

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

A handwritten signature in blue ink, likely belonging to the author or a representative of the university, is placed below the text 'На правах рукописи'.

Грудинин Владислав Алексеевич

ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА И АЗОТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМЫ МАГНЕТРОННЫХ РАСПЫЛИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Томск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Блейхер Галина Алексеевна

доктор физико-математических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», профессор научно-образовательного центра Б. П. Вейнберга.

Официальные оппоненты:

Седельникова Мария Борисовна

доктор технических наук, ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, старший научный сотрудник лаборатории физики наноструктурных биокomпозитов.

Окс Ефим Михайлович

доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники», заведующий лабораторией плазменной электроники.

Защита состоится «27» декабря 2022 года в 11:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634028, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 4, аудитория 245.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru

Автореферат разослан « ____ » _____ 2022 года

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.03
доктор технических наук

Гынгазов С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время техника магнетронного распыления хорошо известна и распространена. Магнетронные распылительные системы (МРС) были разработаны как инструмент для повышения эффективности ионного распыления за счёт использования скрещенных электрического и магнитного полей. Благодаря этому стало возможным применение распылительных методов во многих отраслях промышленности, так как они обладают рядом преимуществ по сравнению с термическими и химическими методами получения покрытий. Например, МРС позволяют обеспечивать равномерность и однородность плёнок и покрытий по толщине, хорошую адгезию, высокий коэффициент использования исходного материала, отсутствие вредного воздействия на окружающую среду и др. Кроме этого, методы на основе МРС обладают большими возможностями по управлению химическим и фазовым составом, структурными и функциональными свойствами осаждаемых покрытий. Так, большой интерес представляют технологии реактивного магнетронного распыления, когда поток распылённых металлических атомов, взаимодействуя на поверхности обрабатываемого изделия с частицами реактивного газа, специально подаваемого в рабочую камеру, образует плёнки и покрытия из химических соединений. Например, покрытия из нитридов металлов (ZrN, TiN, HfN, CrN и др.) обладают высокой температурой плавления, стойкостью к коррозии в различных агрессивных средах, повышенной твёрдостью, механической и термической стабильностью и т.д. Они находят широкое применение в различных областях промышленности. В настоящей работе рассмотрен случай формирования покрытий на основе нитрида хрома, которые часто наносятся в качестве защитных слоёв на различные изделия из-за их прочности, износостойкости и коррозионной стойкости [1, 2].

В «классическом» методе реактивного магнетронного распыления основным механизмом формирования потока осаждаемых частиц является столкновительное распыление поверхности мишени в атмосфере реактивного газа. В зависимости от концентрации реактивного газа в вакуумной камере оно может происходить в трех режимах: в металлическом, в переходном и в режиме химического соединения. В металлическом режиме преимущественно имеет место распыление атомов металла ионами рабочего газа (как правило, аргона). В переходном режиме распыляются поверхностные слои мишени, которые содержат некоторое количество химического соединения из атомов мишени и реактивного газа, концентрация которого неуправляемо изменяется. В режиме химического соединения распылению подвергаются поверхностные слои мишени, которые почти полностью прореагировали с реактивным газом (происходит так называемое отравление мишени), следовательно, имеет место распыление химического соединения. Все три режима находят применение. Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки в зависимости от конкретной задачи и требований к функциональным свойствам покрытий. Как правило, наибольшие скорости осаждения свойственны металлическому режиму. Но здесь часто возникает проблема, связанная с формированием стехиометрического элементного состава плёнки, который является критически необходимым для некоторых видов функциональных покрытий. Режим

химических соединений позволяет довольно успешно регулировать стехиометрию. Однако коэффициенты распыления, а, следовательно, и скорости осаждения являются самыми низкими. В переходном режиме скорость осаждения оказывается выше, чем в режиме химического соединения, но нестабильность рабочих параметров осаждения приводит к плохой повторяемости результатов и ненадёжности технологий. В любом случае производительность технологий, основанных на реактивном магнетронном распылении, оказывается довольно низкой по сравнению с термическими и химическими методами получения покрытий, что уменьшает их привлекательность для применения в промышленных масштабах.

Степень разработанности темы. При работе МРС скорость осаждения металлических покрытий на неподвижные подложки обычно не превышает 10 нм/с, а при получении покрытий сложного состава – ещё меньше. В последнее время выявлены надёжные свидетельства того, что скорость магнетронного осаждения покрытий можно существенно, т.е. примерно на порядок, повысить за счёт создания испарения или сублимации на поверхности мишени дополнительно к распылению. Пока что эта возможность довольно глубоко изучена применительно к получению плёнок и покрытий из простых веществ (некоторых металлов, кремния и др.) [3]. В частности, в работах [3, 4] показано, что реализация высокоскоростного осаждения хромовых покрытий может быть облегчена использованием сильно разогретой мишени в твёрдом состоянии, так как хром имеет высокую скорость сублимации.

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

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

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

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

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

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

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

Научная новизна.

- Установлено, что при реализации магнетронного распыления с использованием теплоизолированной хромовой мишени скорость нанесения покрытий на основе соединений хрома и азота может существенно (до одного порядка) увеличиться за счёт сублимации мишени, возникающей дополнительно к распылению.

- Обнаружено, что при распылении сильно разогретой хромовой мишени нивелируется эффект гистерезиса в зависимостях тока и напряжения магнетронного разряда от концентрации в широком диапазоне реактивного газа азота и не наблюдается отравления поверхности мишени, за счёт чего поддерживается стабильный металлический режим работы МРС.

- Определена предельная скорость осаждения, при которой возможно формирование однородного по химическому составу CrN покрытия при реактивном магнетронном распылении горячей мишени.

- Выявлены особенности формирования элементного состава покрытий на основе соединений хрома и азота при магнетронном распылении сублимирующей хромовой мишени, а также способы управления их структурными и функциональными свойствами.

Теоретическая и практическая значимость работы.

- Установлено изменение соотношения потоков атомарных частиц хрома и азота, поступающих на поверхность растущего покрытия в режиме планетарного вращения подложек в широком диапазоне мощности магнетрона с горячей хромовой мишенью, объясняющее формирование чередующихся по толщине слоёв типа $\text{Cr}/\text{CrN}_x/\text{CrN}$.

- Установлены закономерности формирования кристаллической структуры, элементного состава, микроструктуры, функциональных свойств CrN_x покрытий при работе магнетронной распылительной системы с горячей хромовой мишенью с ассистированием радиочастотным плазменным генератором.

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

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

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

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

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

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

Методология и методы исследования.

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

Научные положения, выносимые на защиту:

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

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

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

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

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

Апробация результатов работы.

Материалы диссертации были представлены и обсуждены на научных семинарах научно-образовательного центра Б.П. Вейнберга ТПУ, а также на 6-м Международном конгрессе по радиационной физике и химии конденсированных сред, сильноточной электронике и модификации материалов пучками частиц и потоками плазмы, г. Томск, 2018 г.; 14-й Международной конференции по модификации материалов пучками частиц и плазменными потоками (14thСММ), г. Томск, 2018 г.; 21-й Международной конференции по модификации поверхности материалов ионными пучками (SMMIB-2019), г. Томск, 2019 г.; 14-й Международной конференции «Плазма газового разряда и её применения» (GDP-2019), г. Томск, 2019 г.; XIII Международной научно-технической конференции «Современные проблемы машиностроения», г. Томск, 2020 г.; 7-й Международном конгрессе по радиационной физике и химии конденсированных сред, сильноточной электронике и модификации материалов пучками частиц и потоками плазмы (EFRE 2020), г. Томск, 2020 г.; XIV Международной научно-технической конференции «Современные проблемы машиностроения», г. Томск, 2021 г.; 1-й Веб-конференции «Коррозия и деградация материалов» (CMDWC-2021), MDPI, 2021 г.; XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», г. Томск, 2022 г.

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

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

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

В первой главе представлен литературный обзор по теме диссертационного исследования, отражающий её актуальность. Рассмотрены основные проблемы реактивного магнетронного распыления оксидов и нитридов металлов, свойства покрытий на основе соединений хрома и азота и особенности управления ими, роль фактора горячей мишени в повышении скорости осаждения металлических покрытий, в том числе хрома. Сделан вывод о потенциальной возможности использования МРС с сублимирующими хромовыми мишенями для увеличения производительности нанесения покрытий на основе химических соединений хрома и азота, а также сформулированы основные задачи исследования.

Во второй главе описано экспериментальное плазменное оборудование, с помощью которого было реализовано осаждение покрытий, представлены методы исследования свойств плазмы и осаждённых покрытий, описано использованное аналитическое оборудование и расчётные методики. Для того, чтобы обеспечить стабильное высокоскоростное формирование покрытий на основе нитрида хрома, была реализована следующая схема осаждения (рис. 1).

Магнетрон с сублимирующей хромовой мишенью нужен для формирования потока осаждаемых металлических атомов с высокой плотностью. За счёт этого фактора должна увеличиваться скорость осаждения покрытий. Подложка с растущим покрытием погружается в атмосферу аргона и азота. При этом используется отдельный напуск газов, что должно способствовать минимизации отравления хромовой мишени соединениями с азотом. Радиочастотный плазменный генератор (РПГ) задействован как ассистирующий инструмент, который производит диссоциацию молекул азота и ионизацию частиц в вакуумной камере. Этот приём усиливает хемосорбцию азота на поверхности растущего покрытия. Подложка находится под отрицательным электрическим потенциалом для того, чтобы вытягивать поток высокоэнергетических ионов из области реактивной плазмы и таким образом уплотнять структуру покрытия, а также улучшать адгезию.

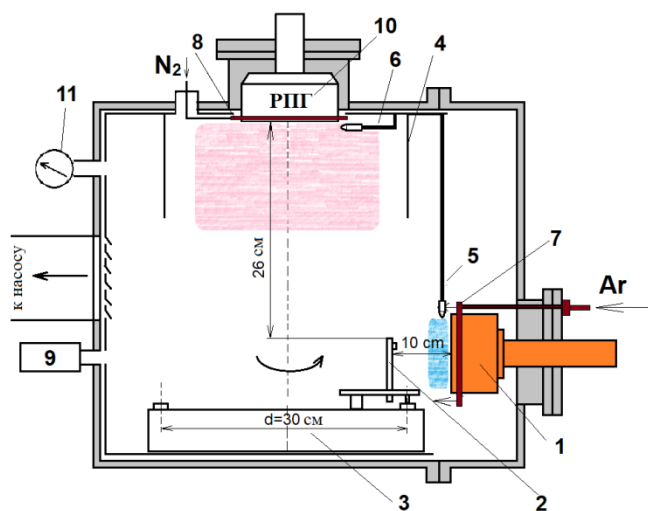


Рисунок 1. Схема осаждения (вид сбоку): 1 – МРС с горячей мишенью; 2 – держатель подложки с осевым типом вращения; 3 – шестнадцатипозиционный вращающийся подложкодержатель (карусель); 4 – экран; 5, 6 – линзы для опико-эмиссионной спектроскопии; 7 – распределительное кольцо рабочего газа; 8 – распределительное кольцо реактивного газа; 9 – инфракрасный пирометр; 10 – радиочастотный плазменный генератор (РПГ); 11 – широкодиапазонный вакуумметр.

Рисунок 2 содержит схематичное изображение конструкций горячей и охлаждаемой мишеней. Нагрев мишени производится за счёт её теплоизоляции из-за значительного сокращения площади теплового контакта с охлаждаемым корпусом магнетрона. В большинстве экспериментов использовался среднечастотный (СЧ, 10-100 кГц) импульсный источник питания МРС.

Для диагностики свойств покрытий использовались следующие методы: рентенофазовый анализ (рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000S (Япония), расшифровка полученных данных производилась по базе данных PDF4+ и с помощью программного пакета Powder Cell 2.4), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) (микроскоп RAITH150 Two (Германия)), энергодисперсионная

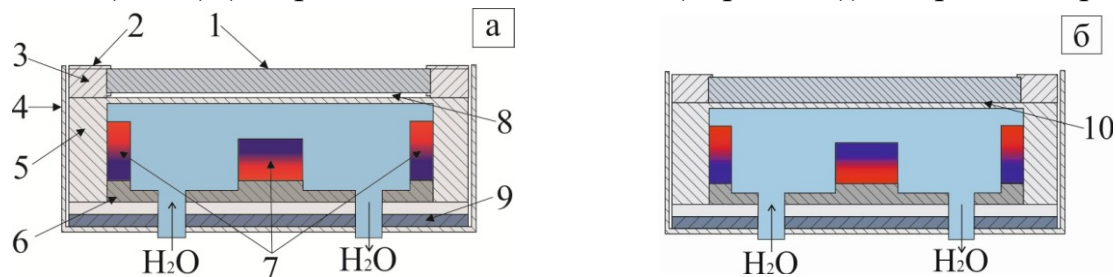


Рисунок 2. Схематичное изображение конструкции катодного узла (а) с теплоизолированной и (б) охлаждаемой мишенью: 1 – хромовая мишень; 2 – прижимное кольцо; 3 – посадочное кольцо; 4 – анод магнетрона; 5 – корпус магнетрона; 6 – магнитопровод; 7 – магниты; 8 – теплоизолирующий зазор; 9 – изолятор; 10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

спектрометрия (микроскоп Hitachi S-3400N (Япония)), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) (спектрометр ThermoFisher Scientific XPS NEXSA (Южная Корея) с использованием Al-K α излучения с энергией 1486,6 эВ). Газоразрядная оптическая спектрометрия (ГРОС) позволила изучить распределение элементов по толщине покрытий (спектрометр HORIBA GD-Profilер 2 (Франция)). Оптико-эмиссионная спектрометрия (спектрометр Avantes AvaSpec UL2048L2 (Нидерланды), расшифровка спектров по базе данных NIST версии 5.3) была задействована для диагностики плазмы. Для изучения твёрдости и модуля упругости покрытий применялся твердомер UNAT nanoindenter (Германия). Адгезия плёнок к подложке изучалась методом царапины (адгезиметр CSM Instruments Revetest Scratch Tester (Швейцария)). Для исследования износостойкости использовался трибометр CSEM TNT-SAN0000 (Швейцария) в паре с бесконтактным оптическим профилометром STIL Micromeasure 3D (Франция). Коррозионная стойкость изучалась методом потенциодинамической поляризации (потенциостат-гальваностат Electrochemical Instruments P-45X (Россия)). Расчётные методики, использованные для вычисления нагрева и эрозии мишени, а также плотностей потоков осаждаемых частиц, базируются на математических моделях, описанных в [3].

Третья глава посвящена описанию установленных закономерностей функционирования разряда и скоростей осаждения CrN $_x$ покрытий при магнетронном распылении горячей мишени с ассистированием РПГ.

Особенность ситуации с магнетронным распылением горячей хромовой мишени в присутствии азота состоит в следующем. Расчёты показали, что для появления заметной сублимации необходимо, чтобы температура мишени была выше 1560 К. В этом диапазоне температуры и давления ниже 1 Па, согласно фазовым диаграммам «хром-азот» [5] химические соединения не образуются. Следовательно, образование нитридов хрома (или отравление мишени) не должно происходить в широком диапазоне парциального давления азота в вакуумной камере. Тогда распыление мишени, а значит и осаждение CrN $_x$ покрытий, должно реализовываться в металлическом режиме.

Подтверждение этого обстоятельства получено в экспериментах. Так, оптико-эмиссионная спектроскопия разряда вблизи мишени не обнаружила присутствия

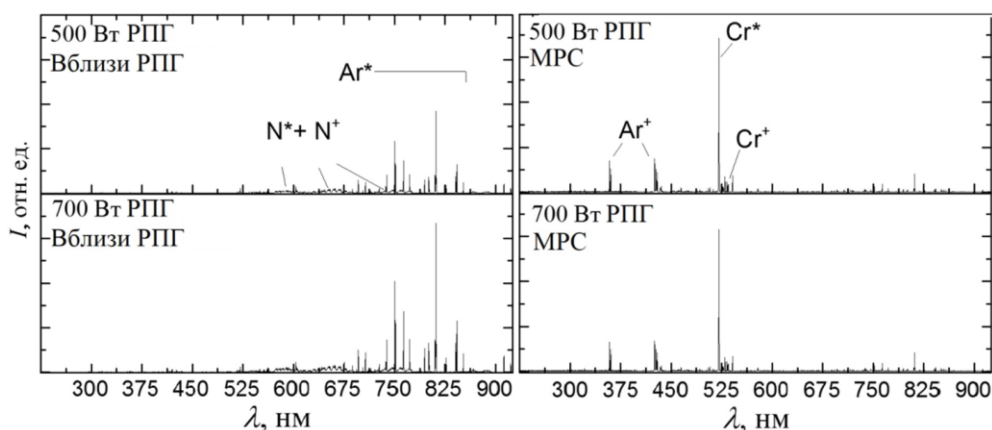


Рисунок 3. Спектры оптической эмиссии разрядов вблизи РПГ и вблизи мишени MPC в зависимости от мощности РПГ (* - возбуждённые атомы). Плотность мощности MPC $W_{mag} = 15,7 \text{ Вт/см}^2$.

ионов или возбуждённых частиц азота. Но в области РПГ, рядом с которой находится подложка с растущим покрытием, сигналы азота чётко прослеживаются (рис. 3). Кроме этого, в случае с горячей мишенью измеренные зависимости тока и напряжения магнетронного разряда от напуска азота в камеру практически не имеют петель гистерезиса, в отличие от ситуаций с распылением охлаждаемой мишени (рис. 4). Этот факт свидетельствует об отсутствии отравления поверхности мишени

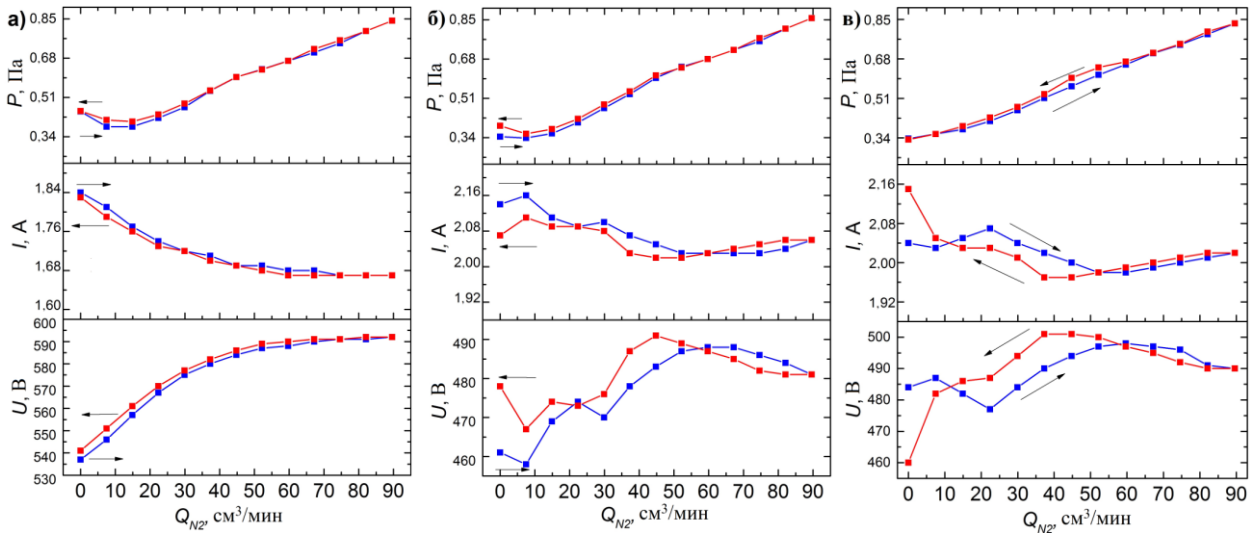


Рисунок 4. Зависимости напряжения, тока и давления от потока азота в камеру для случаев (а) горячей и (б) охлаждаемой Cr мишени с ассистированием РПГ ($W_{\text{РПГ}} = 500$ Вт) и отдельными вводами газа, (в) «классической» схемы распыления охлаждаемой Cr мишени в реактивной атмосфере $\text{Ar}+\text{N}_2$ (плотность мощности МРС $W_{\text{mag}} = 15,7$ Вт/ cm^2 ; $Q_{\text{Ar}} = 45$ $\text{cm}^3/\text{мин}$). Стрелками показаны направления увеличения/уменьшения напуска N_2 .

соединениями хрома с азотом, свойственного «классическому» магнетронному распылению охлаждаемых мишеней, и характеризует процесс осаждения как стабильный и управляемый. Ещё один важный аргумент в пользу того, что при использовании горячей мишени имеет место металлический режим распыления и осаждения CrN_x покрытий – это зависимость скорости осаждения V_{dep} от напуска азота Q_{N_2} при одинаковой плотности мощности магнетрона (на примере $W_{\text{mag}}=15,7$ Вт/ cm^2). В случае с горячей мишенью V_{dep} растёт с увеличением Q_{N_2} , так как образуется больше нитрида хрома, имеющего меньшую плотность по сравнению с хромом. При «классическом» же магнетронном осаждении V_{dep} уменьшается с ростом Q_{N_2} за счёт понижения коэффициента распыления при появлении соединений хрома с азотом в поверхностных слоях мишени.

Таким образом, при использовании горячей хромовой мишени в широком диапазоне парциального давления азота в вакуумной камере поддерживается металлический режим магнетронного распыления и осаждения покрытий на основе соединений хрома и азота.

Описаны обнаруженные закономерности повышения скорости осаждения CrN_x покрытий (V_{dep}) при увеличении плотности мощности МРС с горячей Cr мишенью. Так как рост V_{dep} в этих условиях должен быть в первую очередь связан с усилением сублимации Cr мишени, была получена зависимость $V_{\text{dep}}(W_{\text{mag}})$ при осаждении чистого хрома расчётным путём и экспериментально (рис. 5).

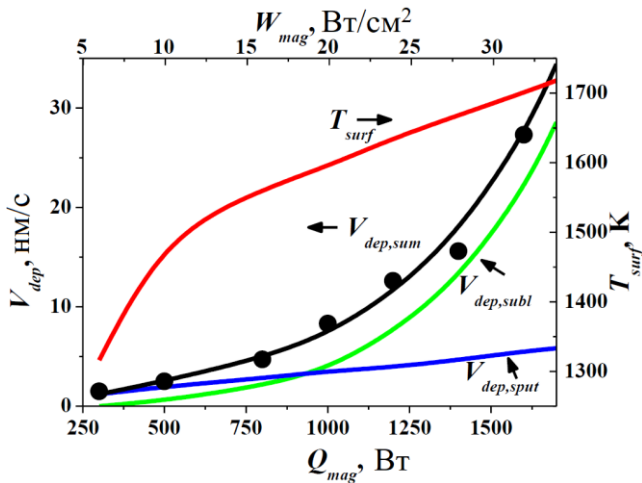


Рисунок 5. Зависимость скорости осаждения покрытий Cr ($V_{dep,sum}$) и температуры поверхности мишени (T_{surf}) от мощности (Q_{mag}) и плотности мощности (W_{mag}) магнетрона на неподвижных подложках. $V_{dep,sput}$ и $V_{dep,subl}$ - вклады напыления и сублимации. Линии – расчетные значения, точки – экспериментальные.

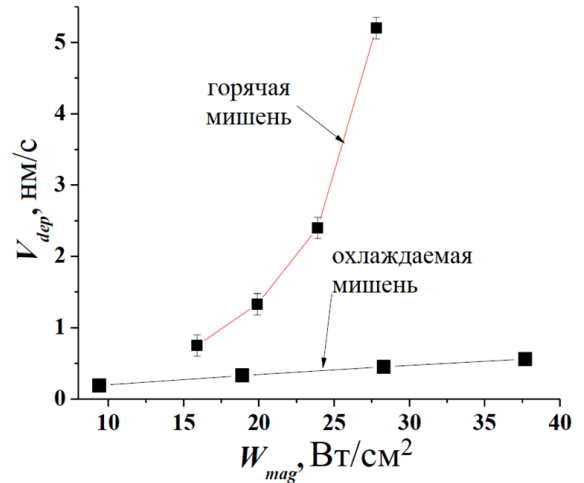


Рисунок 6. Экспериментальная зависимость скорости осаждения CrN_x покрытий (V_{dep}) в случае планетарного вращения подложек от плотности мощности W_{mag} при использовании горячей и охлаждаемой мишеней.

Здесь расчёты помогли выявить вклад сублимации, а экспериментальные результаты подтвердили корректность расчётов. Эта зависимость была сопоставлена с $V_{dep}(W_{mag})$ при осаждении CrN_x покрытий (рис. 6). На этих рисунках видно, что нелинейный рост скорости осаждения, характерный для развития сублимации, наблюдается, начиная примерно с $W_{mag}=18$ Вт/см². Сублимация позволила увеличить скорость осаждения в 2-12 раз в диапазоне плотности мощности от 18 до 28 Вт/см².

В четвёртой главе описаны закономерности формирования элементного состава и кристаллической структуры CrN_x покрытий, полученных с использованием сублимирующей хромовой мишени.

Исследования методом ГРОС распределения элементного состава CrN_x покрытий по толщине (см. рис. 7), осаждённых в режиме планетарного вращения подложек, показали, что в случае плотности мощности магнетрона $W_{mag}=15,7$ Вт/см²

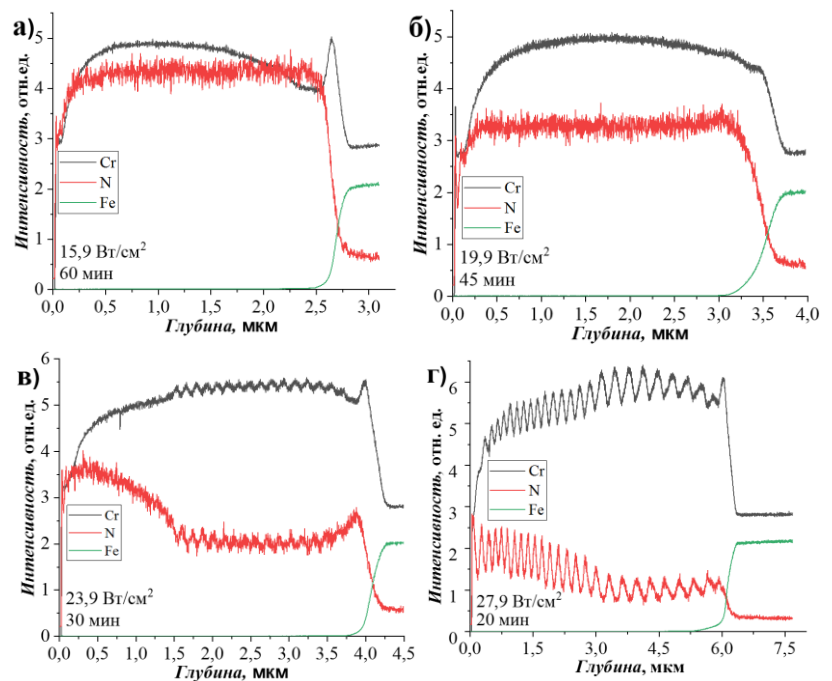


Рисунок 7. Распределение по толщине элементного состава CrN_x покрытий, полученных при различных плотностях мощности и длительности осаждения с использованием горячей хромовой мишени: а) $W_{mag} = 15,9$ Вт/см², б) $W_{mag} = 19,9$ Вт/см², в) $W_{mag} = 23,9$ Вт/см² и г) $W_{mag} = 27,9$ Вт/см².

интенсивность сигналов, соответствующих атомам хрома и азота, примерно одинакова. Это свидетельствует в пользу преимущественного образования покрытий из CrN. Но для $W_{mag} = 23,9$ и $27,9$ Вт/см² интенсивность сигналов от азота значительно ниже, чем от хрома. Более того, сигналы хрома и азота представляют собой пилообразные линии с различной интенсивностью пиков, причем максимумы на линиях азота совпадают с минимумами для хрома и наоборот. Такое поведение сигналов указывает на чередование слоев с различным содержанием хрома и азота. Заметим, что в случае распыления охлаждаемой мишени измеренные методом ГРОС соотношения интенсивностей сигналов хрома и азота оказались примерно одинаковыми в диапазоне плотности мощности МРС от 18,9 до 37,7 Вт/см².

Сканирующая электронная микроскопия поперечного сечения покрытий подтвердила формирование структуры, состоящей из чередующихся слоёв различного элементного состава (рис. 8). Здесь хорошо видно появление слоистой структуры при плотности мощности 19,9 Вт/см² и выше.

Обнаруженное различие в структуре покрытий привело к необходимости более детально рассмотреть влияние факторов, обуславливающих их фазовый и элементный состав, для двух ситуаций: при умеренной плотности мощности МРС, когда доля сублимированных атомов хрома не превышает 50% от вклада распылённых, так и при высокой, когда вклад за счёт сублимации доминирует.

Для умеренной плотности мощности $W_{mag} = 15,7$ Вт/см² получена зависимость элементного состава от напуска азота в камеру при постоянном напуске аргона (45 см³/мин). На подложки подавался отрицательный потенциал смещения (U_{bias}) до -100 В. Мощность РПГ ($W_{РПГ}$) изменялась от 0 до 700 Вт. Время осаждения было одинаковым во всех экспериментах (120 мин). Для сравнения также было проведено несколько экспериментов с использованием магнетронного распыления охлаждаемой мишени.

Для определения элементного состава CrN_x покрытий использовался сканирующий электронный микроскоп, оснащенный детектором

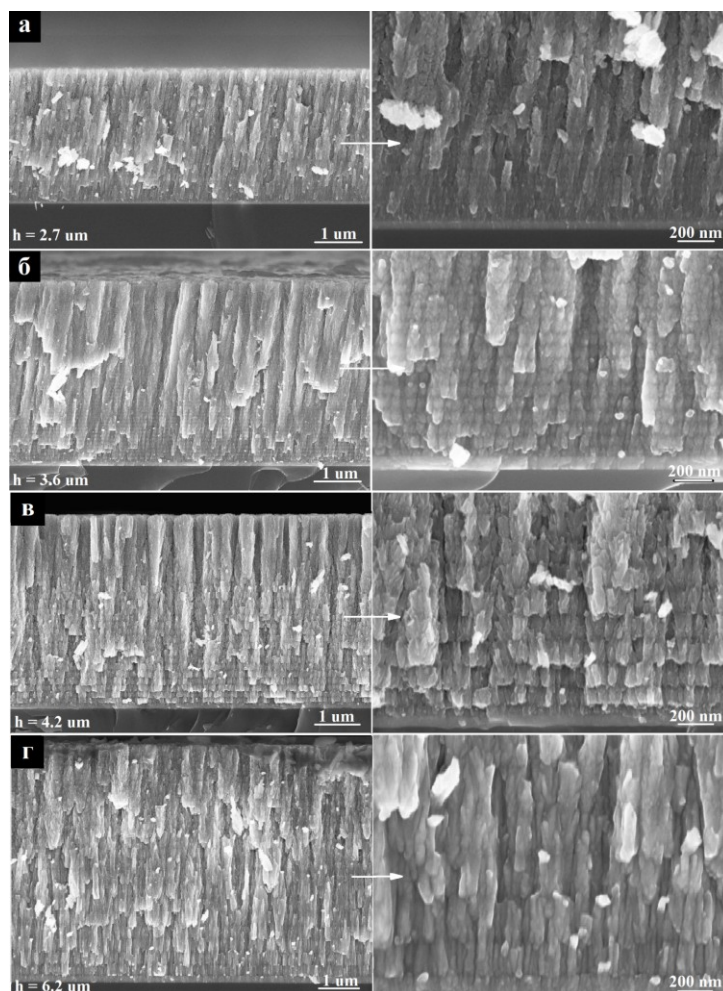


Рисунок 8. СЭМ-изображения поперечного сечения CrN_x покрытий на Si подложках, осаждённых при планетарном вращении подложкодержателя, при различных плотностях мощности МРС с горячей мишенью: а) $W_{mag} = 15,9$ Вт/см², б) $W_{mag} = 19,9$ Вт/см², в) $W_{mag} = 23,9$ Вт/см² и г) $W_{mag} = 27,9$ Вт/см².

дисперсионной спектроскопии по длине волны. Содержание Cr и N в осажденных покрытиях показано в Таблице 1. Оно изменялось при увеличении потока азота Q_{N_2} и $W_{РПГ}$. Стехиометрия, близкая к CrN, наблюдалась при $Q_{N_2} = 41$ и $55 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Изменение $W_{РПГ}$ с 300 до 700 Вт при одинаковом напуске азота в камеру привело к увеличению содержания азота с 37,8 до 50,5 ат.% в покрытиях. Это означает, что не только парциальное давление азота, но и мощность РПГ оказывает большое влияние на элементный состав покрытий, в отличие от величины потенциала смещения U_{bias} . Его роль оказалась не столь значительной.

Таблица 1. Элементный состав CrN_x покрытий, полученных при $W_{mag}=15,7 \text{ Вт/см}^2$.

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

Фазовый состав, параметры решётки, размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), направления роста кристаллов и значения остаточных напряжений (σ), полученные методом $\sin^2\psi$, показаны в Таблице 2.

Таблица 2. Структурные параметры полученных покрытий.

#	Параметр решётки, нм				ОКР, нм	σ , ГПа	Текстурные коэффициенты			
	Cr (a)	Cr ₂ N (a)	Cr ₂ N (c)	CrN (a)			T _{c(111)}	T _{c(220)}	T _{c(200)}	T _{c(311)}
1	0,2879	-	-	-	15	-	T _{c(111)}	T _{c(220)}	T _{c(200)}	T _{c(311)}
2	-	0,4787	0,4479	-	9	-				
3	-	-	-	0,4208	8	0,24	1,9	0,4	0,7	1,0
4	-	-	-	0,4188	8	-0,33	2,3	0,3	0,6	0,8
7	-	-	-	0,4121	44	0,13	3,7	0,0	0,1	0,2
8	-	-	-	0,4125	30	0,07	3,4	0,1	0,2	0,3
9	-	-	-	0,4216	8	-3,71	1,5	0,4	1,2	0,9
PDF4+	0,2885	0,4811	0,4484	0,4140	-	-	-	-	-	-

Примечание: PDF4+ - параметры объёмного материала согласно базе данных PDF4+.

Фазовый состав и размеры ОКР изменялись при увеличении напуска азота. Фаза CrN прослеживается при 41 и 55 см³/мин.

При различных значениях потенциала подложки и фиксированных $W_{РПГ}=500$ Вт, $Q_{N_2}=55 \text{ см}^3/\text{мин}$. фазовый состав покрытий был одинаковым. Фаза CrN была обнаружена во всех образцах. Однако при более высоких значениях U_{bias} наблюдалось уменьшение размера ОКР с 44 до 8 нм. Фаза CrN с выраженной (111) ориентацией была обнаружена для образцов, полученных при низком U_{bias} (-20 В) и в случае заземлённой подложки. Кроме этого, микронапряжения σ изменились от растягивающих при $U_{bias}=0$ до сжимающих при $U_{bias}=-100$ В.

Варьирование мощности РПГ в диапазоне от 300 до 700 Вт и напуска азота от 0 до 55 см³/мин заметно влияет на фазовый состав. Стехиометрический CrN формируется при напуске азота более 41 см³/мин и мощности РПГ 500 Вт и более.

Исследования методом СЭМ показали, что по мере увеличения Q_{N_2} микроструктура становится менее плотной (рис. 9). Это может происходить из-за увеличения полного давления в камере, что приводит к снижению кинетической энергии частиц, осаждаемых на поверхность подложки, и образованию покрытий с менее плотной микроструктурой.

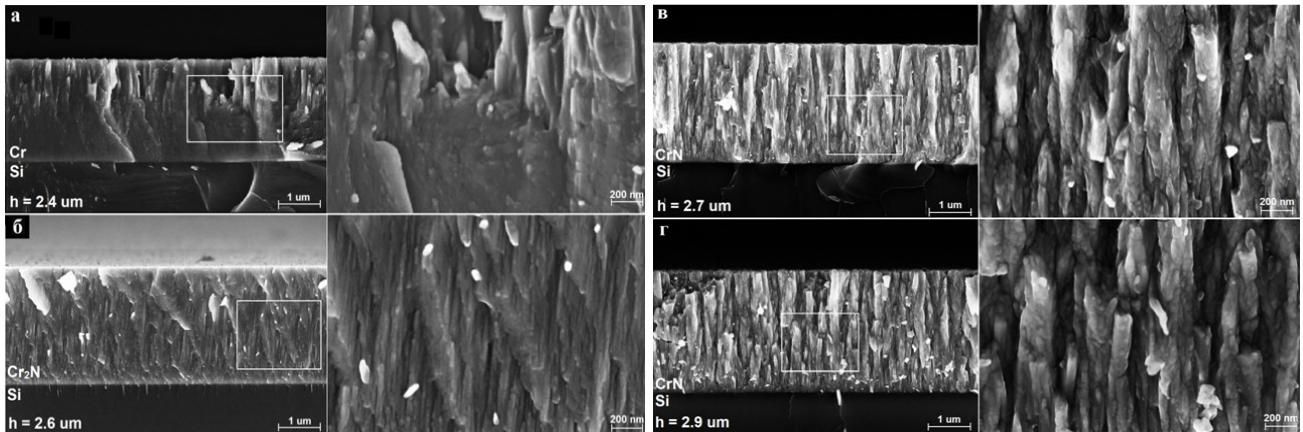


Рисунок 9. Микроструктура поперечного сечения CrN_x покрытий на Si подложках, полученных при различных значениях напуска азота ($W_{РПГ}=500$ Вт, $U_{bias}=-50$ В): а – 0 см³/мин.; б – 27 см³/мин.; в – 41 см³/мин.; г – 55 см³/мин. Здесь $W_{mag}=15,7$ Вт/см².

При увеличении $|U_{bias}|$ столбчатая микроструктура становится более плотной и сплошной, а столбики имеют тенденцию ориентироваться вдоль одного направления (рис. 10).

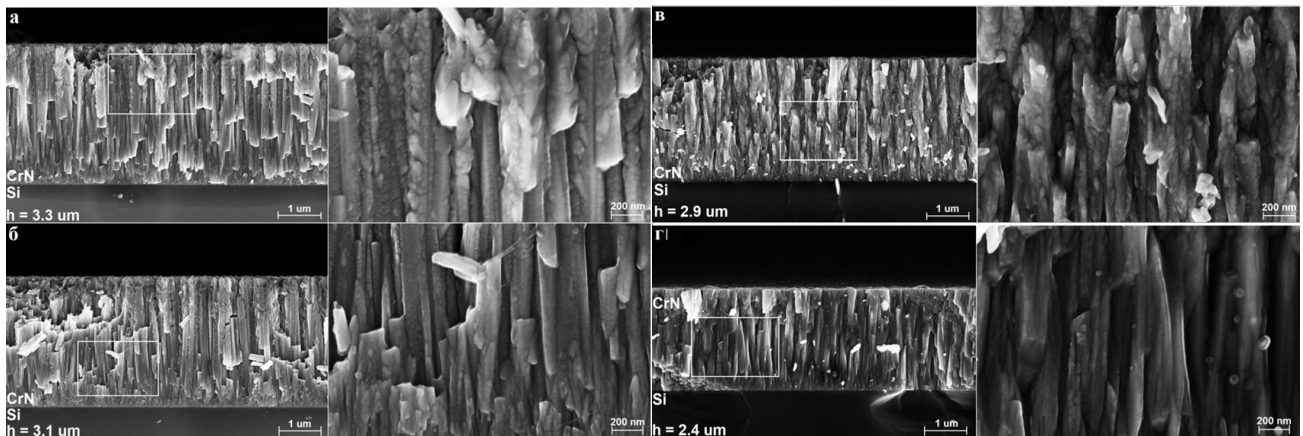


Рисунок 10. Микроструктура поперечного сечения CrN покрытий на Si подложках, полученных при различных значениях потенциала смещения подложки ($W_{РПГ}=500$ Вт, $Q_{N_2}=55$ см³/мин): а – без смещения; б – (-20 В); в – (-50 В); г – (-100 В). $W_{mag}=15,7$ Вт/см².

Увеличение плотности мощности магнетрона с горячей мишенью приводит к нелинейному росту плотности потока атомов хрома, поступающих на поверхность растущего покрытия. Причём, плотность потока осажденных атомов хрома ($F_{dep,Cr}$) на поверхность растущего покрытия изменяется при движении карусели, поскольку изменяется и расстояние от поверхности подложки до мишени. На рисунке 11

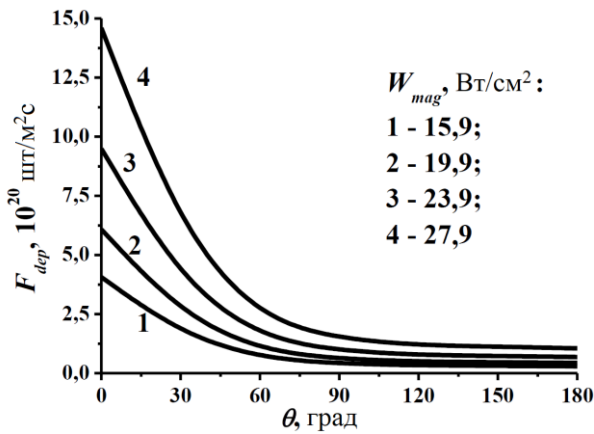


Рисунок 11. Плотность потока (F_{dep}) атомов Cr, осажженных в центре подложки при ее повороте на угол θ на карусели (угол θ измеряется от нормали к поверхности мишени).

Был сделан приблизительный расчёт показателя k , который представляет собой долю атомов азота, внедряющихся в растущее покрытие с образованием соединений CrN_x , от плотности потока молекул азота F_{N_2} . Для этого были использованы данные об элементном составе CrN_x покрытий, содержащиеся в Таблице 1. Оказалось, что k не превышает 3%. Таким образом, несмотря на значительное превышение потока частиц азота на поверхность растущего покрытия по сравнению с потоком атомов хрома, только около 3% атомов азота внедряются в покрытие, т.е. $kF_{N_2} \approx (2-3) \cdot 10^{20}$ шт./м²·с). Следовательно, при высокой плотности мощности МРС поток осажженных атомов хрома оказывается значительно больше потока азота на поверхности растущего покрытия во время прохождения подложки вблизи мишени ($F_{dep,Cr} \gg kF_{N_2}$). При удалении подложки от мишени, где $F_{dep,Cr} \sim kF_{N_2}$, в составе покрытий синтезируются соединения хрома с азотом. То есть образуется структурно-фазовый состав, неоднородный по толщине покрытия. Возможно формирование чередующихся по толщине слоёв типа Cr/CrN_x/CrN.

Для проверки описанного предположения о порядке формирования элементного и фазового состава покрытий на основе соединений хрома и азота в режиме планетарного вращения подложек были выполнены эксперименты с $W_{mag} = 23,9$ Вт/см², при которой поток сублимированных частиц значительно превышает поток распылённых. При этом W_{PIG} составляла 500 Вт, $Q_{N_2} = 55$ см³/мин. Подложки располагались в различных позициях на

показаны распределения $F_{dep,Cr}$ в зависимости от θ - угла поворота держателя с подложкой относительно оси вращающейся карусели, рассчитанные для разной плотности мощности МРС W_{mag} . Здесь видно, что даже вблизи мишени максимальные значения $F_{dep,Cr}$ оказались ниже, чем поток азота. Так, согласно расчётам плотности потока молекул азота F_{N_2} на поверхность осаждения по формуле из молекулярно-кинетической теории газов, выполненным для условий экспериментов с $Q_{N_2} = 55$ см³/мин., величина $F_{N_2} = 3,2 \cdot 10^{21}$ шт./м²·с). Однако далеко не все атомы азота встраиваются в растущее покрытие.

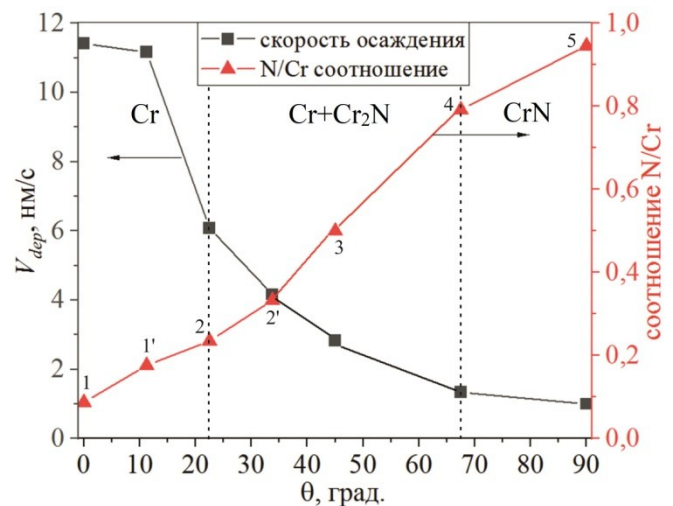


Рисунок 12. Распределение скорости осаждения V_{dep} и элементного состава покрытий в зависимости от их позиции на карусели (здесь θ соответствует углу отклонения подложкодержателя от позиции напротив центра мишени).

карусели и оставались неподвижными в течение всего времени эксперимента. Фазовый и элементный состав определялся с помощью рентгенофазового и энергодисперсионного анализа. Распределение скорости осаждения, элементного и фазового состава представлено на рисунке 12.

По мере удаления подложек от поверхности мишени скорость осаждения снижается с 11,7 до 1 нм/с. Также происходит плавное изменение фазового состава покрытий. Для покрытия, полученного в центральной позиции 1, в рентгенограммах наблюдаются рефлексы, характерные для хрома с кубической кристаллической решёткой. Примечательным является покрытие, полученное в позиции 2'. Здесь наблюдается множество рефлексов, идентификация которых позволяет с уверенностью отнести состав этого покрытия к Cr_2N с гексагональной кристаллической структурой. Дальнейшее удаление подложки от поверхности мишени приводит к формированию поверхностного слоя с более высоким содержанием азота вплоть до CrN . Этот факт подтверждается данными об элементном составе, полученными с помощью энергодисперсионного анализа. При этом содержание азота увеличивается с 8 ат.% до 49 ат.%, что практически соответствует стехиометрическому соединению CrN . Таким образом, при $W_{\text{mag}}=23,9$ Вт/см², формирование нитрида хрома возможно при значительном удалении от поверхности мишени, где поток хрома становится ниже. При большом $F_{\text{dep,Cr}}$ концентрация азота, способного к хемосорбции, оказывается недостаточной для формирования однородного по глубине элементного состава покрытий типа CrN . Следовательно, действительно при высокой плотности мощности МРС с горячей мишенью (т.е. порядка 23 Вт/см² и выше) в режиме осаждения с планетарным вращением подложек происходит формирование чередующихся по толщине слоёв типа $\text{Cr/CrN}_x/\text{CrN}$.

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

Таким образом, при использовании магнетрона с сублимирующей Cr мишенью, работающего в металлическом режиме, существуют ограничения в наращивании скорости формирования однородных по толщине CrN_x покрытий с элементным и фазовым составом, соответствующим стехиометрическому нитриду хрома. Верхний предел определяется потоком атомарного азота на растущем покрытии и коэффициентом хемосорбции азота. Например, при $W_{\text{PII}} = 500$ Вт и $Q_{\text{N}_2} = 55$ см³/мин. максимальная скорость осаждения подобных покрытий в режиме планетарного вращения подложек находится на уровне 1 нм/с. Это достигается при $W_{\text{mag}} \approx 16$ Вт/см². Дальнейшее увеличение мощности магнетрона приводит к формированию покрытий со слоистой структурой и неоднородным по толщине элементным составом.

В пятой главе описаны функциональные свойства CrN_x покрытий, осаждённых с использованием горячей хромовой мишени. Внимание сфокусировано на обнаруженных закономерностях и технических приёмах, с помощью которых удалось обеспечить высокие показатели механических свойств, в первую очередь

твёрдости и упругости, покрытий при одновременном обеспечении многократно увеличенной скорости осаждения. Для этого были изучены зависимости механических свойств покрытий от мощности магнетрона, вида источника питания, пространственной конфигурации магнитного поля МРС, скорости напуска азота в камеру, мощности ассистирующего РПГ.

Изучение возможности управления структурой CrN_x покрытий с помощью бомбардировки ионами, экстрагируемыми из плазмы и ускоряемыми за счёт помещения подложки под отрицательный потенциал U_{bias} , было одной из важных задач, потому что этот способ доставки высокоэнергетических ионов на поверхность растущего покрытия является наиболее доступным при магнетронном осаждении. Для этого была проведена серия экспериментов по измерению плотности тока ионов (I_{bias}), поступающих на подложку с растущим покрытием в условиях подачи отрицательного потенциала смещения. Выяснено, что ионная бомбардировка весьма неоднородна в разных положениях подложки при её движении на карусели, определяемых углом поворота θ .

РПГ обеспечивает равномерное поступление I_{bias} во всех позициях подложки, причём увеличение его мощности с 500 до 1000 Вт приводит к значительному росту I_{bias} , особенно в позициях, расположенных далеко от мишени (рис. 13). Важно отметить, что именно совместная работа МРС и РПГ обеспечивает максимальные значения I_{bias} . Зарегистрирована весьма нетривиальная зависимость I_{bias} от Q_{N_2} (рис. 14). Также показано влияние фактора пространственной конфигурации магнитного поля МРС на I_{bias} . Явно выраженное несбалансированное магнитное поле приводит к более высокой концентрации ионов вблизи подложки по сравнению с его сбалансированным вариантом.

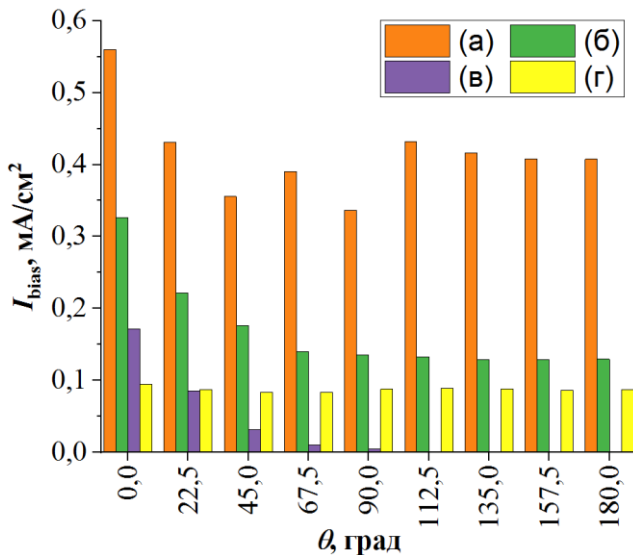


Рисунок 13. Плотность ионного тока на подложке ($W_{mag}=25,1$ Вт/см²; $U_{bias}=-100$ В) в зависимости от θ при: а) совместной работе РПГ ($W_{РПГ}=1000$ Вт) и МРС; б) совместной работе РПГ ($W_{РПГ}=500$ Вт) и МРС; в) одиночной работе МРС; г) одиночной работе РПГ ($W_{РПГ}=500$ Вт).

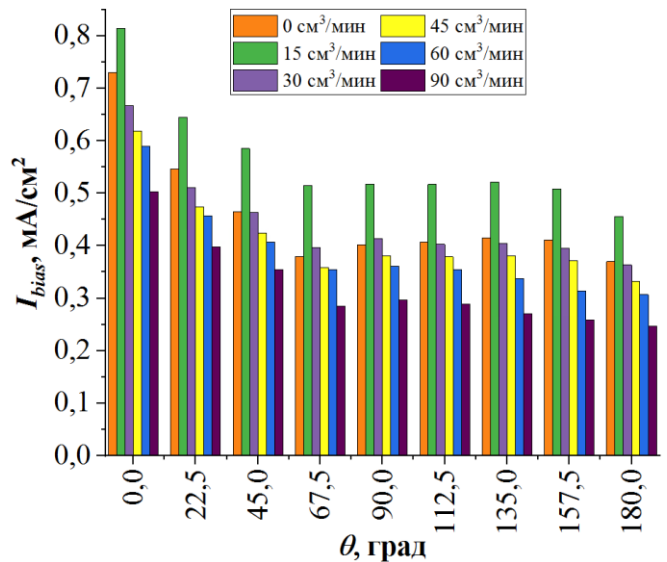


Рисунок 14. Плотность ионного тока на подложке зависимости от θ при различных значениях напуска азота в вакуумную камеру (источник питания типа DOMS, $W_{mag}\sim 16$ Вт/см²; $W_{РПГ}=1000$ Вт; $U_{bias}=-100$ В; $Q(\text{Ar})=30$ см³/мин.).

Описаны механические свойства покрытий, полученных при умеренной плотности мощности МРС ($15,7 \text{ Вт/см}^2$). На рисунке 15 представлены зависимости твердости (H) и модуля упругости (E) CrN_x покрытий, полученных при различном напуске азота Q_{N_2} ($Q_{Ar}=45 \text{ см}^3/\text{мин.}$). Были выявлены зависимости H и E от структурных характеристик покрытий (см. табл. 2). Обнаружена корреляция H и E с размерами ОКР и остаточными напряжениями. На рисунке 16 представлена зависимость твердости и модуля упругости, а также

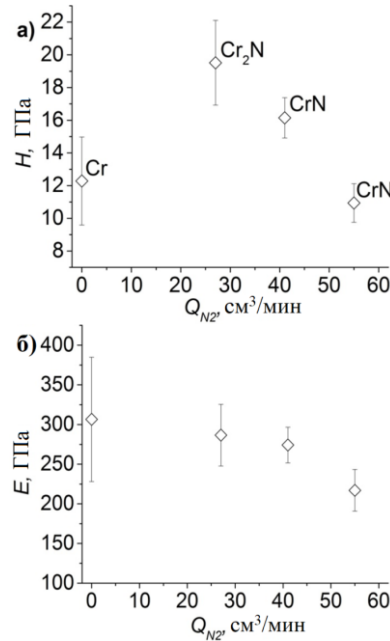


Рисунок 15. Твёрдость (а) и модуль упругости (б) CrN_x покрытий в зависимости от потока азота $Q(N_2)$. $W_{mag}=15,7 \text{ Вт/см}^2$.

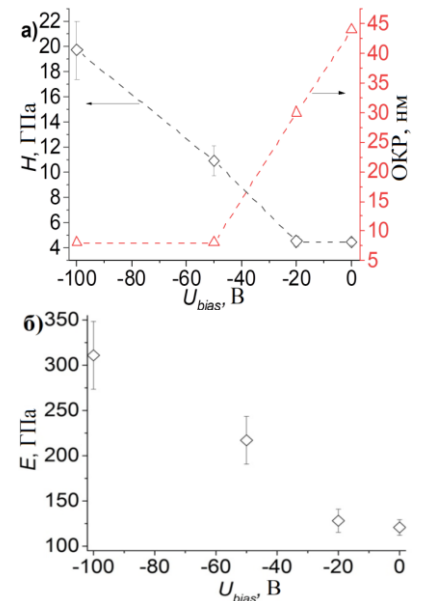


Рисунок 16. Твёрдость и размеры кристаллитов (а), и модуль упругости (б) CrN покрытий в зависимости от U_{bias} при $W_{mag}=15,7 \text{ Вт/см}^2$.

размеров ОКР CrN покрытий, осаждённых при различных значениях U_{bias} . Полученные результаты свидетельствуют о том, что из-за схожего фазового состава преимущественно кристаллическая структура и микроструктура оказывают влияние на механические свойства этих покрытий. С увеличением U_{bias} размер ОКР покрытий уменьшается от 44 до 8 нм (табл. 2). В результате при наращивании $|U_{bias}|$ наблюдается увеличение H и E , объясняемое соотношением Холла-Петча. Более того, значительное изменение E от 121 до 317 ГПа указывает на снижение пористости покрытия с увеличением $|U_{bias}|$.

Зависимости твердости и модуля упругости от плотности мощности МРС со сбалансированной конфигурацией магнитного поля показаны на рисунке 17. Здесь видно, что во всём исследованном диапазоне W_{mag} значения H и E являются очень низкими. Причём увеличение U_{bias} даже до $|-200|$ В не оказало положительного

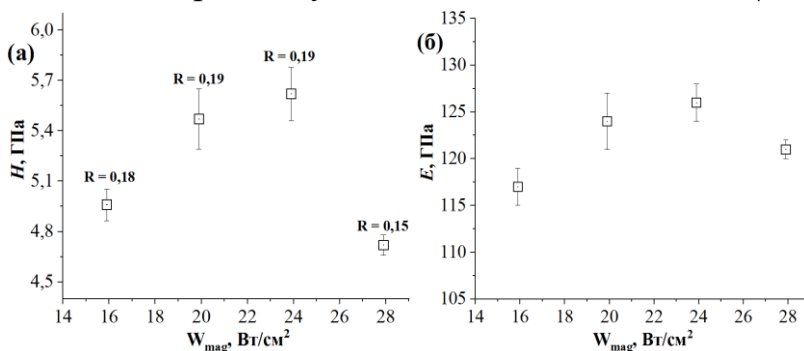


Рисунок 17. Зависимости твердости (а) и модуля упругости (б) покрытий на основе хрома и азота по глубине в зависимости от W_{mag} (где R – отношение упругой деформации к пластической); $W_{ППГ} = 500 \text{ Вт}$, $U_{bias} = -50 \text{ В}$).

воздействия из-за слабой ионной бомбардировки. Некоторый положительный эффект оказывает увеличение мощности РПГ, т.к. это приводит к возрастанию объёма создаваемой им плазменной области (наблюдается визуально) и к повышению концентрации ионов вблизи подложки. Так, твердость

увеличивается от 5,8 до 10,9 ГПа, а модуль упругости от 127 до 179 ГПа. Ситуацию с обеспечением приемлемой твёрдости и упругости удалось исправить только за счёт изменения магнитного поля МРС с замкнутой сбалансированной конфигурации на несбалансированную. При этом мощность РПГ должна быть не ниже 850 Вт. Использование источника питания МРС типа DOMS (от англ. deep oscillation magnetron sputtering – магнетронное распыление с глубокой осцилляцией импульсов) тоже положительно сказывается на показателях твёрдости и упругости.

В таблице 3 сведены рабочие параметры осаждения CrN_x покрытий, при которых удалось добиться не только высокой производительности, но и хороших показателей твёрдости и упругости. Они обозначены как Режим 2, Режим 3 и Режим 4. Режим 1, который привёл к высокоскоростному осаждению мягких покрытий, включён для сравнения.

Таблица 3. Рабочие параметры режимов осаждения CrN_x покрытий при существовании сублимации на поверхности горячей хромовой мишени.

Рабочие параметры	Режим 1	Режим 2	Режим 3	Режим 4
Источник питания	СЧ	СЧ	DOMS	СЧ
Плотность мощности МРС W_{mag} , Вт/см ²	23,9	25,1	28,3 Вт/см ² (по $V_{dep} \sim 16-18$ Вт/см ² СЧ)	15,7
Магнитное поле	С	НС	НС	НС
Мощность РПГ $W_{РПГ}$, Вт	500	1000	1000	500
$Q_{Ar} + Q_{N_2}$, см ³ /мин.	45+55	30+30	30+15	45+55
P_{tot} , Па	0,61	0,32	0,31	0,44
U_{bias} , В	-50	-100	-100	-100

Примечание: С – сбалансированное поле; НС – несбалансированное поле.

Количество ионов, приходящихся на один осаждаемый атом хрома ($F_{ion} / F_{dep,Cr}$) и величина кинетической энергии, доставляемой на поверхность растущего покрытия в расчёте на один осаждённый атом хрома (E_a) были приняты за критерии усиления ассистирования растущего покрытия ионной бомбардировкой. Так как подложка с растущим покрытием совершает планетарное вращение на карусели, значения F_{ion} , $F_{dep,Cr}$ и E_a изменяются в процессе осаждения. Их неравномерность быть принята во внимание при анализе полученных результатов

(рис. 18). Наиболее сильное отличие отношения $F_{ion} / F_{dep,Cr}$ и значения E_a наблюдается для Режим 3 с источником питания типа DOMS. Но и в Режиме 2, несмотря на довольно низкие значения этих критериев вблизи мишени (т.е. при $\theta=0^\circ$), их значения становятся

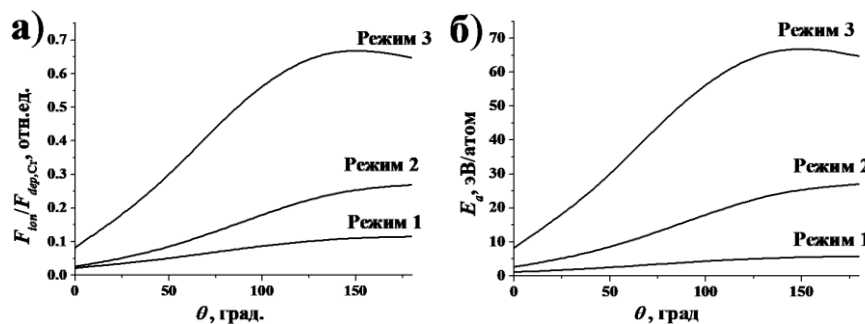


Рисунок 18. Изменение количества ионов, приходящихся на один осаждаемый атом хрома (а) и величины кинетической энергии, доставляемой на поверхность растущего покрытия при осаждении одного атома хрома (б), по мере движения подложки с растущим покрытием на карусели для режимов, указанных в таблице 3.

довольно высокими по мере поворота подложки на карусели. Вероятно, изменение кинетики адсорбируемых частиц, характеризующееся этими критериями, повлияло на структурные свойства формируемых покрытий и их механические характеристики. Об этом свидетельствуют представленные в Таблице 4 данные об усреднённых по одному обороту карусели значениях вышеуказанных критериев ассистирования осаждения ионной бомбардировкой, а также измеренные характеристики твёрдости и модуля упругости.

Таблица 4. Характеристики условий осаждения и механических свойств CrN_x покрытий.

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

Особого внимания заслуживает образец покрытия, полученный в Режиме 2, т.е. с самой высокой скоростью осаждения, когда эрозионный поток состоит примерно на 70% из сублимированных атомов хрома. Его твёрдость, по сравнению со случаем высокоинтенсивного Режима 1, оказалась довольно высокой (18,9 ГПа по сравнению с 6,5 ГПа). Модуль упругости тоже почти в два раза больше. Здесь удалось обеспечить благоприятную для высокой твёрдости кристаллическую структуру, фазовый состав, близкий к CrN , и достаточно плотную микроструктуру за счет несбалансированной конфигурации магнитного поля и увеличения мощности РПГ до 1000 Вт.

Проведено сравнение достигнутых механических свойств CrN_x покрытий с результатами других научных групп (таблица 5).

Таблица 5. Сравнительная характеристика полученных результатов.

Технология	H , ГПа	E , ГПа	$V_{dep,phys}$, нм/с
ГМ, Режим 2 из табл. 3	до 18,9	до 241	11-13
ГМ, Режим 3 из табл. 3	до 21	до 290	5-6
ГМ, Режим 4 из табл. 3	до 19,7	до 311	2-2,4
ОМ, DC MPC [6]	до 21	до 315	~ 0,33
ОМ, DC MPC [7]	до 11	-	~ 0,15
ОМ, СЧ MPC [8]	до 21	до 220	~ 0,37
ОМ, MPP HPPMS [9]	24-30	310-330	~ 1,33
Примечание: ГМ – горячая мишень; ОМ – охлаждаемая мишень; MPP HPPMS – сильноточное магнетронное распыление с модулированными импульсами; $V_{dep,phys}$ – скорость осаждения в пересчёте на случай неподвижной подложки.			

Эти данные свидетельствуют о том, что предлагаемый нами метод, основанный на реактивном магнетронном распылении горячей хромовой мишени, позволяет получать CrN_x покрытия с высокими характеристиками твёрдости и модуля упругости при значительном превосходстве в производительности процесса.

В пятой главе также описаны результаты исследования других функциональных свойств полученных CrN_x покрытий: адгезионной прочности, износостойкости,

коэффициента трения и коррозионной стойкости. Они носят непротиворечивый характер по отношению к ранее описанным результатам и свидетельствуют о возможности комплексного обеспечения хороших функциональных свойств подобных покрытий при реализации данного метода.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы.

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

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

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

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

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

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гугля, А. Г. Покрытия на базе нитрида хрома. Опыт создания и исследования / А. Г. Гугля, И. М. Неклюдов // Успехи физики металлов. — 2005. — № 6. — С. 197-232.

2. Tribology of ZrN , CrN and TiAlN thin films deposited by reactive magnetron sputtering / A. Ruden, J. M. Gonzalez, J. S. Restrepo [et al.] // Dyna. — 2013. — Vol. 80. — P. 95-100.

3. Evaporation factor in productivity increase of hot target magnetron sputtering system / G.A. Bleykher, A.O. Borduleva, V.P. Krivobokov [et al.] // Vacuum. — 2016. — Vol. 132. — P. 62–69.

4. High-rate magnetron sputtering with hot target / D.V. Sidelev, G.A. Bleykher, V.P. Krivobokov [et al.] // Surface and Coatings Technology. — 2016. — Vol. 308. — P. 168–173.

5. Ю.В. Левинский. Диаграммы состояния металлов с газами. — М. Металлургия. — 1975. — 296 с.

6. Influences of Y Addition on Mechanical Properties and Oxidation Resistance of CrN Coating / Z.T. Wu, Z.B. Qi, F.P. Zhu [et al.] // Physics Procedia. — 2013. — Vol. 50. — p. 150–155.

7. Effect of peak target power on the properties of Cr thin films sputtered by HiPIMS in deep oscillation magnetron sputtering (DOMS) mode / F. Ferreira, R. Serra, J.C. Oliveira, A. Cavaleiro // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 258. – p. 249-256.

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

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

СПИСОК ТРУДОВ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, включённых в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание степени кандидата наук:

1. Magnetron deposition of chromium nitride coatings using a hot chromium target: Influence of magnetron power on the deposition rate and elemental composition / **V. A. Grudin**, G. A. Bleykher, D. V. Sidelev [et al.] // Surface and Coatings Technology. — 2022. — Vol. 433. — 128120.

2. Hot target magnetron sputtering enhanced by RF-ICP source: Microstructure and functional properties of CrN_x coatings / **V. A. Grudin**, G. A. Bleykher, V. P. Krivobokov [et al.] // Vacuum. — 2022. — Vol. 200. — 111020.

3. Hot target magnetron sputtering enhanced by RF-ICP source for CrN_x coatings deposition / **V. A. Grudin**, D. V. Sidelev, G. A. Bleykher [et al.] // Vacuum. — 2021. — Vol. 191. — 110400.

4. Chromium films deposition by hot target high power pulsed magnetron sputtering: Deposition conditions and film properties / **V. A. Grudin**, G. A. Bleykher, D. V. Sidelev [et al.] // Surface and Coatings Technology. — 2019. — Vol. 375. — P. 352-362.

5. Hot target magnetron sputtering for ferromagnetic films deposition / D. V. Sidelev, **V. A. Grudin**, G. A. Bleykher [et al.] // Surface and Coatings Technology. — 2018. — Vol. 334. — P. 61-70.

6. Surface erosion of hot Cr target and deposition rates of Cr coatings in high power pulsed magnetron sputtering / G. A. Bleykher, **V. A. Grudin**, Sidelev D. V. [et al.] // Surface and Coatings Technology. — 2018. — Vol. 354. — P. 161-168.

7. Deposition of Cr films by hot target magnetron sputtering on biased substrates / D. V. Sidelev, **V. A. Grudin**, G. A. Bleykher [et al.] // Surface and Coatings Technology. — 2018. — Vol. 350. — P. 560-568.

Также было опубликовано 9 тезисов и докладов по результатам конференций описанных в разделе Апробация работы.