вид и компоновка установки ТИОН-2М приведены на рисунках 2.9 и 2.10, а блок схема – на рисунке 2.11.

---

<sup>2</sup> Данная установка была разработана и сконструирована компанией ООО “ВИП технологии” (г. Томск) под руководством Кузьмина Олега Станиславовича

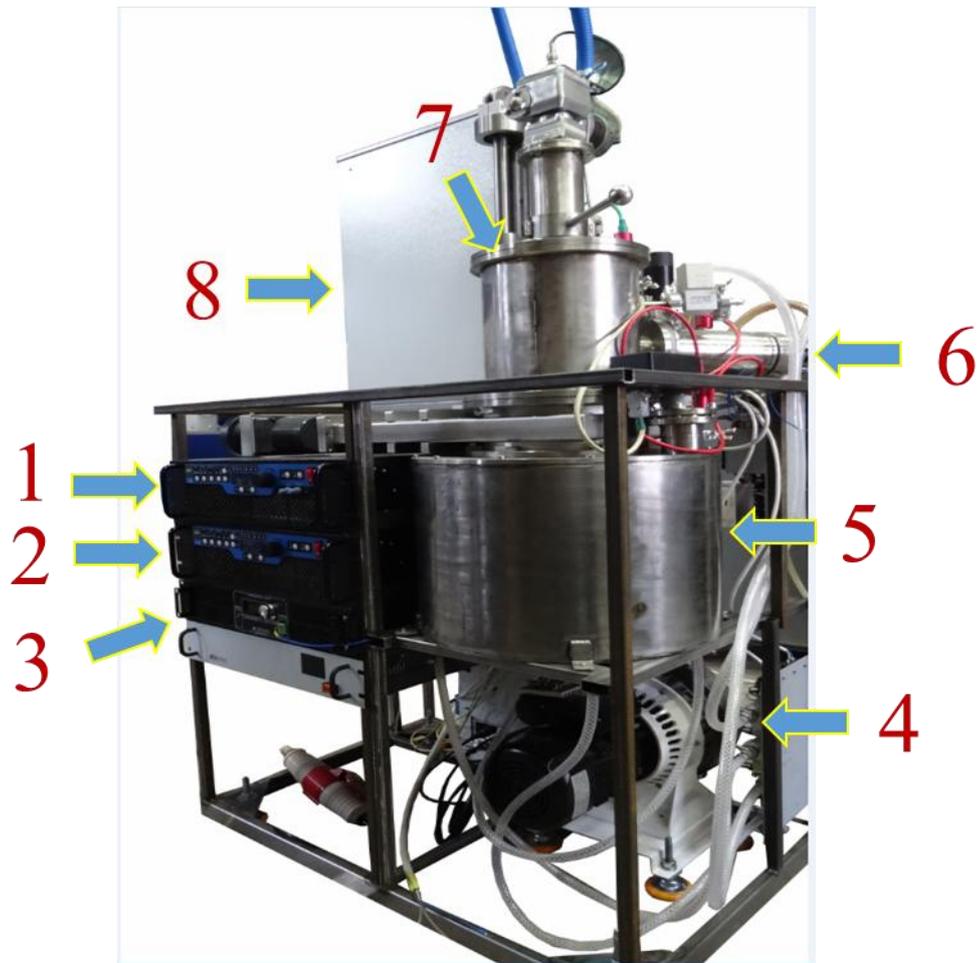


Рисунок 2.9 – Общий вид установки «ТИОН-2М»: 1 – источник питания магнетрона, 2 – источник питания потенциала смещения рабочего стола, 3 – источник питания газового разряда, 4 – вакуумные насосы низкого и высокого давления, 5 – рабочая камера с системой коаксиальных магнетронов, 6 – плазменный источник с накаливаемым катодом, 7 – шлюзовая система для помещения образцов в рабочую область, 8 – щит электронного управления работы установки

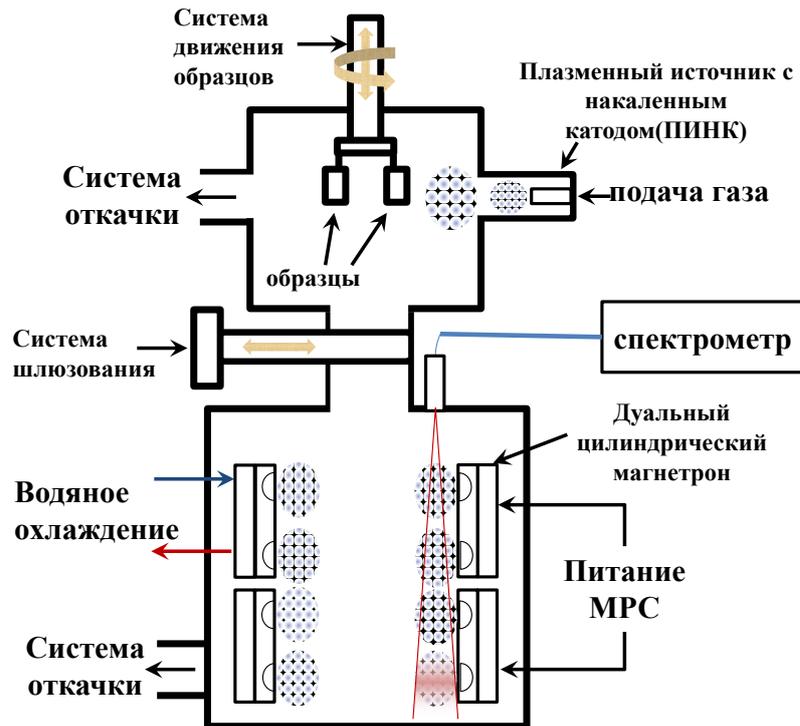


Рисунок 2.10 – Схема размещения узлов и компонентов установки  
«ТИОН-2М»

Эта установка имеет шлюз, позволяющий замену образцов без развакуумирования всей системы. МРС ТИОН-2М состоит из двух цилиндрических магнетронов, работающих в противофазе, что обеспечивает более равномерное покрытие образцов сложной формы, так как в этом случае телесный угол, из которого на образец поступают расплывшие атомы больше по сравнению с плоским магнетроном. ТИОН-2М так же имеет высокую удельную скорость напыления и повторяемости режимов напыления. Основным предназначением установки получение тонких структурных покрытий на основе оксидов и оксинитридов титана.

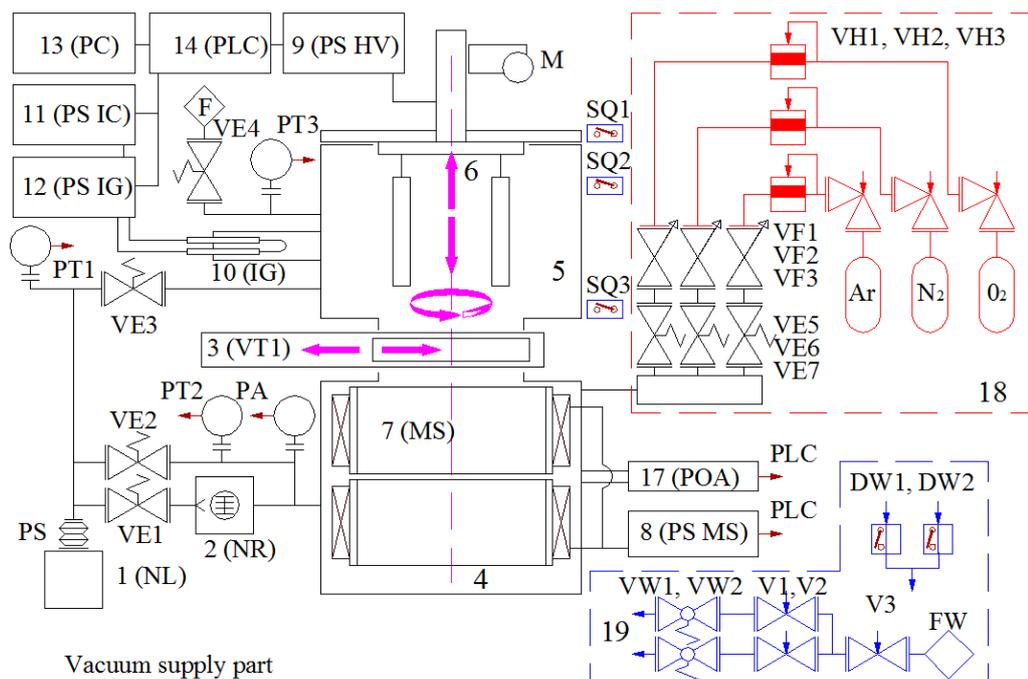


Рисунок 2.11 – Блок схема установки «ТИОН-2М»

Обозначения элементов вакуумной напылительной установки, их наименования и тип представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Основные составляющие установки ТИОН-2М

Обозначение	Описание
NR1	Турбомолекулярный насос высокого вакуума
NL1	Спиральный насос низкого вакуума
VE1, VE2, VE3, VE4, VE5, VE6, VE7	Электромагнитный клапан
VF1, VF2, VF3	Регуляторы расхода натекаемого газа
PT1, PT2, PT3	Терморезистивный вакуумный датчик
PA1	Вакуумный датчик ВМЦ
F	Фильтр для напуска атмосферы
PS	Трубопровод
SQ1, SQ2, SQ3	Датчики концевые
DW1, DW2	Датчики воды
VW1, VW2	Водяные клапаны
V1, V2, V3	Кран водяной шаровой ручной
FW	Фильтр водяной
VH1 -VH3	Редукторы газовые

## Продолжение таблицы 2.3

Обозначение	Описание
VT1	Вакуумный затвор
M	Электромеханический привод
MS	Дуальная магнетронная система с цилиндрическими катодными узлами
IG	Генератор газовой плазмы с накаливаемым катодом
PS MS	Источник питания магнетронного разряда APEL-M-5DUS-650
PS HV	Импульсный источник питания потенциала рабочего стола APEL-SB-5DBP-800
PS IC	Источник питания: блок питания тока накаливаемого катода
PS IG	Источник питания: тока дугового разряда ИПТ-2.4-1.0
POA	Окно для оптического контроля
PLC	Система управления на базе программируемого логического контроллера
PC	Управляющий компьютер
Ar, O, N	Баллоны с рабочим и реактивными газами

МРС установки ТИОН-2М изготовлена в виде моноблока, представляющего собой корпус – анод с размещенным внутри него катодным узлом с диаметром катода 283 мм и высотой 130 мм. Конструкция МРС представлена на рисунке 2.12.

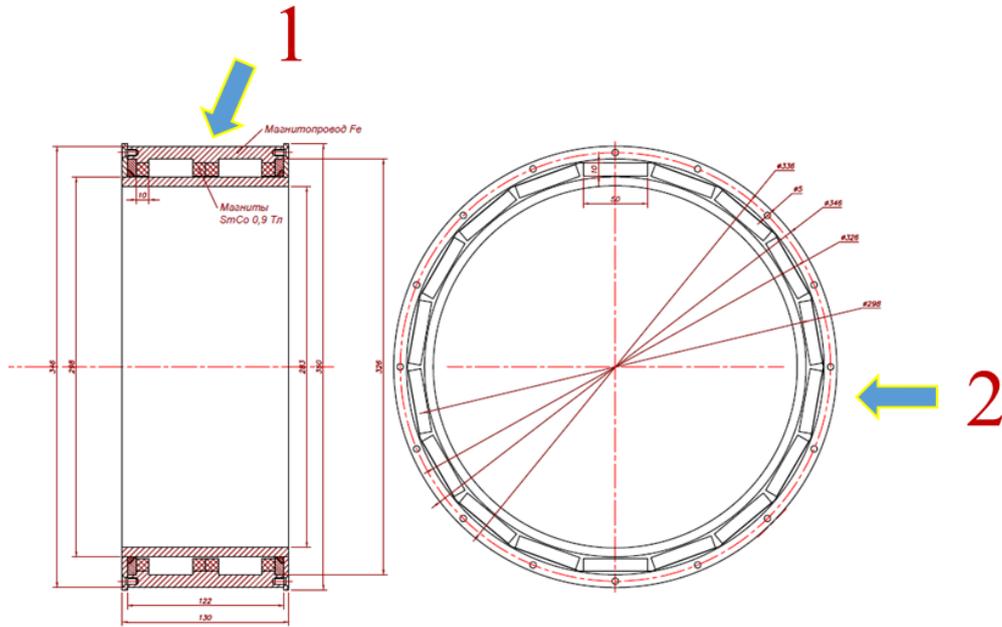


Рисунок 2.12 – Конструкция MPC установки ТИОН-2М:

1 – вид сбоку, 2 – вид сверху

Катод представляет собой два цилиндрических кольца работающих в последовательном режиме работы, с частотой источника 40 кГц. Корпус катодного узла изготовлен из нержавеющей стали и оборудован фланцевым креплением мишени. Магнитной система установки размещена внутри катодного узла и имеет скорректированное магнитное поле, обеспечивающее равномерную эрозию мишени и, соответственно, равномерный поток распыляемых атомов.

### 2.3 Подготовка подложек и параметры напыления образцов

В качестве подложек была использована нержавеющая сталь марки 12Х18Н10Т (AISI 304), которая часто используется для изготовления стентов для применения в сердечно-сосудистой хирургии. Образцы в форме квадратных пластинок с размерами  $10 \times 10 \text{ мм}^2$  из нержавеющей стали 12Х18Н10Т были подготовлены с помощью лазерной резки, полировки и чистки. Первым этапом после резки была механическая полировка наждачной бумагой с мелкодисперсным зерном P1000 и P3000. Далее следовала обработка методом электрохимической полировки с использованием смеси триоксида хрома ( $\text{CrO}_3$ ) и

фосфорной кислоты ( $H_3PO_4$ ). Для получения электролита использовалось 40 г  $CrO_3$  и 200 мл  $H_3PO_4$ . Класс шероховатости образцов до полировки имел 10в, а после полировки составил 12а. Источником тока служил GWINstek GPS-1830D. После электрохимической полировки следовало обезжиривание образцов и последующая ультразвуковая очистка в спирте.

Кроме стальных образцов, в работе также использовали подложки из монокристалла кремния (Si) и бромида калия (KBr). Калий бром применяли для исследований элементного состава методом ИК-спектроскопии, поскольку данное соединение является прозрачным в ИК диапазоне. Пластины монокристалла кремния использовали для измерения показателя преломления и толщины покрытия методом эллипсометрии, так как эллипсометрическая модель для Si имеет малую погрешность. Кроме того, подложки из кремния применяли для определения скола при анализе структуры и толщины покрытий методом растровой электронной микроскопии.

Основные экспериментальные режимы напыления приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.4 – Параметры напыления покрытий с помощью установок УВН-200МИ и ТИОН-2М

Параметр	Обозначение режима	ТИОН-2М	
		Этап 1	Этап 2
Плотность мощности, Вт/см <sup>2</sup>		3,18	1,63 2,45
Частота сигнала, кГц		20	40
Коэффициент заполнения		85%	85%
Время напыления, мин		90	60 30
Рабочее давление в камере, Па		0,1	0,2
Расход, мл/мин реактивных газов $Q(O_2) + Q(N_2)$ при их соотношении			
$Q(O_2) / Q(N_2) = 1/0$	$O/N = 1/0$	5,5	5
$Q(O_2) / Q(N_2) = 1/1$	$O/N = 1/1$	6,5	6,5
$Q(O_2) / Q(N_2) = 1/2$	$O/N = 1/2$	7	7
$Q(O_2) / Q(N_2) = 1/3$	$O/N = 1/3$	7	7,5

Продолжение таблицы 2.4

Параметр	Обозначение режима	ТИОН-2М	
		Этап 1	Этап 2
рабочего газа $Q(Ar)$ при напряжении смещения	$U_b = 0 \text{ В}$	0	4,2
	$U_b = -100 \text{ В}$	2,4	4,2

Режимы выбраны из следующих соображений. Соотношение расходов реактивных газов  $Q(O_2) / Q(N_2)$  варьировались для изучения их влияния на результирующее покрытие. Величина суммарного расхода реактивного газа устанавливалась такой, чтобы установка работала вне области гистерезиса и обеспечивалась стабильность процесса и качества покрытия. Напряжение смещения выбиралось достаточным для изменения структуры, но не подавляющим рост пленки. Кроме того, при работе УВН-200МИ в режимах со смещением добавлялся аргон в качестве рабочего газа.

Вопросам исследования гистерезиса и обоснования выбранных значений расходов реактивных газов и напряжения смещения посвящены следующие две главы. В главе 3 экспериментально и теоретически исследуются режимы работы установки РМН при вариации параметров напыления. Глава 4 посвящена диагностике плазмы и проблеме выбора напряжения на подложке для внесения структурных изменений в покрытие.

### **3 Исследование гистерезиса процесса реактивного магнетронного напыления**

Наличие гистерезиса процесса РМН может приводить к нестабильностям в работе установки, так как при расходе реактивного газа, соответствующего области гистерезиса, режим может скачкообразно измениться с металлического на реактивный или наоборот. При этом изменяется как скорость напыления, так и состав покрытия. Если установка не оснащена средствами автоматического контроля режима напыления, то область гистерезиса необходимо избегать. Кроме того, при моделировании РМН кроме собственно гистерезиса важно изучать и другие параметры напыления, например, зависимость скорости роста покрытия от различных параметров процесса РМН.

Данная глава посвящена исследованию гистерезиса процесса РМН, возникающего при работе установки УВН-200МИ и подготовлена по материалам исследований, приведенным в работе [118]. Теоретическая часть исследования основана на модели RSD2013 и соответствующей компьютерной расчетной программы. Выбор данной модели обусловлен в первую очередь тем, что RSD2013 является одной из самых комплексных среди прочих моделей РМН. Кроме того, не последнюю роль сыграло наличие готового программного продукта, реализующего модель. Экспериментальные исследования были проведены с помощью встроенных в установку датчиков давления и расхода газов.

#### **3.1 Компьютерная программа RSD2013**

Авторами модели RSD2013 также разработана одноименная компьютерная программа на платформе Windows, реализующая модель [116]. Программа имеет удобный пользовательский интерфейс и предназначена для исследования гистерезиса при РМН в двухкомпонентных (рабочий + реактивный газы) средах. Программа позволяет находить как стационарное, так и нестационарное, зависящее от времени, решение. Кроме того, возможен выбор между одно- и

многоячеечными представлениями как мишени, так и подложки, а также учитывать неравномерность осаждения распыленных атомов как на подложку, так и обратно на мишень.

Программа позволяет вычислять следующие переменные: давление реактивного газа  $p_r$ ; средние доли частиц металла  $\theta_m$ , соединения  $\theta_r$  и адсорбированных частиц  $\theta_c$  в общем числе частиц на поверхности мишени; доли частиц соединения  $\theta_s$  и металла на поверхностях подложки; концентрации атомов металла  $n_M$ , частиц соединения и непрореагировавших имплантированных атомов реактивного газа в приповерхностном слое мишени; скорости потребления реактивного газа мишенью  $q_t$  и подложкой  $q_s$ ; количество реактивного газа, поступающего в камеру  $q_0$  и откачанного насосом  $q_p$ .

Входными параметрами являются: максимальное давление реактивного газа  $p_{r,max}$ , число точек для расчета кривой гистерезиса, давление рабочего газа  $p_i$ , температура  $T$ , молярная масса реактивного газа  $M_R$ , сила тока пучка  $I$ , производительность вакуумного насоса  $S_p$ , объем вакуумной камеры  $V$ , молярная масса металла  $M_m$ , плотность металла  $\rho_m$ , стехиометрический коэффициент  $z$ , коэффициенты прилипания  $\alpha_t$  и  $\alpha_s$ , коэффициент скорости химической реакции  $k$ , тип функции, определяющей насыщение при имплантации атомов/ионов реактивного газа, параметры функции насыщения, коэффициенты распыления для металла  $Y_m$  и соединения  $Y_c$ , параметры распределения имплантированных атомов/ионов реактивного газа по глубине, площадь мишени, форма и число ячеек мишени. Для нестационарной задачи также необходимы данные о зависимости расхода реактивного газа от времени в виде файла требуемого формата. Кроме того, если выбран вариант расчета с неоднородным профилем пучка налетающих ионов и/или с неоднородным профилем осаждения, то эти зависимости необходимо предоставить также в виде отдельных файлов определенного формата.

### 3.2 Экспериментальные исследования гистерезиса

Модель RSD2013 является одной из самых комплексных, и заметную часть параметров, необходимых для расчета, можно либо найти в литературе, либо рассчитать. Тем не менее, значения некоторых параметров модели являются эффективными, усредненными в рамках рассматриваемой системы, и требуют уточнения для корректного описания системы путем сравнения результатов расчетов с экспериментом.

Для этого с помощью штатного оборудования установки УВН-200МИ были определены две экспериментальные зависимости давления от расхода реактивного газа, соответствующие двум типам газовых смесей: Ar+O<sub>2</sub> и Ar+N<sub>2</sub>. Соответствующие параметры работы установки приведены в таблице 3.1, а экспериментальные зависимости давления от расхода – на рисунке 3.1.

Таблица 3.1 – Параметры работы установки УВН-20МИ при экспериментальном исследовании гистерезиса

Параметр	Ar+O <sub>2</sub>	Ar+N <sub>2</sub>
Мощность разряда, Вт	1000	
Напряжение разряда, В	320	
Сила тока, А	3,125	
Рабочий газ	Ar	
Расход рабочего газа, мл/мин	2,41	
Реактивный газ	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Максимальный расход реактивного газа, мл/мин	4,74	4
Шаг изменения расхода реактивного газа, мл/мин	0,395	0,4

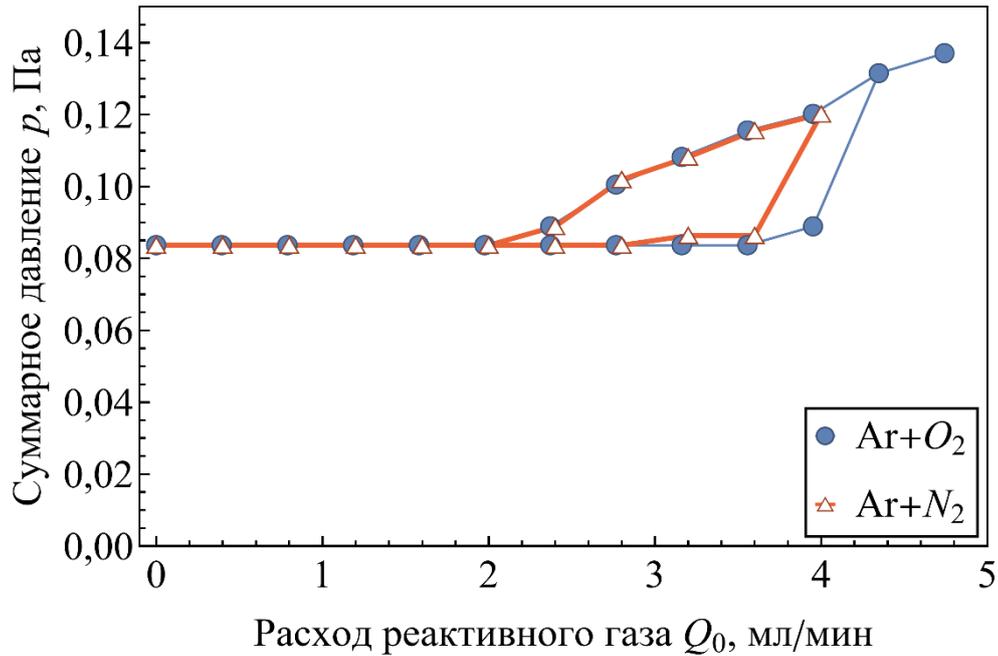


Рисунок 3.1– Экспериментальные зависимости суммарного давления от расхода реактивного газа при исследовании гистерезиса. Соответствующие значения параметров работы установки приведены в таблице 3.1

В обоих случаях мощность разряда и расход аргона поддерживались на постоянном уровне, а расходы реактивных газов последовательно изменялись от нуля до максимального значения и обратно. Парциальное давление реактивного газа, необходимое для дальнейшего сравнения с результатами моделирования вычислялось, исходя из следующих соображений. Суммарное давление, регистрируемое штатным датчиком давления установки, можно представить в следующем виде:

$$p = \eta_{Ar} p_i + \eta_r p_r, \quad (3.1)$$

где  $\eta_{Ar}$  и  $\eta_r$  – коэффициенты, определяющие чувствительность датчика к аргону и соответствующему реактивному газу. Давление аргона можно найти, поделив суммарное давление при нулевом расходе на коэффициент чувствительности

$$p_i = p(Q_0 = 0) / \eta_{Ar}, \quad (3.2)$$

а давление реактивного газа – поделив на соответствующий коэффициент соответствующую разность

$$p_r = (p - \eta_{Ar} p_i) / \eta_r. \quad (3.3)$$

### 3.3 Определение параметров модели RSD2013

Для оценки профиля ионного тока был проведен визуальный осмотр катода установки, измерены характеристики зон эрозии, а также подобрана аналитическая функция, описывающая данный профиль. Функция представляет собой линейную комбинацию гауссовых функций:

$$J_i(r) = A[G(\omega_1, r_1; r) + G(\omega_1, r_2; r) + G(\omega_2, (r_1 + r_2)/2; r)], \quad (3.4)$$

где  $J_i$  – плотность тока в относительных единицах, параметры имеют следующие значения  $r_1 = 45$  мм,  $r_2 = 75$  мм,  $\omega_1 = 7$  мм,  $\omega_2 = 50$  мм, постоянная  $A$  определяется из условия нормировки, а  $G$  – функция Гаусса:

$$G(\omega, r_0; r) = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{\ln 16}{\pi}} \exp \left[ -\ln 2 \left( \frac{r-r_0}{\omega/2} \right)^2 \right]. \quad (3.5)$$

Результат представлен на рисунке 3.2.

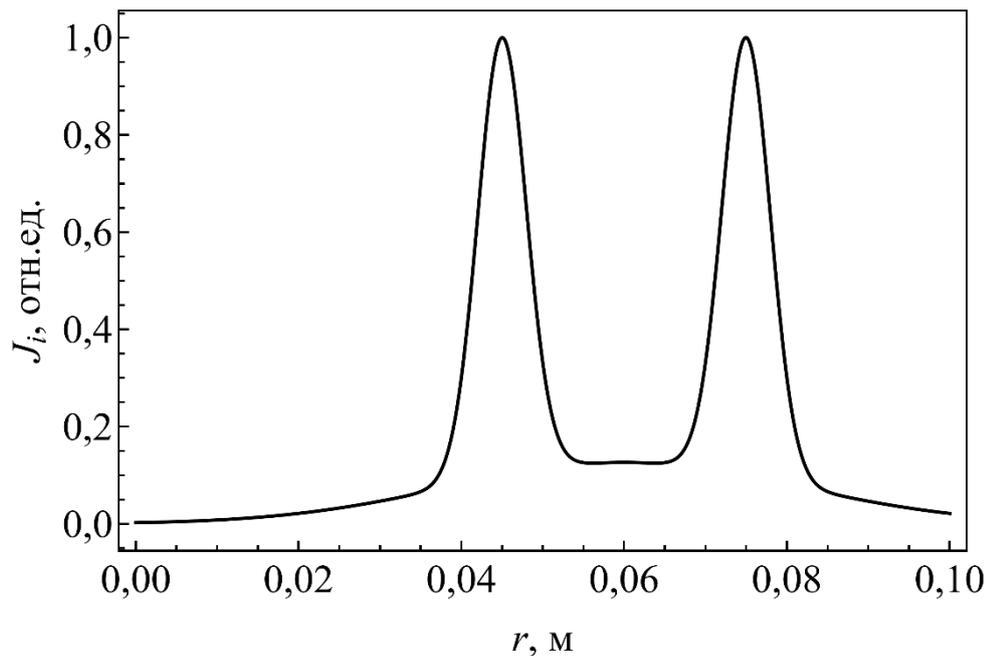


Рисунок 3.2– Оценка профиля плотности ионного тока  $J_i$  на катоде в зависимости от расстояния  $r$  до оси симметрии установки

В соответствии с рекомендацией авторов модели RSD2013 [116], было проведено моделирование распыления и переноса материала катода с помощью компьютерной программы SIMTRA [119,120]. В программу были внесены основные параметры вакуумной камеры и катодного узла, а также профиль

ионного тока. Расчет был проведен для давления 0,1 Па и температуры 370 К в камере. Одним из результатов моделирования стало распределение распыленных атомов по всем поверхностям внутри вакуумной камеры, необходимое для дальнейших расчетов с использованием RSD2013.

Кроме того, с помощью программы SRIM [121] были рассчитаны коэффициенты распыления для материала катода (Ti), соединений (TiO<sub>2</sub> TiN), параметры распределения в мишени имплантированных ионов реактивного газа по глубине, а также вероятности имплантации адсорбированных атомов ударом налетающего иона. При расчетах полагалось, что энергия налетающего иона Ar<sup>+</sup> равна  $e U_{\text{маг}}$ , где  $U_{\text{маг}}$  – величина напряжения на магнетроне, а энергия ионов реактивного газа (O<sup>+</sup> или N<sup>+</sup>) вдвое меньше и равна  $e U_{\text{маг}}/2$ . Это связано с тем, что программа SRIM рассчитана только на одноатомные ионы и удар двухатомного иона можно рассмотреть, как независимый удар двух одноатомных. Результаты расчетов приведены в таблице 3.2, где  $Y$  означает суммарный коэффициент распыления,  $Y_m$  и  $Y_r$  парциальные коэффициенты распыления металла и атомов реактивного газа соответственно, а  $Y_c = Y_m Y_r^z$  – коэффициент распыления соединения, где  $z$  – стехиометрический коэффициент, равный 2 для TiO<sub>2</sub> и 1 для TiN.

Таблица 3.2 – Коэффициенты распыления и параметры ионной имплантации для различных пар ион<sup>+</sup>мишень, вычисленные с помощью SRIM

Параметр	Значение				
	Ar <sup>+</sup>	Ar <sup>+</sup>	Ar <sup>+</sup>	O <sup>+</sup>	N <sup>+</sup>
Налетающий ион	Ti	TiO <sub>2</sub>	TiN	Ti	Ti
Материал мишени	320	320	320	160	160
Энергия иона, эВ	0,46	1,08	1,04	0,33	0,30
$Y$		0,19	0,33		
$Y_m$		0,89	0,71		
$Y_r$		0,15	0,23		
$Y_c$					

Продолжение таблицы 3.2

Параметр	Значение				
Средний пробег, нм	1,3	1,3	1,1	1,2	1,3
Среднеквадратичное отклонение пробега <sup>3</sup> , нм	0,7	0,5	0,5	0,7	0,7

Для оценки коэффициентов имплантации адсорбированных атомов на поверхность титана был помещен слой соединения толщиной  $\sim 0,3$  нм, соответствующей одноатомному слою. Полученные коэффициенты в дальнейшем не изменялись и приведены ниже.

С помощью программы RSD2013 были проведены расчеты зависимостей  $p_r = p_r(Q_0)$  для случаев Ar+O<sub>2</sub> и Ar+N<sub>2</sub> и методом координатного спуска подобраны такие значения параметров, при которых средний квадрат отклонения точек теоретической и экспериментальных кривых минимален (см. рисунок 3.3).

<sup>3</sup> В физике взаимодействия заряженных частиц с веществом среднеквадратичное отклонение пробега часто называют *страгглинг* (straggling)

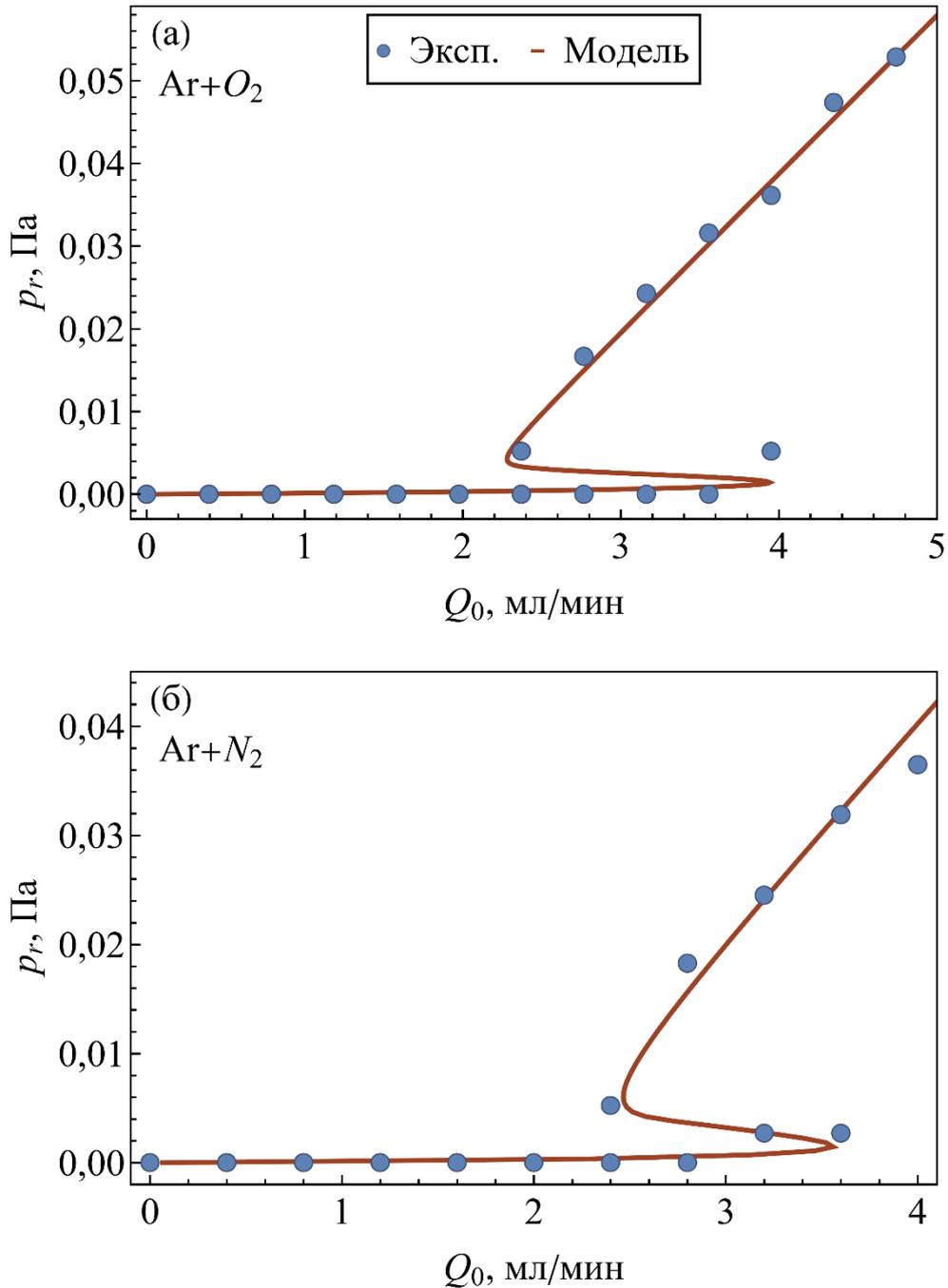


Рисунок 3.3 – Сравнение экспериментальных зависимостей парциального давления  $p_r$  от расхода  $Q_0$  реактивного газа с результатами расчетов по RSD2013 при оптимальных значениях параметров (см. таблицу 3.3):

а)  $\text{Ar} + \text{O}_2$ , б)  $\text{Ar} + \text{N}_2$ . Точки “Эксп.” соответствуют эксперименту, а кривая «Модель» – расчету

В ходе расчета варьировались значения эффективных коэффициентов распыления, коэффициентов прилипания, а также скорости откачки.

Характеристики функции, описывающей насыщение при имплантации атомов реактивного газа, не изменялись и предполагались равными значениям по умолчанию. Полученные при оптимизации значения параметров приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Параметры модели RSD2013, наиболее соответствующие эксперименту по исследованию гистерезиса в установке УВН-200МИ

Параметр	Рабочая смесь	
	Ar+O <sub>2</sub>	Ar+N <sub>2</sub>
Давление аргона, Па	0,0475	
Температура, К	370	
Сила ионного тока, А	2,84	
Производительность вакуумного насоса, л/с	120	
Молярная масса металла, г/моль	47,867	
Плотность металла, г/см <sup>3</sup>	4,54	
Молярная масса реактивного газа, г/моль	32	28
Стехиометрический коэффициент $z$	2	1
Коэффициент прилипания для мишени $\alpha_t$	0,8	0,3
Коэффициент прилипания для подложки $\alpha_s$	0,18	0,3
Коэффициент скорости химической реакции, см <sup>3</sup> /с	$7 \cdot 10^{-23}$	$5 \cdot 10^{-23}$
Коэффициент распыления металла $Y_m$	0,35	0,35
Коэффициент распыления соединения $Y_c$	0,05	0,088
Параметры имплантации ионов реактивного газа		
Средний пробег, нм	1,2	1,3
Среднеквадратичное отклонение пробега, нм	0,7	0,7
Вероятность имплантации адсорбированных атомов ударом налетающего иона	0,28	0,17

Значение давления аргона было вычислено согласно формуле (3.2), температура была оценена по соотношению давления и расхода аргона, а сила ионного тока  $I_i$  была вычислена в соответствии с формулой:

$$I_i = I / (1 + \gamma_e), \quad (3.6)$$

где  $I$  – сила тока магнетрона,  $\gamma_e$  – коэффициент вторичной электронной эмиссии, который был принят равным 0,1 [122]. Эффективная производительность насоса получилась несколько меньше номинальной, равной 150 л/с, что связано, по всей видимости, с сопротивлением вакуумного тракта. Значения эффективных

коэффициентов прилипания для мишени и подложки в случае азота ( $\alpha_t = \alpha_s = 0,3$ ) и мишени в случае кислорода ( $\alpha_t = 0,8$ ) прямо соответствуют данным из источников для чистого титана [123]. Для того, чтобы теоретическая кривая соответствовала экспериментальной, а коэффициент распыления металла был одинаковым в обоих случаях, коэффициент прилипания для подложки в случае кислорода пришлось уменьшить до  $\alpha_s = 0,18$ . Подобные значения коэффициента экспериментально наблюдались в работе [124] и вероятно связаны с отравлением поверхности подложки. Эффективный коэффициент скорости химической реакции для кислорода оказался несколько больше значения для азота, что, видимо, является следствием большей химической активности. При оптимизации было получено значение коэффициента распыления титана ионами аргона  $Y_m = 0,35$ . Эта величина заметно меньше рассчитанной с помощью SRIM, и тем не менее, она хорошо согласуется с данными из источников [125,126]. Подобная же ситуация наблюдается и для коэффициентов распыления соединения. Как отмечено в работе [125], такое отличие расчетного и экспериментального коэффициентов может быть связано с тем, что при расчетах обычно используется энергия ионов, численно равная напряжению магнетрона, тогда как в реальной установке существует некое распределение ионов по энергии и эффективная энергия может быть ниже.

### 3.4 Характерные результаты расчетов по RSD2013

При расчетах с помощью программы RSD2013, помимо  $p_r = p_r(Q_0)$ , были также получены зависимости от расхода для долей  $\theta_m$ ,  $\theta_r$ ,  $\theta_c$  и  $\theta_s$ , а также потоков  $q_p$ ,  $q_s$  и  $q_t$ . В целом, характер зависимостей подобен для обоих типов реактивных газов, поэтому для иллюстрации на рисунке 3.4 приведены кривые только для случая Ar+O<sub>2</sub> при значениях параметров модели, приведенных в таблице 3.3.

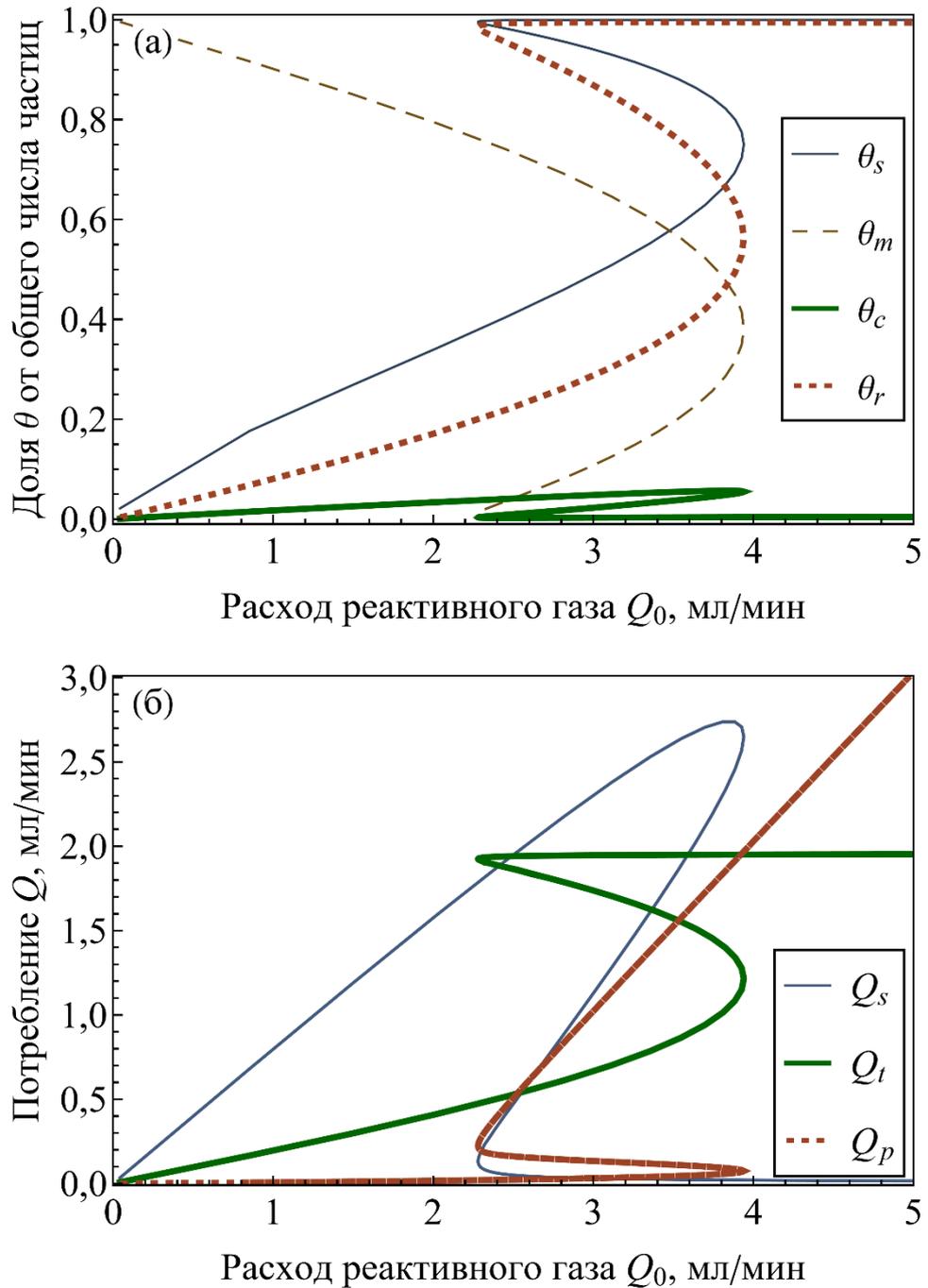


Рисунок 3.4 – Результат расчета по RSD2013 зависимостей от расхода реактивного газа для а) средних долей металла  $\theta_m$ , соединения  $\theta_r$ , адсорбированных частиц  $\theta_c$  от общего числа частиц мишени, и аналогичной доли частиц соединения  $\theta_s$  для подложки; б) потребления реактивного газа на подложке  $Q_s$ , мишени  $Q_t$  и при откачке  $Q_p$ . Состав газовой смеси: Ar+O<sub>2</sub>, значения параметров модели приведены в таблице 3.3

Отметим, что полученные зависимости имеют достаточно характерный вид и качественно повторяют аналогичные кривые, приведенные, например в [112]. Имеется три четко определенных области: металлическая, реактивная и переходная, где наблюдается гистерезис. В металлической области подложка покрыта соединением менее чем на половину, и доля  $\theta_s$  растет с увеличением расхода. В реактивной области  $\theta_s$  близка к единице, а в переходной области имеется две ветви функции  $\theta_s = \theta_s(Q_0)$ , первая из которых – условно «металлическая» – является продолжением кривой из области низких расходов, а вторая – «реактивная» – из области низких расходов. Такое поведение кривой на практике проявляется как гистерезис процесса напыления. Аналогично ведет себя доля  $\theta_r$  частиц соединения на мишени, а доля металла  $\theta_m$  имеет обратную зависимость. Доля  $\theta_c$  адсорбированных частиц по сравнению с  $\theta_r$  мала и заметно отлична от нуля только в металлической и переходной областях. Потребление  $Q_s$  реактивного газа на подложке практически линейно растет с увеличением расхода  $Q_0$  в металлической, имеет две ветви в переходной и падает практически до нуля в реактивной области. Поведение расхода  $Q_t$  на мишени аналогично  $\theta_r$ . Количество газа  $Q_p$ , откачанного вакуумным насосом, практически равно нулю в металлической области и линейно растет в реактивной. Таким образом, в металлическом режиме соединение образуется в основном на подложке, а в реактивном – на мишени и переносится на подложку при распылении.

При известных долях  $\theta_m$ ,  $\theta_r$ ,  $\theta_c$  и  $\theta_s$  можно оценить скорость роста покрытия по следующей формуле [112]:

$$R_d = \frac{I_i}{eA_s} \{Y_m \theta_m + Y_c (\theta_c + \theta_r)\} \left\{ \frac{M_m}{\rho_m N_a} + z \theta_s \frac{M_m + z M_r}{(1+z) \rho_c N_a} \right\}, \quad (3.7)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $A_s$  – площадь подложки,  $N_a$  – число Авогадро,  $M_m$  и  $M_r$  – молярная масса, а  $\rho_m$  и  $\rho_c$  – плотность металла и соединения соответственно. Результат расчета скорости роста  $R_d$  в зависимости от расхода  $Q_0$  приведен на рисунке 3.5.

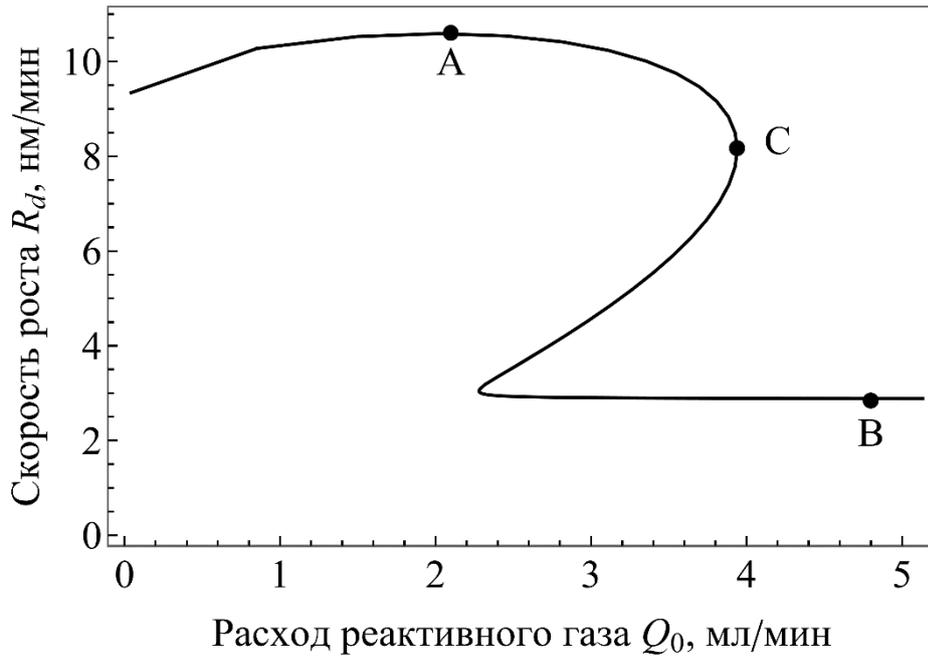


Рисунок 3.5 – Теоретическая оценка зависимости скорости роста покрытия от расхода реактивного газа. Состав газовой смеси: Ar+O<sub>2</sub>, значения параметров модели RSD2013 приведены в таблице 3.3

Максимальная скорость роста наблюдается на границе металлического и переходного режимов (точка А рисунок 3.5). Однако если принять во внимание долю заполнения поверхности подложки соединением  $\theta_s$ , то можно предположить, что в этом режиме стехиометрия покрытия будет далека от обычной для оксида TiO<sub>2</sub>. При отравлении поверхности катода в реактивном режиме скорость напыления падает в данном случае примерно в 3 раза (точка В рисунок 3.5). Тем не менее, в данном режиме  $\theta_s \approx 1$  и покрытие будет состоять в основном из оксида. Интересным с точки зрения, как скорости напыления, так и состава, представляется переходный режим, соответствующий металлической ветви при расходе газа около первой критической точки (точка С рисунок 3.5). В этом случае достигается высокая скорость роста и высокая же доля частиц соединения на подложке. Основным недостатком данного режима является то, что он находится в области гистерезиса и малые флуктуации операционных параметров (мощности, расходов газов и т. д.) могут привести к резкой смене

металлической ветви на реактивную и соответствующему падению скорости роста. Отметим, что эти результаты также согласуются с литературой [112].

### **3.5 Теоретическое исследование режимов напыления при различных условиях работы установки**

В предыдущих разделах были получены параметры модели RSD2013, наиболее соответствующие работе установки УВН-200МИ в случае двухкомпонентных газовых смесей:  $\text{Ar}+\text{O}_2$  и  $\text{Ar}+\text{N}_2$ . Используя эти параметры, можно оценить поведение установки в других режимах, для которых не проводилась оптимизация.

Гистерезис характеризовался двумя критическими точками. Первая является точкой перехода из металлического режим в реактивный при увеличении расхода (переход АВ на рисунке 1.5), а вторая – точкой перехода из реактивного режима в металлический при уменьшении расхода (переход СВ на рисунке 1.5).

В первую очередь, было проведено исследование зависимости свойств гистерезиса от плотности мощности магнетронного разряда. Зависимости положения критических точек для  $\text{Ar}+\text{O}_2$  и  $\text{Ar}+\text{N}_2$  от мощности разряда приведены на рисунке 3.6а, а соответствующая ширина области гистерезиса – на рисунке 3.6б.

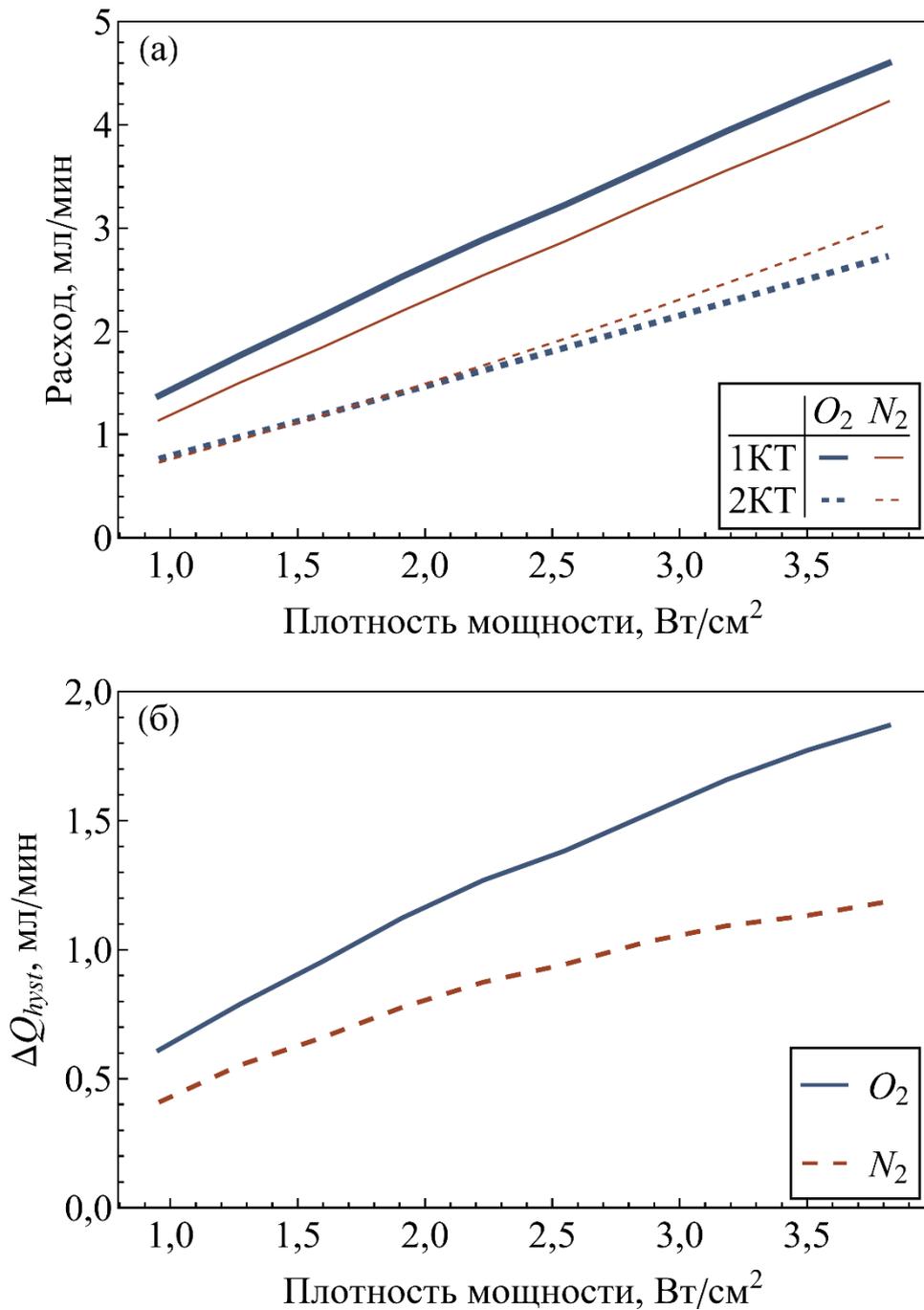


Рисунок 3.6 – Расход реактивного газа в критических точках (а) и ширина области гистерезиса  $\Delta Q_{hyst}$  (б) в зависимости от мощности разряда и типа газа. 1КТ – точка перехода из металлического в реактивный режим при увеличении расхода, 2КТ – точка обратного перехода при уменьшении расхода. При расчетах варьировалась только величина ионного тока, все остальные параметры были аналогичны приведенным в таблице 3.3

Ширина области гистерезиса в случае азота заметно меньше, чем в случае кислорода. Как отмечено в работе [127], это может быть связано с меньшей химической активностью азота по сравнению с кислородом. Для обоих реактивных газов, с ростом мощности разряда, ширина области гистерезиса увеличивается и смещается в сторону больших расходов. Смещение первой критической точки может быть связано с ростом потока ионов при увеличении мощности. При этом увеличивается поток распыленного металла и соответствующее потребление реактивного газа на образование соединения, а переход в реактивный режим происходит позднее. Сдвиг второй критической точки также может быть связан с увеличением ионного тока, так как при его увеличении очищение катода от соединения происходит раньше, т. е. при более высоких значениях расхода.

По данным этих расчетов была проведена оценка минимальной и максимальной скорости напыления в зависимости от мощности разряда и типа газа. Результаты оценки, а также экспериментальные данные по скорости напыления, приведены на рисунке. 3.7.

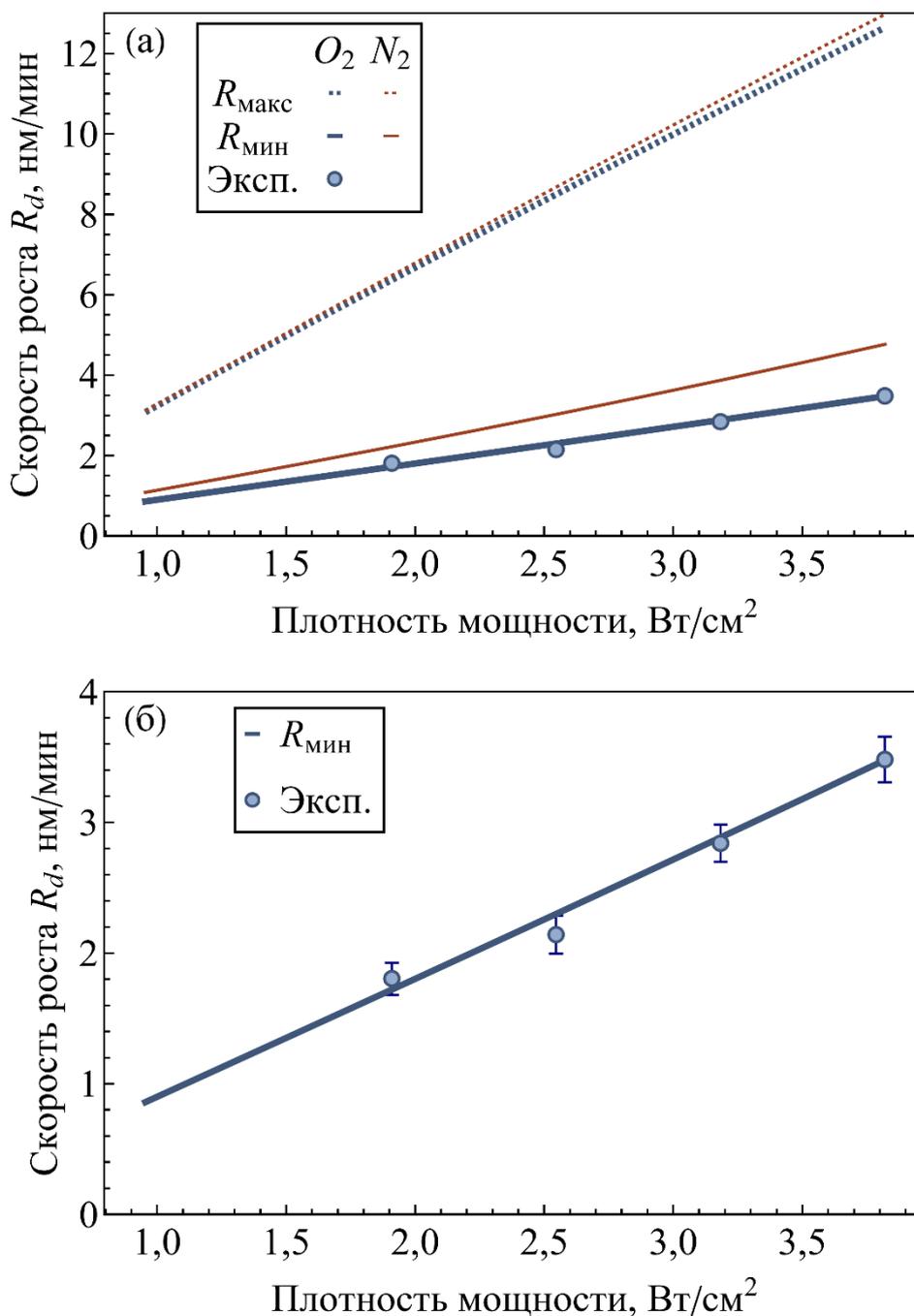


Рисунок 3.7 – Скорость роста покрытия в зависимости от мощности разряда и типа реактивного газа.  $R_{\text{макс}}$  и  $R_{\text{мин}}$  – максимальная и минимальная скорость роста. Кривые соответствуют теоретической оценке с помощью RSD2013 и формулы (3.7), а точки (Эксп.) – экспериментальным данным для напыления в реактивном режиме и атмосфере  $O_2$ . Панель (а) включает все данные, панель (б) – только данные для случая  $Ag + O_2$  в другом масштабе для удобства сравнения теории и эксперимента

Скорость роста зависит от мощности практически линейно, что легко объяснимо, если иметь в виду линейную связь числа распыленных атомов с ионным током. Максимальная скорость роста наблюдается в металлическом режиме и слабо зависит от типа реактивного газа. В этом режиме поверхность катода практически свободна от покрытия и скорость распыления определяется коэффициентом  $Y_m$  для чистого металла, одинакового в обоих случаях. Минимальная скорость роста соответствует реактивному режиму. Для  $N_2$  она несколько выше, чем для  $O_2$ , что связано, по-видимому, с более высоким значением коэффициента распыления соединения  $Y_c$  для азота. Экспериментальные значения скорости роста были получены в атмосфере  $O_2$  и реактивном режиме. Отметим, что они очень хорошо согласуются с результатами расчетов.

Кроме того, было проведено исследование зависимости свойств гистерезиса от давления рабочего газа. Результаты расчетов положения критических точек и ширины области гистерезиса приведены на рисунке. 3.8.

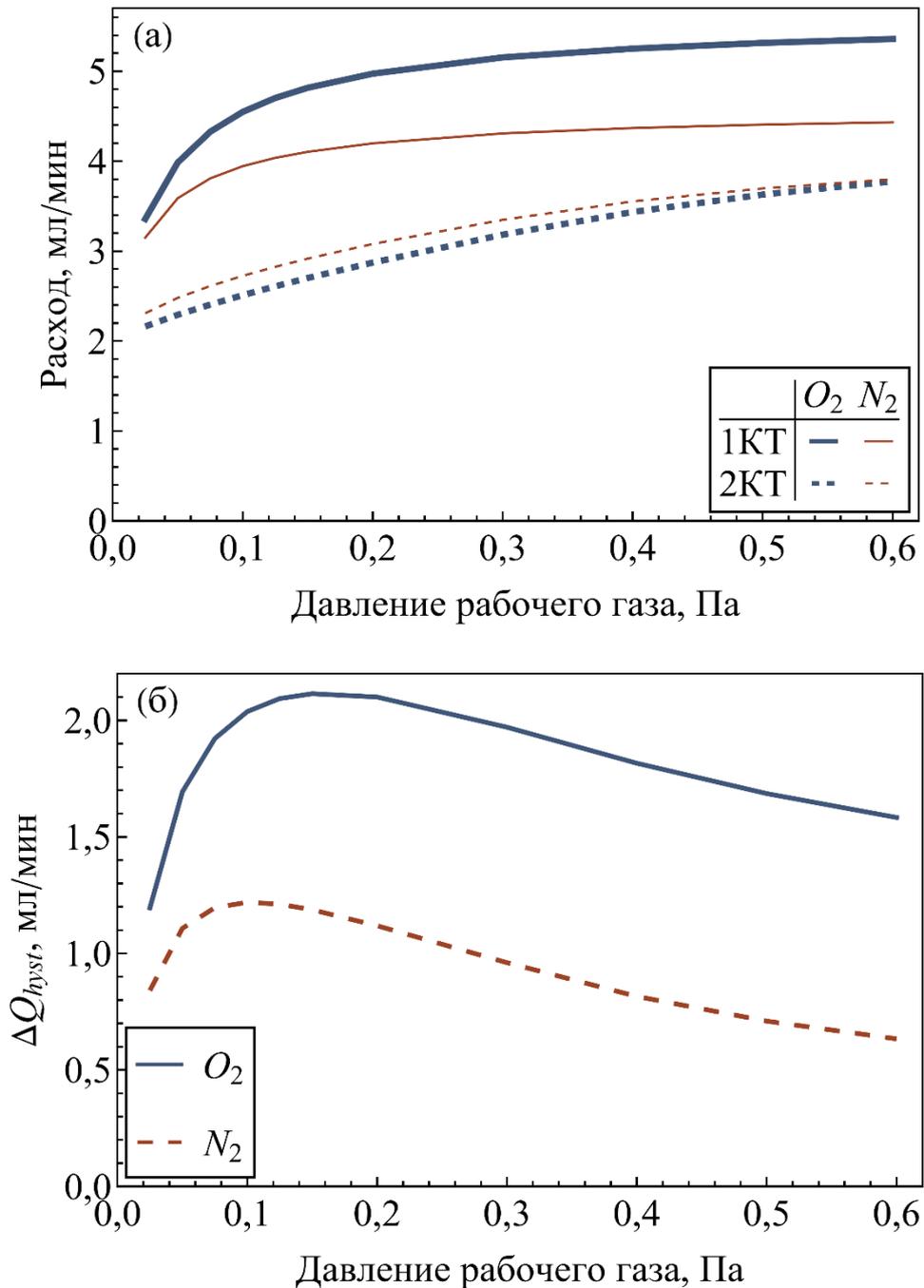


Рисунок 3.8 – Зависимости от давления рабочего газа (Ar) и типа реактивного газа для а) расхода реактивного газа в критических точках, б) ширины области гистерезиса  $\Delta Q_{hyst}$ . 1КТ – точка перехода из металлического в реактивный режим при увеличении расхода, 2КТ – точка обратного перехода при уменьшении расхода. При расчетах варьировалось только давление аргона  $p_i$ , все остальные параметры были аналогичны приведенным в таблице 3.3

С ростом давления аргона обе критические точки смещаются в область более высоких расходов. Это может быть связано с уменьшением роли ионной имплантации атомов реактивного газа в отравлении мишени при увеличении давления рабочего газа. При этом уменьшается суммарная доля отравленной поверхности мишени (т. е. покрытой соединением либо адсорбированными атомами реактивного газа), увеличивается поток расплывённых атомов и потребление реактивного газа на образование покрытия. При больших значениях давления аргона  $p_i$  ширина области  $\Delta Q_{hyst}$  убывает с ростом  $p_i$ . Такое поведение распылительной системы хорошо известно и описано, например, в работе [112]. В обоих рассмотренных случаях  $Ar+O_2$  и  $Ar+N_2$ , зависимость ширины гистерезиса  $\Delta Q_{hyst}$  от давления рабочего газа имеет вид кривой с максимумом. Это вызвано тем, что расход реактивного газа в первой критической точке при малых  $p_i$  растёт с увеличением давления аргона очень интенсивно, а при дальнейшем увеличении  $p_i$  рост замедляется. В то же время вторая критическая точка смещается в область высоких расходов более равномерно.

Такой ход кривой для первой критической точки может быть связан с ионной имплантацией и химической реакцией в приповерхностном слое. Если  $p_i$  мало, то доля атомов реактивного газа в потоке ионов, налетающих на мишень, напротив велика. Следовательно, в приповерхностном слое образуется много молекул соединения. При распылении часть из них выходит на поверхность и повышает степень отравления мишени. Скорость распыления уменьшается и для имплантированных атомов реактивного газа остается больше времени для образования молекулы. Число молекул соединения растёт, что приводит к еще большему отравлению мишени и уменьшению скорости распыления. В результате переход в реактивный режим наступает при сравнительно малых значениях расхода реактивного газа. Возможность такой обратной связи при ионной имплантации атомов реактивного газа была отмечена, например, в [112]. При увеличении  $p_i$  доля налетающих ионов и количество имплантированных атомов реактивного газа падает, химическая реакция в приповерхностном слое идет не

так интенсивно, и описанный выше механизм обратной связи начинает работать при более высоких значениях расхода реактивного газа. Таким образом, первая критическая точка смещается в сторону больших расходов. При дальнейшем увеличении  $p_i$  механизм обратной связи работает не так активно, и скорость смещения критической точки снижается.

Вышесказанное можно проиллюстрировать рисунком 3.9, где приведены зависимости ширины области гистерезиса от давления аргона при различных значениях скорости химической реакции для  $\text{Ar}+\text{O}_2$ .

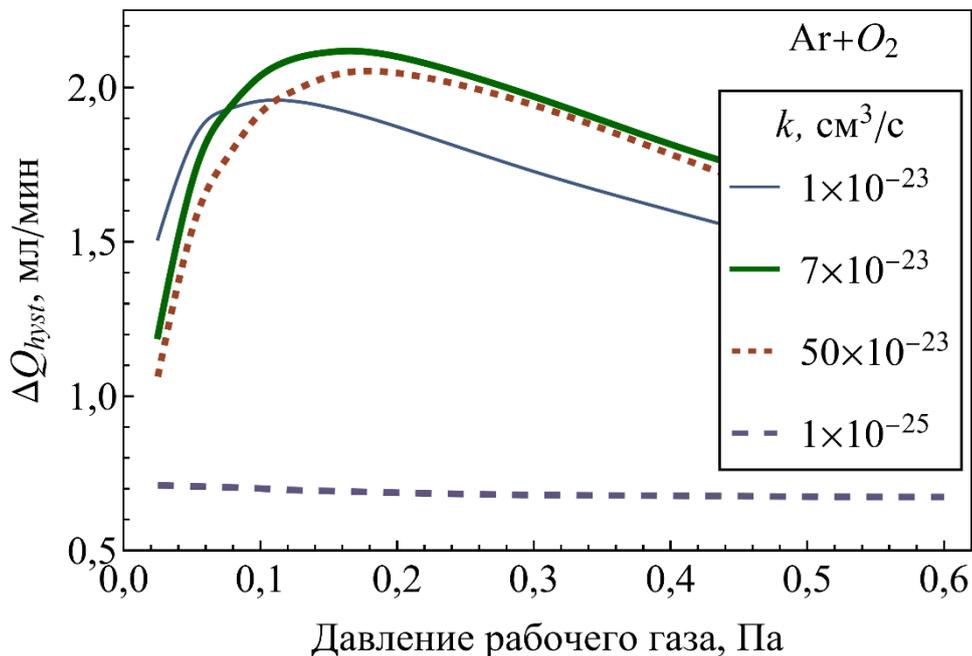


Рисунок 3.9 – Ширина области гистерезиса  $\Delta Q_{hyst}$  в зависимости от давления рабочего газа ( $\text{Ar}$ ) при различных значениях константы скорости химической реакции  $k$ . Расчет проведен для газовой смеси  $\text{Ar}+\text{O}_2$

При увеличении скорости реакции максимум зависимости  $\Delta Q_{hyst}(p_i)$  смещается в сторону больших давлений рабочего газа  $p_i$ , а при минимально допустимом в программе RSD2013 значении  $1,0 \cdot 10^{-25}$  см³/с максимума вообще нет, а зависимость становится просто убывающей. Эти результаты и, в особенности, последний, подтверждает описанный выше механизм обратной связи. С ростом скорости химической реакции обратная связь работает все продолжительней, а участок кривой с большой производной для первой

критической точки становится все длиннее, что и приводит к соответствующему сдвигу максимума на кривой  $\Delta Q_{hyst}(p_i)$ .

Результаты оценки минимальной и максимальной скоростей напыления в зависимости от типа реактивного газа и давления рабочего газа приведены на рисунке. 3.10.

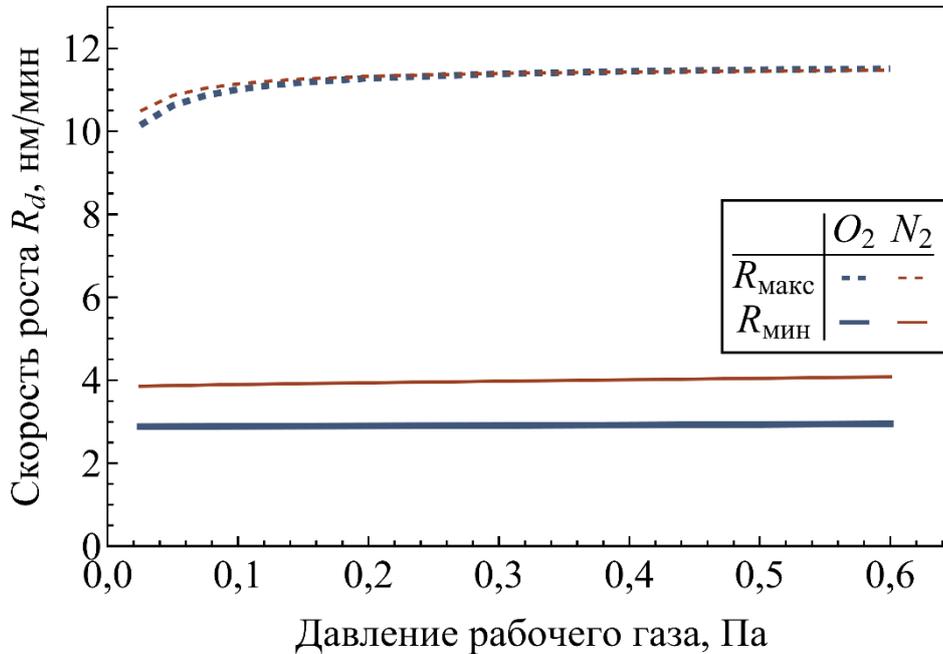


Рисунок 3.10 – Зависимость скорости роста покрытия от давления рабочего и типа реактивного газа.  $R_{\max}$  и  $R_{\min}$  – максимальная и минимальная скорости роста. Кривые соответствуют теоретической оценке с помощью RSD2013 и формулы (3.7).

В целом, и максимальная, и минимальная скорости роста зависят от давления  $p_i$  слабо. Наибольший рост  $R_{\max}$  наблюдается при малых значениях давления аргона и имеет, вероятно, ту же природу, что и максимум функции  $\Delta Q_{hyst}(p_i)$ . При повышении  $p_i$  максимальная скорость роста  $R_{\max}$  выходит на насыщение. Минимальная скорость  $R_{\min}$ , соответствует реактивному режиму и очень слабо возрастает при увеличении давления рабочего газа. Это может быть связано с уменьшением роли отравления мишени вследствие имплантации атомов реактивного газа и с небольшим увеличением доли поверхности мишени, занятой металлом.

### 3.6 Рекомендации по выбору рабочих оксидных и нитридных режимов для установки УВН-200МИ

Как уже было отмечено выше, в переходной области между металлическим и реактивным режимами наблюдается оптимальное соотношение между скоростью напыления и составом покрытия. Тем не менее, обычная распылительная система в этой области работает неустойчиво, и небольшие флуктуации рабочих параметров могут привести к переходу на реактивную ветвь характеристики и падению скорости напыления [112]. Существует ряд способов обеспечения работы установок РМН в переходной области. Обычно для этого используется та или иная система обратной связи. Например, можно определять с помощью масс-спектрометра парциальное давление реактивного газа и при его росте снижать расход, или регистрировать спектр излучения плазмы и при уменьшении интенсивности линий распыляемого материала регулировать расход реактивного газа или мощность разряда. Обзоры этих и подобных методов приведены, например, в работах [112, 128].

Установка УВН-200МИ не обладает такими системами обратной связи, поэтому для обеспечения устойчивости процесса РМН необходимо избегать области гистерезиса. В металлическом режиме состав покрытия далек от стехиометрического, поэтому необходимо работать в реактивном режиме. При этом расход реактивного газа должен быть выше значения в первой критической точки. На рисунке 3.11 приведена зависимость минимального расчетного расхода  $Q_{\text{мин}}$  от давления аргона  $p_i$  для трех наиболее часто используемых значений плотности мощности разряда.

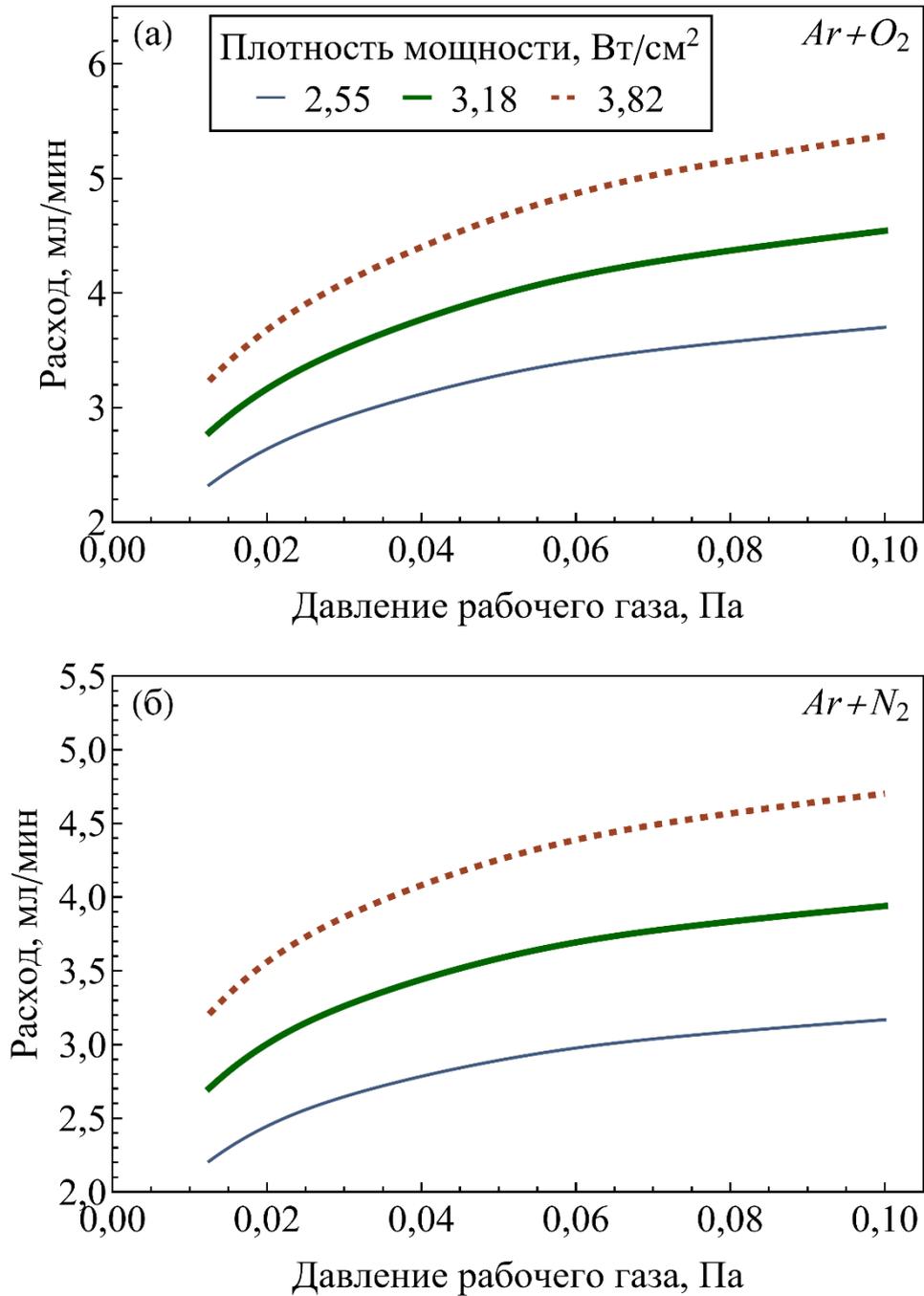


Рисунок 3.11 – Расчетное минимальное значение расхода реактивного газа, обеспечивающее стабильность процесса напыления, в зависимости от давления рабочего газа и плотности мощности разряда. Тип газовой смеси: а) Ar + O<sub>2</sub>, б) Ar + N<sub>2</sub>. Вычисления проводились с помощью RSD2013, варьировался ионный ток и давление аргона, все прочие параметры соответствуют значениям, приведенным в таблице. 3.3

Отметим, что с уменьшением  $p_i$  минимальный расход также падает, и диапазон востребованных значений расхода, в пределах которого возможно напыление без гистерезиса, расширяется. В этой связи интересными являются случаи напыления в атмосфере чистого реактивного газа. К сожалению, программа RSD2013 не позволяет выполнить такие вычисления. И если коэффициенты распыления, прилипания и т. д. можно подобрать из сравнения с экспериментом, то при учете ионной имплантации типы газов кардинально различаются, что не позволяет выполнить такой выбор.

Минимальный расчетный расход реактивного газа увеличивается с ростом плотности мощности, что является следствием прямой связи плотности мощности и плотности потока ионов в сторону катода. Эти ионы распыляют не только материал катода, но и адсорбированные атомы реактивного газа, что приводит к (частичному) очищению катода. Минимальный расчетный расход соответствует точке КТ1 перехода из металлического режим напыления в реактивный. Следовательно, при бóльшей плотности мощности переход в реактивный режим происходит при бóльших значениях расхода реактивного газа.

Для оценки вида функции, связывающей минимальный расчетный расход  $Q_{\text{мин}}$ , плотность мощности  $w$  и давление рабочего газа  $p_i$ , была построена зависимость  $\ln(Q_{\text{мин}}/w)$  от  $\ln(p_i)$ , приведенная на рис. 3.12.

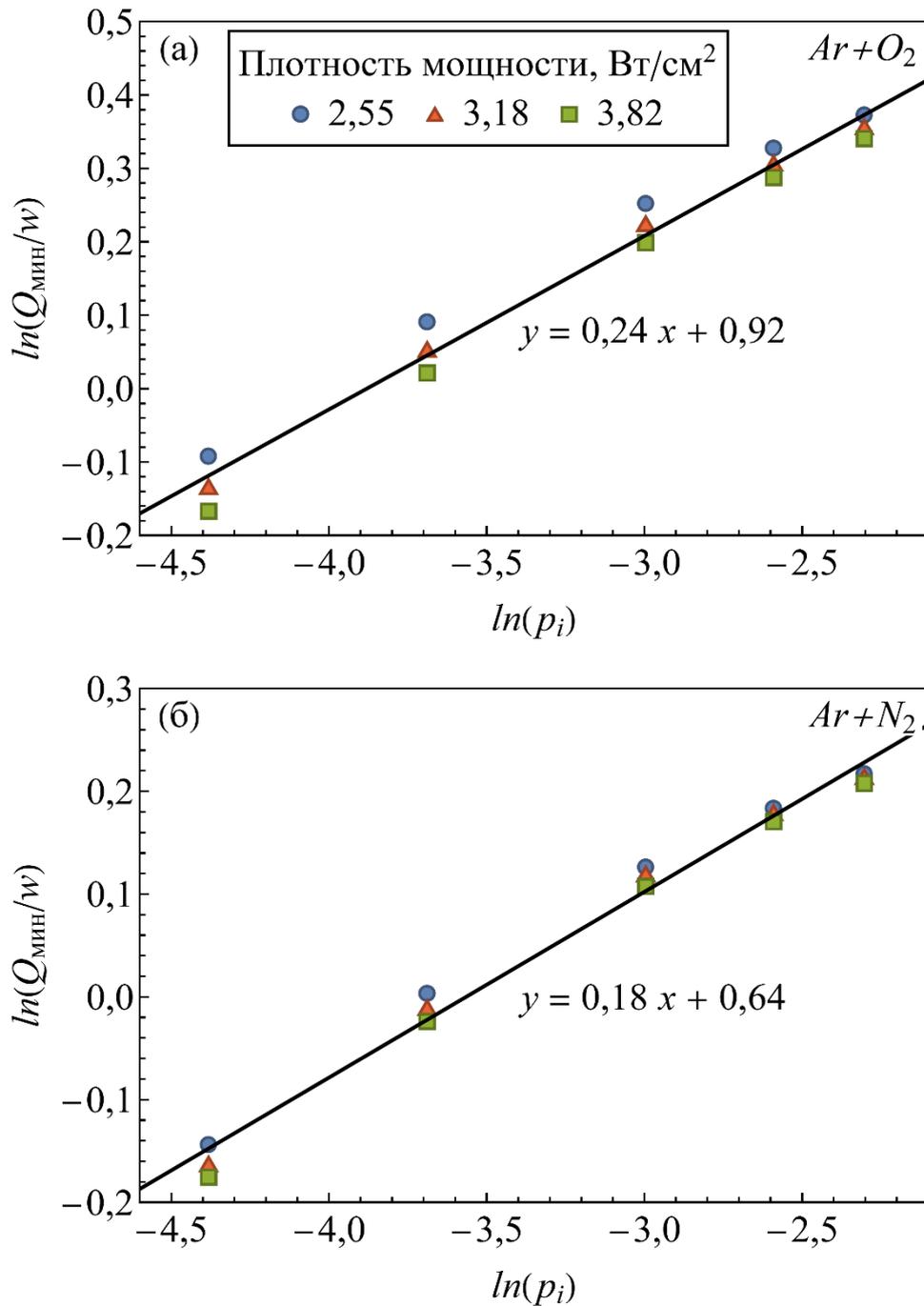


Рисунок 3.12 – Логарифм отношения минимального расчетного расхода реактивного газа  $Q_{\text{мин}}$  к плотности мощности разряда  $w$  в зависимости от логарифма давления рабочего газа  $p_i$ . Тип газовой смеси: а)  $Ar + O_2$ , б)  $Ar + N_2$ . Вычисления проводились с помощью RSD2013, варьировался ионный ток и давление аргона, все остальные параметры соответствуют значениям, приведенным в таблице 3.3

Отметим, что данная зависимость близка к линейной как для случая  $Ar + O_2$ , так и для  $Ar + N_2$ . Уравнения соответствующих прямых, коэффициенты которых вычислены методом линейной регрессии, также приведены на рисунке 3.12. Линейная зависимость логарифма одной величины от логарифма другой величины приводит к степенной связи между этими величинами. Следовательно, отношение  $Q_{\text{мин}}/w$  пропорционально степенной функции от  $p_i$  с показателем 0,24 для  $O_2$  и 0,18 для  $N_2$ . Кроме того, точки, соответствующие одному значению плотности мощности находятся недалеко друг от друга, что свидетельствует о том, что зависимость  $Q_{\text{мин}}$  от  $w$  близка к линейной.

При напылении оксидных или нитридных покрытий имеет смысл выбирать режимы работы установки УВН-200МИ с минимальным расходом рабочего газа, обеспечивающим поддержание заряда. При этом область значений расхода реактивного газа, обеспечивающих стабильность процесса, будет достаточно широкой. Выше было показано, что скорость роста покрытия  $R_d$  зависит от давления аргона очень слабо. Поэтому  $R_d$  при малом давлении  $p_i$  будет практически такой же, как и при высоком давлении.

### **3.7 Результаты и выводы при исследовании гистерезиса в работе установки УВН-200МИ**

1. Определены две экспериментальные зависимости суммарного давления от расхода реактивного газа, характеризующие гистерезис. Использовались одни и те же значения мощности разряда и расхода аргона при разном составе газовой смеси:  $Ar+O_2$  и  $Ar+N_2$ .

2. Измерены параметры зоны эрозии мишени и подобрана аналитическая функция, описывающая профиль ионного тока.

3. С помощью программы SIMTRA проведено моделирование распыления и переноса материала катода в пределах вакуумной камеры установки.

4. С помощью программы SRIM вычислены коэффициенты распыления и параметры ионной имплантации для ионов  $Ar^+$ ,  $O^+$  и  $N^+$ , налетающих на титановую мишень, а также ионов  $Ar^+$  налетающих на мишени из  $TiO_2$  и  $TiN$ . По

результатам этих расчетов проведена оценка коэффициентов имплантации адсорбированных атомов.

5. С использованием программы RSD2013 проведены расчеты характеристик процесса РМН при условиях, соответствующих экспериментальным, и определены параметры модели RSD2013, при которых минимален средний квадрат отклонения точек теоретической и экспериментальной зависимостей давления от расхода реактивного газа.

6. Полученные при оптимизации значения параметров в целом согласуются как с результатами проведенных ранее расчетов, так и с литературными данными.

7. Получены кривые, описывающие зависимость от расхода реактивного газа для различных параметров процесса РМН, таких как доли поверхности мишени или подложки, покрытых металлом или соединением  $\theta_m$ ,  $\theta_r$ ,  $\theta_c$  и  $\theta_s$ , а также потоков атомов реактивного газа в направлении мишени, подложки или наружу из камеры. Зависимости, в основном, аналогичны зависимостям, приведённым в литературе. На них можно выделить три области: металлическую, реактивную и переходную, где наблюдается гистерезис.

8. Из анализа результатов расчетов следует, что максимальная скорость роста покрытия наблюдается в металлическом режиме, а минимальная – в реактивном, что также согласуется с литературными данными. При этом состав покрытия в металлическом режиме далек от стехиометрического, а в реактивном режиме покрытие имеет состав, близкий к стехиометрическому, состоит практически в основном из соединения.

9. С помощью полученных оптимальных значений параметров RSD2013 проведено моделирование свойств гистерезиса при работе установки. Гистерезис характеризовался двумя критическими точками перехода из металлического режима в реактивный при увеличении расхода реактивного газа и обратного перехода при уменьшении этого расхода.

10. Из анализа результатов моделирования следует, что с ростом мощности разряда область гистерезиса увеличивается и смещается в сторону больших

расходов реактивного газа, причем ширина области в случае азота заметно меньше чем в случае кислорода.

11. При увеличении мощности разряда расчетная скорость роста покрытия растет практически линейно, а сами значения скорости роста очень хорошо согласуются с экспериментальными данными.

12. Расчетная область гистерезиса смещается в сторону больших расходов при росте давления рабочего газа, а зависимость ее ширины от давления аргона представляет собой кривую с максимумом. Наличие максимума может быть связано с ионной имплантацией атомов реактивного газа в приповерхностный слой мишени, а также со скоростью образования молекул соединения.

13. Вычисленная скорость роста покрытия практически не зависит от давления рабочего газа.

14. При нанесении оксидных или нитридных покрытий для устойчивой работы установки УВН-200МИ предлагается выбирать реактивный режим с большим расходом реактивного газа, так как установка не имеет систем обратной связи для работы в переходных режимах.

15. При работе в реактивном режиме, расчетная область востребованных расходов реактивного газа растет при уменьшении расхода рабочего газа, а скорость напыления практически не изменяется. Поэтому расход рабочего газа необходимо сохранять на минимальном уровне, обеспечивающем поддержание разряда.

16. Зависимость минимального расчетного расхода реактивного газа, обеспечивающего стабильность процесса напыления в реактивном режиме, от плотности мощности близка к линейной.

17. Функция, связывающая отношение минимального расчетного расхода реактивного газа к плотности мощности и давление рабочего газа, близка к степенной с показателем 0,24 для напыления в атмосфере  $Ar+O_2$  и 0,18 для случая  $Ar+N_2$ .

18. На основании вычисленных в данной главе значений минимального расхода реактивного газа, необходимого для поддержания устойчивого

реактивного магнетронного осаждения вне области гистерезиса, были определены режимы с разным содержанием азота в газовой атмосфере для напыления оксинитридных покрытий. Расходы реактивных газов для выбранных режимов приведены в таблице 2.3.

Для измельчения зёрновой структуры материала пленок в данной работе использовалась подача напряжения смещения на подложки образцов, вызывающая усиление бомбардировки покрытия ионами плазмы. Данный поток ионов зависит не только от величины напряжения смещения, подаваемого на подложку, но и от характеристик плазмы в окрестности образца. Диагностике плазмы магнетронного разряда и выбору напряжения смещения посвящена следующая глава.

## 4 Диагностика плазмы магнетронного разряда

Плазма является ключевым элементом реактивного магнетронного напыления. Тем не менее, в обычных условиях ее характеристики влияют на рост покрытия лишь опосредовано, так как потоки материала катода и молекул реактивного газа в сторону подложки определяются током (мощностью) разряда и расходом реактивного газа – величинами, которые контролируются непосредственно оператором и определяют режим напыления. Некоторое непосредственное влияние имеет температура газовой смеси  $T_g$  вследствие того, что поток молекул газа пропорционален  $\sqrt{T_g}$ .

Ситуация меняется, если для изменения свойств покрытия к образцу прикладывают напряжение смещения. При этом значительно увеличивается ионный ток и растет энергия ионов, бомбардирующих покрытие, которые уже напрямую зависят от параметров носителей заряда и потенциала плазмы.

Изучение влияния смещения на свойства покрытия – одна из задач данной работы. Данная глава посвящена исследованию характеристик плазмы магнетронного разряда при различных режимах работы лабораторной установки реактивного магнетронного напыления УВН-200МИ. Концентрация носителей заряда и температура электронов определялись методами двойного зонда Ленгмюра и оптической спектроскопии. Температура газовой атмосферы разряда оценивалась по температуре подложки, измеренной с помощью термопары и использовалась в дальнейшем для моделирования процесса РМН.

Последний раздел данной главы посвящен обоснованию и выбору режимов нанесения покрытий.

### 4.1 Зондовые исследования плазмы РМН

Методика зондовых исследований и основные результаты данного параграфа приведены в соответствии с [129]. Для проведения эксперимента использовался зонд, состоящий из двух цилиндрических вольфрамовых нитей длиной 32,5 мм и диаметром 0,05 мм каждая. Расстояние между нитями

составляло 3 мм. Для питания зонда использовался генератор импульсных пилообразных напряжений SG-50-0.1. Зонд располагался на различных расстояниях от поверхности катода под углом 90 градусов относительно горизонта. Параметры сигнала, подаваемые на зонд, составляли: напряжение – (50 – +50 В), частота дискретизации регистрируемого сигнала – 250 кГц, длительность импульса напряжения – 4мс.

В качестве плазмообразующего газа использовались кислород ( $O_2$ ), азот ( $N_2$ ) и аргон (Ar). Для получения разряда параметры распыления были следующие. Материал катода – Ti, рабочее давление в камере -  $10^{-1}$  Па, мощность - 300, 500, 800 и 1000 Вт (плотность мощности соответственно 0,95; 1,59; 2,54 и 3,18 Вт/см<sup>2</sup>). Суммарная скорость натекания газа не превышала 5 мл/мин. Соотношение парциальных давлений газов варьировалось в зависимости от типа распыления.

Характерный вид вольтамперной характеристики (ВАХ) двойного зонда, получаемый на данной установке, представлен на рисунке 4.1.

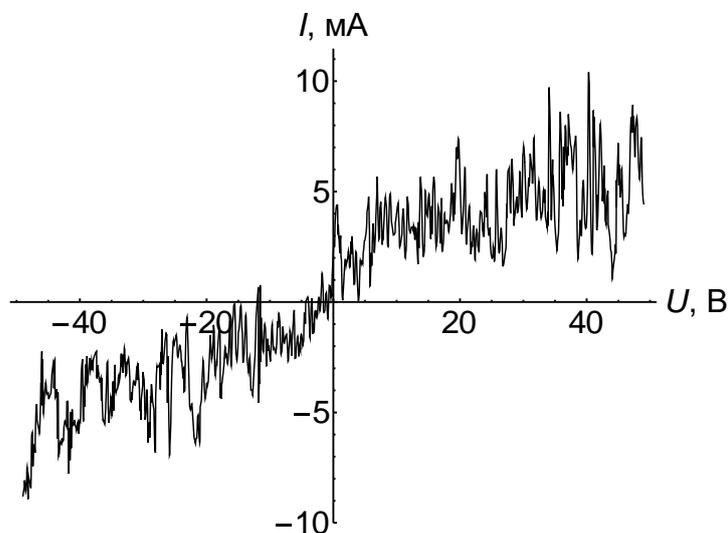


Рисунок 4.1 – Характерная ВАХ. Эта и все последующие зависимости в этом параграфе получены в аргонной плазме при разряде с плотностью мощности 3,18 Вт/см<sup>2</sup>

Отметим, что при использовании двойного зонда для измерения ВАХ, частота дискретизации при измерении тока и напряжения между электродами

зонда должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить точное измерение. Однако, если данная частота близка к частоте генератора плазменного разряда, то часть измерений будет производиться при максимальном напряжении на катоде, что приведет к максимальному уровню плотности плазмы. В то же время, другая часть измерений будет производиться при нулевом напряжении, что приведет к падению концентрации носителей заряда из-за распада плазмы. Это создает проблему для анализа параметров разряда, так как данные измерения будут неоднородными и не позволят получить точную картину состояния плазмы. В работе [130] импульсный магнетронный разряд исследовался методом двойного зонда Ленгмюра со временным разрешением. Там показано, что параметры плазмы, определенные по усредненным ВАХ близки к средним значениям параметров, определённым по ВАХ, соответствующим определенной фазе разряда. Следовательно, усреднение ВАХ может давать корректные результаты в случае среднечастотного магнетрона.

Поэтому при частоте дискретизации зонда, близкой к частоте генератора плазменного разряда, усреднение точек ВАХ по нескольким выборкам может быть некорректным. Это связано с тем, что в разных выборках точка ВАХ с индексом "m" может соответствовать разным значениям напряжения из-за погрешности в выдерживании напряжения. Простое усреднение точек ВАХ может привести к искажению данных и не позволит получить точную картину состояния плазмы.

Для усреднения ВАХ проводилась следующая процедура.

1. Выполнялось несколько выборок данных ВАХ, обычно от 50 до 80. С одной стороны, это количество было ограничено временем работы зонда до перегрева, а с другой – оно должно было быть достаточным для получения статистически значимых результатов.

2. Для каждой  $i$ -ой выборки строилась функция  $I_i(U)$ , которая описывает зависимость тока через зонд от напряжения между электродами зонда. Для этого можно использовался метод интерполяции.

3. После построения всех функций  $I_i(U)$ , для каждого значения напряжения  $U_m$  производилось усреднение, чтобы уменьшить влияние погрешностей измерения:

$$I_m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I_i(U_m), \quad (4.1)$$

где  $I_m$  – среднее значение тока, а  $U_m$  – «принимала» значения равномерно по всему диапазону изменения напряжения. Кроме того, для каждой точки вычислялась погрешность  $\Delta I_m$ .

Метод скользящего среднего может быть использован для получения сглаженной зависимости. Этот метод позволяет сгладить колебания данных и уменьшить влияние случайных флуктуаций. В данном случае метод скользящего среднего может быть применен к усредненной ВАХ, полученной после интерполяции и усреднения выборок данных  $I(U)$ . Характерные результаты такой обработки представлены на рисунке 4.2

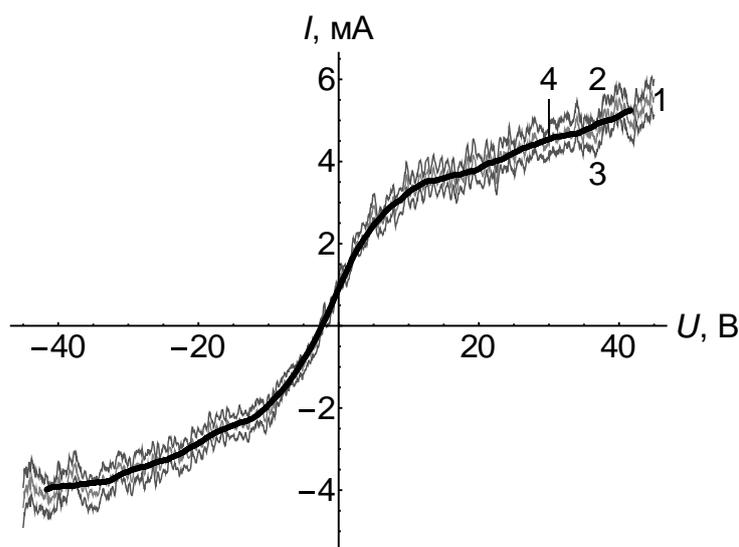


Рисунок 4.2 – Результаты усреднения ВАХ: 1 - зависимость среднего тока от напряжения по усредненной выборке ( $U_m, I_m$ ); 2, 3 – границы доверительного интервала ( $I_m \pm \Delta I_m$ ); 4 – сглаженная методом скользящего среднего зависимость  $I(U)$

Для определения температуры электронов и концентрации носителей в данном случае использовались ионные токи насыщения. Ионные токи насыщения

$i_{1+}$  и  $i_{2+}$  (рисунок 4.3) определялись методом наименьших квадратов (МНК) на основе выборок из сглаженной зависимости в областях минимального и максимального значений напряжения.

Затем строилась зависимость  $\ln(I + i_{1+})/(i_{2+} - I)$  от напряжения  $U$ , а методом наименьших квадратов определялись параметры соответствующей прямой (рисунок 4.4). Коэффициент при  $U$  этой прямой действительно равен  $e/T_e$ , что является величиной, обратной температуре электронов, выраженной в эВ. Концентрация положительных ионов определяется по формуле (1.2), где ионный ток  $i_+$  вычисляется как среднее между  $i_{1+}$  и  $i_{2+}$ , взятых при  $U = 0$ .

Отметим, что за исключением нескольких точек, усредненная кривая  $I(U)$  находится в пределах доверительного интервала и ее использование в качестве оценки ВАХ статистически обосновано.

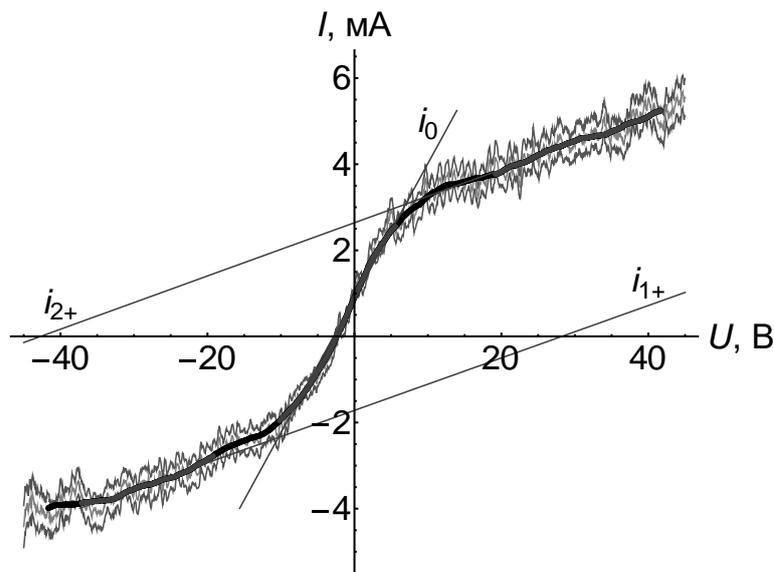


Рисунок. 4.3 – Ионные токи насыщения  $i_{1+}$  и  $i_{2+}$  и ток  $i_0$  в окрестности  $U = 0$ , полученные по МНК

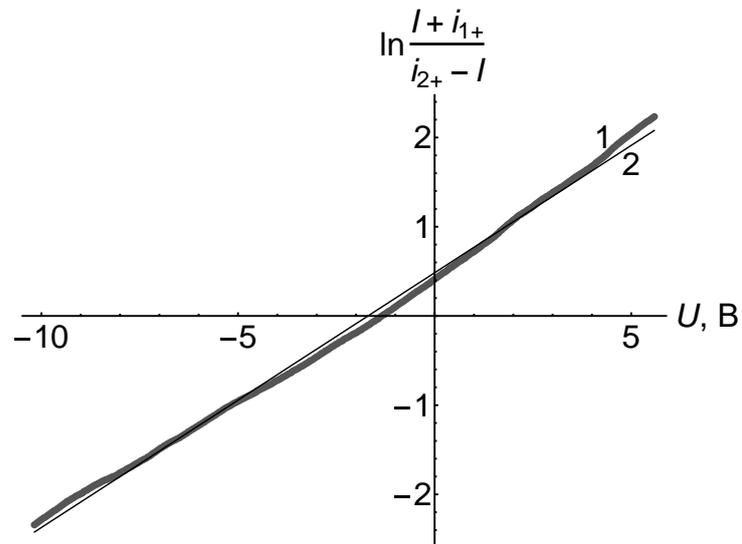


Рисунок. 4.4 – Зависимость величины  $\ln ((I + i_{1+}) / (i_{2+} - I))$  от напряжения  $U$ : 1 – экспериментальная кривая, 2 – прямая, построенная по МНК

Описанная выше методика была применена для изучения плазмы магнетронного разряда при различных режимах работы. Результаты расчетов зависимостей параметров плазмы от мощности приведены на рисунке 4.5.

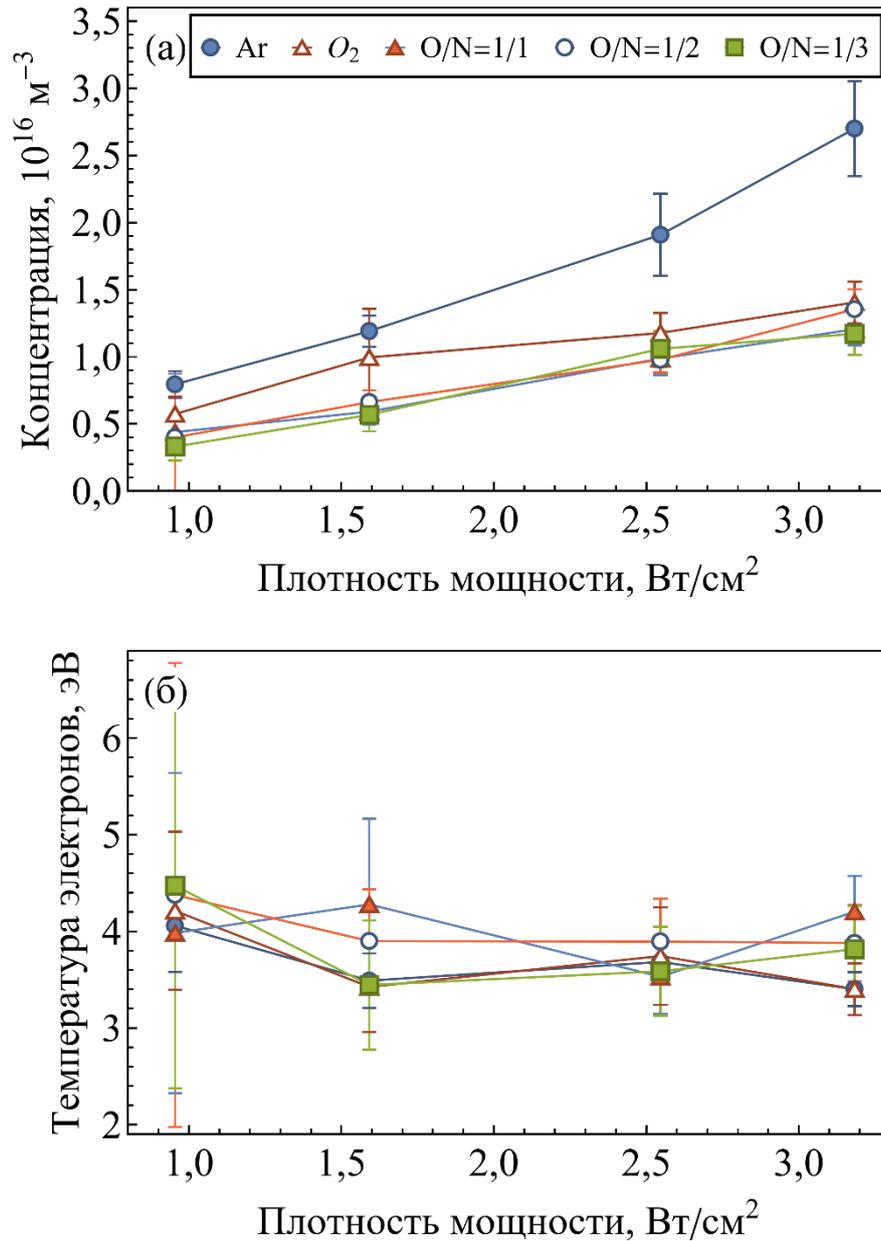


Рисунок 4.5 – Зависимость концентрации положительных ионов  $n_i$  (а) и температуры электронов  $T_e$  (б) от плотности мощности разряда для различных составов газовой смеси: Ar – аргон,  $O_2$  – кислород,  $O/N = X/Y$  – кислород и азот при соотношении расходов  $Q(O_2)/Q(N_2) = X/Y$ .

Расстояние от катода до зонда – 50 мм

Анализ зависимости концентрации ионов  $n_i$  от мощности разряда  $P$  для различных составов газовой смеси (рисунок 4.5а) показывает следующее.

1. С ростом плотности мощности разряда концентрация положительных ионов и электронов растет во всех случаях. Это можно объяснить тем, что для

низко- и среднечастотных магнетронов мощность, подводимая к плазме, затрачивается, в основном, на генерацию электрон-ионных пар и ускорение ионов в катодном промежутке [131]. Генерация пар производится вторичными электронами, выбитыми с поверхности катода и ускоренными в катодном промежутке. С ростом мощности их количество и энергия растет, что приводит к росту концентрации ионов.

2. Для каждого значения плотности мощности прослеживается достаточно четкая зависимость концентрации ионов от состава газовой смеси. Концентрация максимальна для аргона, а для кислорода и азота в смеси с азотом концентрация меньше. Согласно [132], коэффициент вторичной электронной эмиссии для титана, покрытого оксидом и/или нитридом титана, меньше, чем для чистой поверхности. Поэтому концентрация ионов максимальна для аргона, а для кислорода и азота в смеси с азотом концентрация меньше.

Анализ зависимости температуры электронов  $T_e$  от мощности разряда  $P$  для различных составов газовой смеси (рисунок 4.5б) дает следующее.

1. Отличие температуры для различных значений плотности мощности и составов газовой смеси статистически не значимо. Это можно объяснить тем, что температура электронов, в основном, определяется объёмом области плазмы [131], который, по всей видимости, изменяется в данных условиях слабо.

2. Значение температуры электронов во всех случаях находится в интервале  $3 \div 5$  эВ, характерном для данного типа разрядов [131].

Результаты расчетов зависимостей параметров плазмы от расстояния от катода до зонда приведены на рисунке 4.6.

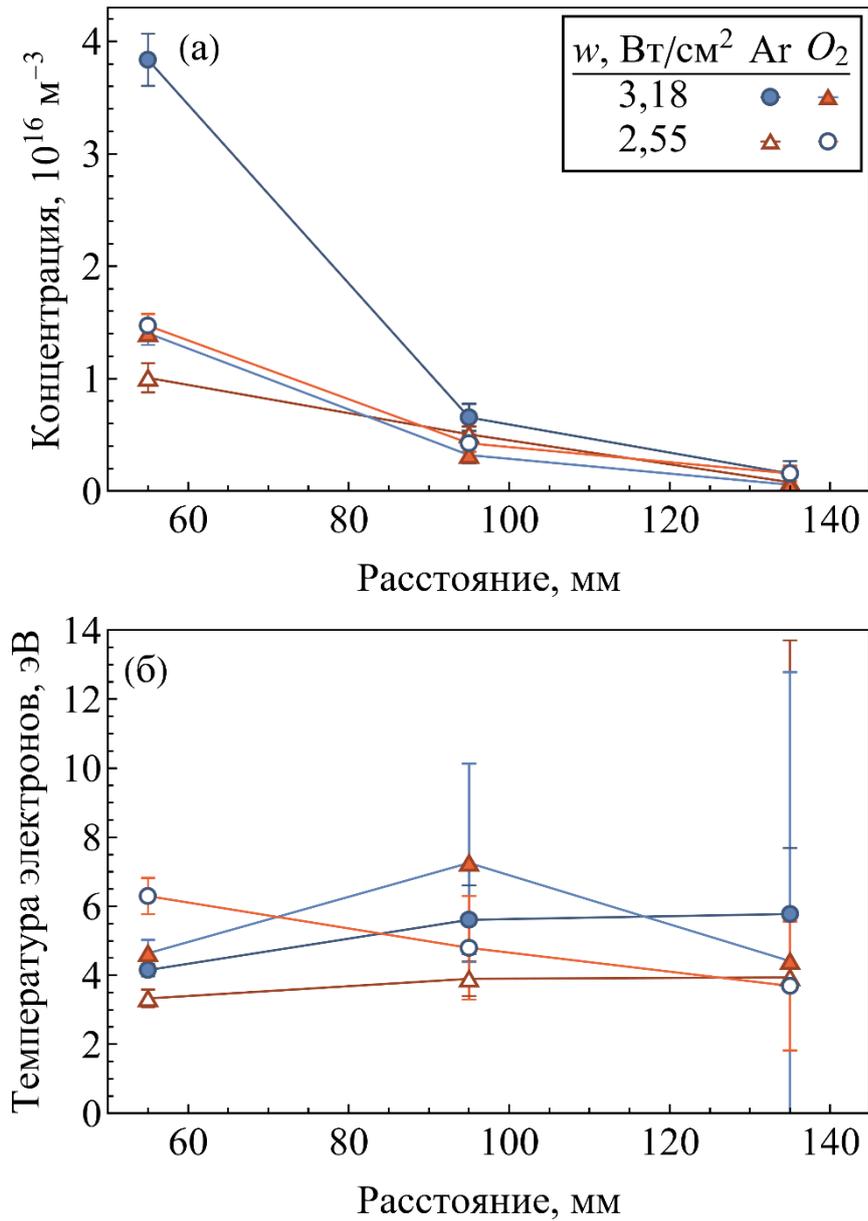


Рисунок 4.6. – Зависимости концентрации положительных ионов  $n_i$  (а) и температуры электронов  $T_e$  (б) от расстояния между зондом и катодом при различных составах газовой смеси и значениях плотности мощности  $w$  магнетронного разряда

Отметим, что во всех рассмотренных выше случаях, концентрация ионов уменьшается при увеличении расстояния от зонда до катода, температура электронов меняется незначительно.

Кроме того, для одного из режимов – разряд в азоте, мощность 700 Вт – была снята ВАХ для одиночного зонда Ленгмюра. Один из контактов источника

напряжения присоединялся к заземленному корпусу установки, а второй – к одному из электродов зонда. Результаты измерений приведены на рисунке 4.7.

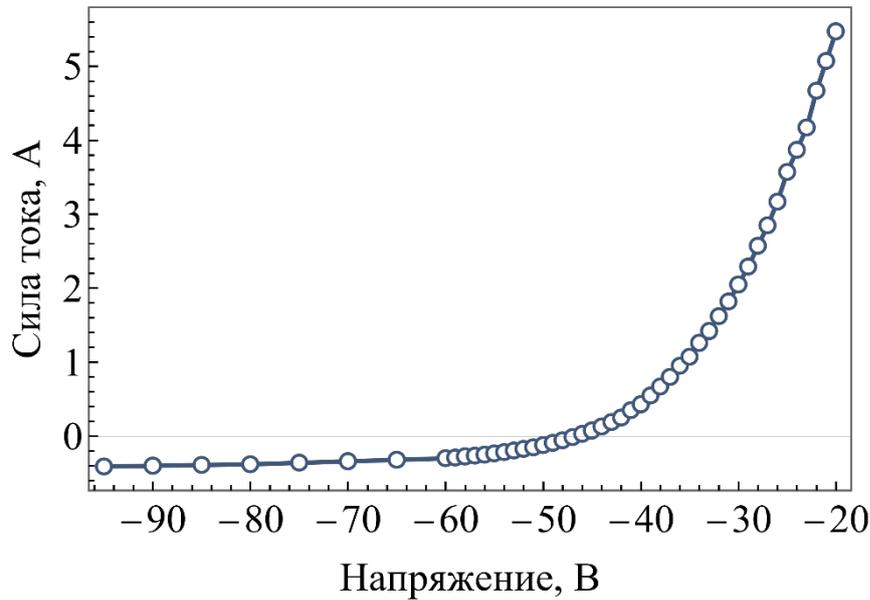


Рисунок 4.7. – ВАХ для одиночного зонда Ленгмюра. Установка УВН-200МИ, атмосфера –  $N_2$ , мощность 700 Вт

Напряжение, соответствующее плавающему потенциалу плазмы можно определить в данном случае из пересечения этой ВАХ с осью ординат [131]. Была проведена интерполяция данной кривой и определено значение этого напряжения  $U_f = -46,7$  В. Данное напряжение складывается из потенциала плазмы  $\Phi_p$  относительно корпуса установки и плавающего потенциала плазмы  $\Phi_f$ , который можно определить по формуле [131]:

$$\Phi_f = -\frac{T_e}{e} \ln \sqrt{\frac{m_i}{2\pi m_e}}, \quad (4.2)$$

где  $(T_e/e)$  – температура электронов в вольтах. Расчет дает следующую оценку потенциала плазмы для данного режима работы установки:

$$\Phi_p = U_f - \Phi_f \approx -30,5 \text{ В}. \quad (4.3)$$

## 4.2 Температура атмосферы магнетронного разряда

### 4.2.1 Измерения с помощью термопары

Измерения температурных показателей атмосферы в процессе выхода установки на рабочий режим проводились с помощью термопары дтп1 014-00.20/3 (хромель-копель). Значения температуры в разные моменты времени фиксировались с помощью измерителя-регулятора 2ТРМ1 при постоянной плотности мощности  $3,18 \text{ Вт/см}^2$  и отсутствии отрицательного смещения  $U_b=0$ . Погрешность измерений температуры составляла 0,5%. Кроме того, варьировался состав газовой атмосферы. Суммарный расход составлял 5,5 мл/мин, подавались либо чистые аргон (Ar), азот ( $\text{N}_2$ ) или кислород ( $\text{O}_2$ ), либо реактивные газы при соотношении расходов  $Q(\text{O}_2) / Q(\text{N}_2)$  равном 1/1, 1/2 или 1/3. Термопара находилась непосредственно в области нахождения образцов за экраном, обеспечивающим отсутствие ее бомбардировки распыленными атомами и высокоэнергетическими электронами, поэтому нагрев происходил преимущественно за счет теплообмена с газовой атмосферой в камере. На рисунке 4.8 представлены результаты измерений.

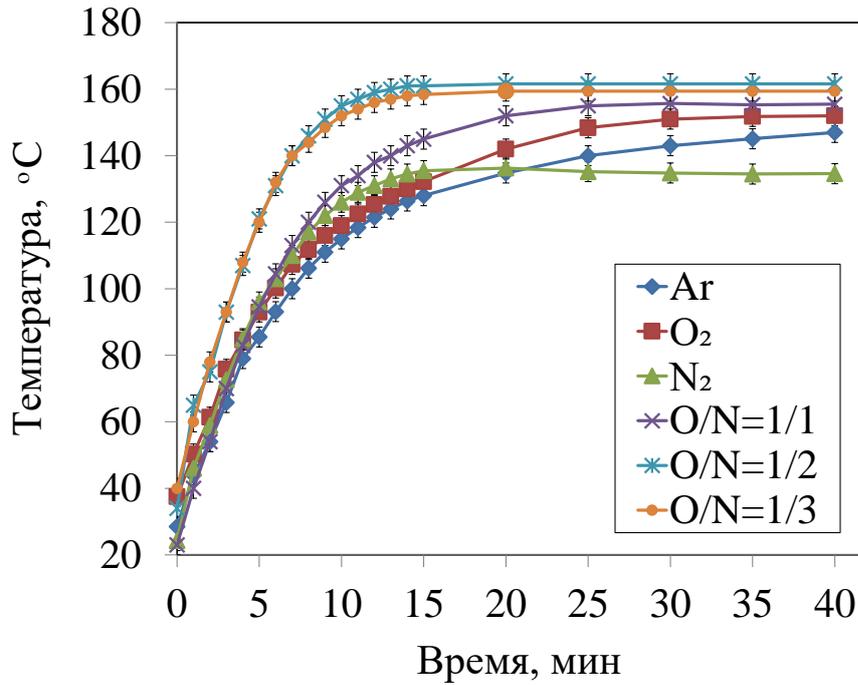


Рисунок 4.8 – Зависимость температуры  $T$  атмосферы от времени  $t$  при РМН при различных составах газовой смеси: Ar – аргон, O<sub>2</sub> – кислород, N<sub>2</sub> – азот, O/N = X/Y – кислород и азот при соотношении расходов  $Q(O_2)/Q(N_2) = X/Y$ . Параметры работы установки приведены в тексте выше

Отметим, что изменение температуры термопары в первые 5–10 минут зависят от используемого реактивного газа. Температура термопары в атмосфере азота меньше по сравнению с атмосферой кислорода. В течении 20 минут температура термопары в большинстве случаев достигает насыщения и далее изменяется незначительно. И эту предельную температуру можно принимать за температуру газовой смеси, которая приведена в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Оценка температуры атмосферы магнетронного разряда для различных составов газовой смеси

Атмосфера	Температура, К	Атмосфера	Температура, К
Аргон	420	O/N=1/1	428
Кислород	425	O/N=1/2	434
Азот	407	O/N=1/3	432

Из рисунка 4.8 видно, что температура термопары не достигла равновесия с температурой плазмы в среде аргона, но была близка к этому, это связано с ограничением времени эксперимента длительностью 40 минут. Предположительно температура плазмы в среде аргона может достигать величины 428 К.

Разница в температуре может быть вызвана разной энергией ионизации определённых атомов, участвующих в процессе газового разряда. Это лучше видно при рассмотрении температуры в среде азота и в среде кислорода, температура в среде кислорода больше на 13 К. Энергия ионизации азота равняется 15,58 эВ, а энергия ионизации кислорода – 12,07 эВ.

Отметим также, что газовый разряд в газовых смесях кислорода и азота обладает более высокой температурой, чем газовый разряд в среде только кислорода или только азота.

#### 4.2.2 Оценка температуры из соотношения расхода и давления

Рассмотрим связь давления и расхода при работе установки РМН в металлическом режиме. Если система подачи газа и вакуумная система работают, а разряд не включен, то баланс числа частиц в камере можно записать аналогично модели Берга (см. параграф 1.5 пункт 1.5.1):

$$q_0 + q_r = q_p, \quad (4.4)$$

где  $q_0$  и  $q_r$  – число частиц аргона и остаточного газа соответственно, которые поступают в камеру в единицу времени,  $q_p$  – число откачиваемых частиц в единицу времени. Применяя соотношение (1.5) для  $q_0$  и  $q_r$  соотношение (1.6) для  $q_p$  получим:

$$\frac{p_0 Q}{k_B T_0} + \frac{p_0 Q_r}{k_B T_0} = \frac{p S_p}{k_B T}, \quad (4.5)$$

где  $Q$  и  $Q_r$  – расход аргона и остаточного газа,  $p_0$  и  $T_0$  – давление и температура при нормальных условиях,  $p$  и  $T$  – температура в камере,  $S_p$  – эффективная производительность вакуумного насоса. Тогда давление в камере можно выразить как

$$p = \frac{p_0 T}{S_p T_0} Q + \frac{p_0 T Q_r}{S_p T_0} = \frac{p_0 T}{S_p T_0} Q + p_r, \quad (4.6)$$

где  $p_r = (p_0 Q_r T) / (S_p T_0)$  – давление остаточного газа.

Вакуумметр установки УВН-200МИ имеет разную чувствительность  $\eta$  к различным газам, в частности для аргона  $\eta_{Ar} = 1,31$ , для кислорода  $\eta_{O_2} = 0,99$ , а для азота  $\eta_{N_2} = 1,0$ . Тогда можно записать номинальное давление  $p_n$ , которое зарегистрирует вакуумметр следующим образом:

$$p_n = \eta_{Ar} \frac{p_0 T}{S_p T_0} Q + p_r. \quad (4.7)$$

То есть, должна наблюдаться линейная зависимость между номинальным давлением и расходом аргона.

С использованием штатных датчиков УВН-200МИ была получена зависимость номинального давления от расхода аргона при выключенном магнетроне. Результат приведен на рисунке 4.9.

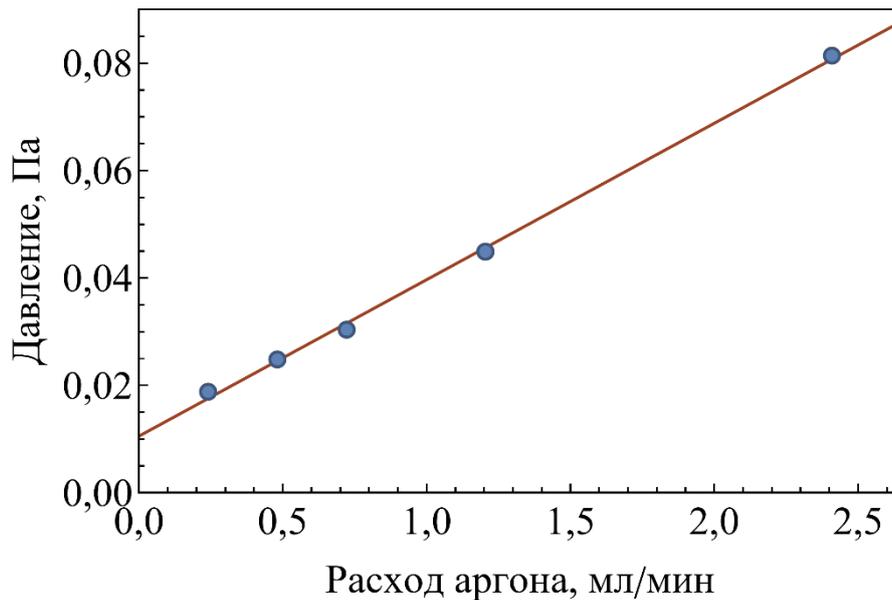


Рисунок 4.9 Зависимость номинального давления от расхода аргона при выключенном магнетроне установки УВН-200МИ: точки – эксперимент, прямая проведена методом наименьших квадратов

Отметим, что экспериментальная зависимость  $p_n = p_n(Q)$  близка к линейной, как и было показано выше. Методом наименьших квадратов была

проведена прямая, определен коэффициент при  $Q$  в формуле (4.7), которая описывает линейную зависимость  $p_n$  от  $Q$ , и вычислена эффективная скорость откачки аргона  $S_p = 76$  л/с. Данное значение заметно меньше номинального 150 л/с, что связано, по всей видимости, с сопротивлением вакуумного тракта.

При включении разряда начинает расплываться титан, и большая часть остаточного газа будет с ним взаимодействовать с образованием соединений на различных поверхностях вакуумной камеры. В этом случае баланс частиц запишется в более простом виде, чем в предыдущем случае:

$$q_0 = q_p. \quad (4.8)$$

Тогда, аналогично случаю без разряда, можно записать связь номинального давления и расхода аргона:

$$p_n = \eta_{Ar} \frac{p_0 T}{S_p T_0} Q. \quad (4.9)$$

Номинальное давление и расход можно измерить, скорость откачки определена выше,  $\eta_{Ar}$ ,  $p_0$  и  $T_0$  – известные константы. Следовательно, можно определить температуру в вакуумной камере:

$$T = \frac{S_p T_0 p_n}{\eta_{Ar} p_0 Q} \quad (4.10)$$

и истинное давление аргона

$$p = p_n / \eta_{Ar}. \quad (4.11)$$

На установке УВН-200МИ были проведены измерения номинального давления при постоянном расходе аргона 2,41 мл/мин и нескольких значениях мощности магнетронного разряда. На рисунке 4.10 приведены результаты вычисления температуры и давления для этих режимов.

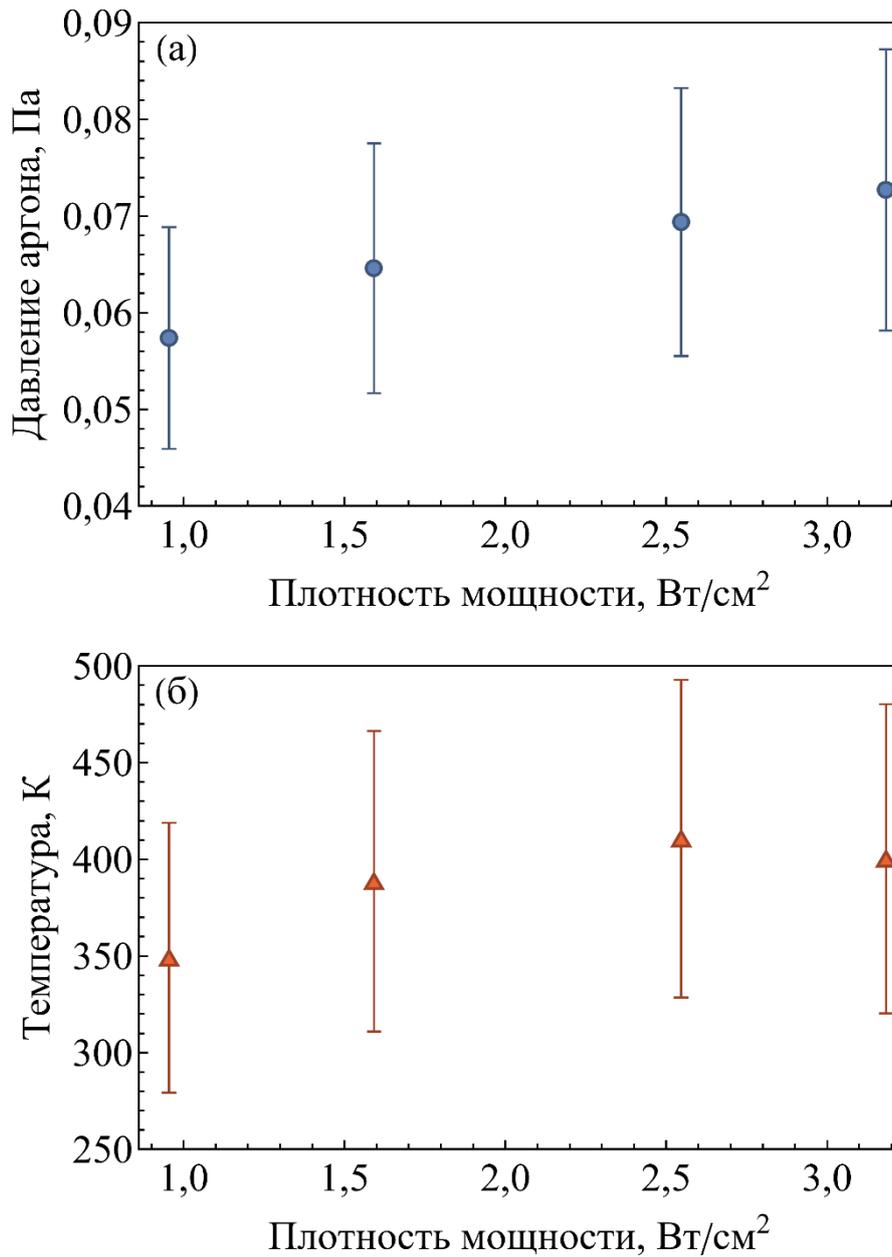


Рисунок 4.10 Зависимости давления аргона (а) и температуры газа (б) от мощности разряда при работе установки УВН-200МИ. Детали расчета приведены в тексте. Доверительные интервалы соответствуют максимальным приборным погрешностям измерения давления

Значения температуры при разряде в аргоне, полученные данным методом, в целом соответствуют с учетом погрешности прямым измерениям с помощью термопары, приведенным в предыдущем пункте.

### 4.3 Количественный анализ оптических спектров плазмы аргона

В данном параграфе исследовалась плазма, полученная с помощью лабораторной установки реактивного магнетронного напыления УВН-200МИ, описанной выше. Методика эксперимента, расчетов и столкновительно-излучательная модель плазмы аргона приведены согласно [133].

#### 4.3.1 Методика эксперимента

Для регистрации спектров излучения плазмы использовался спектрофотометр Avantes Avaspec 3648 с дифракционной решеткой, содержащей 300 штрихов на мм, со спектральным диапазоном 200-1100 нм и шириной входной щели 25 мкм. Оптическое выходное окно ограничивало угол приема оптической системы в  $6^\circ$ . Эффективный объем, из которого излучение поступало в оптическую систему, был оценен и казался равным  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ . Ось системы регистрации излучения отстояла от поверхности катода на  $h = 100 \text{ мм}$ . Схема расположения оптического окна и установки приведена выше на рис. 2.2.

Спектрофотометр Avantes AvaSpec 3648 был откалиброван по относительной интенсивности с помощью вторичного эталона спектральной плотности энергетической яркости ВЭТ 86-4-2003. Кроме того, с помощью ртутно-аргоновой газоразрядной лампы была проведена калибровка по длине волны, а также определена инструментальная функция отклика регистрирующей аппаратуры на единичную спектральную линию, т.е. свертка контура единичной линии и аппаратной функции для монохроматического света. Для этого контуры наиболее ярких линий спектра лампы аппроксимировались функцией псевдо-Войта. Далее методом нелинейной регрессии были определены значения параметров функции, которые затем были интерполированы на весь рассматриваемый спектральный диапазон.

#### 4.3.2 Модель для определения температуры и концентрации электронов

Для определения температуры и концентрации электронов в плазме разряда при реактивном магнетронном напылении была разработана столкновительно-излучательная модель (СИМ). Подобные модели являются подклассом

кинетических моделей и учитывают процессы возбуждения (ионизации) атомов или молекул электронным ударом и оптические переходы возбужденных частиц.

СИМ, предложенная в данной работе, является развитием модели, описанной в [134], и дополнительно учитывает процессы тушения – переходов из возбужденного в основное состояние – метастабильных состояний аргона вследствие диффузии и ударов о стенки вакуумной камеры. Модель является стационарной и глобальной (0-мерной), т.е. описывает кинетику постоянных во времени средних объемных плотностей атомов в различных состояниях. Данная СИМ рассматривает основное и первые сорок возбужденных состояний аргона. Входными параметрами модели являются: давление  $p$  и температура  $T_g$  газа, характеристический размер облака плазмы  $r$ , концентрация  $n_e$  и температура электронов  $T_e$  (в энергетических единицах).

Модель оптимизирована для описания магнетронного разряда, для которого характерны достаточно низкие давления порядка 0,1 Па; и использует самые современные наборы сечений возбуждения атома Ar электронным ударом, что является одним из основных достоинств модели.

#### 4.3.3 Классификация состояний Ar

Внешняя оболочка атомов инертных газов в основном состоянии имеет электронную конфигурацию  $ns^2np^6$ . Для описания состояния возбужденного электрона в атоме инертного газа более удобно использовать  $jl$ -связь, так как она позволяет учесть все возможные конфигурации электрона, включая его орбитальный и магнитный моменты. LS-связь, в свою очередь, не учитывает магнитный момент электрона, что может привести к неточности в описании состояния возбужденного электрона. В этой ситуации их можно описать с помощью  $jl$ -связи [135]. Не стоит списывать со счетов и эмпирические обозначения Пашена [81]. В этих обозначениях состояния электронов упорядочены по энергии: уровень  $np^5(n+1)s$  с минимальной энергией называется  $1s_5$ , следующий по энергии уровень с той же конфигурацией –  $1s_4$  и т. д., всего 4 уровня. Конфигурация  $np^5(n+1)p$  состоит из 10 уровней, которые обозначаются,

начиная от уровня с минимальной энергией:  $2p_{10}, 2p_9, \dots, 2p_1$ . Конфигурация  $np^5n'd$  состоит из 12 уровней. Аналогичным образом задаются всех последующих уровней выше. В дальнейшей части работы используются в основном обозначения Пашена, они удобные и компактные.

В целом, в рамках данной модели учитывается основное состояния  $gs$ , четыре  $1s$  состояния, десять  $2p$  состояний, двенадцать  $3d$  состояний, четыре  $2s$  состояния и десять  $3p$  состояний. Всего 40 возбужденных состояний.

#### 4.3.4 Возбуждение состояний атома Ar электронным ударом

Скорость процесса возбуждения электронным ударом из  $i$ -го состояния с низкой энергией в  $j$ -е состояние с высокой энергией определяется тремя основными факторами. Первый – это концентрация электронов ( $n_e$ ), второй – концентрация атомов в  $i$ -ом состоянии ( $n_i$ ). Чем больше концентрация электронов и атомов, тем выше вероятность столкновения и возбуждения  $j$ -го состояния. Третий фактор – это коэффициент скорости возбуждения ( $K_{ij}^{ex}$ ). В целом, скорость процесса возбуждения электронным ударом можно выразить в виде произведения вышеперечисленных величин:  $n_e n_i K_{ij}^{ex}$ .

Коэффициент  $K_{ij}^{ex}$  отражает вероятность возбуждения состояния при столкновении электрона и атома. Он зависит от энергии столкновения и структуры атома в данном состоянии и его можно выразить следующим образом:

$$K_{ij}^{ex} = \int_{\Delta E_{ij}}^{\infty} Q_{ij}^{ex}(E) v(E) F(E) dE, \quad (4.12)$$

где  $\Delta E_{ij} = (E_j - E_i)$  – разность энергии  $j$ -го и  $i$ -го состояний,  $v(E) = \sqrt{2E/m_e}$  – скорость электрона с энергией  $E$ ,  $Q_{ij}^{ex}$  – полное (интегральное) сечение возбуждения из  $i$ -го состояния в  $j$ -е состояние электронным ударом,  $m_e$  – масса электрона,  $F(E)$  – функция распределения электронов по энергиям. В случае максвелловского распределения

$$F(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{E}}{\theta_e^{3/2}} e^{-E/T_e}. \quad (4.13)$$

Принцип детального равновесия гласит, что в равновесной системе скорости прямых и обратных реакций равны. Это означает, что скорость процесса

перехода из  $j$ -го в  $i$ -е состояние вследствие электронного удара будет равна скорости процесса возбуждения из  $i$ -го состояния в  $j$ -е с учетом статистических весов состояний. Проинтегрировав это равенство с функцией распределения можно получить следующую связь коэффициентов прямой и обратной реакции [113]:

$$K_{ji}^{ex} = \frac{g_i}{g_j} e^{\Delta E_{ij}/T_e} K_{ij}^{ex}, \quad (4.14)$$

где  $g_i$  – статистический вес (степень вырождения)  $i$ -го состояния.

Для данной работы использовались сечения, доступные на сайте <http://www.lxcat.net> в рамках проекта «Plasma Data Exchange Project», опубликованные также и в [134,136]. В [137] представлен обзор сечений возбуждения Ar электронным ударом. Для переходов  $1s \rightarrow 1s$  использовались материалы из [138]. Данные переходы важны для кинетики метастабильных состояний, а сечения из источника [134] имели значения, завышенные при энергии налетающего электрона близкой к пороговой энергии процесса. В таблице 4.2 представлен список используемых в данной модели возбуждений состояний атома Ar электронным ударом с соответствующим источником и сечении прямого процесса. Скорости для обратных процессов вычислялись согласно (4.14).

Таблица 4.2 – Процессы возбуждения и дезактивации атома Ar электронным ударом, учитываемые в модели

№	Состояние перехода	Сечение прямого процесса
1	$Ar(gs) + e \leftrightarrow Ar(1s) + e$	[136]
2	$Ar(gs) + e \leftrightarrow Ar(2p) + e$	[136]
3	$Ar(gs) + e \leftrightarrow Ar(3d) + e$	[136]
4	$Ar(gs) + e \leftrightarrow Ar(2s) + e$	[136]
5	$Ar(gs) + e \leftrightarrow Ar(3p) + e$	[134]
6	$Ar(1s) + e \leftrightarrow Ar(1s) + e$	[138]
7	$Ar(1s) + e \leftrightarrow Ar(2p) + e$	[134]
8	$Ar(2p) + e \leftrightarrow Ar(2p) + e$	[134]

#### 4.3.5 Радиационный распад возбужденных состояний

Неотъемлемой частью явлений в плазме наряду с ударным возбуждением и дезактивацией являются процессы, связанные с излучением и поглощением света. Совокупность этих явлений оказывает значительное влияние на заселенность возбужденных состояний. Можно выделить три основных процесса такого типа – это спонтанное излучение, самопоглощение света и вынужденное излучение. В рамках данной модели переходы, возникающие при спонтанном излучении и самопоглощение света, играют основную роль, а вклад вынужденного излучения незначителен, и оно не учитывается.

Для того чтобы учесть самопоглощения в данной работе использовалось приближение Меве [139], которое можно применять, если концентрации излучающих и поглощающих атомов постоянны в пространстве, а спектральные линии атомов уширены в основном вследствие эффекта Доплера. Согласно данному приближению, вероятность того, что фотон, рожденный при переходе атома из  $i$ -го в  $j$ -е состояние, покинет пределы объема источника излучения определяется формулой:

$$\Lambda_{ij} = \frac{2 - e^{-\rho K_{ij}/1000}}{1 + \rho K_{ij}}, \quad (4.15)$$

где  $\rho$  – характеристический размер источника,  $K_{ij}$  – коэффициент самопоглощения для перехода  $i \rightarrow j$ . В случае доплеровского уширения спектральных линий коэффициент самопоглощения равен

$$K_{ij} = \frac{g_i}{g_j} \frac{\lambda_{ij}^3}{8\pi^{3/2}} n_j A_{ij} \sqrt{\frac{M}{2RT_g}}, \quad (4.16)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $A_{ij}$  и  $\lambda_{ij}$  – коэффициент Эйнштейна и длина волны излучения соответственно для спонтанного перехода атома из  $i$ -го в  $j$ -е состояние соответственно,  $M$  – молярная масса газа,  $T_g$  – температура газа.

Скорость изменения концентрации атомов при излучательном переходе из состояния  $i$  в состояние  $j$  можно представить в виде произведения коэффициента Эйнштейна, вероятности вылета фотона за пределы источника и соответствующей

концентрации:  $n_i A_{ij} \Lambda_{ij}$ . Всего в модели учитывалось 133 оптических перехода. Значения  $\lambda_{ij}$  и  $A_{ij}$  для этих переходов взяты из базы данных NIST [140].

#### 4.3.6 Ионизация состояний атома Ar электронным ударом

При процессе столкновения атома в  $i$ -ом состоянии с электроном кроме возбуждения и перехода на другой уровень также возможна ионизация атома. Скорость этой реакции  $n_e n_i K_i^{iz}$  и определяется с помощью коэффициента скорости ионизации  $i$ -го состояния  $K_i^{iz}$ . Его можно выразить аналогично коэффициенту возбуждения:

$$K_i^{iz} = \int_{E_i^{iz}}^{\infty} Q_i^{iz}(E) v(E) F(E) dE, \quad (4.17)$$

где  $Q_i^{iz}$  – полное (интегральное) сечение ионизации, а  $E_i^{iz}$  – энергия ионизации  $i$ -го возбужденного состояния атома.

В рамках данной работы описание ионизации  $1s$  состояний проводилось согласно теории бинарных столкновений Бете (binary-encounter-Bethe) [141]. Ионизация  $2p$ ,  $3d$ ,  $2s$ ,  $3p$  состояний учитывалась в соответствии с [142]. Использовалось аналитическое представление для всех сечений ионизации.

#### 4.3.7 Тушение метастабильных состояний вследствие диффузии

При столкновении атома в возбужденном состоянии со стенкой камеры, в случае неупругого удара он может передать избыточную энергию материалу стенки и перейти в основное состояния. Если атом не имеет заряда, то ведущим способом его транспорта из области разряда до стен вакуумной камеры является диффузия. Диффузионный поток зависит от градиента концентрации, поэтому для того, чтобы она стала оказывать заметный эффект необходимо достаточно большое значение концентрации. Время жизни атома в обычном возбужденном состоянии как правило достаточно мало и сравнимо по порядку величины с обратным коэффициентом Эйнштейна. Поэтому заметный вклад в диффузионный поток в сторону стен камеры могут дать только атомы в метастабильных состояниях, время жизни которых может достигать секунд.

Если атом в состоянии  $i$  находится в объеме с характеристическим размером  $\rho$ , то согласно [143] время его нахождения в этом объеме равно  $\tau_i^d = (\rho/2,405)^2/D_i$ , где  $D_i$  – коэффициент диффузии. В работе [144] получены значения для коэффициентов диффузии метастабильных атомов Ar в собственном газе при комнатной температуре:  $Dn_{1S5} = 1,8 \times 10^{20} \text{ м}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ,  $Dn_{1S3} = 1,9 \times 10^{20} \text{ м}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Здесь  $Dn$  произведение коэффициента диффузии на плотность газа, индекс означает состояние. Так как зависимость произведения  $Dn$  от температуры близка к  $T^{1/2}$ , то коэффициент диффузии  $D_i$  при температуре  $T$  можно выразить следующим образом:

$$D_i = \frac{Dn_i}{n_{gs}} \sqrt{\frac{T_g}{T_0}}, \quad (4.18)$$

где  $T_0 = 300 \text{ К}$  – комнатная температура,  $n_{gs}$  – концентрация атомов в основном состоянии.

Для удобства записи уравнений баланса можно ввести вероятность  $v_i^d$  в единицу времени гашения вследствие диффузии для всех состояний

$$v_i^d = \begin{cases} (\tau_i^d)^{-1}, & \text{при } i = 2(1S_5) \text{ или } i = 4(1S_3); \\ 0, & \text{во всех остальных случаях.} \end{cases} \quad (4.19)$$

Тогда скорость процесса тушения  $i$ -го состояния равна  $v_i^d n_i$ .

#### 4.3.8 Система уравнений

Увеличение концентрации электронов в соответствующем состоянии на заданном уровне определяется: а) переходами из всех других состояний посредством ударного возбуждения/деактивации; б) оптическими переходами с других уровней. Уменьшение концентрации определяется: а) переходами в другие состояния вследствие ударного возбуждения/деактивации; б) оптическими переходами на нижние уровни; в) ионизацией атомов в данном состоянии. Так как данная модель является стационарной, то скорости процессов увеличения и уменьшения числа частиц можно приравнять друг другу и получить основную систему уравнений модели:

$$\sum_{j \neq i} n_e n_j K_{ji}^{ex} + \sum_{j > i} n_j A_{ji} \Lambda_{ji} =$$

$$= n_i n_e \sum_{j \neq i} K_{ij}^{ex} + n_i \sum_{j < i} A_{ij} \Lambda_{ij} + n_e n_i K_i^{iz} + \nu_i^d n_i \quad (4.20)$$

где индекс  $i$  пробегает все состояния кроме основного, а  $j$  пробегает все состояния, учитываемые в модели. Концентрация атомов в основном состоянии  $n_{gs}$  определяется уравнением состояния идеального газа

$$p = n_{gs} k_B T_g. \quad (4.21)$$

При известных параметрах  $p$ ,  $T_g$ ,  $\rho$ ,  $n_e$  и  $\theta_e$  система (4.20, 4.21) представляет собой систему нелинейных алгебраических уравнений. Численное решение системы позволяет определить концентрации атомов во всех состояниях, учитываемых в модели.

#### 4.3.9 Алгоритм обработки спектров

По зарегистрированному спектру с помощью инструментальной функции определялись экспериментальные значения интенсивности спектральных линий  $I_{ij}^{OES}$ , соответствующих переходу  $i \rightarrow j$ . Характерное распределение интенсивностей линий излучения Ar диапазоне 660 - 900 нм приведено на рисунке 4.11. В данном диапазоне присутствуют только линии, соответствующие переходам  $2p \rightarrow 1s$ . Верхний предел диапазона определяется чувствительностью прибора.

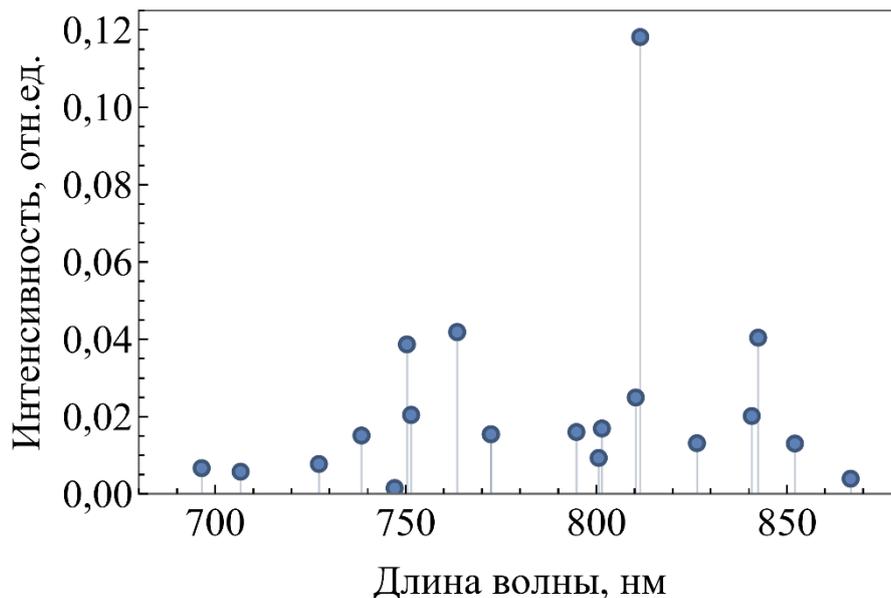


Рисунок 4.11 – Характерное распределение интенсивностей линий излучения аргона, определенное по экспериментальному спектру излучения плазмы

При переходе из  $i$ -го состояния в  $j$ -е излучается квант света с энергией  $hc / \lambda_{ij}$ . Интенсивность соответствующей спектральной линии пропорциональна произведению энергии кванта на число таких переходов в единицу времени:

$$I_{ij}^{CRM} = C(hc/\lambda_{ij})n_i A_{ij} \Delta_{ij}, \quad (4.22)$$

где  $C$  – коэффициент пропорциональности, одинаковый для всех линий.

Отметим, что прямое сравнение теоретических  $I_{ij}^{CRM}$  и экспериментальных  $I_{ij}^{OES}$  интенсивностей может быть затруднено, так как требуется калибровка спектрометра по абсолютной интенсивности, а также тщательного учета объема, с которого собирается регистрируемый свет. Поэтому для определения параметров плазмы использовался метод, аналогичный описанному в [82]. Суть его заключается в следующем. Рассмотрим только спектральные линии, соответствующие переходам  $2p \rightarrow 1s$  в диапазоне 660–900 нм. Введем для экспериментальных и теоретических значений *относительную интенсивность линии* как интенсивность, деленную на сумму интенсивностей всех линий в рассматриваемом диапазоне:

$$I_{ij}^{RO} = I_{ij}^{OES} / \sum_{i'j'} I_{i'j'}^{OES}, \quad I_{ij}^{RM} = I_{ij}^{CRM} / \sum_{i'j'} I_{i'j'}^{CRM} \quad (4.23)$$

где индексы  $i, j, i', j'$  пробегает значения для всех рассматриваемых спектральных линий. Для оценки отличия теоретического спектра от экспериментального введем меру  $\Delta$  следующим образом:

$$\Delta = \sqrt{\sum_{ij} (I_{ij}^{RO} - I_{ij}^{RM})^2}, \quad (4.24)$$

где индексы  $i, j$  также пробегает значения для всех рассматриваемых спектральных линий. Мера  $\Delta$  есть функция переменных  $p, T_g, \rho, n_e$  и  $T_e$ . Три параметра модели из пяти можно определить из условий эксперимента. В случае однокомпонентной смеси, как было отмечено выше, одновременное измерение номинального давления и расхода газа позволяет оценить как реальное давление аргона  $p$ , так и температуру  $T_g$ . Параметр  $\rho$  в приближении Меве соответствует радиусу цилиндрического объема плазмы [139]. Его максимальное значение,

очевидно, соответствует радиусу вакуумной камеры ( $\rho = 0,175$  м). Меньшие значения приводят к худшему согласию результатов вычислений с данными зондовых исследований.

Минимизация  $\Delta$  по двум оставшимся переменным дает оценку концентрации  $n_e$  и температуры  $T_e$  электронов, а также значения концентраций атомов аргона в возбужденных состояниях (заселенность состояний) в плазме с соответствующим спектром излучения. Для расчета было написано ПО в среде Wolfram Mathematica. Характерное распределение экспериментальных и теоретических относительных интенсивностей после процедуры минимизации, а также соответствующая заселенность состояний аргона приведены на рисунке 4.12.

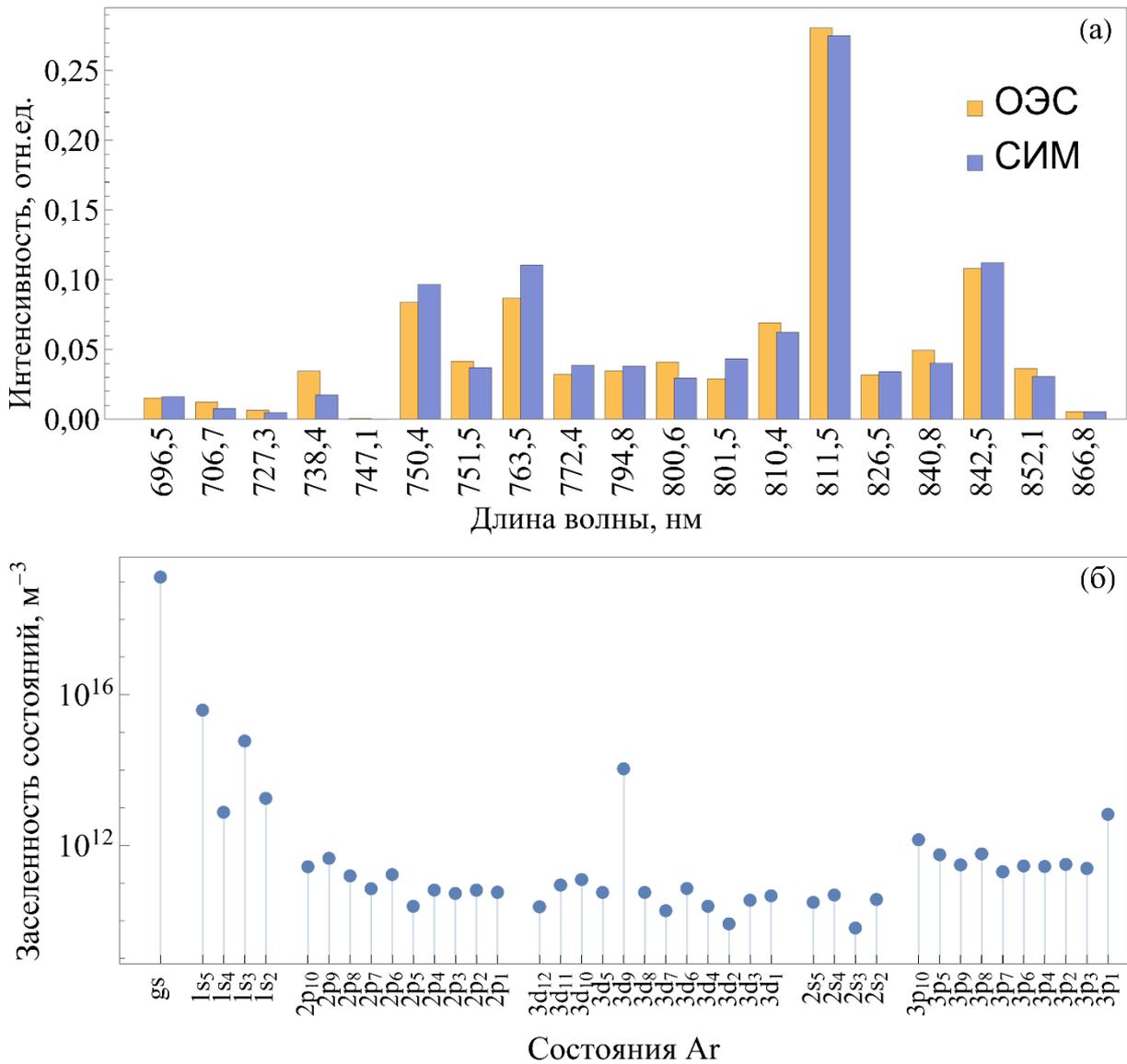


Рисунок 4.12 – Результаты определения параметров плазмы методом оптической спектроскопии и СИМ: а) сравнение экспериментальных (ОЭС) и теоретических (СИМ) относительных интенсивностей линий, б) значения концентраций атомов Ag в различных состояниях. Экспериментальные значения получены для спектра излучения плазмы Ag в установке УВН-200МИ при мощности 1000 Вт (плотность мощности 3,18 Вт/см<sup>2</sup>). Параметры расчета:  $p = 0,073$  Па,  $T_g = 400$  К,  $\rho = 0,175$  м. Результаты минимизации меры:  $n_e = (5,1 \pm 1,5) \cdot 10^{15} \text{ м}^{-3}$ ,  $T_e = 4,1 \pm 1,7$  эВ

#### 4.3.10 Результаты исследования магнетронной плазмы аргона с помощью оптической спектроскопии и СИМ

Описанный выше алгоритм был применен для анализа спектров излучения плазмы аргона при работе установки УВН-200МИ. При постоянном значении расхода аргона 2,41 мл/мин и четырех значениях мощности 300, 500, 800 и 1000 Вт (плотность мощности 0,95, 1,59, 2,54 и 3,18 Вт/см<sup>2</sup>, соответственно) были зарегистрированы спектры, определены давление и температура газа. Далее проводилась минимизация меры расхождения значений экспериментальной и теоретической относительной интенсивностей излучения линий аргона (4.24) и вычисление  $n_e$  и  $T_e$ .

Для сравнения оптического и зондового способов определения параметров плазмы разумно выбрать измерения, при которых зонд находился внутри объема, из которого излучение поступало в оптическую систему. Ось оптической системы располагалась на расстоянии 100 мм от катода. Как отмечено в параграфе 4.1, зондовые исследования зависимости параметров плазмы от мощности проводились на расстоянии 50 мм от катода, а исследования зависимости от расстояния – только при 800 и 1000 Вт. Анализ последней зависимости позволил оценить усредненные коэффициенты, связывающие величины на расстоянии 50 мм с величинами на 100 мм:

$$K_N = n_i(100 \text{ мм})/n_i(50 \text{ мм}) = 0,37, \quad (4.25)$$

$$K_T = T_e(100 \text{ мм})/T_e(50 \text{ мм}) = 1,20. \quad (4.26)$$

Зондовая концентрация носителей и температура электронов в области напротив оптического окна определялась умножением на соответствующий коэффициент  $K_N$  или  $K_T$ .

На рисунке 4.13 приведены результаты расчетов и сравнение параметров плазмы, полученных оптическим и зондовым методами, в зависимости от мощности разряда.

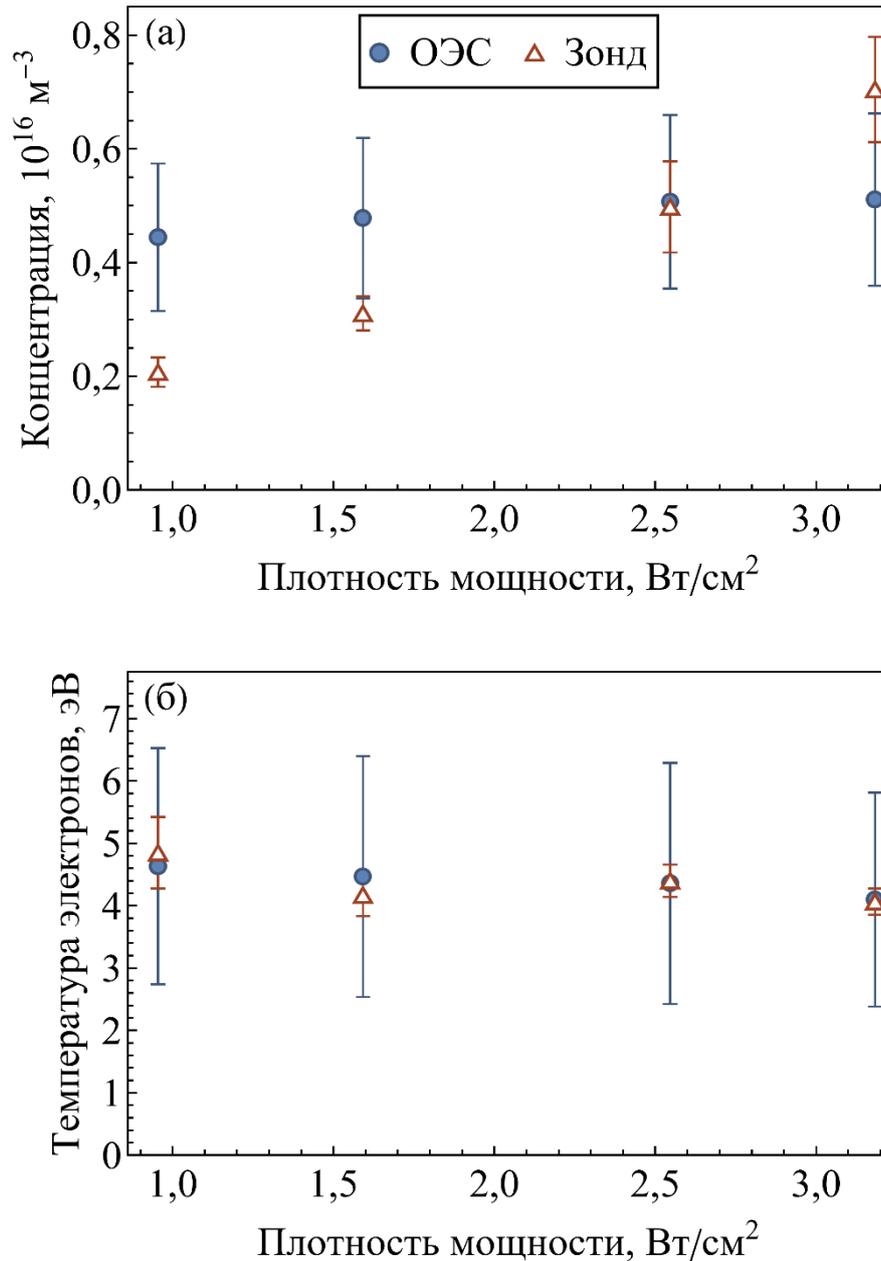


Рисунок 4.13 – Зависимости концентрации носителей заряда (а) и температуры электронов (б) от плотности мощности магнетронного разряда в аргоне, определённых оптическим (ОЭС) и зондовым методами (Зонд).

Детали эксперимента и расчета приведены в тексте

Отметим, что значения параметров плазмы, определенные оптическим и зондовым методами, хорошо согласуются между собой с учетом погрешности. Отличие температуры для обоих методов статистически незначимо. Концентрация носителей, определенная двумя методами, значимо отличается только при мощности 300 Вт (плотность мощности  $0,95 \text{ Вт/см}^2$ ).

Погрешности определения параметров плазмы оптическим методом составляют 30-40%, что заметно больше, чем для зондового метода. Это можно объяснить следующими факторами.

Во-первых, значения энергии возбуждения  $2p$  состояний аргона, дающих прямой вклад в оптическое излучение, лежат сравнительно узком интервале 12,9 - 13,5 эВ. Влияние остальных состояний на интенсивность излучения заметно слабее. В целом, чем больше разница между энергиями возбуждения состояний, тем более надежно определяется температура электронов.

Во-вторых, при вычислении меры (4.24) концентрация электронов  $n_e$  сокращается и остаётся только неявно в выражениях коэффициента самопоглощения. Данный коэффициент зависит от концентраций атомов в метастабильных состояниях  $1s_5$  и  $1s_3$ , а эти концентрации в свою очередь зависят от  $n_e$ . Атомы в этих состояниях обладают сравнительно большим временем жизни (до 1 сек) и могут рождаться в одной области разряда и переноситься в другую. То есть, концентрация таких атомов в области регистрации излучения должна зависеть от параметров плазмы во всем объеме разряда. Поэтому концентрация электронов в данной методике – это некая усредненная по всему разряду величина. Это может объяснить наблюдаемые отличия концентрации для зондового и оптического методов.

#### **4.4 Выбор режимов нанесения покрытий оксинитридов титана**

Для исследования влияния азота на структуру, свойства, элементный и фазовый составы оксинитридных покрытий титана, были выбраны режимы с различным соотношением расходов реактивных газов  $Q(O_2) / Q(N_2)$ . Для контроля был выбран режим без подачи азота  $Q(O_2) / Q(N_2) = 1/0$ . Также использовался режим с одинаковым расходом газов  $Q(O_2) / Q(N_2) = 1/1$  и режим с избытком азота  $Q(O_2) / Q(N_2) = 1/3$ .

Наличие разности потенциалов между подложкой и плазмой может приводить к изменению кристалличности покрытия вследствие бомбардировки ионами. Для изучения этого процесса на подложки части образцов подавалось

напряжение смещения в атмосфере аргона и реактивных газов, а для другой части подложки заземлялись. Энергия бомбардирующих ионов определяется разностью потенциалов между плазмой и подложкой, а поток ионов – концентрацией и температурой носителей заряда плазмы в окрестности образца. Изменение напряжения влияет в основном на энергию ионов, бомбардирующих поверхность образца. Увеличение этого напряжения приводит с одной стороны к увеличению энергии ионов и к большему изменению структуры покрытия, а с другой – к большей скорости распыления и к меньшей скорости роста покрытия по сравнению с напылением при заземленной подложке. При слишком большом напряжении покрытие не будет расти вообще, так как все атомы, осажденные на образец, будут распылены ионами плазмы.

Для оценки результатов взаимодействия покрытия с ионами плазмы при подаче смещения были проведены расчеты в программе SRIM [121]. В качестве мишени рассматривался оксид титана ( $\text{TiO}_2$ ). Налетающими ионами были выбраны  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{O}_2^+$  и  $\text{N}_2^+$ , а энергия варьировалась. Результаты представлены на рисунке 4.14.

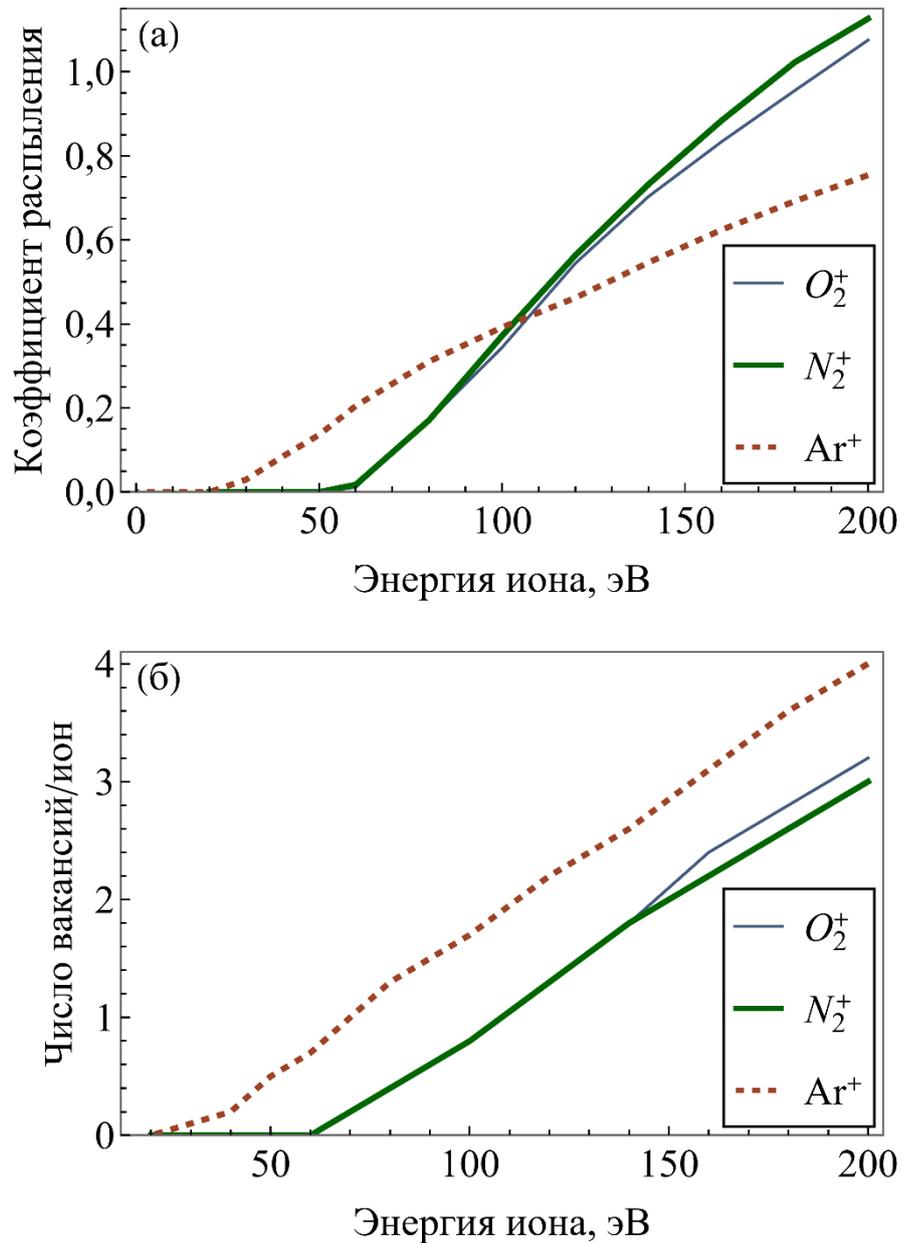


Рисунок 4.14 – Результаты расчетов взаимодействия ионов  $Ar^+$ ,  $O_2^+$  и  $N_2^+$  различной энергии с мишенью из  $TiO_2$ : а) полный коэффициент распыления, б) число вакансий на один налетающий ион. Расчеты проводились с помощью программы SRIM

Зависимости коэффициента распыления и числа вакансий от энергии ионов имеют общие особенности. Во-первых, зависимости для ионов  $O_2^+$  и  $N_2^+$  практически совпадают. Во-вторых, и распыление, и генерация вакансий происходит, начиная с определенной энергии налетающего иона:  $\approx 60$  эВ для  $O_2^+$  и  $N_2^+$  и  $\approx 20$  эВ для  $Ar^+$ . При дальнейшем увеличении энергии обе величины также

растут. Коэффициент распыления для  $Ar^+$  растет медленнее, чем для  $O_2^+$  и  $N_2^+$ , и при значении энергии  $\sim 100$  эВ коэффициенты становятся практически равны. Кривые зависимостей числа вакансий для аргона и ионов молекул реактивных газов идут практически параллельно и, в целом, ионы аргона оказывают большее влияние на структуру мишени.

Определим минимальное значение напряжения смещения. Выше, в параграфе 4.1, была проведена оценка потенциала плазмы  $\Phi_p$ , который оказался равным  $-30,5$  В. Следовательно, для создания вакансий и последующего изменения структуры покрытия необходимо подать на подложку напряжение смещения  $U_b$  по модулю более, чем  $U_b^{min} \approx 90$  В для  $O_2^+$  и  $N_2^+$  и  $U_b^{min} \approx 50$  В для  $Ar^+$ .

Скорость распыления вещества с плотностью  $\rho$  и молярной массой  $M$  можно оценить по упрощенному аналогу формулы (3.7):

$$R_s = F_i Y \frac{M}{\rho N_a}, \quad (4.27)$$

где  $F_i$  – плотность потока ионов, а  $Y$  – коэффициент распыления. Плотность потока ионов из плазмы на образец дается следующим выражением [131]:

$$F_i = \eta n_i u_B, \quad (4.28)$$

где  $\eta = 0,61$  – коэффициент для случая плоской геометрии,  $n_i$  – концентрация ионов,  $u_B = \sqrt{\theta_e/m_i}$  – скорость Бома,  $\theta_e$  – температура электронов в энергетических единицах, а  $m_i$  – масса иона.

Для оценки скорости распыления покрытия ионами при подаче смещения был выбран вариант напыления в атмосфере чистого кислорода, так как для него существуют экспериментальные данные по скорости роста покрытия, приведенные в главе 3 (параграф 3.5). В параграфе 4.1 были получены зависимости параметров плазмы от расстояния до катода. По этим данным была проведена интерполяция и получена оценка концентрации и температуры носителей заряда в точке, где располагаются образцы ( $d = 10$  см). Далее, эти значения, а также вычисленные выше коэффициенты  $Y$ , были использованы для определения скорости  $R_s^k$  распыления покрытия различными ионами по формуле

(4.27), а вклад ионов  $k$ -го типа нормировался на парциальное давление  $p_k$  соответствующего газа:

$$R_{sp} = \sum_k \frac{p_k}{p} R_s^k, \quad (4.29)$$

где  $p = \sum_k p_k$  – суммарное давление. Значения величины парциального давления соответствовали результатам исследования гистерезиса при плотности мощности 3,18 Вт/см<sup>2</sup>, расходе аргона 2,4 мл/мин и расходе кислорода 5,5 мл/мин. Зависимость относительной скорости распыления покрытия ионами приведена на рисунке 4.15.

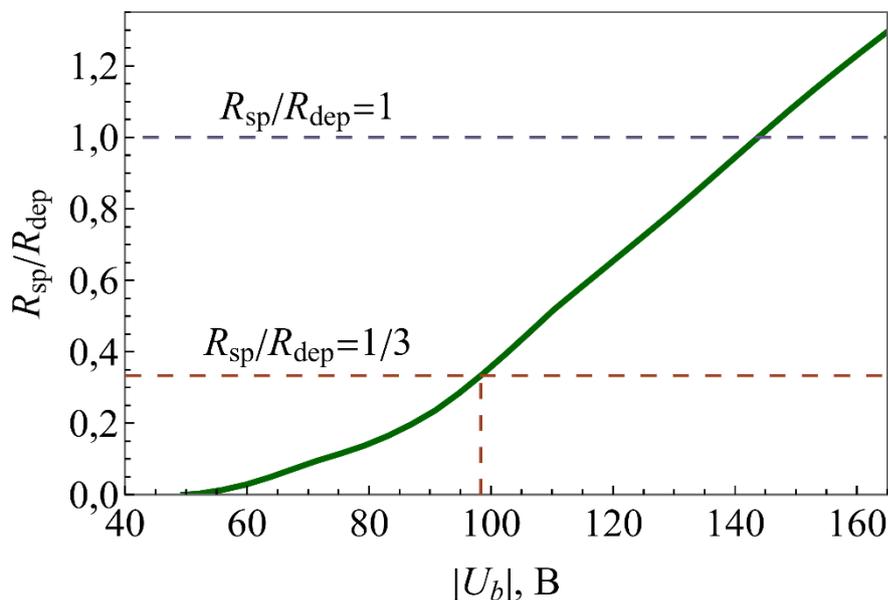


Рисунок 4.15 – Зависимость отношения скорости распыления покрытия ионами  $R_{sp}$  к скорости осаждения  $R_{dep}$  от величины напряжения смещения  $|U_b|$  на подложке. Характеристики плазмы и скорость роста покрытия соответствуют случаю напыления  $TiO_2$  на установке УВН-200МИ в атмосфере чистого кислорода при плотности мощности 3,18 Вт/см<sup>2</sup>, расходе аргона 2,4 мл/мин и расходе кислорода 5,5 мл/мин

Отметим, что при значении модуля напряжения смещения более 145 В скорость распыления превышает скорость напыления, т.е. рост покрытия прекращается. Для изменения кристалличности покрытия величина напряжения смещения должны быть больше 90 В по модулю для того, чтобы все ионы

вносили вклад в производство дефектов. Разумным выбором является  $U_b = -100$  В. При таком напряжении уже генерируется заметное количество вакансий на ион, а скорость распыления составляет около 1/3 от скорости осаждения.

Как было отмечено в главе 3, при напылении покрытий из оксинитридов титана необходимо выбирать режимы работы установки УВН-200МИ с минимальным расходом рабочего газа, обеспечивающим поддержание разряда. Практика показывает, что разряд в данной установке может поддерживаться и без подачи аргона. Таким образом, при напылении с заземленной подложкой расход аргона можно установить равным нулю.

При напылении с подачей смещения главной целью является получение аморфизированного покрытия. Ионы аргона более эффективно генерируют дефекты кристаллической решетки по сравнению с ионами  $O_2^+$  и  $N_2^+$ , что подтверждается зависимостями на рисунке 4.14б. Следовательно, в режимах со смещением необходимо добавлять в газовую атмосферу аргон.

При работе другой установки – ТИОН-2М – стабильность разряда и качества покрытия достигается при ненулевом расходе аргона. Поэтому во всех режимах с различными соотношениями расходов реактивных газов и значений напряжения смещения расход  $Ar$  был одинаковым. Величина напряжения смещения была выбрана такой же, как и в случае установки УВН-200МИ по аналогичным соображениям.

В целом, напыление проводилось в реактивном режиме, так как обе установки не обладают системами обратной связи. Величина суммарного расхода реактивных газов выбиралась так, чтобы избежать области гистерезиса. Расход аргона подбирался из условия, чтобы суммарное давление в системе не превысило предельное для установки значение. Конкретные величины расходов рабочего и реактивных газов для обеих установок приведены выше в Таблице 2.4 (Глава 2).

#### **4.5 Алгоритм выбора напряжения смещения**

На основе сведений и данных, приведенных выше, ниже сформулирован алгоритм выбора напряжения смещения.

1. Диагностируя плазму определяют ее основные характеристики: концентрация носителей заряда  $n_{i,e}$ , температура электронов  $T_e$  и плазменный потенциал  $\Phi_p$ .

2. Вычисляют, например посредством программы SRIM, зависимости коэффициента распыления покрытия  $Y$  и числа вакансий на ион от энергии налетающего иона.

3. Анализируя зависимость числа вакансий от энергии и значения плазменного потенциала определяем минимальное напряжение смещения  $U_{min}$ , которое может вызвать изменение структуры покрытия.

4. По формулам (4.27) и (4.28) рассчитываем зависимость скорости распыления  $R_s$  от величины напряжения смещения  $|U_b|$ .

5. Из эксперимента или расчета по модели РМН, пример которого приведен в главе 3, получаем скорость роста покрытия без смещения.

6. Сравнивая скорости распыления  $R_s$  с величиной скорости роста покрытия определяем максимальное допустимое напряжение  $U_{max}$ , выше которого роста покрытия не происходит.

7. Напряжение смещения выбираем в интервале  $U_{min} < |U_b| < U_{max}$  с учетом соотношения скоростей осаждения  $R_{dep}$  и распыления потоком ионов в сторону образца  $R_{sp}$ , например так, чтобы  $R_{sp}$  не превышало определенной доли (1/3 в данной работе) от  $R_{dep}$ .

#### **4.6 Результаты исследования характеристик плазмы магнетронного разряда в установке УВН-200МИ**

1. Разработана методика регистрации и усреднения ВАХ двойного зонда Ленгмюра, а также определения концентрации носителей заряда и температуры электронов для случая близкого значения частоты дискретизации зонда и частоты генератора разряда плазмы. С помощью данной методики определены характеристики плазмы при работе установки УВН-200МИ в нескольких режимах с разной мощностью и разным составом газовой атмосферы.

2. Из анализа полученных зондовым методом значений концентрации ионов следует, что при любом составе смеси концентрация носителей заряда растет с ростом мощности разряда и/или уменьшением расстояния от зонда до катода. При каждом значении мощности и расстояния концентрация максимальна для аргона, для кислорода и кислорода в смеси с азотом концентрация меньше.

3. Не наблюдается статистически значимого отличия полученных зондовым методом значений температуры электронов при различных значениях мощности, расстояния от катода до зонда и составах газовой смеси магнетронного разряда.

4. Термопарным методом проведены исследования температуры газовой атмосферы при работе установки УВН-200МИ для двух составов атмосферы и двух значений мощности разряда.

5. Проведена оценка зависимости от мощности разряда температуры газовой атмосферы исходя из соотношения между номинальным давлением и расходом аргона при работе установки УВН-200МИ. Результаты в целом соответствуют измерениям с помощью термопары.

6. Разработана столкновительно - излучательная модель плазмы аргона. Модель описывает кинетику основного и 40 возбужденных состояний атома Ar и учитывает следующие процессы: возбуждение и дезактивация состояний атома электронным ударом; радиационный распад возбужденных состояний; самопоглощение излучения; ионизация возбужденных состояний электронным ударом, тушение метастабильных состояний вследствие столкновений со стенками камеры.

7. На основании данной модели разработан метод определения температуры и концентрации электронов в плазме. Он основан на минимизации отличия экспериментальных и вычисленных с помощью СИМ относительных интенсивностей спектральных линий Ar. Метод учитывает интенсивности 20 наиболее ярких спектральных линий излучения Ar и позволяет определять не только температуру и концентрацию электронов, но и среднюю температуру газа, а также характерный размер плазменного объема.

8. Для некоторых режимов работы лабораторной установки среднечастотного магнетронного напыления УВН-200МИ были зарегистрированы оптические спектры излучения, и с помощью данного алгоритма определены параметры плазмы аргона.

9. Значения концентрации и температуры электронов, определенные оптическим методом хорошо согласуются с результатами зондовых исследований. Температура электронов отличается статистически незначимо для обоих методов. Значимое отличие концентрации наблюдается только в одном из четырех случаев.

10. Установлено, что для получения более аморфного покрытия из оксидов и оксинитридов титана при осаждении в установках УВН и ТИОН необходимо добавлять в газовую атмосферу аргон и подавать на подложку напряжение смещения  $U_b = -100$  В. При меньшем значении не все ионы вносят вклад в изменение структура покрытия, а при большем значении перераспыление приводит к тому, что часть поверхности образца остается без покрытия.

11. Разработан алгоритм выбора напряжения смещения на подложке, обеспечивающего аморфизацию покрытия с одной стороны и недостаточного для ингибирования роста покрытия.

Результаты изучения гистерезиса процесса РМН, полученные в главе 3, и результаты, приведенные в данной главе по исследованию параметров плазмы и характеристик взаимодействия тяжелых заряженных частиц с веществом покрытия, позволили выбрать режимы нанесения покрытий из оксидов и оксинитридов титана (см. таблицу 2.3). Следующая глава посвящена изучению морфологических, структурных, оптических, биологических и других свойств пленок, сформированные при данных параметрах.

## **5 Структурные, физические и биологические свойства азотсодержащих оксидных покрытий титана**

Спектр применения покрытий из оксидов и оксинитридов титана достаточно широк и требуемые свойства могут значительно отличаться. Так, азотсодержащие пленки могут обладать свойствами биоактивности, оксидные пленки – биоинертности, а механические свойства важны, например, для сосудистых стентов, покрытия которых должны выдерживать раскрытие стента. Поэтому для изучения влияния режимов работы установки РМН на свойства пленок необходимо в широких пределах варьировать условия напыления.

В данной главе приведены результаты исследований структуры и свойств азотсодержащих покрытий из оксидов титана, полученных методом РМН, с помощью оптической эллипсометрии, растровой электронной микроскопии, рамановской спектроскопии, энергодисперсионного рентгеновского анализа, рентгенофазового анализа. Кроме того, рассмотрены результаты по твердости, смачиваемости и поверхностной энергий покрытий, а также биологических исследований *in vitro*, которые необходимы для изучения возможности медицинского применения имплантатов с исследуемыми покрытиями.

### **5.1 Методы анализа покрытий**

Для исследования структуры поверхности покрытия и его элементного состава использовали растровый электронный микроскоп ESEM Quanta 400 FEG from FEI, оснащенный встроенным EDX-анализатором (EDS analysis system Genesis 4000, S-UTW-Si(Li)detector). С помощью метода энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДРА) были получены данные об элементном составе покрытий. Исследование покрытий проводилось и с использованием спектрального эллипсометрического комплекса "Эллипс-1891 САГ". Измерения проводились при фиксированном угле падения луча света 70 градусов в диапазоне длин волн от 250 до 1000 нанометров. Для измерения толщины пленок и расчета дисперсионных зависимостей использовалась модель отражающей системы,

состоящей из среды, однородной изотропной пленки и однородной изотропной подложки. Применение данной модели позволяет получать погрешность измерения параметров не более 5%.

Для исследования структуры и фазового состава покрытий использовался рентгенофазовый анализ (XRD, D8 Advance, Bruker, Germany) в геометрии скользящего луча,  $\text{Cu K}\alpha$ -излучение ( $\lambda = 0,154$  нм, напряжение 40 кВ, ток 40 мА). Структура осажденных пленок исследовалась методом Рамановской спектроскопии. Рамановские спектры были получены с использованием комплекса Centaur U HR, включающего в себя спектрометр с разрешением 0,01 нм, получаемым за счет использования монохроматора с двойной дисперсией. В качестве источника излучения применялся одномодовый лазер с длиной волны 538,2 нм, мощностью 50 мВт. Для измерения твердости и модуля Юнга покрытий использовали нанотвердомер “Nano Hardness Tester”. Данные о химическом составе покрытий получены с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (Thermo Scientific K-Alpha Nexsa).

Контактный угол смачивания  $\theta$  и поверхностная энергия  $\sigma$  измерялись с помощью прибора Kruss Easy Drop. Для выявления химических связей, присутствующих в покрытиях Ti-O и Ti-O-N, использовался метод инфракрасной спектроскопии (Thermo Nicolet 6700).

## **5.2 Экспериментальное обоснование выбора напряжения смещения на подложке**

### *5.2.1 Экспериментальное обоснование выбора напряжения смещения на подложке*

В главе 4 был предложен алгоритм выбора напряжения смещения  $U_b$  на подложке при РМН, обеспечивающего аморфизацию полученного покрытия. Там отмечено, что при  $U_b = -100$  В в объеме пленки генерируется заметное количество вакансий, а скорость распыления покрытия потоком налетающих ионов не превышает 1/3 от скорости осаждения.

Для проверки данной теоретической оценки была проведена серия напылений при различных значениях напряжения смещения на подложке. Результаты рентгеноструктурного анализа соответствующих покрытий приведены на рисунке 5.1.

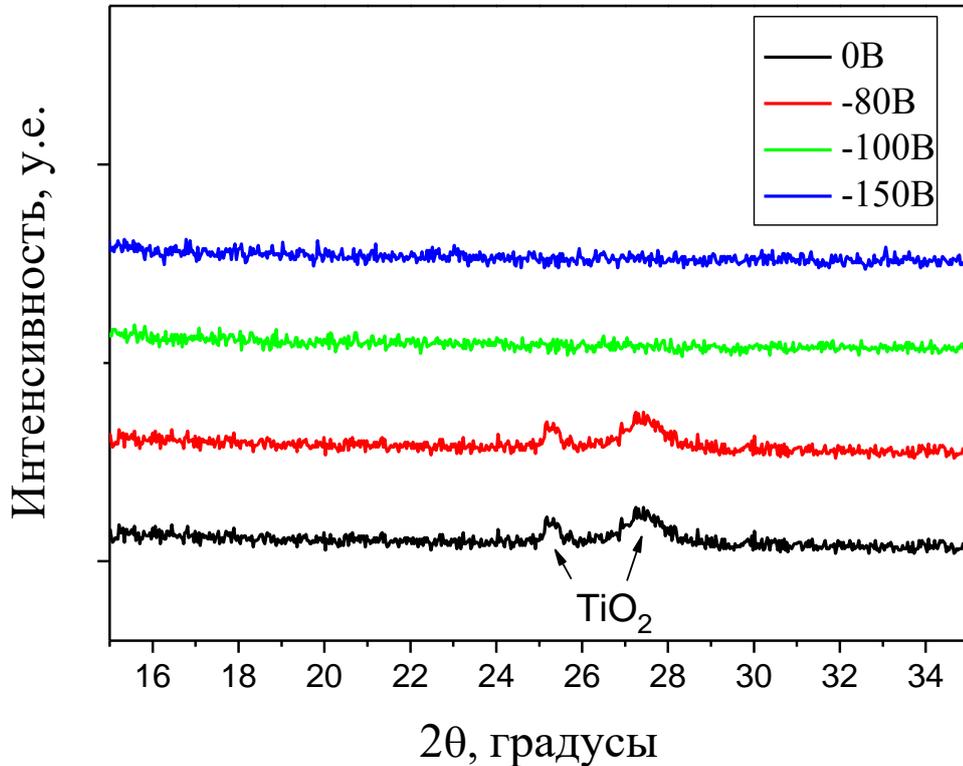


Рисунок 5.1 – Дифрактограммы Ti-O-N покрытий, полученных методом РМН при различных значениях напряжения смещения на подложке

Отметим, что пики, характерные для кристаллического оксида титана присутствуют только при значениях напряжения смещения на подложке менее 100 В по величине. При  $U_b = -100$  В и больших по модулю значениях данные пики отсутствуют. Кроме того, было зафиксировано, что при значении  $U_b = -150$  В перераспыление приводило к тому, что до 15–20% поверхности образца оказывалась без покрытия. Данные результаты хорошо согласуются с результатами применения алгоритма выбора напряжения.

### 5.2.2 Пленки, полученные с помощью установки УВН-200МИ

Были проведены эллипсометрические исследования азотсодержащих покрытий из оксидов титана, полученных на установке УВН при различных соотношениях реактивных газов и значениях напряжения смещения, подаваемого на подложку. В таблице Таблица 5.1 приведены значения скорости осаждения и показателя преломления пленок.

Таблица 5.1 – Скорость осаждения  $v$  и показатель преломления  $n$  (при 588 нм) пленок, полученных с помощью установки УВН

Соотношение расходов $Q(O_2) / Q(N_2)$	Напряжение смещения $U_b$ , В			
	0	-100	0	-100
	$v$ , нм/мин		$n$	
1/0	3,58±0,18	2,99±0,12	2,24±0,09	2,50±0,06
1/1	3,47±0,16	2,73±0,09	2,26±0,10	2,64±0,10
1/3	3,27±0,15	2,96±0,09	2,26±0,01	2,42±0,07

При отсутствии напряжения смещения скорость роста пленок больше, чем при наличии смещения, и уменьшается с увеличением относительного расхода азота. При наличии смещения скорость осаждения слабо зависит от соотношения расходов газов и имеет небольшой минимум при  $Q(O_2) / Q(N_2) = 1/1$ . Такую зависимость скорости осаждения от условий эксперимента можно объяснить различием потока ионов в сторону катода и коэффициента распыления материала катода при различных составах газовой атмосферы разряда. Показатель преломления зависит от многих факторов, включая химический состав, кристаллическую структуру и плотность пленки. Плотность пленки может влиять на показатель преломления, так как более плотные пленки имеют больше атомов или молекул на единицу объема, что увеличивает вероятность взаимодействия светового луча с материалом.

На рисунке 5.2 представлены зависимости абсолютного показателя преломления азотсодержащих покрытий из оксидов титана от длины волны.

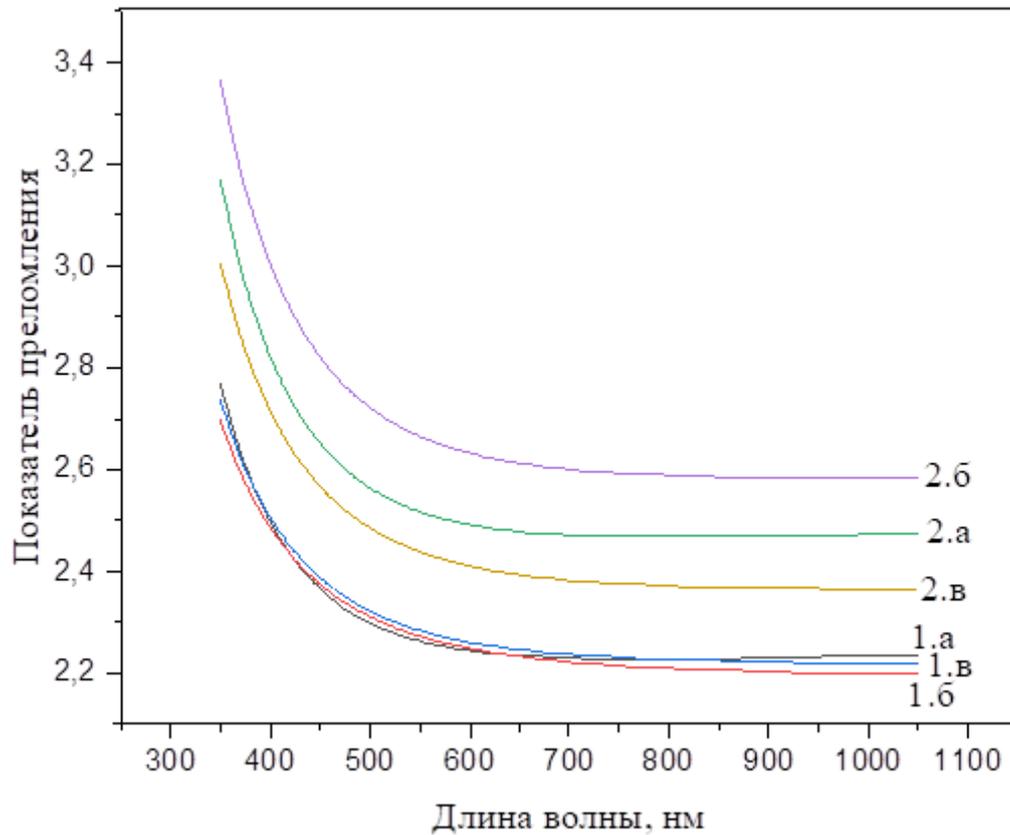


Рисунок 5.2 – Зависимости показателя преломления от длины волны для пленок, полученных на установке УВН. Цифра «1» соответствует напылению без смещения  $U_b = 0$ , «2» – со смещением  $U_b = -100$  В. Буквы обозначают соотношение расходов газов  $Q(O_2) / Q(N_2) = 1/0$  (а),  $1/1$  (б),  $1/3$  (в)

При отсутствии смещения кривые дисперсии для различных соотношений расходов газов практически совпадают. Напыление при наличии смещения на подложке  $U_b = -100$  В приводит к заметному увеличению показателя преломления, что свидетельствует о нестехиометричной структуре полученных покрытий. При увеличении относительного расхода азота происходит уменьшение показателя преломления, что может свидетельствовать об изменении структуры пленок и уменьшении содержания кислорода в покрытии, так как согласно [145] увеличение содержания кислорода в пленки приводит к резкому увеличению показателю преломления. В целом, такое отличие в ходе кривых дисперсии характерно для магнетронных покрытий из оксида и нитрида титана. Это подтверждается данными из литературы [146, 147], где рассмотрены

подобные пленки стехиометрического состава и показано, что вид зависимости показателя преломления от длины волны для этих пленок может заметно различаться.

Основные результаты измерений характеристик покрытий полученных на установке УВН представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Характеристики покрытий, полученных на УВН в среде реактивных газов и в смеси реактивных газов с аргоном с использованием смещения на подложке

Параметр	Значение				
	Сталь	TiON	TiON	TiON	TiON
Образец	Сталь	TiON	TiON	TiON	TiON
$Q(O_2) / Q(N_2)$	–	1/1	1/3	1/1	1/3
$U_b$ , В	–	0	0	-100	-100
$R_a$ , нм	32,1±2,0	35,3±2,0	36,0±1,9	25,3±1,5	38,1±1,9
$L$ , нм	–	270,0±6,0	290,0±7,0	190,0±7,0	213,0±8,0
$\theta_w$ (град)	74,0±2,0	94,5±0,5	95,0±3,0	105,0±0,9	112,0±2,0
$\langle H \rangle$ , ГПа	2,1±0,3	4,4±0,4	3,8±0,2	4,7±0,2	5,8±0,2
$\langle E \rangle$ , ГПа	220,0±8,0	67,0±3,0	78,0±5,0	65,0±3,0	56,0±4,0
$\sigma$ (мДж/м <sup>2</sup> )	30,0±2,0	9,9±0,9	20,0±4,0	15,6±0,8	15,0±2,0
$\sigma_D$ (мДж/м <sup>2</sup> )	12,0±1,0	4,5±0,6	20,0±4,0	6,1±0,4	6,6±0,9
$\sigma_P$ (мДж/м <sup>2</sup> )	18,0±1,0	5,4±0,4	0,1±0,1	9,5±0,4	8,8±0,8

Примечание:  $Q(O_2) / Q(N_2)$  – величина отношения расходов реактивных газов при РМН,  $U_b$  – напряжение смещения на подложке,  $L$  – толщина покрытия,  $\langle H \rangle$  – нанотвердость,  $\langle E \rangle$  – модуль Юнга,  $R_a$  – шероховатость,  $\theta_w$  – контактный угол смачивания воды,  $\sigma$  – поверхностная энергия,  $\sigma_D$  – дисперсионная компонента поверхностной энергии,  $\sigma_P$  – полярная компонента поверхностной энергии

Покрытия на основе оксида титана имеют более высокие значения механических констант по сравнению с покрытиями из оксинитрида титана, что может быть связано с особенностями структуры и химического состава этих покрытий. Электрическое смещение на подложке, подаваемое при осаждении покрытий, оказывает влияние на свойства получаемых покрытий, в частности, приводит к росту модуля Юнга, что делает покрытия более жесткими и устойчивым к деформациям. Результаты, полученные методом сидячей капли,

свидетельствуют, что покрытия, осажденные при отрицательном смещении, обладают более высоким уровнем гидрофобности, нежели покрытия, напыленные при заземленной подложке в атмосфере аргона.

Исследования морфологии покрытий методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) позволяют получить детальную информацию о структуре и качестве покрытия. На рисунке 5.3 представлены характерные результаты этих исследований. В данном случае результаты исследований показывают, что структура полученных покрытий является однородной, то есть не содержит видимых дефектов, таких как трещины, пузырьки или неоднородности. Это говорит о высоком качестве покрытия и его способности обеспечивать надежную защиту поверхности материала (рисунок 5.3а).

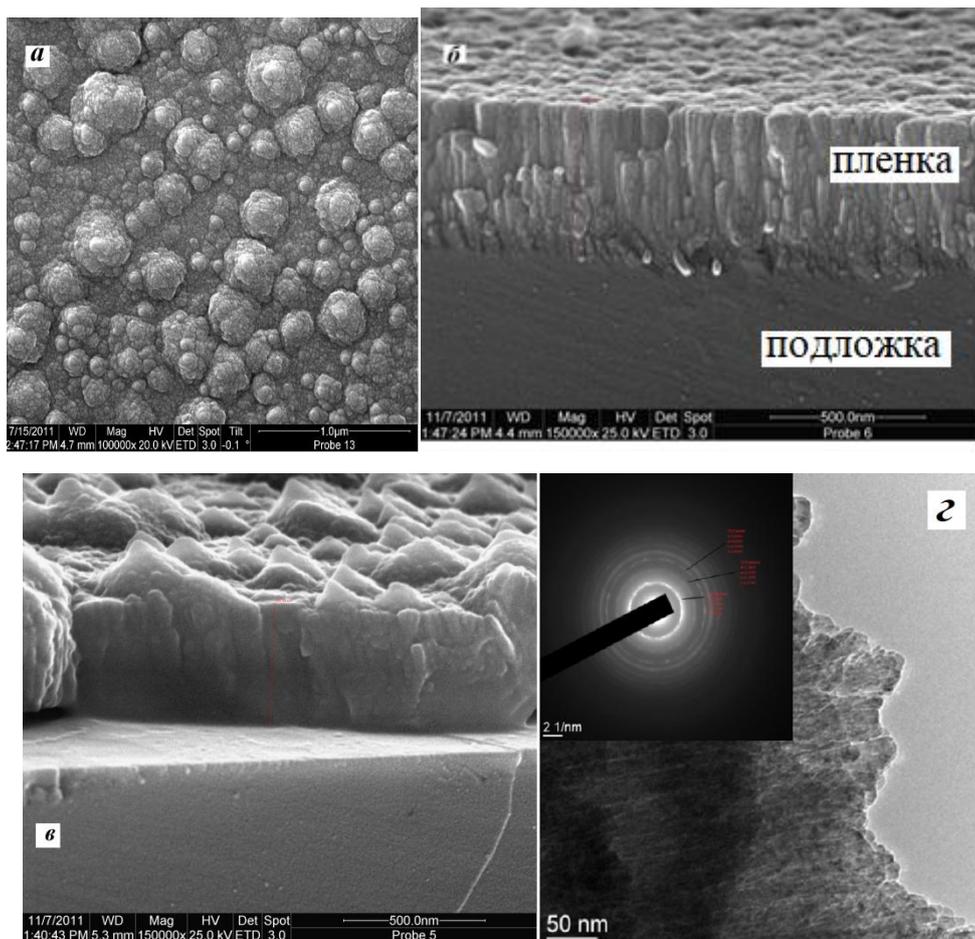


Рисунок 5.3 – РЭМ – изображения покрытий УВН: (а)  $\text{TiON}$  ( $\text{O/N} = 1/1$ ), (б)  $\text{TiO}_2$  ( $\text{O/N} = 1/0$ ), (в)  $\text{TiON}$  ( $\text{O/N} = 1/1$ ), (г) ПЭМ-изображение  $\text{TiON}$  ( $\text{O/N} = 1/1$ ) и электронограмма локальной области покрытия

Покрытие состоит из сферических фрагментов (зерен), размер которых варьируется в интервале (6–75) нм. Функция распределения зерен по размерам двухмодальная с максимумами в областях 10–20 нм и 30–40 нм. В структуре пленки высока доля границы раздела фаз, объемная доля которой достаточно высокая (~30 %). Пленка состоит, как минимум, из двух фаз с кристаллической и аморфной структурой. Субзерна покрытия – текстурированные столбцы, средний поперечный размер которых составляет  $(40 \pm 7)$  нм. Покрытие на основе  $\text{TiO}_2$  имеет колонковую структуру (рисунок 5.3 б).

В структуре пленки высока доля границ раздела структурных элементов. Структура пленки может быть интерпретирована в рамках структурной зонной диаграммы Торнтона [148] представленной на рисунке 5.4 .

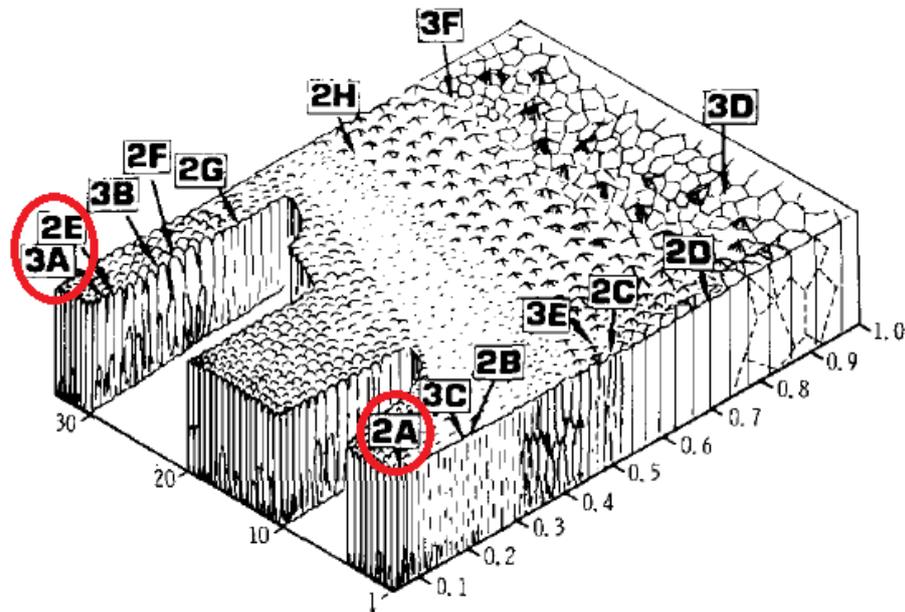


Рисунок 5.5 – Диаграмма Торнтона[149]

Микроструктура пленки, наблюдаемая на рисунке 5.3б, относится к зоне 1(2E,3A,2A) . Структура пленки представлена вертикальными зернами с достаточно плотной морфологией. Процессы диффузии слабо развиты в этой зоне из-за низкой подвижности атомов. Наличие азота в составе атмосферы разряда приводит к измельчению структурных элементов покрытия. Наличие отрицательного смещения

в процессе напыления изменяет характер зёрненной структуры и приводит к образованию аморфного покрытия. Увеличение плотности и измельчение растущих зерен в результате ионной бомбардировки связано с образованием аморфного покрытия (рисунок 5.3в).

Изображение и электронограмма Ti-O-N покрытия, представленные на рисунке 5.3г, показывают, что пленка состоит из кристаллических включений и аморфной матрицы. Межплоскостные расстояния, полученные из электронограммы, характерны для полиморфных модификаций диоксида титана: TiO<sub>2</sub> анатаз:  $d = 0,35965$  нм,  $a = 0,37970$  нм,  $c = 0,95790$  нм, (101); TiO<sub>2</sub> рутил:  $d = 0,19696$  нм,  $a = 0,45940$  нм,  $c = 0,29590$  нм, (210). Таким образом, Ti-O-N пленки содержат обе эти кристаллические модификации. Это характерно как для оксинитридных, так и покрытий оксидов титана.

На рисунке 5.6 представлены результаты рамановской спектроскопии для покрытий, полученных на установке УВН-200МИ. Данные спектры отображают присутствие в покрытиях основных структурных модификаций диоксида титана и хорошо согласуются результатами, полученными автором в работе [150].

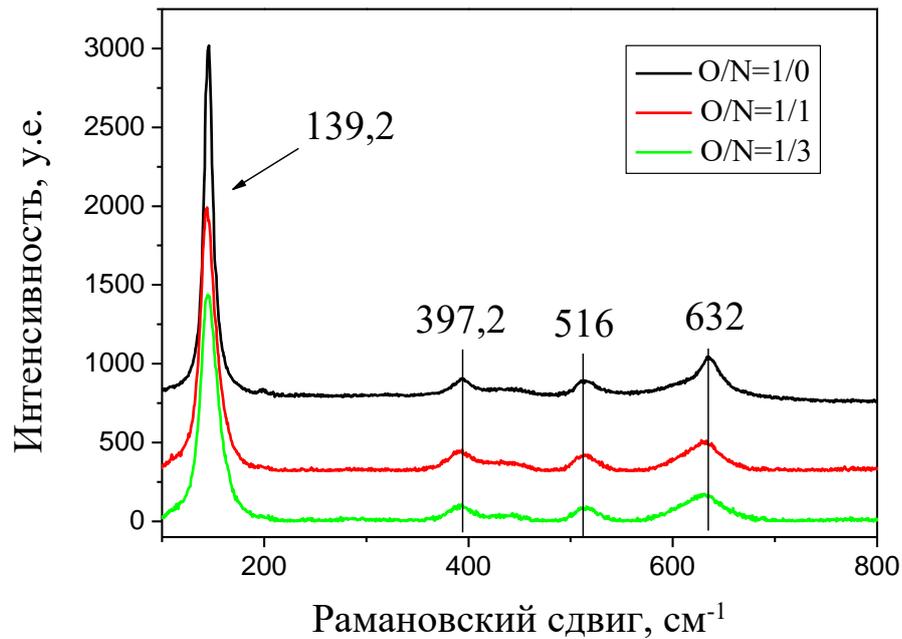


Рисунок 5.6 – Спектры комбинационного рассеяния пленок из оксидов и оксинитридов титана, полученных на установке УВН при соотношении расходов  $Q(O_2) / Q(N_2) = 1/0, 1/1, 1/3$

В процессе осаждения с заземленной подложкой ( $U_b = 0$  В) доминирующей кристаллической фазой в покрытии является анатаз. В спектре рамановского рассеяния покрытия наблюдаются все пики, характерные для спектра анатаза:  $E_{g1}$  ( $139,2 \text{ см}^{-1}$ ),  $B_{1g}$  ( $397,2 \text{ см}^{-1}$ ),  $(A_{1g}+B_{1g})$  ( $516 \text{ см}^{-1}$ ),  $E_{g3}$  ( $632 \text{ см}^{-1}$ ). Отметим, что пики образца смещены в область бóльших волновых чисел относительно пиков природного анатаза ( $142, 397, 517, 638 \text{ см}^{-1}$ ). Сдвиг пиков относительно значений, соответствующих природным модификациям  $TiO_2$ , может свидетельствовать о возникновении напряжений и дефектов в структуре покрытия вследствие особенностей формирования методом РМН. Кроме того, деформацию связей в кристаллической структуре может вызывать наличие азота в междуузельной или замещающей форме.

Пленки, сформированные на установке УВН, были исследованы методом оптической спектроскопии распыленных атомов. В целом, осажденные при режимах  $O/N = 1/1, 1/2$  и  $1/3$  покрытия имеют схожие зависимости интенсивностей линий

излучения элементов от времени распыления, поэтому на рисунке 5.7 представлены результаты только для одного режима  $O/N = 1/1$ .

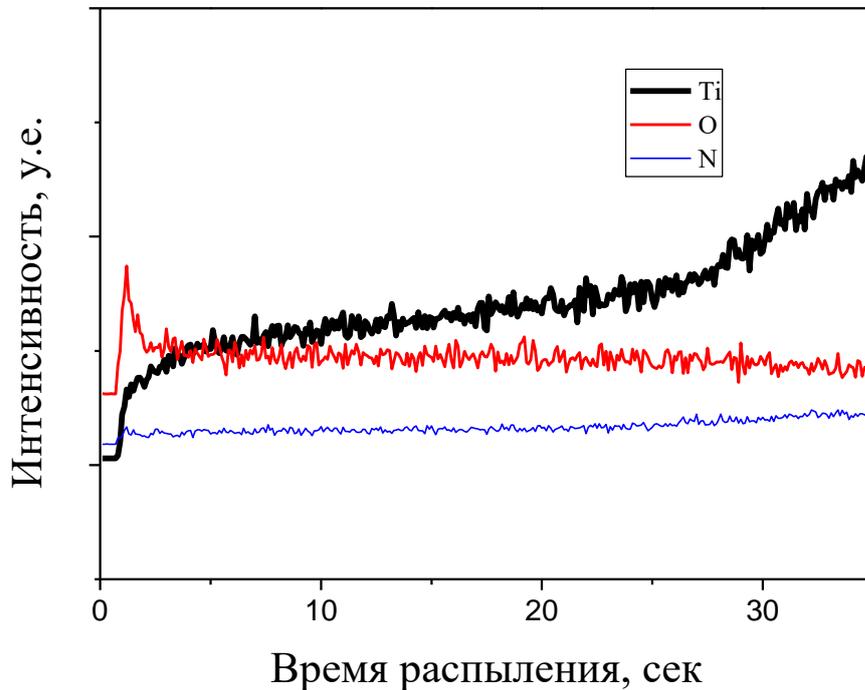


Рисунок 5.7 – Зависимость интенсивностей линий оптического излучения атомов покрытия от времени распыления. Пленка изготовлена на установке УВН в режиме  $O/N = 1/1$

Для всех спектров характерны максимумы интенсивности линий излучения кислорода и азота в области приповерхностного слоя покрытия. Согласно [148] это свидетельствует о структуризации пленки и образовании в покрытии кристаллических фаз. Далее, с ростом времени распыления, наблюдается незначительное увеличение интенсивности линии излучения азота и незначительное же уменьшение интенсивности для кислорода, что свидетельствует о сравнительно равномерном распределении этих элементов по глубине образца.

Интенсивность линии излучения титана в целом растет при увеличении времени распыления. Содержание титана испытывает резкий скачок в приповерхностном слое и далее растет в глубине покрытия со скоростью, увеличивающейся при приближении к поверхности подложки. Это можно объяснить тем, что для обеспечения адгезии покрытия перед напылением оксинитрида титана на

подложку наносился тонкий слой металлического титана. Типичный ИК-спектр покрытий представлен на рисунке 5.8.

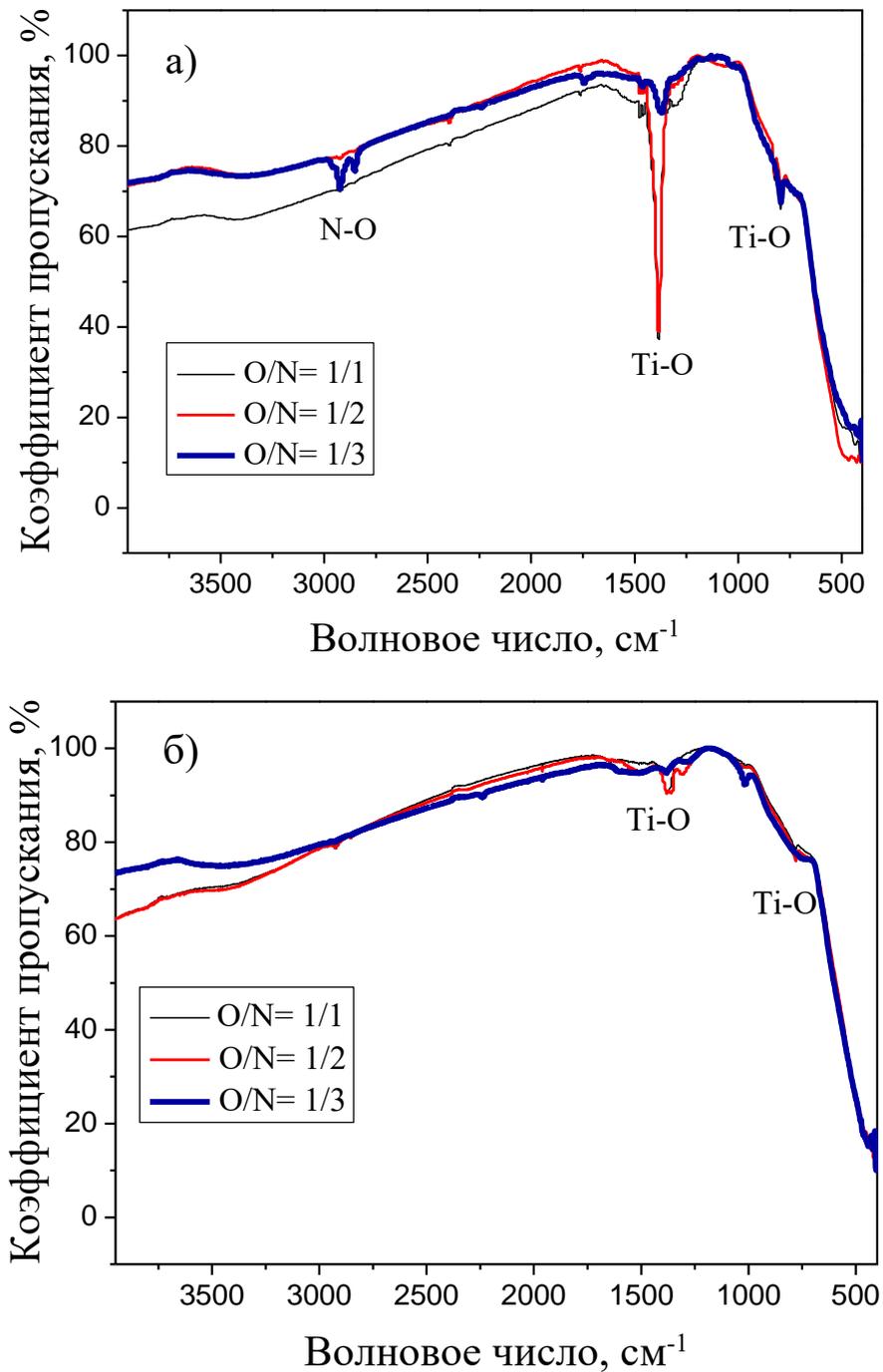


Рисунок 5.8 – Инфракрасные спектры пропускания покрытий, полученных на установке УВН в газовой среде  $Q(O_2) / Q(N_2) = 1/1, 1/2, 1/3$  (а)  $U_b = 0$  В (б)  $U_b = -100$  В. По оси абсцисс отложено значение волнового числа ( $cm^{-1}$ ), а по оси ординат – процент пропускания света (%).

Наличие полос поглощения, соответствующих колебаниям Ti-O групп при  $1357\text{ см}^{-1}$  и  $790\text{ см}^{-1}$ , указывает на наличие Ti-O связей в покрытиях и подтверждает образование упорядоченной кристаллической структуры оксида титана в пленке. В покрытиях, полученных при осаждении в режиме  $O / N = 1/3$ , полоса поглощения при  $1357\text{ см}^{-1}$  имеет высоту пика значительно меньшую, чем в остальных пленках. Это можно объяснить ростом содержания междоузельного азота, выступающего в роли дефекта, и не позволяющего формировать Ti-O связи. Кроме того, в данном режиме отмечены полосы поглощения при  $2800$  и  $2900\text{ см}^{-1}$ , характерные для N-O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>-O связей. При наличии отрицательного смещения на подложке полосы поглощения Ti-O групп значительно менее выражены, что может свидетельствовать о низкой степени кристалличности соответствующих покрытий.

Отметим, что в ИК-спектрах покрытий обнаруживаются только полосы поглощения, характерные для связей Ti-O, N-O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>-O. Кроме того, элементный анализ показывает наличие азота в пленках Ti-O-N, но не обнаруживает устойчивых соединений нитридов титана. Все это может быть связано с тем, что азот находится в виде точечных дефектов в структуре оксида – междоузельных атомов или, что более вероятно, в области межзеренной границы. В этом случае формируется слой из оксидов азота, который может препятствовать дальнейшему росту кристаллита TiO<sub>2</sub> в процессе РМН [151].

### *5.2.3 Пленки, полученные с помощью установки ТИОН-2М*

Для выявления общих для различных установок РМН закономерностей роста покрытий оксинитрида титана также была проведена серия напылений покрытий с помощью установки ТИОН-2М и изучены свойства полученных пленок. На рисунке 5.9 представлены дифрактограммы, а на рисунке 5.10 – спектры комбинационного рассеяния данных покрытий. Пленки осаждали как с подачей отрицательного смещения ( $U_b = -100\text{ В}$ ), так и без него, при заземленной подложке ( $U_b = 0\text{ В}$ ).

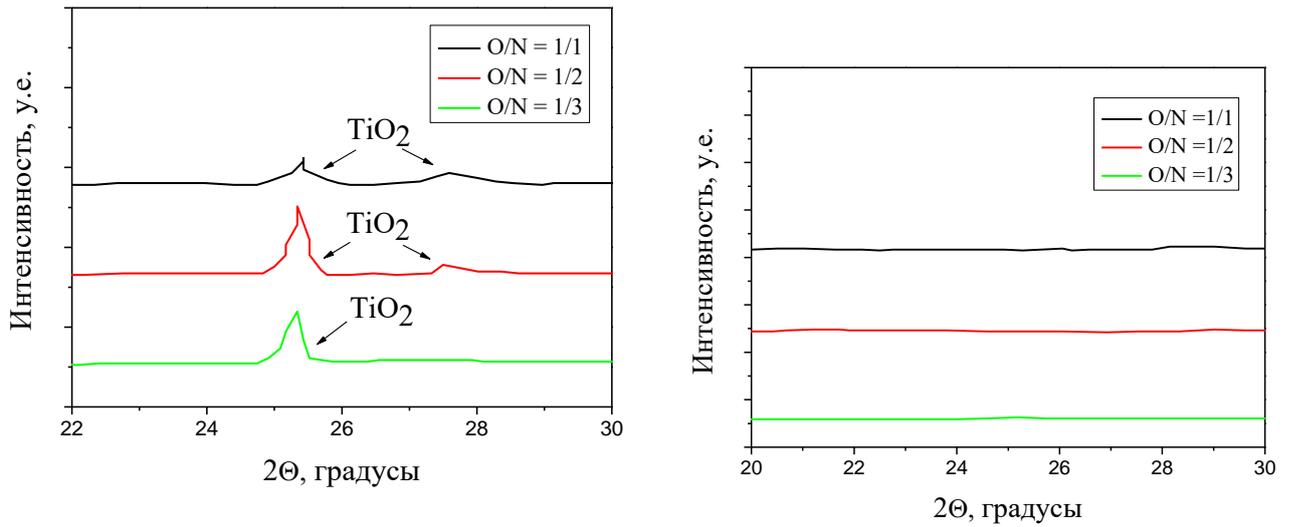


Рисунок 5.9 – Дифрактограммы пленок ТИОН-2М, осажденных из плазмы без смещения (слева) и со смещением (справа)

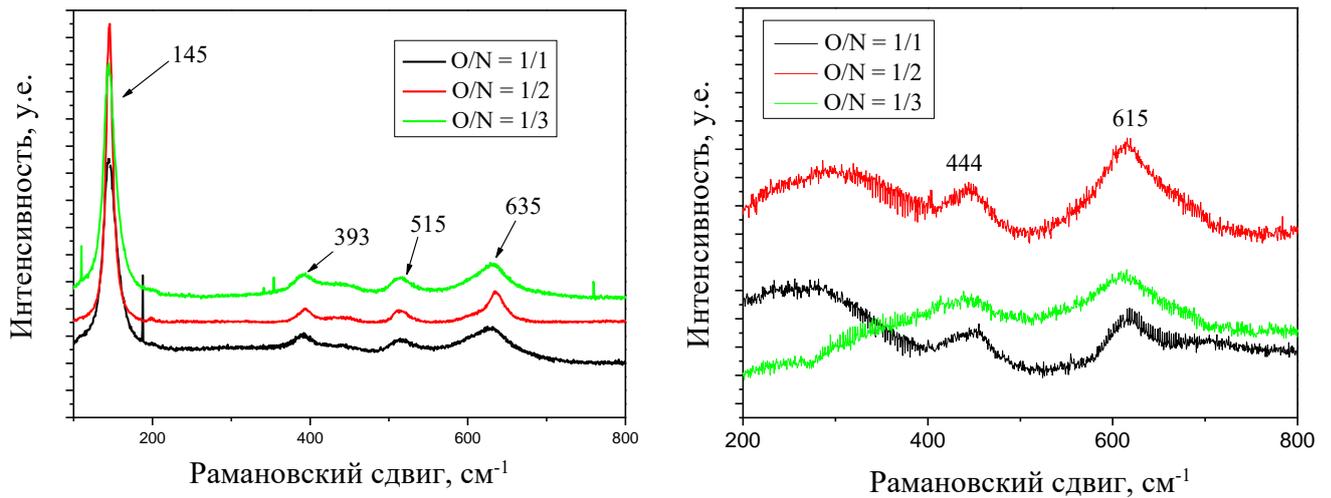


Рисунок 5.10 – Спектры комбинационного рассеяния пленок, полученных на установке ТИОН-2М при заземленной подложке (слева) и при поданном на подложку отрицательном смещении -100 В (справа)

По дифрактограммам были вычислены размеры кристаллитов и соответствующие массовые доли фаз анатаза и рутила в покрытии. Результаты приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3. – Величины размеров кристаллитов и массовой доли анатаза и рутила (XRD) для образцов азотсодержащих оксидов титана, полученных методом РМН при различных соотношениях расходов газов  $Q(O_2) / Q(N_2)$  и разных величинах напряжения смещения  $U_b$

$Q(O_2) / Q(N_2)$	$U_b, В$	Размер кристаллита, нм		Массовая доля, %	
		анатаз	рутил	анатаз	рутил
1/1	0	21,83	9,90	63,30	34,15
1/2	0	36,08	10,31	89,18	9,79
1/3	0	31,65	5,84	89,99	9,05
1/1	-100	-	-	0	100,00
1/2	-100	-	-	0	100,00
1/3	-100	-	-	-	-

Отметим, что в случае напыления при заземленной подложке добавление азота приводит к снижению массовой доли рутила с 34,15% в пленке  $O/N = 1/1$  до 9,05% в пленке  $O/N = 1/3$ , при этом доля анатаза увеличивалась с 63,30% до 89,99%, т.е. подавляется фазовый переход от анатаза к рутилу. В то же время размер кристаллитов анатаза увеличивается с 21,83 нм в пленке  $O/N = 1/1$  до 36,08 нм в пленке  $O/N = 1/2$ . Дальнейшее добавление азота снижает его до 31,65 нм в пленке  $O/N = 1/3$ . Тенденция к изменению размера кристаллитов рутила аналогична зависимости для анатаза.

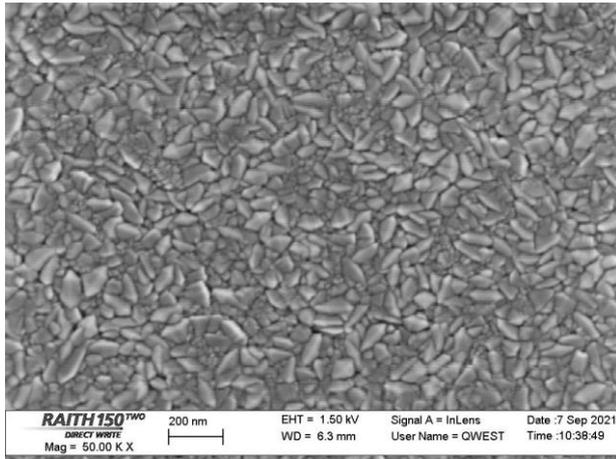
Наличие отрицательного смещения на подложке приводит уменьшению кристалличности пленки и фазовому переходу от анатаза к рутилу. Отметим, что слабый пик рутила наблюдается только на рентгенограммах пленок  $O/N = 1/1$  и  $O/N = 1/2$ , а в случае пленки  $O/N = 1/3$  характерные для оксида титана пики отсутствуют. В режиме со смещением на подложке получить информацию о размере кристаллитов было сложно, так как аппроксимация пиков была затруднительна.

На рисунке 5.10 в спектрах комбинационного рассеяния для пленок, осажденных при заземленной подложке, можно видеть типичные моды анатаза:  $145 \text{ см}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $197 \text{ см}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $393 \text{ см}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ),  $515 \text{ см}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ),  $515 \text{ см}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ) и  $635 \text{ см}^{-1}$  ( $E_g$ ). Добавление азота в случае пленки  $TiON 1/3$  приводит к возникновению моды

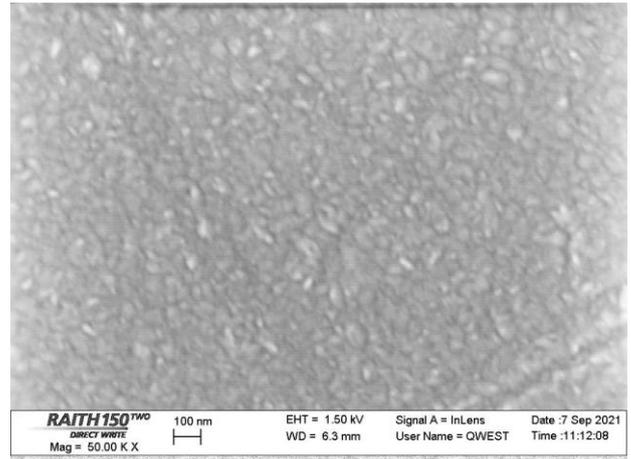
$612\text{ см}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ), характерной для природного рутила ( $442, 610\text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует о фазовом переходе от анатаза к рутилу. В спектрах для пленок, осажденных с отрицательным смещением на подложке, присутствуют только моды, характерные для рутила, полученные значения составили:  $444\text{ см}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $615\text{ см}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ). Сдвиг пиков относительно значений, соответствующих природным модификациям  $TiO_2$ , аналогично природе изменений покрытий рассмотренных ранее, полученных на установке УВН-200МИ.

Отметим, что в случае отсутствия смещения на подложке в пленках формируются фазы анатаза и рутила с разными долями, в зависимости от соотношения  $Q(O_2) / Q(N_2)$ , но отсутствуют пики от нитрида титана. При этом можно полагать, что в пленках существуют кристаллиты  $TiO_2$  в виде анатаза и рутила, которые находятся в азотсодержащей матрице. В случае напыления со смещением на подложке получены аморфные пленки.

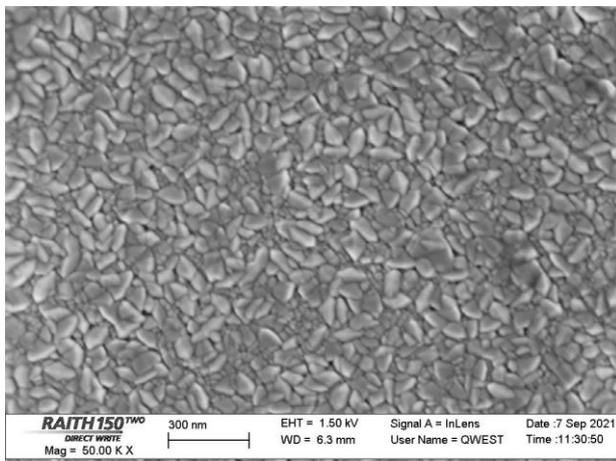
На рисунке 5.11 представлены результаты исследований пленок, полученных на установке ТИОН-2М, методом сканирующей электронной микроскопии. Покрытия, напыленные при заземленной подложке, состоят из характерных рисообразных зёрен. Осаждение при наличии отрицательного смещения на подложке приводит к исчезновению этих зерен и образованию гладкой поверхности без особых характеристик.



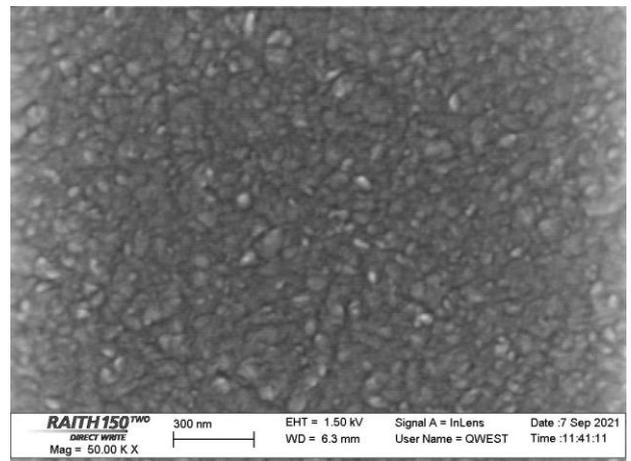
O/N = 1/1 (0B)



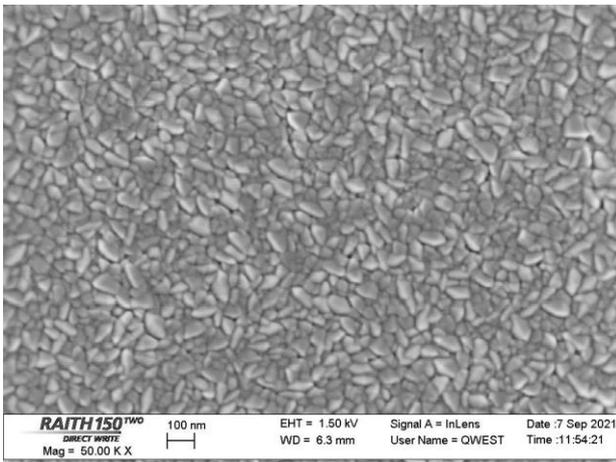
O/N = 1/1 (-100B)



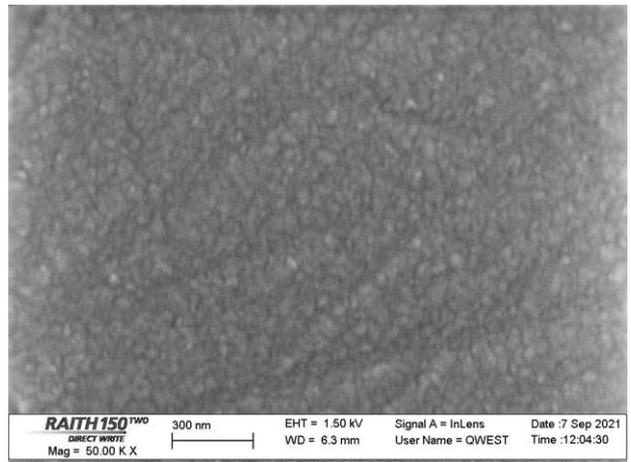
O/N = 1/2 (0B)



O/N = 1/2 (-100B)



O/N = 1/3 (0B)



O/N = 1/3 (-100B)

Рисунок 5.11 – СЭМ изображения TiON пленок, осажденных на установке ТИОН-2М при заземленной подложке (слева) и при наличии на ней отрицательного смещения (справа). В скобках после обозначения режима указано напряжение смещения

Образование аморфной пленки при отрицательном напряжении на подложке вызвано, по всей видимости, несколькими факторами [152]. Ионная бомбардировка покрытия может привести к изменению механизма роста с зародышевого механизма Фольмера - Вебера на послойный механизм Франка - ван дер Мерве, что можно объяснить увеличением количества центров зародышеобразования и перемешиванием материала покрытия при воздействии ионов. Кроме того, часть образовавшихся островков кристаллической фазы может быть распылена.

Химический состав пленок изучался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Результаты представлены на рисунке 5.12.

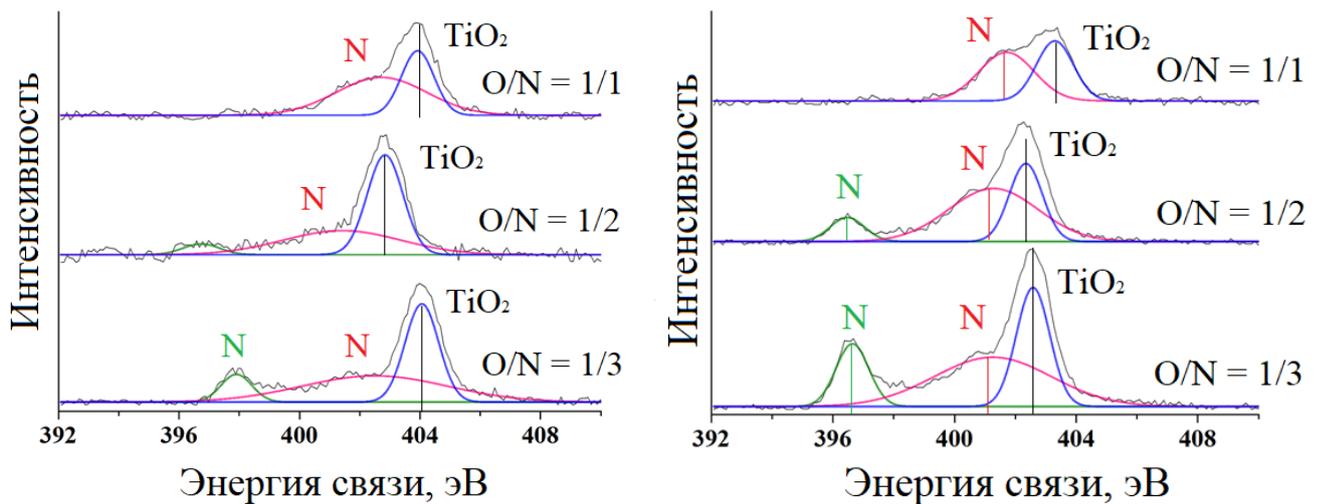


Рисунок 5.12 РФЭС-спектры основного уровня N 1s пленок TiON, осажденных при заземленной подложке (слева) и при поданном на подложку отрицательном смещении (справа)

Во всех спектрах основного уровня N 1s наблюдался один общий пик, расположенный около 402 эВ, который можно отнести к хемосорбированной молекуле азота N<sub>2</sub> [153]. Пики в диапазонах 403÷404 эВ и 396÷398 эВ соответствуют междузельному и замещающему азоту в TiO<sub>2</sub> [154].

Добавление азота в реактивную атмосферу приводит к образованию замещающего азота в пленках, осажденных без напряжения смещения на подложке и со смещением напряжения на подложке. Это явление хорошо согласуется с литературными данными [155]: избыточный замещающий азот появляется только после занятия всех междуузельных позиций. В тоже время считается, что при низкой концентрации примеси предпочтительным является замещающий азот, тогда как при более высоком содержании может возникнуть больше кислородных вакансий вместе с замещающим и междуузельным азотом [156]. Отметим также, что интенсивность пика замещающего азота в пленках, нанесенных со смещением подложки, выше, чем в пленках, нанесенных без смещения.

На рисунке 5.13 показаны РФЭС-спектры, демонстрирующие состояния O 1s и Ti 2p в пленках.

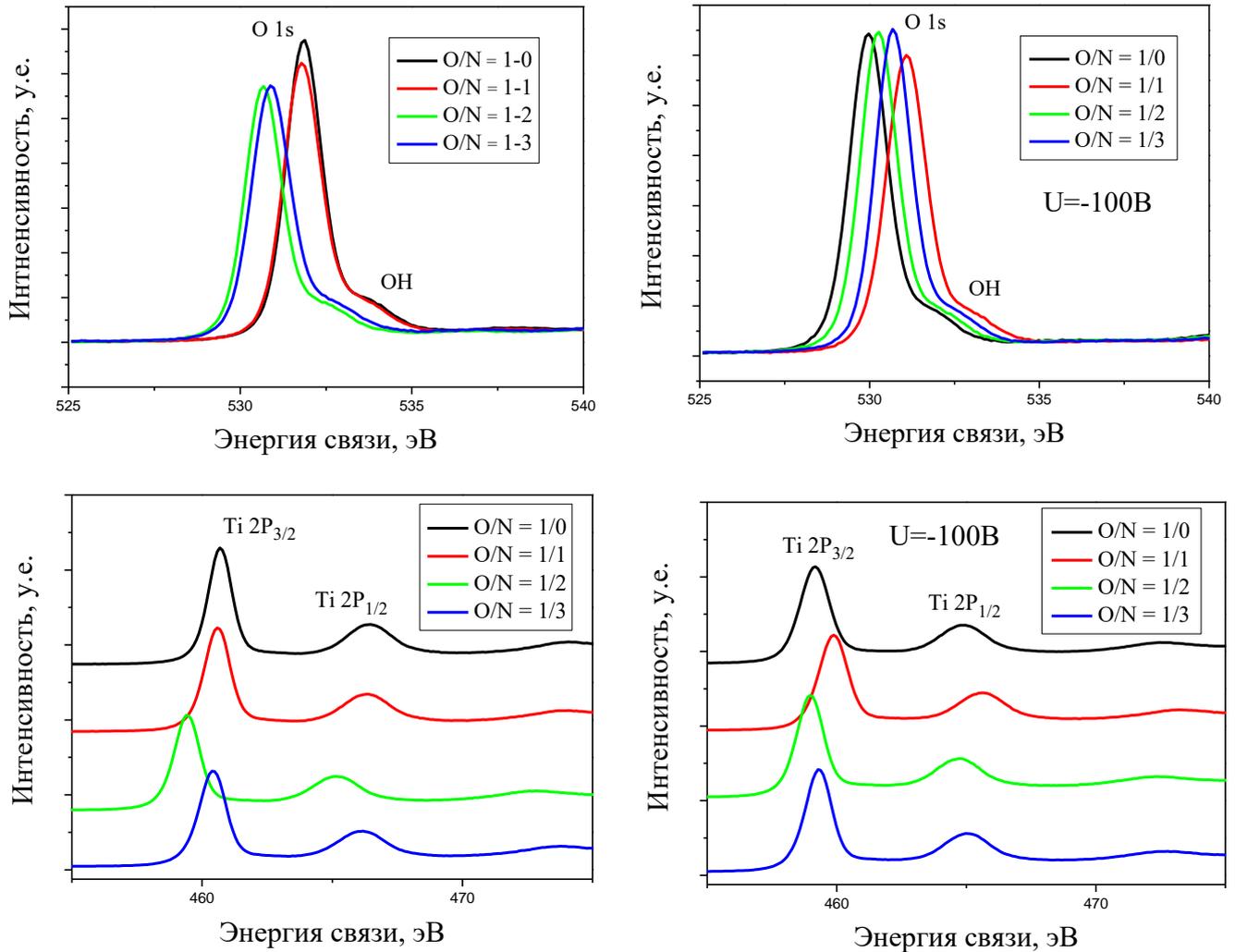


Рисунок 5.13 – РФЭС-спектры для пленок  $\text{TiON}$ , напыленных при различных соотношениях азота и кислорода как при заземленной подложке (слева), так и при отрицательном смещении на подложке (справа). Пределы изменения энергии подобраны так, чтобы продемонстрировать пики основного уровня O 1s (сверху) или пики Ti 2P (снизу)

Спектры Ti 2P представляют собой типичный дублет, состоящий из двух пиков при 459 эВ и 465 эВ, соответствующих состояниям Ti 2P<sub>3/2</sub> и 2P<sub>1/2</sub>. Пики O 1s при 531 эВ и 532 эВ могут быть отнесены к связи Ti-O в TiO<sub>2</sub> и группе -OH на поверхности пленки, соответственно [157, 158].

В целом, согласно данным РФЭС на поверхности образцов сформированы покрытия состава TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. Показано, что варьирование концентрации азота и наличие отрицательного смещения на подложке являются эффективными

инструментами для нанесения покрытий с требуемыми свойствами. Так, увеличение концентрации азота в плазме разряда приводит к перераспределению кристаллической фазы пленки  $TiO_xN_y$ . Доля фазы анатаза растет, как и размер ее кристаллитов. Режимы напыления без смещения на подложке можно использовать для создания биоинертных покрытий, а режимы со смещением на подложке – для создания биоактивных покрытий, являющихся источниками соединений азота.

Контактный угол покрытий, полученных на установке ТИОН-2М, был измерен на установке Easy Drop методом сидячей капли. Для расчета поверхностной энергии использовались данные контактного угла смачивания по трем жидкостям (деионизованная вода, глицерин, формамид). Результаты приведены в Таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Основные характеристики смачиваемости TiON покрытий полученных на установке ТИОН-2М, полученных при различных составах газовой смеси и разных величинах напряжения смещения

$\frac{Q(O_2)}{Q(N_2)}$	$U_b, V$	$\theta_b, ^\circ$ вода	$\theta_r, ^\circ$ глицерин	$\theta_f, ^\circ$ формамид	$\sigma,$ мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma^D,$ мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma^P,$ мДж/м <sup>2</sup>
1/1	0	82,3±1,1	71,3±0,81	52,9±1,5	29,36±0,6	19,9±0,4	9,4±0,2
1/2	0	85,0±1,2	70,9±2,9	57,0±1,1	68,58±1,5	68,5±1,4	0,08±0,04
1/3	0	95,2±2,7	81,2±1,6	67,1±0,7	25,92±1,11	13,8±0,6	12,1±0,5
1/1	-100	92,2±0,5	81,6±2,3	71,0±1,1	42,1±0,9	41,6±0,9	0,52±0,07
1/2	-100	90,6±1,5	78,8±1,4	65,7±1,3	27,8±0,8	22,6±0,6	5,2±0,2
1/3	-100	96,3±1,8	87,9±0,5	76,6±0,9	18,5±0,4	6,4±0,2	12,2±0,3

Примечание:  $Q(O_2) / Q(N_2)$  – величина отношения расходов реактивных газов при РМН,  $U_b$  – напряжение смещения на подложке,  $\theta_b$  – контактный угол смачивания с использованием воды,  $\theta_r$  – контактный угол смачивания с использованием глицерина,  $\theta_f$  – контактный угол смачивания с использованием формамида  $\sigma$  – поверхностная энергия,  $\sigma^D$  – дисперсионная компонента поверхностной энергии,  $\sigma^P$  – полярная компонента поверхностной

Отметим, что краевой угол смачивания для покрытий, осажденных в режимах со смещением на подложке, больше на 1-12° по сравнению с покрытиями, нанесенными при тех же соотношениях расходов газов, но без

смещения. Пленки TiON, осажденные в режиме заземленной подложки, являются гидрофобными ( $\theta_v > 90^\circ$ ). Это хорошо согласуется с результатами, полученными при схожих режимах на установке УВН [159]. При увеличении относительного расхода азота наблюдается рост угла смачивания как при заземленной подложке, так и при наличии на ней отрицательного смещения, за исключением одного значения при режиме  $O/N = 1/2$  ( $U_b = -100\text{В}$ ).

### 5.3 Биологические исследования полученных покрытий *in vitro*

Для изучения биологической совместимости Ti-O-N пленок проводились исследования образцов с такими покрытиями *in vitro*. Результаты этих исследований приводятся в данном параграфе в соответствии с работами автора [160, 161]. Покрытия растворялись в условиях, имитирующих область асептического воспаления, возникающего после имплантации и сопровождающегося застоем биологических жидкостей в окружающих тканях. Образцы выдерживали в жидкости, имитирующей состав неорганической части плазмы крови человека (simulated body fluid, SBF) в течение пяти недель. Исходный состав растворителя соответствовал составу SBF, предложенному Т. Kokubo с соавторами [162].

Растворении покрытий проводились в условиях, имитирующих область асептического воспаления. Образцы помещали в герметично закрывающуюся пластиковую пробирку с SBF и культивировали в термостате при  $37^\circ\text{C}$ . Объем растворителя был выбран равным 4 мл исходя из значения площади поверхности образца ( $2 \text{ см}^2$ ). Для контроля использовали SBF, не контактировавший с образцами.

В конце каждой недели культивирования раствор заменяли свежим. В отобранных пробах определяли pH и концентрацию биологически активных фосфат-иона и ионов натрия, калия и кальция, в том числе общего, соответствующего суммарному содержанию всех форм кальция – свободного (ионов), связанного с белками и связанного с низкомолекулярными анионами. Исследования проводились с использованием биохимического анализатора

Konelab 60i (США) и наборов Thermo Fisher Scientific Inc. (США). С целью контроля массы и физических свойств покрытий образцы трех и пяти недель растворения высушивали в течение 1 ч при 120°C. Массу образцов определяли взвешиванием на электронных весах GR 202 I класса точности по ГОСТ 24104–201 (среднеквадратичное отклонение при взвешивании 0,023 мг). Концентрацию ионов железа в растворе определяли с помощью вольтамперных характеристик [163]. Полученные данные обрабатывались методами математической статистики. Данные по растворению представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Концентрация ионов железа в растворителе SBF и изменение массы образцов после пяти недель растворения

Образец	$\frac{Q(O_2)}{Q(N_2)}$	Недели эксперимента			
		1	3	5	5
		Концентрация железа в SBF, мг/л			$\Delta m$ , г
SBF (контроль)			0,5 ± 0,2		
Сталь (подложка)		1,13 ± 0,10	2,4 ± 0,3	1,2 ± 0,2	0,11 ± 0,02
TiON	1/0	1,14 ± 0,10	0,8 ± 0,2	2,6 ± 0,4	0,10 ± 0,02
TiON	1/1	1,5 ± 0,2	0,9 ± 0,2	2,3 ± 0,4	0,04 ± 0,01
TiON	1/3	0,6 ± 0,2	1,9 ± 0,2	2,1 ± 0,5	0,02 ± 0,01

Примечание:  $\Delta m$  – изменение массы образцов,  $Q(O_2) / Q(N_2)$  – величина отношения расходов реактивных газов при получении образцов TiON методом РМН

Стальная подложка без покрытия подвергается коррозии, в результате которой ионы железа выходят в раствор. Выход ионов железа в раствор составляет от двукратного до пятикратного. К третьей неделе растворения содержание железа в растворе достигает восьмикратного превышения предельно допустимой концентрации в воде (0,3 мг/л).

Покрyтия на основе  $O/N = 1/0$  и  $O/N = 1/1$  статистически значимо снижают уровень коррозии металла к третьей неделе растворения. Это означает, что эти покрытия уменьшают выход ионов железа в раствор. Покрытие  $O/N = 1/3$  также улучшает коррозионную стойкость образцов. Это означает, что это покрытие также снижает выход ионов железа в раствор.

Осажденные покрытия на нержавеющей стали существенно снижают скорость коррозии, что уменьшает риск металлоза вокруг стентов после их имплантации в просвет кровеносных сосудов. Защитный эффект покрытий имеет краткосрочный характер. В данном случае, к пятой неделе растворения, покрытия могут растворяться до обнажения подложки. Растворение покрытий происходит за счет ионообменных процессов, протекающих в двойном электрическом слое на границе «поверхность-SBF».

Итоговое взвешивание после процедуры растворения показывает статистически значимое увеличение их массы. Данные изменения могут быть связаны с осаждением ионов из раствора на поверхности образцов. Значительное изменение массы наблюдались у образцов без покрытия и у чистого оксида. Оксинитридные покрытия TiON в 2,5–5,0 раз уменьшали осаждение компонентов раствора на образцы. Это означает, что эти покрытия уменьшают количество ионов, которые осаждаются на поверхность образцов.

Возникает вопрос о типе солей на поверхности образцов в SBF. Особый интерес представляют отложения кальция, поскольку кальцификация имплантатов при контакте с кровью крайне нежелательна [112]. Дальнейшая работа была направлена на изучение элементного состава растворителя (SBF) в динамике пятинедельного взаимодействия с образцами. Особый интерес представлял калий, натрий и неорганический фосфор. Калий важен для интерпретации результатов измерения  $\zeta$ -потенциала.  $\zeta$ -потенциал - это мера электростатического заряда на поверхности образца, который влияет на его взаимодействие с раствором. Натрий имеет наибольшую концентрацию в биологических жидкостях. Неорганический фосфор является источником потенциальной минерализации и окостенения зон имплантации.

В таблице 5.6 приведены значения концентрации ионов в растворе SBF и pH после двухнедельного контакта со стальными образцами, покрытыми азотсодержащими покрытиями из оксидов титана.

Таблица 5.6 – Концентрация ионов (мМ) в растворе SBF и значение pH после двухнедельного контакта со стальными образцами, покрытыми слоями оксида или оксинитрида титана

Группа	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	pH	Ca <sup>2+</sup>	Ca общий	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
SBF (контроль)	5,46±0,05	151,8±1,6	7,07±0,06	2,28±0,12	2,39±0,06	0,93±0,01
Подложка (сталь)	5,38± 0,08	149,4±1,0	7,10±0,03	2,25±0,04	2,39±0,02	0,93±0,02
O/N = 1/0	5,32±0,04	148,8±0,8	7,08±0,02	2,22±0,04	2,42±0,02	0,93±0,01
O/N = 1/1	5,42±0,04	150,4±1,8	7,10±0,02	2,28±0,03	2,45±0,02	0,93±0,01
O/N = 1/3	5,40±0,02	149,8±0,8	7,10±0,02	2,25±0,03	2,45±0,03	0,93±0,01

Химический состав исходного раствора SBF оставался стабильным в течение всего периода наблюдений, что свидетельствует о динамическом равновесии ионного состава выбранного электролита в отсутствие раздражителя. Пятинедельное выдерживание тестируемых образцов в растворе практически не влияло на его состав, определяемый еженедельно. Однако, на второй неделе эксперимента было отмечено достоверное снижение содержания ионов натрия (на 2–3 мМ) и, в меньшей степени, калия (только для покрытия O/N = 1/0) в условиях контакта с тестируемыми образцами. (см. таблицу 5.6). Увеличение массы образцов при взаимодействии с SBF (см. таблицу 5.5) обусловлено осаждением ионов раствора на их поверхности. Примечательно, что содержание кальция и фосфат-ионов в растворе не изменялось, что указывает на их незначительную роль в процессе ионного обмена с поверхностью образцов.

В целом, азотсодержащие пленки из оксидов титана, рассмотренные в данной работе, являются биосовместимыми и перспективными для покрытия имплантатов, в частности сосудистых стентов. Это подтверждается также результатами работы автора [164], где *in vitro* исследовалось влияние содержания азота в покрытии на поведение мезенхимальных стволовых клеток.

#### **5.4 Результаты анализа режимов напыления и исследования характеристик образцов**

1. Определено, что показатель преломления азотсодержащих покрытий из оксидов титана отличается от значений для стехиометрического TiO<sub>2</sub> в фазах

анатаза (2,55) и рутила (2,7). В покрытиях, полученных при отсутствии напряжения смещения на подложке, отличается незначительно для всех исследуемых и находится в интервале 2,24–2,26, а случае отрицательного смещения  $U_b = -100$  В приводит к увеличению показателя преломления до 2,50; 2,54 и 2,42 при соотношении расходов газов  $Q(O_2)/Q(N_2) = 1/0$ ; 1/1 и 1/3 соответственно.

2. Показано, что покрытия, полученные при соотношении расходов газов  $Q(O_2) / Q(N_2) = 1/3$  и 1/1, являются композитными, состоящими из включений кристаллической фазы, разделенных областями аморфной матрицы.

3. Выявлено, что наличие отрицательного смещения -100 В на подложке при напылении приводит к увеличению нанотвердости покрытий, осажденных при соотношении газов  $Q(O_2) / Q(N_2) = 1/1$  и 1/3 соответственно на 9 и 53%.

4. Установлено, что увеличение доли азота в реактивной атмосфере при соотношении расходов газов  $Q(O_2) / Q(N_2)$  в интервале от 1/1 до 1/3 приводит к падению интенсивности пиков на дифрактограммах и спектрах комбинационного рассеяния, связанных с фазой рутила в различных формах, а отрицательное смещение на подложке уменьшает кристалличность пленки и увеличивает долю рутила до 100%.

5. Определено, что азотсодержащие покрытия из оксидов титана, напылённые при соотношении расходов газов  $Q(O_2) / Q(N_2)$  в интервале от 1/1 до 1/3, содержат междоузельный и замещающий азот в структуре  $TiO_2$ , причем интенсивность пика замещающего азота в РФЭС-спектре пленок, нанесенных со смещением подложки, выше, чем в спектрах пленок, нанесенных без смещения.

6. Показано, что контактный угол смачивания осажденных  $TiON$  покрытий на поверхность подложек, увеличивается на 1–12° по сравнению с подложками без покрытия. Покрытия, полученные при отрицательном смещении, обладают гидрофобными характеристиками (контактный угол больше 90°).

7. Выявлено, что увеличение относительного расхода азота при соотношении расходов газов  $Q(O_2) / Q(N_2)$  в интервале от 1/1 до 1/3 приводит к росту контактного угла в большинстве рассмотренных случаев.

8. Установлено, что в процессе выдерживания образцов в SBF растворе на их поверхности формируется двойной электрический слой, контролирующий в условиях контакта с биологической жидкостью обмен ионами между искусственной поверхностью и растворителем. При этом имеет место коррозия и растворение покрытий, с одной стороны, и осаждение ионов натрия и хлора, и образование кристаллов хлорида натрия на поверхности, с другой стороны. Покрытие экранирует выход ионов железа в раствор на первой–второй неделе растворения, что может снижать риск металлоза вокруг стентов после их имплантации в просвет сосудов и ингибирует процесс кальцификации поверхности.

## 6 Заключение

В ходе выполнения работы разработаны физические основы нанесения биосовместимых азотсодержащих покрытий из оксидов титана, обладающих варьирующимся химическим и фазовым составом, различными оптическими, механическими и биологическими свойствами. Для нанесения покрытий использовались лабораторная установка УВН-200МИ и опытно-промышленная установка ТИОН-2М. Были определены параметры модели реактивного магнетронного напыления и проведено теоретическое исследование гистерезиса процесса в зависимости от давления рабочего газа, мощности разряда и расходов рабочего и реактивного газов. Кроме этого, была разработана методика оптической диагностики, включающая излучательно - столкновительную модель плазмы аргона. Проведена диагностика импульсного магнетронного разряда с использованием зондовой методики, разработанной оптической методики, а также термодинамическим методом. На основании результатов диагностики и моделирования, а также требуемых свойств покрытий, были выбраны режимы осаждения и сформированы покрытия при различных соотношениях расходов рабочего и реактивных газов, мощности и отрицательного смещения. Были исследованы свойства полученных образцов, определены механические, физико-химические, структурные характеристики, морфология поверхности, а также биологическое взаимодействие покрытий с жидкостями имитирующими среду человека. Анализ результатов исследований позволил сделать следующие выводы.

1. Разработанная методика определения параметров плазмы с помощью оптической спектроскопии и столкновительно-излучательной модели позволяет проводить диагностику в процессе нанесения покрытий, без внесения возмущений в магнетронный разряд и дает результаты, хорошо согласующиеся с результатами, полученными зондовым методом.

2. Установлено, что в плазме установки УВН-200МИ с ростом плотности мощности разряда от 0,95 до 3,18 Вт/см<sup>2</sup> концентрация носителей заряда на

расстоянии 50 мм от катода растет от  $0,7 \cdot 10^{16}$  до  $2,7 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$  в атмосфере Ar и от  $0,4 \cdot 10^{16}$  до  $1,3 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$  в атмосфере реактивных газов при соотношении расходов  $Q(\text{O}_2) / Q(\text{N}_2)$  в интервале от 1/0 до 1/3.

3. Показано, что с уменьшением расстояния между мишенью и образцом от 135 до 55 мм концентрация носителей заряда в плазме магнетронного разряда установки УВН-200МИ увеличивается в 17 раз в атмосфере Ar и в 13 раз в атмосфере  $\text{O}_2$  при значениях плотности мощности 2,54 и 3,18 Вт/см<sup>2</sup>.

4. Определено, что при работе установки реактивного магнетронного напыления УВН-200МИ среднее значение температуры электронов составляет около 4 эВ и не наблюдается ее статистически значимой зависимости как от плотности мощности магнетронного разряда в интервале от 0,95 до 3,18 Вт/см<sup>2</sup>, так и от состава атмосферы, которая состояла либо из чистого Ar, либо из кислорода и азота при соотношении расходов  $Q(\text{O}_2) / Q(\text{N}_2)$  в интервале от 1/0 до 1/3.

5. Установлено, что при работе установки реактивного магнетронного напыления УВН-200МИ с ростом плотности мощности разряда от 0,95 до 3,82 Вт/см<sup>2</sup> область гистерезиса увеличивается и смещается в сторону больших расходов реактивного газа в пределах от 0,6 до 1,9 мл/мин и от 0,4 до 1,2 мл/мин для смесей Ar+ $\text{O}_2$  и Ar+N<sub>2</sub> соответственно.

6. Показано, что при росте плотности мощности магнетронного разряда от 0,95 до 3,82 Вт/см<sup>2</sup> и работе установки УВН-200МИ в реактивном режиме расчетная скорость роста покрытия увеличивается практически линейно от 0,9 до 3,5 нм/мин для разряда в смеси Ar+ $\text{O}_2$  и от 1,1 до 4,8 нм/мин для Ar+N<sub>2</sub>.

7. Определено, что при росте давления рабочего газа в камере установки УВН-200МИ от 0 до 0,6 Па расчетная область гистерезиса смещается в сторону больших расходов, а зависимость ее ширины от давления аргона представляет собой кривую с максимумом, величина которого составляет 2,1 мл/мин при 0,16 Па для случая Ar+ $\text{O}_2$  и 1,2 мл/мин при 0,10 Па для случая Ar+N<sub>2</sub>. Кроме того, скорость роста покрытия очень слабо растет при увеличении давления рабочего газа.

8. Установлено, что добавление аргона в газовую атмосферу и подача отрицательного смещения  $-100$  В на подложку является оптимальным для перемешивания слоев, измельчения зёрновой структуры и получения более аморфизованного TiON покрытия. При меньших значениях напряжения не все ионы дают вклад в изменение структуры, а при большем напряжении часть покрытия перераспыляется.

9. Структурный анализ показал, что увеличение отношения расходов кислорода и азота  $Q(O_2)/Q(N_2)$  в интервале от 1/1 до 1/3 приводит к падению интенсивности связанных с фазой рутила пиков на дифрактограммах покрытий и росту пиков анатаза в различных формах, а отрицательное смещение на подложке увеличивает долю рутила до 100%.

10. Определено, что пленки, напыленные при соотношении расходов газов  $Q(O_2)/Q(N_2)$  в интервале от 1/1 до 1/3, содержат междоузельный и замещающий азот в структуре  $TiO_2$ , а интенсивность пиков азота на рентгеновских фотоэлектронных спектрах покрытий, нанесенных со смещением  $-100$  В на подложке, выше, чем в случае осаждения без смещения.

11. Определено, увеличение краевого угла смачивания TiON покрытий на  $1-12^\circ$  по сравнению с подложками без покрытия, причем краевой угол для покрытий, полученных при отрицательном смещении, превышает  $90^\circ$ , т.е. такие покрытия обладают гидрофобными характеристиками.

12. Установлено, что в процессе выдерживания образцов в SBF растворе покрытия препятствует выходу ионов железа в наблюдаемый раствор на первой–второй неделе растворения, что снижает риск металлоза вокруг стентов после их имплантации в просвет сосудов и подавляет процесс кальцификации поверхности.

13. Трансфер результатов, полученных на экспериментальной установке УВН-200МИ, на опытно-промышленную установку ТИОН-2М позволяет выбрать режимы работы для получения покрытий с заданными свойствами.

## Список литературы

- [1] **Schneider J.** Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials / J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang [et al.] // Chem. Rev. - 2014. - V. 114. - С. 9918–9986.
- [2] **Wei Y.** Recent advances in photocatalytic self-cleaning performances of TiO<sub>2</sub>-based building materials / Y. Wei , Q. Wu, H. Meng [et al.] // RSC Adv. - 2023. - V. 13. - С. 20584–20597.
- [3] **Nila P.** Solution processed low-voltage metal-oxide transistor by using TiO<sub>2</sub>/Li–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stacked gate dielectric / P. Nila, U. Pandey, B. Sajal , N.P. Bhola // Journal of Materials Science: Materials in Electronics - 2022. - Vol. 33. - С. 9580 – 9589.
- [4] **Chorney M. P.** Transformation of a ceramic precursor to a biomedical (metallic) alloy: Part I – sinterability of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and TiO<sub>2</sub> mixed oxides / M. P. Chorney, B. P. Hurley, K. Mondal [et al.] // Materials Science for Energy Technologies. - 2022. - V. 5. - С. 181-188.
- [5] **Arbuj S.S.** Synthesis of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> Coupled Semiconductor Oxide Nanocomposites with High Photocatalytic Activity / S. S. Arbuj, U. P. Mulik, D.P. Amalnerkar // Nanoscience and Nanotechnology Letters. - 2013. - V. 5. - С. 968-973.
- [6] **Gao L.-S.** Optimization of optical and structural properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanolaminates deposited by atomic layer deposition for optical coating / **L.-S Gao.**, Q.-Y. Cai, E.-T. Hu [et al.] // Optics Express. - 2023. - V. 31. - С. 13503 - 13517.
- [7] **Baek Y.** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanolaminate gate dielectric films with enhanced electrical performances for organic field-effect transistors / Y. Baek, S. Lim, L. H. Kim, S. Park [et al.] // Organic Electronics - 2016. - V. 28. - С. 139 - 146.
- [8] **Власов А.О.** Биосовместимые стеклокерамические покрытия для титановых сплавов./ А.О. Власов, О.В. Луданова - М.: Металлургия, 1992. – 288 с.

- [9] **Раевский Г.П.** Радиофизические принципы воздействия электромагнитных полей крайне высоких частот на живые организмы / Под ред. В.Ф. Взятыхшева - М.: Изд-во МЭИ, 1997. - 79 с.
- [10] **Mrowetz M.** Oxidative power of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts under visible illumination / M. Mrowetz, W. Balcerski, A. Colussi [et al.] // J. Phys. Chem. B. - 2004. - Vol. 108. - № 45. - С. 17269-17273.
- [11] Способ нанесения покрытия на вентиляльные металлы и их сплавы / А.И. Мамаев, Ж.М. Рамазанова, Ю.А.Савельев, П.И. Бутагин - Патент РФ №2077612. №11 - 20.04.97.
- [12] **Torres G.** Photoelectrochemical and optical properties of nitrogen doped titanium dioxide films prepared by reactive dc magnetron sputtering / G. Torres, T. Lindgren, S.-E. Lindquist [et al.] // Journal of Physical Chemist B. - 2003. - Vol. 107. - № 24. - С. 5709-5716.
- [13] **Prabakar K.** Effect of nitrogen on the photocatalytic activity of TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin films / K. Prabakar, T. Takabashi, T. Nezukaet [et al.] // J. Vac. Sci. Technol. - 2006. - Vol. 24. - № 4. - С. 1156-1160.
- [14] **Prabakar K.** Visible light-active nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> thin films prepared by DC magnetron sputtering used as a photocatalyst / K. Prabakar, T. Takahashi, T. Nezukaet [et al.] // Renewable Energy. - 2008. - Vol. 33. - С. 277-281.
- [15] **Lazarov M.** Optical constants and film density of TiN<sub>r</sub>O<sub>y</sub> solar selective absorbers / M. Lazarov, P. Raths, H. Metzger [et al.] // J. Appl. Phys. - 1995. - Vol. 77. № 5. - С. 2133-2137.
- [16] **Nunes C.** Graded selective coatings based on chromium and titanium oxynitride/ C. Nunes, V. Teixeira, M. Prates [et al.] // Thin Solid Films. - 2003. - Vol. 442. - С. 173-178.
- [17] **Rawal S. K.** Effect of ambient gas on structural and optical properties of titanium oxynitride films / S. K. Rawal, A. K. Chawla, V. Chawla [et al.] // Applied Surface Science. - 2010. - Vol. 256. - С. 4129-4135.

- [18] **Wong M.-S.** Reactively sputtered N-doped titanium oxide films as visible-light photocatalyst. / M.-S. Wong, H. P. Chou, T.-S. Yang // *Thin Solid Films*. - 2006. - Vol. 494. - С. 244-249.
- [19] **Venkataraj S.** Towards understanding the superior properties of transition metal oxynitrides prepared by reactive DC magnetron sputtering / S. Venkataraj, D. Severin, S. Mohamed [et al.] // *Thin Solid Films*. - 2006. - Vol. 502. - С. 228-234.
- [20] **Sauthier G.** Growth and characterization of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> thin films prepared by reactive pulsed laser deposition / G. Sauthier, F. Ferrer, A. Figueras [et al.] // *Thin Solid Films*. - 2010. - Vol. 519. - С. 1464-1469.
- [21] **Петухов В.Ю.** Ионно-лучевые методы получения тонких пленок. / В.Ю. Петухов, Г.Г. Гумаров - Учебно-методическое пособие для студентов физического факультета Казань, - 2010. - 87 с.
- [22] **Кузьмичев А.М.** Магнетронные распылительные системы. Книга 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. / А. М. Кузьмичев - Аверс, - 2008. - 244 с.
- [23] **Никитин М.М.** Технология и оборудование вакуумного напыления. / М.М. Никитин - М.: Металлургия, - 1992. - 112 с.
- [24] **Данилин Б.С.** Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок / Б.С. Данилин - М.: Энергоатомиздат, - 1989. - 328 с.
- [25] **Thornton J.A.** Handbook of deposition technologies for films and coatings. / J.A. Thornton, J.E. Greene, Ed. R.F. Bunshah. 2<sup>nd</sup> ed. - USA: Noyes Publications. - 1992. - 932 с.
- [26] **Wasa K.** Handbook of sputter deposition technology. / K. Wasa, S. Hayakawa - USA: Noyes Publications, - 1992. - 316 с.
- [27] **Технология тонких плёнок (справочник).** Т. 1 / Под ред. Л. Майселла, Р. Глэнга. - М.: Сов. Радио, - 1977 - 664 с.
- [28] **Westwood W.D.** Reactive Sputtering. - In *Physics of thin films. Advances in research and development. Contemporary preparation techniques* / W.D. Westwood, Ed. M.H. Francombe, J.L. Vossen. - San Diego. USA: Academic Press, - 1989. - 79 с.

- [29] Method for coating a substrate. / R.L. Cormia, T.A. Trumbly, S. Andreson - Патент США 4 046 659 (заявл. 10.01.1975, опубл. 6.09.1977).
- [30] **Este G.** A quasi-direct-current sputtering technique for the deposition of dielectrics at enhanced rates II / G. Este , W.D. Westwood // J. Vac. Sci. Technol. A. - 1988. - Vol. 6. - No. 3. - С. 1845-1848.
- [31] Process and apparatus for coating conducting pieces using a pulsed glow discharge./ R. Green - Патент США 5 015 493 заявл. 11.01.1988, приоритет Германии 11.01.1987, опубл. 14.05.1991. Эквивалентные патенты: DE 3 700 633; EP 275 018.
- [32] Einrichtung fur die Beschichtung eines Substrats mit einem Material, das aus einem Plasma gewonnen wird. / W.D. Miinz, H. Petersein, M. Scherer - Патент ФРГ 3 802 852, заявл. 1.02.1988, опубл. 3.08.1989.
- [33] **Scherer M.** Reactive alternating current magnetron sputtering of dielectric layers / M. Scherer, J. Schmitt, R. Latz, M. Schanz // J. Vac. Sci. Technol. - 1992. - Vol. A10. - No. 4. - С. 1772-1776.
- [34] **Glocker D.A.** Influence of the plasma on substrate heating during low-frequency reactive sputtering of AlNII. / D.A. Glocker // J. Vac. Sci. Technol. A. - 1993. - Vol. 11. - No. 6. - С. 2989-2993.
- [35] **Schiller S.** Pulsed magnetron sputter technology / S. Schiller , K. Goedicke, J. Reschke [et al.] // II Surf. Coat. Technol. - 1993. - Vol. 61. - С. 331-337.
- [36] **Perry F.** An investigation of the pulse characteristics on deposition rate of reactively sputtered titanium dioxide films synthesised with a low-frequency modulation of the discharge current. / F. Perry , A. Billard , C. Frantz // Surf. Coat. Technol. - 1997. - Vol. 94-95. - С. 339-344.
- [37] **Kirchhoff V.** Dual magnetron sputtering (DMS) system with sine-wave power supply for large-area coating / V. Kirchhoff , T. Kopte, T. Winkler [et al.] // Surf. Coat. Technol. - 1998. - Vol. 98. - С. 828-833.
- [38] **Brauer G.** Large area glass coating / G. Brauer // Surf. Coat. Technol. - 1999. - Vol. 112. - С. 358-365.

- [39] **Brauer G.** Mid frequency sputtering - a novel tool for large area coating / G. Brauer, J. Szczybowski, G. Teschner // Surf. Coat. Technol. - 1997. - Vol. 94-95. - C. 658-662.
- [40] **Koski K.** Properties of aluminium oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering / K. Koski, J. Holsa, P. Juliet // Thin Solid Films. - 1999. - Vol. 339. - C. 240-248.
- [41] **May C.** ITO coating by reactive magnetron sputtering -comparison of properties from DC and MF processing / C. May, J. Strumpfel // Thin Solid Films. - 1999. - Vol. 351. - C. 48-52.
- [42] **Posadowski W.M.** Pulsed magnetron sputtering of reactive compounds / W.M. Posadowski // Thin Solid Films. - 1999. - Vol. 343/344. - C. 85-89.
- [43] **Christie D.J.** The next generation of high power supplies for large area dual magnetron sputtering. / D.J. Christie, D. Kovalevskii, D.E. Morgan [et al.] // In Proc. 7<sup>th</sup> Int. Conf. on Architectural and Automotive Glass "Glass Processing Days". Tampere. Finland. - 2001. - C. 786-789.
- [44] **Krause U.** Process dynamic of high power pulsed magnetron sputtering for large area coating. / U. Krause, M. List, H. Mecke, S. Sommer // In Proc. 7<sup>th</sup> Int. Conf. on Architectural and Automotive Glass "Glass Processing Days". Tampere. Finland. - 2001. - C. 811-814.
- [45] **O'Brien J.** Characterization studies of the pulsed dual cathode magnetron sputtering process for oxide films / J. O'Brien, P.J. Kelly. // Surf. Coat. Technol. - 2001. - Vol. 142-144. - C. 621-627.
- [46] **Hill R.J.** Coated glass. Applications and markets / R.J. Hill, S.J. Nadel - Fairfield. C. A. USA: "BOC Coating Technology", - 1999 - 143 с.
- [47] **Sproul W.D.** High-rate reactive DC magnetron sputtering of oxide and nitride superlattice coatings / W.D. Sproul // Vacuum. - 1998. -Vol. 51. - No. 4. - C. 641-646.
- [48] **Кузьмичёв А.И.** Импульсные магнетронные распылительные системы./ А.И. Кузьмичёв // сб. докл. 14-го междунар. симп. "Тонкие пленки в оптике и электронике". - 2002. - Т. 4.1. - С. 221-244.

- [49] **Кузьмичёв А.И.** Магнетронное нанесение оптических покрытий при питании магнетронов от резонансных источников тока. / А.И. Кузьмичёв, О.Д. Вольпян // мат. 13-й междунар. научн.-техн. конф. "Высокие технологии в промышленности России" и 20-м междунар. симп. "Тонкие плёнки в электронике". - 2007. - С. 336–355.
- [50] **Li Q.** Low-temperature magnetron sputter-deposition, hardness, and electrical resistivity of amorphous and crystalline alumina thin films / Q. Li [et al.] // J. Vac. Sci. Technol. A. - 2000. - Vol. 18. - No. 5. - С. 2333-2338.
- [51] **Helmersson U.** Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications / U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, [et al.] // Thin Solid Films. - 2006. - Vol. 513. - С. 1-24.
- [52] **Мозгрин Д.В.** Экспериментальное исследование сильноточных форм квазистационарного разряда низкого давления в магнитном поле / Д.В. Мозгрин, И.К. Фетисов, Г.В. Ходаченко // Физика плазмы. - 1995. - Т. 21. - № 5. - С. 422–433.
- [53] **Bugaev S.P.** Investigation of high-current pulsed magnetron discharge initiated in the low-pressure diffuse arc plasma / S.P. Bugaev, N.N. Koval, N.S. Sochugov, A.N. Zakharov // In Proc. XVIIth Int. Symp. on Discharges and Electr. Insulation in Vacuum. - 1996. - С. 1074-1076.
- [54] **Kouznetsov V.A.** novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities / V.A. Kouznetsov , K. Macak, J.M. Schneider [et al.] // Surf. Coat. Technol. -1999. - Vol.122. - С. 290-293.
- [55] **Ehiasarian A.P.** Influence of high power densities on the composition of pulsed magnetron plasmas / A.P. Ehiasarian, R. New, W.-D. Milnz [et al]. // Vacuum. - 2002. - Vol. 65. - С. 147-154.
- [56] **Sellers J.** Asymmetric bipolar pulsed DC: the enabling technology for reactive PVD / J. Sellers // Surface and Coatings Technology. - 1998. - Vol. 98. - № 1–3. - С. 1245-1250.
- [57] **Bradley J.W.** Time-resolved Langmuir probe measurements at the substrate position in a pulsed mid-frequency DC magnetron plasma / J.W. Bradley, H.

- Backer, P. J. Kelly, R.D. Arnell // Surf. Coat. Technol. - 2001. - Vol. 135. - С. 221-228.
- [58] **Kuzmichev A.** Impact excitation of MF magnetron discharge for PVD processes / A. Kuzmichev, O. Bevza, H. Steffen, R. Hippler // Vacuum. - 2005. - Vol. 78. - No. 2-4. - С. 611-615.
- [59] **Kuzmichev A.** Investigation of a pulsed magnetron sputtering discharge with a vacuum pentode modulator power supply / A. Kuzmichev, S. Sidorenko, H. Steffen, R. Hippler, V. Kulikovskiy // Vacuum. - 2004. - Vol. 72. - No. 1. - С. 59-69.
- [60] **Colligon J.S.** Energetic condensation: Processes, properties, and products / J.S. Colligon // J. Vac. Sci. Technol. A. 1995. - Vol. 13. - No. 3. - С. 1649-1657.
- [61] **Белевский В.П.** Импульсная ионная обработка и осаждение тонких пленок и покрытий / В.П. Белевский, А.И. Кузьмичёв, Э.Ф. Массалитин. - Киев: Об-во "Знание" Украины, - 1991. - 240 с.
- [62] **Кузьмичев А.И.** Применение импульсных режимов при физическом осаждении покрытий в разрядах низкого давления и вакууме / А.И. Кузьмичев // ВАНТ. Сер. ВЧМСП. - 1999. - Вып. 2(10). - С. 29-39.
- [63] **Vancoppenolle V.** Oxygen active species in an Ar-O<sub>2</sub> magnetron discharge for titanium oxide deposition / V. Vancoppenolle, P.-Y. Jouan, A. Ricard [et al.] // Applied Surface Science. - 2002. - Vol. 205. - С. 249-255.
- [64] **Acsente T.** OES monitoring of sequential deposition of C/W layers by PECVD/magnetron sputtering techniques / T. Acsente, E. Ionita, C. Stancu [et al.] // Surface&Coatings Technology. - 2011. - Vol. 205. - С. 402-406.
- [65] **Wilke M.** Glow discharge optical emission spectroscopy for accurate and well resolved analysis of coatings and thin films / M. Wilke, G. Teichert, R. Gemma [et al.] // Thin Solid Films. - 2011. - Vol. 520. - С. 1660-1667.
- [66] **Panjan P.** Surface density of growth defects in different PVD hard coatings prepared by sputtering / P. Panjan, M. Cekada, M. Panjan [et al.] // Vacuum. - 2011. - Vol. 86. - С. 794-798.

- [67] **Seo D.** Observation of the transition of operating regions in a low-pressure inductively coupled oxygen plasma by Langmuir probe measurement and optical emission spectroscopy. / D. Seo, T. Chung // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 2001. - Vol. 34. - C. 2854-2861.
- [68] **Qayyum A.** Characterization of argon plasma by use of optical emission spectroscopy and Langmuir probe measurements / A. Qayyum, M. Ikram, M. Zakaullah [et al.] // *International Journal of Modern Physics B.* - 2003. - Vol. 17. № 1. - C. 2749-2759.
- [69] **Seo D.** Electrostatic probe diagnostics of a planar-type radio frequency inductively coupled oxygen plasma / D. Seo, T. Chung, H. Yoon [et al.] // *J. Appl. Phys.* - 2001. - Vol. 89. - C. 4218-4223.
- [70] **Pulzara A.** Determination of temperature in an arc discharge plasma by using a double probe. / A. Pulzara, L. Garcia, A. Devia // *PLASMA PHYSICS: IX Latin American Workshop. AIP Conference Proceedings.* - 2001. - Vol. 563. - C.17-22.
- [71] **Teboul E.** Time-resolved gas temperature measurements by laser absorption in a pulsed microwave hydrogen discharge, / E. Teboul, A. Rousseau and N. Sadeghi // *Plasma Sources Sci. Technol.* - 2004 - Vol.13. - C. 166.
- [72] **Tadashi N.** Titanium atom densities in reactive rf magnetron sputtering for TiO<sub>2</sub> deposition. / N. Tadashi, O. Kunio // *J. Vac. Sci. Technol. A.* - 2002. - Vol. 20. - № 1. - C. 1-6.
- [73] **Saloum S.** Active species characterization in RF remote oxygen plasma using actinometry OES and electrical probes. / S. Saloum, M. Naddaf, B. Alkhaled // *Vacuum.* - 2010. - Vol. 85. - № 3. - C. 439-442.
- [74] **Dodd R.** Density measurements in the pulsed-DC reactive magnetron sputtering of titanium. / R. Dodd, S. You, J. W. Bradley // *Thin Solid Films.* - 2010. - Vol. 519. - № 5. - C. 1705-1711.
- [75] **Cada M.** Time-resolved plasma parameters in the HiPIMS discharge with Ti target in Ar/O<sub>2</sub> atmosphere / M. Cada, Z. Hubicka, P. Adamek [et al.] // *Surface&Coatings Technology.* - 2011. - Vol. 205. - C. 317-321.

- [76] **Chen L.** Time and space resolved Langmuir probe measurements of a pulsed vacuum arc plasma / L. Chen, D. Jin, X. Tan [et al.] // *Vacuum*. - 2010. - Vol. 85. - № 5. - С. 622-626.
- [77] **Chen F.** Langmuir probes in RF plasma: surprising validity of OML theory / F. Chen // *Plasma Sources Sci. Technol.* - 2009. - Vol. 18. - С.035012.
- [78] *Диагностика плазмы* / ред. Хаддлстоун Р., Леонард С. - М.: Изд-во МИР, 1967 - 515 с.
- [79] **Peterson E.W.** Langmuir probe response in a turbulent plasma / E.W. Peterson, L. Talbot // *AIAA Journal*. - 1970. - Vol. 8. - С. 2215.
- [80] **Brockhaus A.** Langmuir probe measurements in commercial plasma plants / A. Brockhaus, C. Borchardt, J. Engemann // *Plasma Sources Sci. Technol.* - 1994. - Vol. 3. - С.539-544.
- [81] **Boffard J.B.** Application of excitation cross sections to optical plasma diagnostics / J.B. Boffard, C.C. Lin and C.A. DeJoseph // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 2004. - Vol. 37. - С. 143-161.
- [82] **Zhu X.-M.** Possibilities of determining non-Maxwellian EEDFs from the OES line-ratios in low-pressure capacitive and inductive plasmas containing argon and krypton / X.-M. Zhu, Y.-K. Pu, Y. Celik [et al.] // *Plasma Sources Sci. Technol.* - 2012. - Vol. 21. - С. 024003 (11стр.)
- [83] **Zhu X.-M.** Determining the electron temperature and the electron density by a simple collisional–radiative model of argon and xenon in low-pressure discharges / X.-M. Zhu, W.-C. Chen, J. Li and Y.-K. Pu // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 2009. - Vol.42. - С.025203 (8стр.).
- [84] **Donnelly V. M.** Plasma electron temperatures and electron energy distributions measured by trace rare gases optical emission spectroscopy / V. M. Donnelly // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 2004. - Vol. 37. - С.217-236.
- [85] **Берлин Е.В.** Получение тонких пленок реактивным магнетронным распылением / Е.В. Берлин, Л.А. Сейдман, - М.: Техносфера, 2014, - 256 с.
- [86] **Heller J.** Reactive sputtering of metals in oxidising atmospheres / J. Heller // *Thin Solid Films*. - 1973. -Vol. 17. - С. 163-176.

- [87] **Howson R.P.** The formation and control of direct current magnetron discharges for the high-rate reactive processing of thin films / R.P. Howson, A. G. Spencer, K. Oka [et. al] // J. Vac. Sci. Technol. A. - 1989. -Vol. 7. - C.1230-1234.
- [88] **Ngaruiya J.M.** Preparation and characterization of tantalum oxide films produced by reactive DC magnetron sputtering / J.M. Ngaruiya, S. Venkataraj, R. Drese [et. al] // Phys. Stat. Sol. - 2003. - Vol. 198. - C. 99-110.
- [89] **Goranchev B.** D.C. Cathode sputtering: Influence of the oxygen content in the gas flow on the discharge current / B. Goranchev, V. Orlinov, V. Popova // Thin Solid Films. - 1976. - Vol. 33. - C. 173-183.
- [90] **Kusano E.** An approach to estimate gettering effect in Ti-O<sub>2</sub> reactive sputtering process / E. Kusano, S. Baba, A. Kinbara// J.Vac.Sci.Technol. A. - 1992. - Vol. 12. - C. 1696-1700.
- [91] **Schiller S.** Reactive high rate D.C. sputtering: deposition rate, stoichiometry and features of TiO<sub>x</sub> and TiN<sub>x</sub> films with respect to the target mode / S. Schiller, G. Beister, W. Seiber // Thin Solid Films. - 1984. - Vol. 111. - C. 259-268.
- [92] **Maniv S.** Surface oxidation kinetics of sputtering targets / S. Maniv, W.D. Westwood // Surf. Sci. -1980. -Vol. 100. - C. 108-118.
- [93] **H. Barankova** Hysteresis effects in the sputtering process using two reactive gases / H. Barankova, S. Berg, C. Nender [et. al] // Thin Solid Films - 1995. - Vol. 260. - C. 181-186.
- [94] **Jain P.** Model relating process variables to film electrical properties for reactively sputtered tantalum oxide thin films / P. Jain, V. Bhagwat, E. J. Rymaszewski [et. al] // J. Appl. Phys. - 2003. - Vol. 93. - C. 3596-3604.
- [95] **Westlinder J.** Simulation and dielectric characterization of reactive dc magnetron cosputtered (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>1-x</sub>(TiO) thin films / J. Westlinder, Y. Zhang, F. Engelmark [et. al] // J. Vac. Sci. Tech - nol. B. - 2002. - Vol. 20. - №. 3. - C. 855-861.
- [96] **Hohnke D.K.** Reactive sputter deposition: a quantitative analysis / D.K. Hohnke, D.J. Schmatz, M.D. Huriey // Thin Solid Films. - 1984. - Vol. 118. - C. 301-310.
- [97] **Wolter M.** Aluminium atom density and temperature in a dc magnetron discharge determined by means of blue diode laser absorption spectroscopy / M.Wolter, H.

- T. Do, H. Steffen [et. al] // J. Phys. D: Appl. Phys. - 2005. - Vol. 38. - C. 2390-2395.
- [98] **McMahon R.** Voltage controlled, reactive planar magnetron sputtering of AlN thin films / R. McMahon, J. Affinito, R.P. Parsons // J. Vac. Sci. Technol. - 1982. - Vol. 20. - C. 376-378.
- [99] **Kusano E.** An investigation of hysteresis effects as a function of pumping speed, sputtering current, and O<sub>2</sub>/Ar ratio, in Ti-O<sub>2</sub> reactive sputtering processes / E. Kusano // J. Appl. Phys. - 1991. - Vol. 70. - C. 7089-7096.
- [100] **Steenbeck K.** The problem of reactive sputtering and cosputtering of elemental targets / K. Steenbeck, E. Steinbeiss, K.-D. Ufert // Thin Solid Films. - 1982. - Vol. 92. - C. 371-380.
- [101] **Maniv S.** High rate deposition of transparent conducting films by modified reactive planar magnetron sputtering of Cd<sub>2</sub>Sn alloy / S. Maniv, C. J. Miner, W. D. Westwood // J. Vac. Sci. Technol. - 1981. - Vol. 18. - C. 195-198.
- [102] **Maniv S.** Discharge characteristics for magnetron sputtering of Al in Ar and Ar/O<sub>2</sub> mixtures / S. Maniv, W.D. Westwood // J. Vac. Sci. Technol. - 1979. - Vol. 17. - C. 743-751.
- [103] **Maniv S.** Pressure and angle of incidence effects in planar magnetron sputtered ZnO layers / S. Maniv, W.D. Westwood, E. Colombini // J. Vac. Sci. Technol. - 1982. - Vol. 20. - C. 162-170.
- [104] **Ohsaki H.** High-rate deposition of SiO<sub>2</sub> by modulated DC reactive sputtering in the transition mode without a feedback system / H. Ohsaki, Y. Tachibana, J. Shimizu [et. al] // Thin Solid Films. - 1996. - Vol. 281-282. - C. 213-217.
- [105] **Kusano E.** Time-dependent O<sub>2</sub> mas balance change and target surface oxidation during mode transition in Ti-O<sub>2</sub> reactive sputtering / E. Kusano, A. Kinbara // J. Appl. Phys. - 2000. - Vol. 87. - C. 2015-2019.
- [106] **Kusano E.** Time-dependent simulation modelling of reactive sputtering / E. Kusano, D.M. Goulart // Thin Solid Films. - 1990. - Vol. 193-194. - C. 84-91.

- [107] **Kusano E.** Investigation of the effect of pumping speed and Ar/O<sub>2</sub> ratio on the transient time mode transition in Ti-O<sub>2</sub> reactive sputtering / E. Kusano, A. Kinbara // *Thin Solid Films*. - 1996. - Vol. 281-282. - С. 423-426.
- [108] **Пинаев В.В.** Распыление металлической мишени в среде азота и кислорода / В.В. Пинаев, В.И. Шаповалов // *Вакуумная техника и технология*. - 2009. - Т. 19. - № 1. - С. 7-10.
- [109] Технология осаждения пленок оксинитрида титана методом реактивного магнетронного распыления,; дис. ... канд. техн. наук: 05.27.06: защищена 15.12.11 / Пинаев Вячеслав Владимирович - Санкт-Петербург, 2011. - 143 с.: ил. РГБ ОД, 61 12-5/862.
- [110] **Berg S.** Predicting thin-film stoichiometry in reactive sputtering / S. Berg, T. Larsson, C. Nender [et al.] // *J. Appl. Phys.* - 1988. - Vol. 63. - № 3. - С. 887-891.
- [111] **Berg S.** Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes / S. Berg and T. Nyberg // *Thin Solid Films*. - 2005. - Vol. 476. - С. 215-230.
- [112] *Magnetrons, reactive gases and sputtering* / Depla D., - Lulu.com , 2013 - 572 с.
- [113] *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* / D. Depla, S. Mahieu and J. E. Greene, - Amsterdam: Elsevier, 2005 - 912с.
- [114] **Depla D.** Towards a more complete model for reactive magnetron sputtering / D. Depla, S. Heirwegh, S. Mahieu and R. De Gryse // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 2007. - Vol. 40. - С. 1957.
- [115] **Depla D.** Rotating cylindrical magnetron sputtering: Simulation of the reactive process / D. Depla, X.Y. Li, S. Mahieu, K. Van Aeken, W.P. Leroy, J. Haemers, R. De Gryse and A. Bogaerts // *J. Appl. Phys.* - 2010. - Vol. 107. - С. 113307.
- [116] **Strijckmans K.** A time-dependent model for reactive sputter deposition / K. Strijckmans and D. Depla // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 2014. - Vol. 47. - С. 235302.
- [117] **Kusmin, O.S.** Automatic installation for magnetron sputtering deposition of nanostructured coatings with middle-frequency discharge of oil-free plasma / O.S. Kusmin, L.G. Kositsin, A.N. Padusenko, A.V. Pokushalov, I.M. Yermolovich, and V.F. Pichugin // *The 9th international conference on*

- modification of materials with particle beams and plasma flows. - Publishing house of the IAO SB RAS, 2008. -C. 35-37.
- [118] **Konishchev M.E.** Modeling and Experimental Study of Hysteresis during the Reactive Sputter Deposition of Titanium Oxides and Nitrides Using a Pulsed DC Magnetron / K. Evdokimov, S. Sun, D. Avdeeva, S. Tverdokhlebov // Materials Science Forum, - 2022, - Vol. 1065, - C. 215 - 229.
- [119] **Depla D.** Magnetron sputter deposition as visualized by Monte Carlo modeling / D. Depla and W. P. Leroy // Thin Solid Films. - 2012. -Vol. 520. - C. 6337-6354.
- [120] **Van Aeken K.** The metal flux from a rotating cylindrical magnetron: a Monte Carlo simulation / K. Van Aeken, S. Mahieu and D. Depla // J. Phys. D: Appl. Phys. - 2008. - Vol. 41.- C.205307.
- [121] **Ziegler J.F.** SRIM – The stopping and range of ions in matter / J.F. Ziegler, M.D. Ziegler and J.P. Biersack // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. - 2010. - Vol. 268. - C. 1818.
- [122] **Corbella C.** Revising secondary electron yields of ion-sputtered metal oxides / C. Corbella, A. Marcak, T. de los Arcos and A. von Keudell // J. Phys. D: Appl. Phys. - 2016. - Vol. 49. - C.16LT01.
- [123] **Harra D. J.** Review of sticking coefficients and sorption capacities of gases on titanium films / D. J. Harra // Journal of Vacuum Science & Technology. - 1976. - Vol. 13. - C. 471-474.
- [124] **Kusano E.** TiO<sub>x</sub> film formation process by reactive sputtering / E. Kusano, S. Baba, and A. Kinbara // Journal of Vacuum Science & Technology A. - 1996. - Vol. 10. - C. 1483-1487.
- [125] **Depla D.** On the effective sputter yield during magnetron sputter deposition / D. Depla // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. - 2014. - Vol. 328. - C. 65-69.
- [126] **Laegreid N.** Sputtering Yields of Metals for Ar<sup>+</sup> and Ne<sup>+</sup> Ions with Energies from 50 to 600 ev / N. Laegreid and G. K. Wehner // Journal of Applied Physics. - 1961. - Vol. 32. - C. 365-369.

- [127] **Särhammar E.** A study of the process pressure influence in reactive sputtering aiming at hysteresis elimination / E. Särhammar, K. Strijckmans, T. Nyberg, S. Van Steenberge, S. Berg, D. Depla // *Surface & Coatings Technology*. - 2013. - Vol. 232. - С. 357-361.
- [128] **Берлин Е.В.** Получение тонких пленок реактивным магнетронным распылением / Е.В. Берлин, Л.А. Сейдман - М.: Техносфера, 2014. – 256 с.
- [129] **Konishchev M.E.** Langmuir probe study of reactive magnetron discharge plasma in a three-component gas atmosphere / K.E. Evdokimov, S. Chzhilei, V.F. Pichugin // *Instruments and Experimental Techniques*. - 2016. - Vol. 59. - № 6. - С. 816-821.
- [130] **Welzel Th.** A time-resolved Langmuir double-probe method for the investigation of pulsed magnetron discharges / Th. Welzel, Th. Dunger, H. Kupfer, and F. Richter // *J. Appl. Phys.* - 2004. - Vol.96. - С. 6994.
- [131] **Lieberman M.A.** Principles of Plasma Discharges and Materials Processing / M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg - Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2005. 757 с.
- [132] **Каган Ю.М.** Зондовые методы исследования плазмы / Ю.М. Каган, В.И. Перель // *УФН*. - 1963. - Т. 81. - С. 409.
- [133] **Konishchev M.E.** Determination of the electron density and electron temperature in a magnetron discharge plasma using optical spectroscopy and the collisional-radiative model of argon / K.E. Evdokimov, V.F. Pichugin, A.A. Pustovalova, N.M. Ivanova, S. Sun // *Russian Physics Journal*. - 2017. - Vol. 60. - № 5. - С. 765-775.
- [134] **Gangwar R. K.** Collisional-radiative model for non-Maxwellian inductively coupled argon plasmas using detailed fine-structure relativistic distorted-wave cross sections / R. K. Gangwar, L. Sharma, R. Srivastava and A. D. Stauffer // *J. Appl. Phys.* - 2012. - Vol.111. - С.053307.
- [135] **Собельман И.И.** Введение в теорию атомных спектров. / И.И. Собельман - М.: Физматгиз, 1963. - 640 с.

- [136] **Zatsarinny O.** Electron-impact excitation of argon at intermediate energies / O. Zatsarinny, Y. Wang, and K. Bartschat // *Phys. Rev. A.* - 2014. - Vol. 89. - C. 022706.
- [137] **Pitchford L. C.** Comparisons of sets of electron–neutral scattering cross sections and swarm parameters in noble gases: I. Argon / L. C. Pitchford, L.L. Alves, K. Bartschat [et. al.] // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 2013. - Vol. 46. - C.334001 (19стр.).
- [138] **Bartschat K.** Electron-impact excitation from the (3p<sup>5</sup>4s) metastable states of argon / K. Bartschat and V. Zeman // *Phys. Rev. A.* - 1999. - Vol. 59. - C. 2552.
- [139] **Boffard J. B.** Optical emission measurements of electron energy distributions in low-pressure argon inductively coupled plasmas / J. B. Boffard, R.O. Jung, C.C. Lin and A.E. Wendr // *Plasma Sources Sci. Technol.* - 2010. - Vol. 19. - C. 065001 (11стр).
- [140] **Ralchenko Y.** NIST atomic spectra database / Y. Ralchenko // *Mem. S.A.It. Suppl.* – 2005. – Vol. 8. – C. 96–102.
- [141] **Ali M.A.** Electron impact ionization of metastable rare gases: He, Ne and Ar / M.A. Ali, P.M. Stone // *Int. J. of Mass Spectr.* - 2008. - Vol. 271. - C.51-57.
- [142] **Deutsch H.** Calculated cross sections for the electron-impact ionization of excited argon atoms using the DM formalism / H. Deutsch, K. Becker, A.N. Grum-Grzhimailo [et al.] // *Int. J. of Mass Spectr.* - 2004. - Vol. 233. - C. 39-43.
- [143] **Iordanova S.** Optical emission spectroscopy diagnostics of inductively-driven plasmas in argon gas at low pressures / S. Iordanova , I. Koleva // *Spectrochim. Acta B.* - 2007. - Vol. 62. - C.344-356
- [144] **Смирнов Б.М.** Возбужденные атомы. / Б.М. Смирнов– М.: Энергоатомиздат, 1982. – 232 с.
- [145] **Martin N.** Correlation between processing and properties of TiO<sub>x</sub>Ny thin films sputter deposited by the reactive gas pulsing technique / N. Martin, O. Banakh, A.M.E. Santo, [et al.] // *Applied Surface Science N.* - 2001. - Vol.185 - C. 123-133.

- [146] **Goncharov A.A.** Synthesis of nanocrystalline titanium dioxide films in a cylindrical magnetron-type gas discharge and their optical characterization / A.A. Goncharov, A.N. Evsyukov, E.G. Kostin, E.K. Frolova // Ukr. J. Phys. - 2010. - Vol. 55. - No. 6. - С. 1200-1208.
- [147] **Атучин В.В.** Оптические свойства пленок  $\text{HfO}_{(2x)}\text{N}_x$  и  $\text{TiO}_{(2x)}\text{N}_x$ , полученных методом ионно-лучевого распыления / В.В. Атучин, В.Н. Кручинин, А.В. Калинин и [др.] // Оптика и спектроскопия. - 2009. - Т.106. - №1. - с. 77-82.
- [148] **Цыганов И.А.** Получение гемосовместимых покрытий на основе титана с помощью метода плазменно-иммерсионной ионной имплантации и осаждения металлов / И.А. Цыганов, А.И. Позднякова, Э. Рихтер, М.Ф. Майтц // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. - 2007. - № 1. - с. 52–56.
- [149] **Thornton J. A.** Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings / Journal of Vacuum Science & Technology - 1974 - Vol. 11 - С. 666-670.
- [150] **Konischev M.E.** Analysis of Magnetron-Deposited Titanium Oxynitride Coatings by Scanning Electron Microscopy and Raman Scattering / G.V. Arysheva, N.M. Ivanova, A.A. Pustovalova / Advanced Materials Research - 2015. - Vol. 1084. - С. 3-6.
- [151] **Konishchev M.E.** Structural features and nitrogen positions in titanium oxynitride films grown in plasma of magnetron discharge / V.F. Pichugin, A.A. Pustovalova, K.E. Evdokimov, , D.M. Aubakirova, S. Sun // Journal of Physics: Conference Series, - 2019, - Vol. 1281(1), - С. 012062.
- [152] **Rossi F.** Fundamentals in ion assisted deposition of thin films / F. Rossi –1996. – 34 с.
- [153] **Socol J.** Photocatalytic activity of pulsed laser deposited  $\text{TiO}_2$  thin films in  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  and  $\text{CH}_4$  / J. Socol, Y. Gnatyuk, N. S. Stefan, N. Smirnova [et. al] // Thin Solid Films - 2010. - Vol.518. - С. 4648-4653.

- [154] **Ananpattarachai J.** Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO<sub>2</sub> prepared from different nitrogen dopants / J. Ananpattarachai // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol.168. – С. 253–261.
- [155] **Wang J.** Origin of Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub> Nanobelts / J. Wang, D. N. Tafen, J. P. Lewis, Z. Hong [et. al] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol.131. – С. 12290–12297.
- [156] **Ceotto M.** About the Nitrogen Location in Nanocrystalline N-Doped TiO<sub>2</sub>: Combined DFT and EXAFS Approach / M. Ceotto, L. Lo Presti, G. Cappelletti, D. Meroni [et. al] // *J. Phys. Chem.* – 2012. – Vol.116. – С. 1764–1771.
- [157] **Sadanandam G.** Cobalt doped TiO<sub>2</sub>: A stable and efficient photocatalyst for continuous hydrogen production from glycerol: Water mixtures under solar light irradiation / G. Sadanandam, K. Lalitha, V. D. Kumari, M. V. Shankar and M. Subrahmanyam // *International journal of hydrogen energy*. – 2013. – Vol 38. – С. 9655–9664.
- [158] **Yu D.** Fabrication of a novel visible-light-driven photocatalyst Ag-AgI-TiO<sub>2</sub> nanoparticles supported on carbon nanofibers / D.Yu, J. Bai, H. Liang, J. Wang and C. Li // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 349. – С. 241–250.
- [159] **Конищев М.Е.** Синтез нанокристаллических пленок оксидов и оксинитридов титана методом реактивного магнетронного распыления / О.С. Кузьмин, Н.С. Морозова, В.Ф. Пичугин // *Известия вузов. Физика*. – 2012. – Т. 51. – № 11/2. – С. 235-240.
- [160] **Конищев М.Е.** Электрокинетические свойства, растворение in vitro, потенциальная биосовместимость оксидных и оксинитридных пленок титана для сердечно-сосудистых стентов / И.А. Хлусов, В.Ф. Пичугин, А.А. Пустовалова, А.Н. Дзюман, М. Эппле, М. Ульбрихт, Э. Чичинскас, В.С. Гулая, В.В. Вихарева // *Бюллетень сибирской медицины*. – 2015. – Т. 14. – № 2. – С. 55-66.
- [161] **Konishchev M.E.** In-vitro dissolution and structural and electrokinetic characteristics of titanium-oxynitride coatings formed via reactive magnetron

- sputtering / V.F. Pichugin, A.A. Pustovalova, , I.A. Khlusov, N.M. Ivanova, S. Zhilei, S.S. Gutor // *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. - 2016. - Vol. 10. - № 2. - C. 282-291.
- [162] **Chu P.K.** Plasma-surface modification of biomaterials / P.K. Chu, J.Y. Chen, L.P. Wang, N. Huang // *Mater. Sci. Eng. Rep.* - 2002. - Vol. 36. - C. 143-206.
- [163] **Huang N.** Effect of tantalum content of titanium oxide film fabricated by magnetron sputtering on the behavior of cultured human umbilical vein endothelial cells (HUVEC) / N. Huang, Y.X. Leng, P. Yang, J.Y. Chen, H. Sun, J. Wang, G.J. Wan, A.S. Zhao, P.D. Ding // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. - 2006. - Vol. 242. - C. 26-29.
- [164] **Konishchev M.E.** Nitrogen-doped titanium dioxide films fabricated via magnetron sputtering for vascular stent biocompatibility improvement / J. Frueh, S. Sun, I.A. Khlusov, K.E. Evdokimov, S. Rutkowski, A.I. Kozelskaya, S.I. Tverdokhlebov, O.S. Kuzmin, O.G. Khaziakhmatova, V.V. Malashchenko, L.S. Litvinova // *Journal of Colloid and Interface Science*. - 2022. - Vol. 626. - C. 101-112.