

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕКТРОФИЗИКИ УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ
НАУК

На правах рукописи

Каменецких Александр Сергеевич

ГЕНЕРАЦИЯ ПЛАЗМЫ И СИНТЕЗ ПОКРЫТИЙ С ИНТЕНСИВНЫМ ИОННЫМ
СОПРОВОЖДЕНИЕМ В ГАЗОРАЗРЯДНЫХ СИСТЕМАХ С ПЛАЗМЕННЫМ И
САМОНАКАЛИВАЕМЫМ КАТОДАМИ

1.3.13. Электрофизика, электрофизические установки

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:
д.т.н., чл.-корр. РАН
Н.В. Гаврилов

Екатеринбург – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	16
1.1 Особенности формирования тонкопленочных структур вакуумно-плазменными методами в условиях ионного сопровождения.....	16
1.2 Газоразрядные системы для физического газофазного осаждения покрытий в плазме разрядов низкого давления.....	21
1.3 Физические особенности эмиссии электронов из плазменного катода с сеточной стабилизацией.....	36
1.4 Газоразрядные устройства с испаряющимися анодами.....	41
1.5 Выбор материала самонакаливаемого полого катода для реакционных вакуумно-плазменных процессов.....	50
1.6 Выводы.....	52
ГЛАВА 2. ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ ПЛАЗМЕННОГО КАТОДА С СЕТОЧНОЙ СТАБИЛИЗАЦИЕЙ В ДВУХСТУПЕНЧАТОЙ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ СИСТЕМЕ.....	54
2.1 Двухступенчатая газоразрядная система с плазменным катодом с сеточной стабилизацией.....	54
2.2 Эмиссия электронов из плазменного катода с сеточной стабилизацией в двухступенчатой газоразрядной системе.....	56
2.3 Расширение рабочего диапазона давлений газа плазменного катода с сеточной стабилизацией в двухступенчатой газоразрядной системе.....	63
2.4 Эмиссия плазменного катода с крупноструктурной сеткой в режиме высокой эффективности извлечения электронов.....	69
2.5 Дестабилизация плазменного катода в двухступенчатой газоразрядной системе.....	76
2.6 Выводы.....	82
ГЛАВА 3. АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ РЕЖИМ ЭМИССИИ ПЛАЗМЕННОГО КАТОДА С СЕТОЧНОЙ СТАБИЛИЗАЦИЕЙ.....	83
3.1 Методика эксперимента.....	83
3.2 Условия возникновения и характеристики автоколебательного режима эмиссии плазменного катода с сеточной стабилизацией.....	85
3.3 Энергетический спектр пучка электронов, генерируемого в автоколебательном режиме эмиссии плазменного катода с сеточной стабилизацией.....	97
3.4 Выводы.....	103

ГЛАВА 4. СИНТЕЗ ПОКРЫТИЙ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ В ПЛАЗМЕ НЕСАМОСТОЯТЕЛЬНОГО РАЗРЯДА С ПЛАЗМЕННЫМ КАТОДОМ С СЕТОЧНОЙ СТАБИЛИЗАЦИЕЙ.....	104
4.1 Газоразрядная система устройства осаждения покрытий магнетронным распылением в плазме несамостоятельного разряда с плазменным катодом.....	105
4.2 Влияние плазмы несамостоятельного разряда с плазменным катодом на характеристики магнетронного разряда.....	106
4.3 Влияние эмиссии плазменного катода на характеристики магнетронного разряда в реакционной среде.....	113
4.4 Влияние эмиссии плазменного катода на свойства TiN покрытий, формируемых методом реакционного магнетронного распыления.....	124
4.5 Получение нанокompозитных TiC/a-C:H покрытий магнетронным распылением Ti в Ar/C ₂ H ₂ плазме несамостоятельного разряда с плазменным катодом.....	131
4.6 Выводы.....	140
ГЛАВА 5. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ИЗ Mn-Co ШПИНЕЛИ, ОСАЖДАЕМЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ В Ar/O₂ ПЛАЗМЕ НЕСАМОСТОЯТЕЛЬНОГО РАЗРЯДА, ПОДДЕРЖИВАЕМОГО ЭМИССИЕЙ ПЛАЗМЕННОГО КАТОДА.....	142
5.1 Методика и техника эксперимента.....	143
5.2 Получение Mn-Co-O покрытий магнетронным распылением с ионным сопровождением.....	147
5.3 Влияние объемного допирования иттрием на структуру покрытий из Mn-Co шпинели и скорость окисления стали.....	155
5.4 Удельное поверхностное сопротивление стальных токовых коллекторов с покрытием из Mn-Co шпинели, допированной иттрием.....	159
5.5 Свойства покрытий из Mn-Co шпинели со слоями, допированными иттрием.....	165
5.6 Выводы.....	168
ГЛАВА 6. ПРИМЕНЕНИЕ РАЗРЯДА С САМОНАКАЛИВАЕМОМ ПОЛЫМ КАТОДОМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ С ИНТЕНСИВНЫМ ИОННЫМ СОПРОВОЖДЕНИЕМ.....	170
6.1 Самонакаливаемый полый катод из компактированного порошка нитрида титана.	170
6.2 Получение нанокompозитных TiAlSiN покрытий реакционным магнетронным распылением в условиях сильнотоочного ионного сопровождения.....	178

6.3	Получение BN покрытий реакционным магнетронным распылением в несамостоятельном разряде, поддерживаемом эмиссией плазменного катода.....	189
6.4	Выводы.....	195
ГЛАВА 7. ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ СИНТЕЗ ПОКРЫТИЙ АНОДНЫМ ИСПАРЕНИЕМ В РАЗРЯДЕ С САМОНАКАЛИВАЕМОМ ПОЛЫМ КАТОДОМ.		197
7.1	Газоразрядная система для получения покрытий анодным испарением в разряде с самонакаливаемым полым катодом.....	198
7.2	Применение каталитического зонда для измерений степени диссоциации реакционного газа в плазме сильноточного разряда.....	202
7.3	Повышение плотности ионного тока и степени диссоциации реакционного газа в системе с анодным дуговым испарением.....	208
7.4	Влияние параметров ионного потока на структуру и свойства Al_2O_3 покрытий, синтезируемых анодным испарением в дуге низкого давления.....	222
7.5	Эффект усиления диссоциации O_2 в процессе синтеза Al_2O_3 покрытий на их структуру и свойства.....	238
7.6	Выводы.....	247
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....		249
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		254
ПРИЛОЖЕНИЯ.....		294

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Синтез покрытий вакуумно-плазменными методами протекает в сильно неравновесных условиях, что позволяет получать уникальные результаты. Вместе с тем, постоянно повышающаяся сложность задач требует расширения диапазона рабочих параметров, обеспечиваемых таким методами. Возрастает количество параметров технологического процесса, требующих точного и независимого контроля. Для вакуумно-плазменного осаждения покрытий, отвечающих современным вызовам, уже недостаточно задавать энергию, приходящуюся на один атом растущего покрытия, регулировкой температуры подложек и рабочего давления [1] или дополнительным воздействием ускоренными ионами [2]. Несмотря на высокую степень разработанности научного базиса синтеза покрытий в условиях ионного воздействия остается открытым ряд вопросов, требующих детальной проработки.

Неэквивалентный характер влияния плотности тока ионного сопровождения и энергии ионов на свойства покрытий требует решения задачи независимого управления этими параметрами. Развитие внутренних напряжений, шероховатости поверхности, снижение скорости роста покрытий, нарушение условий для достижения требуемого структурно-фазового состояния обуславливают целесообразность применения низкоэнергетического ионного сопровождения. Вместе с тем, снижение энергии ионов должно быть компенсировано увеличением температуры синтеза или величины плотности ионного тока, отнесенной к плотности потока нейтральных частиц. Последний вариант предполагает большие возможности в отношении выбора материала подложек, предельно допустимая температура которых ограничивается изменением структурно-фазового состояния и деструкцией. Разработан ряд методик, обеспечивающих усиление ионного флюенса увеличением степени ионизации потока распыленных частиц [3], среди которых наибольшее распространение получили системы с катодным дуговым испарением [4] и сильноточным импульсным магнетронным распылением [5]. Сдерживающими факторами для указанных систем является относительно низкая скорость магнетронного распыления, капельная фракция в потоке частиц из дугового испарителя и широкий энергетический спектр ионов.

В другой группе методов, обеспечивающих ионное сопровождение, используются автономные системы ионизации газовой среды [6, 7], причем плотность потока атомов, адсорбируемых на поверхности растущего покрытия, и параметры потока газовых ионов регулируются независимо, что открывает дополнительные возможности по созданию специфических условий синтеза покрытий. Такой подход расширяет возможности решения

проблемы контролируемого изменения массового состава и зарядового состояния частиц газа, в значительной степени усугубляющейся при получении многокомпонентных покрытий в реакционных средах. Результаты теоретических и экспериментальных исследований указывают на значительное влияние массового состава и зарядового состояния частиц как газовой компоненты, так и поступающих от твердофазного источника, на свойства покрытий [8, 9]. Разработка способов, позволяющих не только достигать высоких значений ионного флюенса, но и осуществлять независимую регулировку указанных параметров, является нетривиальной задачей, неизменно сохраняющей свою актуальность.

Применение низкотемпературной плазмы привлекает все больший интерес и открывают новые перспективы в силу большого количества факторов, которые могут быть использованы для управления процессом синтеза покрытий, возможности всесторонней обработки образцов сложной формы и большой площади при относительно низкой энергии частиц. Эффективным способом генерации плазмы в рабочем объеме устройств для осаждения покрытий представляется воздействие на газовую среду широким пучком электронов с энергией, близкой к максимуму сечений ионизации и диссоциации газов электронным ударом. Для ряда газов, представляющих интерес для технологий вакуумно-плазменного синтеза, (например, Ar, N₂, O₂, C₂H₂) указанные энергии составляют ~100-150 эВ, что указывает на целесообразность применения источников таких низкоэнергетических электронных пучков. Исключительно широкий круг задач позволяют решать источники на основе разрядов с плазменным катодом, эмиссия электронов из которого стабилизируется слоями пространственного заряда у поверхности сеточного электрода, ограничивающего эмиссионную поверхность [10]. Формирование низкоэнергетических пучков электронов в системах для осаждения покрытий представляет новую область применения источников такого типа. Учитывая специфику применения эмиттеров такого типа в генераторах плотной плазмы, следует отметить, что действие обратного ионного потока становится одним из ключевых факторов, определяющим условия стабильной работы газоразрядной системы и требующим решения задачи обеспечения высокого ресурса сеточного электрода

Несомненный интерес для развития технологий вакуумно-плазменного синтеза покрытий представляет не только разработка способов активации и управления параметрами рабочей среды, но и достижения высоких скоростей роста покрытий. Использование высокоскоростных методов нанесения покрытий, основанных на электронно-лучевом и катодном дуговом испарении, требует сложных технических решений, обеспечивающих формирование и транспортировку сфокусированного электронного пучка при соответствующей защите персонала от ионизирующего излучения, фильтрацию капельной фракции, а в ряде применений

и ионного потока, имеющего широкое энергетическое распределение. При всех несомненных достоинствах таких устройств необходимость применения дополнительных технических средств существенно повышает сложность и снижают эффективность систем осаждения покрытий. Разработка альтернативных вакуумно-плазменных методов, обеспечивающих высокую плотность потока частиц, формирующих покрытие, отличающихся простотой технической реализации и отсутствием факторов, ухудшающих качество покрытий, необходима для развития более совершенных технологий, имеющих перспективы промышленного внедрения. К числу перспективных, по мнению автора, подходов к решению задачи относится использование сильноточного разряда с полым катодом, в котором процессы генерации потоков частиц перенесены на анод. Разряд такого типа может поддерживаться в контрагированном режиме и таким образом обеспечивать высокую плотность мощности на аноде, что используется в технологиях сварки [11], плавки [12, 13] металлов в вакууме, производстве нанопорошков и экстрактивной металлургии [13]. Отличительной чертой дуговых нагревателей с полым катодом является высокая энергетическая эффективность. Доля мощности разряда, выделяющаяся на аноде может достигать 0,7-0,86 [14, 15]. Высокоскоростной синтез тонких пленок и осаждение покрытий является новой и неразработанной областью для устройств такого типа. Опыт применения анодного испарения для реакционного осаждения покрытий из бинарных и многокомпонентных соединений в условиях активного управляемого воздействия на реакционную среду практически отсутствует.

Комплексные исследования, направленные на решение отмеченных выше актуальных задач, имеют высокую значимость для развития вакуумно-плазменных методов модификации материалов.

Цель настоящего исследования заключалась в разработке эффективных способов реализации интенсивного ионного сопровождения и активации газовой среды в системах осаждения покрытий, которые обеспечивают независимую регулировку в широких пределах параметров ионного потока (от долей до десятков мА/см² и от десятков до сотен эВ), массового состава и зарядового состояния частиц газа; и способов высокоскоростного синтеза покрытий в разряде низкого давления (0,01-0,1 Па).

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1) Исследование условий работы источника низкоэнергетических (~100 эВ) электронных пучков на основе плазменного катода с сеточной стабилизацией при генерации плотной пучковой плазмы; расширение диапазона рабочих давлений, в пределах которого обеспечивается стабильная эмиссия электронов с высокой эффективностью извлечения; повышение ресурса сеточного электрода.

2) Интеграция источника низкоэнергетических электронов в магнетронную распылительную систему и создание условий для регулировки в широких (~ 1 - 10), пределах отношения плотности ионного тока к плотности потока распыленных частиц, управления массовым составом и зарядовым состоянием частиц реакционного газа в процессе осаждения покрытий.

3) Оценка влияния плазмы, генерируемой пучком низкоэнергетических электронов в среде инертного и реакционного газов, на работу магнетронной распылительной системы, условия синтеза нанокompозитных, нитридных и оксидных покрытий и их свойства.

4) Реализация сильноточного (~ 10 мА/см²) ионного сопровождения процесса осаждения покрытий посредством источника пучка низкоэнергетических электронов на основе разряда с самонакаливаемым полым катодом, который должен обеспечивать стабильный ток разряда и обладать высоким ресурсом при повышенном давлении реакционного газа в рабочей камере.

5) Разработка высокоскоростного (до 10 мкм/ч) метода синтеза покрытий реакционным анодным испарением в сильноточном разряде с самонакаливаемым полым катодом. Оценка возможностей метода в отношении низкотемпературного синтеза оксидных покрытий.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1) Показано, что снижение частоты ионизации газа пучком электронов, генерируемого источником с плазменным катодом с сеточной стабилизацией при ускоряющих напряжениях ~ 100 В, обусловлено повышением потенциала плазменного катода под действием обратного потока ионов из пучковой плазмы, в результате которого при увеличении давления газа разность потенциалов на биполярном диоде между плазмами снижается, что приводит к значительному уменьшению энергии электронов.

2) В источнике низкоэнергетических электронных пучков с плазменным катодом с сеточной стабилизацией в режиме высокоэффективной эмиссии при повышенном давлении газа (более 0,1 Па) обнаружены автоколебания потенциала эмитирующей плазмы, характеризующиеся частотой 30-130 кГц, глубиной модуляции энергии электронов в пучке до 90 % и эмиссионного тока не более 20 %. Определен механизм автоколебаний, заключающийся в обратной связи между потенциалом эмитирующей электроны плазмы и током ионов, инжектируемых в электронный эмиттер из пучковой плазмы, причем приращение потенциала эмитирующей плазмы, сопоставимое с величиной ускоряющего напряжения источника электронов, происходит с запаздыванием относительно ионного тока из пучковой плазмы, определяемого временем жизни ионов в плазме.

3) Реализован способ регулировки в широких пределах интенсивности ионного сопровождения и диссоциации реакционного газа в магнетронной распылительной системе

осаждения покрытий, основанный на независимом воздействии на газовую среду пучком низкоэнергетических электронов, генерируемым источником с плазменным катодом с сеточной стабилизацией.

4) В Ar/O_2 плазме широкого пучка низкоэнергетических электронов методом магнетронного распыления синтезированы покрытия из Mn-Co шпинели, допированной иттрием, на стальных токовых коллекторах (ТК) твердооксидного топливного элемента. Проведено комплексное исследование, по результатам которого определены оптимальные условия синтеза и структура покрытий, обеспечивающие стабильное значение удельного поверхностного сопротивления ТК с покрытиями $\sim 6 \text{ мОм} \cdot \text{см}^2$ при работе в окислительной среде не менее 5000 ч при температуре 800 °С.

5) Показано, что низкий уровень внутренних напряжений нитридных нанокompозитных (TiAlSiN) и покрытий из бинарных (BN) соединений, синтезируемых методом реакционного магнетронного распыления однокомпонентных мишеней, достигается в условиях сильноточного ионного сопровождения при отношении плотности тока ионов и потока нейтральных частиц более 20.

6) Предложена и апробирована усовершенствованная методика измерения концентрации атомов реакционного газа каталитическим зондом, позволяющая выделять вклад гетерогенной рекомбинации атомов газа на фоне доминирующего действия дополнительных факторов. Впервые проведены измерения степени диссоциации реакционного газа (O_2) каталитическим зондом непосредственно в плазме сильноточного разряда.

7) Разработан высокоскоростной (до 10 мкм/ч) метод осаждения покрытий термическим анодным испарением в разряде с самонакаливаемым полым катодом в среде реакционного газа при высокой интенсивности ионного сопровождения и степени диссоциации газа, достигаемых увеличением частоты взаимодействия электронов с газом в плотных встречных потоках частиц путем сжатия разряда и формирования слоя пространственного заряда в области дополнительного анода.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в том, что результаты проведённых исследований вносят вклад в понимание физических процессов, протекающих в газоразрядных системах с плазменным катодом с сеточной стабилизацией эмиссионной поверхности, в частности, в источниках электронных пучков низких энергий, в которых влияние обратного потока ионов из пучковой плазмы, генерируемой ускоренными электронами, в значительной степени определяет условия эмиссии электронов, диапазон рабочих параметров и энергетический спектр пучка.

Результаты проведенных исследований позволили разработать ряд газоразрядных устройств на основе плазменного катода с сеточной стабилизацией, работающих в широком диапазоне давлений газа, токов эмиссии электронов и обеспечивающих высокую эффективность генерации ионов. В устройствах решена проблема низкого ресурса эмиссионного электрода, усугубляющаяся в условиях высокоэффективной эмиссии электронов и плотного обратного потока ионов, что являлось принципиальным ограничением.

Интеграция источников широких пучков низкоэнергетических электронов с плазменным катодом с сеточной стабилизацией в магнетронные распылительные системы позволила существенно расширить возможности по управлению параметрами ионного сопровождения, массового состава и зарядового состояния частиц реакционной среды, что является основанием для получения новых научных результатов в области осаждения покрытий и синтеза тонких пленок.

Перспективность разработанного высокоскоростного метода получения покрытий анодным термическим испарением в разряде с самонакаливаемым полым катодом, обусловлена совокупностью основных характеристик, возможностью регулировки плотности ионного тока и степени диссоциации реакционного газа в широком диапазоне значений и подтверждается результатами комплексного исследования условий низкотемпературного синтеза и свойств Al_2O_3 покрытий.

Методология и методы исследования

Методологическую основу диссертационного исследования составляют общенаучные апробированные методы диагностики плазмы, анализа покрытий и определения их свойств. Кроме того, в экспериментах были использованы оригинальные методики зондовой диагностики, адаптированные для проведения исследований условий генерации пучка низкоэнергетических электронов при наличии интенсивного обратного ионного потока, определения параметров парогазовой среды в условиях анодного испарения.

На защиту выносятся следующие **научные положения**:

1. При использовании плазменного катода с сеточной стабилизацией в устройствах генерации плазмы пучком низкоэнергетических ($\sim 10^2$ эВ) электронов пропорциональное увеличение площадей анода тлеющего разряда и эмиссионного электрода позволяет, вследствие снижения плотности ионного тока и роста толщины ионного слоя у анода, увеличивать размер эмиссионных отверстий без нарушения устойчивости плазменного катода, использовать крупноструктурные эмиссионные электроды с увеличенным ресурсом, расширять диапазон рабочих давлений газа, ограниченный сверху значительным ростом потенциала плазменного

катода под действием обратного потока ионов, развитием неоднородности распределения концентрации и потенциала плазмы, обуславливающих переход в контрагированный режим.

2. Высокий уровень модуляции энергии пучка электронов (до 90 %) с частотой 20-130 кГц в условиях высокоэффективной эмиссии плазменного катода с сеточной стабилизацией при низких ускоряющих напряжениях ($\sim 10^2$ В) и повышенных давлениях газа (свыше 0,1 Па) обусловлен отрицательной обратной связью между потенциалом эмитирующей плазмы и током ионов из пучковой плазмы, запаздывание которой является следствием различия скоростей ухода ионов из пучковой плазмы и плазмы электронного эмиттера, которая характеризуется высоким радиальным градиентом потенциала, возникающего в условиях инжекции ионов.

3. Увеличение степени диссоциации и ионизации реакционной газовой среды под действием низкоэнергетического ($\sim 10^2$ эВ) широкого ($\sim 10^2$ см²) электронного пучка в процессе осаждения покрытий обеспечивает возможность кратного снижения давления реакционного газа, необходимого для формирования покрытий стехиометрического состава, что позволяет синтезировать при пониженных давлениях газа нанокompозитные (TiC/a-C:H) и покрытия из бинарных соединений (TiN) с повышенной твердостью (35 для TiN и 30 ГПа для TiC/a-C:H).

4. MnCo₂O₄ покрытия, осаждаемые методом реакционного магнетронного распыления с ионным сопровождением и допированные иттрием ($\sim 0,1-2$ ат. %), снижают на порядок величины скорость высокотемпературного (800 °C) окисления стальных (Crofer 22 APU) токовых коллекторов твердооксидного топливного элемента и начальное значение удельного поверхностного сопротивления (R_{ASR}) вдвое, но при длительной (~ 5000 ч) работе токовых коллекторов с допированными покрытиями вследствие диффузии Fe в покрытие из стали происходит формирование структуры, характеризующейся повышенным (~ 15 мОм·см²) значением R_{ASR} . Блокировка диффузии и стабильное значение $R_{ASR} \sim 6$ мОм·см² обеспечивается двухслойным покрытием, включающим нижний слой шпинели MnCo₂O₄, допированной $\sim 0,1$ ат. % Y, и верхний слой шпинели без добавки Y.

5. Газоразрядная система с самонакаливаемым полым катодом позволяет обеспечить ионное сопровождение синтеза покрытий с величиной плотности тока ионов на один атом покрытия (j_i/j_a), регулируемой в широких пределах (от долей единицы до десятков), что позволяет снижать энергию ионов и уровень индуцируемых ионной бомбардировкой внутренних напряжений в покрытиях. В условиях сильноточного ионного сопровождения процесса нанесения нитридных (TiAlSiN, BN) покрытий магнетронным распылением однокомпонентных мишеней при величине j_i/j_a более 20 уровень внутренних напряжений в покрытиях снижается вплоть до 1 ГПа для TiAlSiN и до 7,5 ГПа для c-BN.

6. Метод получения покрытий термическим анодным испарением в разряде с самонакаливаемым полым катодом обеспечивает высокую (до 10 мкм/ч) скорость роста покрытий в среде реакционного газа, а также высокую интенсивность ионного сопровождения (плотность тока вплоть до 20 мА/см²) и степень диссоциации газа (вплоть до 0,5 для O₂), которые достигаются увеличением частоты взаимодействия электронов с газом в плотных встречных потоках путем сжатия разряда и формирования слоев пространственного заряда вблизи охлаждаемого анода.

Степень достоверности и апробация работы

Достоверность результатов обеспечивается систематическими исследованиями с использованием комплекса современных методов и дублирующих методик, дополняющих и подтверждающих результаты проведенных измерений, непротиворечивостью полученных данных, их согласием с результатами расчетов и известными литературными данными.

Результаты работы докладывались и обсуждались на Международных симпозиумах по сильноточной электронике (Томск, Россия, 2004, 2006, 2008, 2010), 3-ем Международном конгрессе по радиационной физике и химии конденсированных сред, сильноточной электронике и модификации материалов пучками заряженных частиц и потоками плазмы (Томск, Россия, 2012), Международных конгрессах по энергетическим потокам и радиационным эффектам (Томск, Россия, 2014, 2016, 2018, 2020, 2022, 2024), Российских научно-практических конференциях (с международным участием) «Физико-технические проблемы получения и использования пучков заряженных частиц, нейтронов, плазмы и электромагнитного излучения» (Томск, Россия, 2007, 2009, 2013), Международных конференциях «Газоразрядная плазма и ее применение» (Томск, Россия, 2015, 2019; Новосибирск, Россия, 2017; Екатеринбург, Россия, 2021; Уфа, Россия, 2023), Международном крейнделевском семинаре «Плазменная эмиссионная электроника» (Улан-Удэ, Россия, 2006, 2009, 2012, 2015, 2018, 2023), Международных конференциях «Пленки и покрытия» (Санкт-Петербург, Россия, 2013, 2017, 2019), Научно-технических конференциях "Вакуумная техника и технология» (Санкт-Петербург, Россия, 2012, 2014), Всероссийской конференции с международным участием «Твердооксидные топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, Россия, 2010).

Основные результаты диссертации представлены в 63 статьях, в том числе 27 статей в журналах, входящих в перечень ВАК, и изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 33 полных текстов докладов на международных и всероссийских конференциях, симпозиумах, семинарах, а также в 9 патентах РФ.

Личный вклад автора

Автор принимал непосредственное участие в экспериментальных исследованиях, представленных в диссертации, развитии диагностических методик, анализе и обобщении полученных результатов, создании на основе полученных результатов газоразрядных устройств, экспериментального и технологического оборудования. Значительный вклад в получении данных об образцах, синтезированных в ходе экспериментальных исследований, внесли ст. науч. сотр. ИЭФ УрО РАН А.В. Никонов, доценту УрФУ А.А. Чукин и ст. науч. сотр. ИЭФ УрО РАН А.И. Медведев, мл. науч. сотр. ИЭФ УрО РАН О.Р. Тимошенкова. Подготовка трубчатых компактов из порошков нитрида титана, применявшихся впоследствии в газоразрядных системах с самонакаливаемым катодом, была выполнена ст. науч. сотр. ИЭФ УрО РАН А.В. Спириным. Отдельно следует выделить большой вклад научного консультанта чл.-корр. д.т.н. Н.В. Гаврилова, осуществлявшего огромную консультативную и организационную поддержку. Все результаты, составляющие научную новизну диссертации и выносимые на защиту, получены автором лично.

Структура диссертации и ее содержание

Общий объем диссертации составляет 304 страницы, 168 рисунков и 6 таблиц. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы, включающего 483 наименований, и приложений.

Во **введении** приведена общая характеристика диссертационной работы и представлены защищаемые положения.

В **первой** главе сделан обзор исследований в области вакуумно-плазменного синтеза покрытий, способов реализации ионного сопровождения процесса осаждения покрытий, высокоскоростного осаждения покрытий в разрядах с испаряющимся анодом. Рассмотрены общие особенности микроструктуры покрытий, формируемых вакуумно-плазменными методами в условиях воздействия ускоренными ионами, а также отличия условий синтеза покрытий, обусловленные неэквивалентным влиянием параметров ионного сопровождения (энергии ионов и плотности ионного тока). Отмечается перспективность применения низкоэнергетического ионного сопровождения и необходимость разработки технических решений, обеспечивающих регулировку интенсивности ионного сопровождения (определяемой как отношение плотности ионного тока к плотности потока нейтральных частиц на поверхность конденсации) в широких пределах, для эффективного использования возможностей такого подхода. Основное внимание уделено газоразрядным системам, которые применяются для ионизации рабочей газовой среды и повышения таким образом интенсивность ионного сопровождения процесса физического газофазного осаждения покрытий. Обосновывается целесообразность использования источников

широких пучков низкоэнергетических электронов с плазменным катодом, эмиссия электронов из которого стабилизируется с помощью сеточного электрода, ограничивающего эмиссионную поверхность. Дан краткий обзор физических особенностей эмиттеров такого типа и определено направление исследований, развитие которого необходимо для успешного применения источников пучка низкоэнергетических электронов в специфичных для систем осаждения покрытий условиях. Рассмотрен альтернативный катодному дуговому и электронно-лучевому испарению подход к достижению высоких скоростей осаждения покрытий, основанный на анодном испарении и отличающийся относительной простотой технического воплощения, отсутствием микрокапельной фракции в потоке частиц. Проведен анализ существующих систем анодного испарения и определена перспективность применения разряда с самонакаливаемым полым катодом для реализации такого подхода.

Во **второй главе** представлены результаты исследований работы плазменного катода с сеточной стабилизацией в условиях генерации плотной плазмы пучком электронов при низких ускоряющих напряжениях; рассматриваются эффекты, обусловленные влиянием плотного обратного потока ионов в электронный эмиттер; представлено комплексное исследование, результаты которого позволили определить условия стабильной эмиссии плазменного катода с высокой эффективностью извлечения в широком диапазоне давлений газа и обеспечить повышенный ресурс эмиссионного электрода.

В **третьей главе** приведены результаты комплексного исследования автоколебательного режима эмиссии плазменного катода с сеточной стабилизацией, возникновение которого является уникальной особенностью источников низкоэнергетических ($\sim 10^2$) электронных пучков с плазменным катодом с сеточной стабилизацией.

Четвертая глава посвящена исследованиям, направленным на реализацию возможностей эмиттера электронов с плазменным катодом с сеточной стабилизацией для управления плотностью тока ионного сопровождения и изменения массового состава и зарядового состояния частиц реакционной газовой среды в магнетронной распылительной системе. Рассмотрено влияние тока эмиссии плазменного катода как на условия магнетронного распыления, так и на свойства покрытий, осаждаемых в реакционных средах.

Применение гибридной распылительной системы, сочетающей магнетроны и плазменный источник широкого пучка низкоэнергетических электронов с целью получения функциональных покрытий, рассматривается в **пятой главе**. Приводятся результаты комплексного исследования синтеза стойких к высокотемпературному окислению барьерных проводящих покрытий из Мп-Со-О шпинели на поверхности токовых коллекторов твердооксидного топливного элемента. По результатам исследований определены свойства покрытий, определены условия получения

покрытий, характеризующихся низким поверхностным сопротивлением и сохраняющих катионный состав в процессе длительной работы токовых коллекторов.

В шестой главе представлены результаты экспериментов, направленных на повышение ресурса и интеграцию самонакаливаемого полого катода в системы для осаждения покрытий магнетронным распылением в плазме несамостоятельного разряда, поддерживаемого эмиссией плазменного катода с сеточной стабилизацией, реализацию интенсивного ионного сопровождения и оценке его влияния на свойства осаждаемых покрытий.

Седьмая глава посвящена разработке высокоскоростного метода синтеза покрытий в реакционных средах, основанного на анодном испарении в разряде с самонакаливаемым полым катодом. Представлены результаты комплексного исследования, включающего экспериментальное изучение условий генерации плазмы при анодном испарении в дуге низкого давления, диссоциации реакционного газа, осаждения оксидных покрытий и влияния параметров процесса на структурно-фазовое состояние и свойства покрытий.

В Заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В настоящей главе изложены сведения, содержащиеся в научной литературе и отражающие тематику диссертационного исследования. Автор ограничился перечнем тех работ, которые позволяют, по его мнению, в достаточной мере обозначить специфику исследования и конкретизировать его задачи.

1.1. Особенности формирования тонкопленочных структур вакуумно-плазменными методами в условиях ионного сопровождения

Вакуумно-плазменные методы модификации и синтеза материалов обладают рядом специфических особенностей, использование которых позволяет получать уникальные результаты, недостижимые для других технологий. Помимо особой чистоты и экологической безопасности исключительной особенностью вакуумно-плазменного синтеза являются сильно неравновесные условия, обусловленные воздействием ионов и нейтральных частиц, генерируемых в плазме реакционных газов. Такое воздействие играет решающую роль в процессе синтеза тонких пленок и покрытий, поскольку определяет особенности микроструктуры, структурно-фазового состояния и, в конечном итоге, функциональные характеристики получаемых образцов. Синтез покрытий вне термодинамического равновесия происходит в условиях ограниченной подвижности частиц на поверхности конденсации, и определяющими процессами роста являются поверхностная и объемная диффузия.

Результатом исследования процессов поверхностной миграции осаждаемых атомов, фазовых переходов и взаимосвязи структур с параметрами синтеза стала разработка модели структурных зон, представленной впервые в работе Мовчана и Демчишина [16]. Новаторский подход к рассмотрению задачи заключался в изучении структуры и свойств толстых (до 2 мм) покрытий, имеющих различные кристаллические решетки и физико-химические свойства, что позволило выявить ряд общих закономерностей, присущих процессам конденсации и роста покрытий. Было исследовано влияние температуры подложки на структуру и свойства металлических и оксидных покрытий. Вне зависимости от природы материала покрытия было выявлено три характерные структурные зоны с граничными температурами T_1 и T_2 , примерно составлявшими 0,22-0,3 и 0,45-0,5 от температуры плавления материалов (рисунок 1.1). Было показано, что при относительно низких температурах синтеза покрытия состоят из крупных конусообразных образований с полусферическими вершинами, диаметр которых возрастает с повышением температуры. Вблизи T_1 происходит плавный переход ко второй зоне с плотной

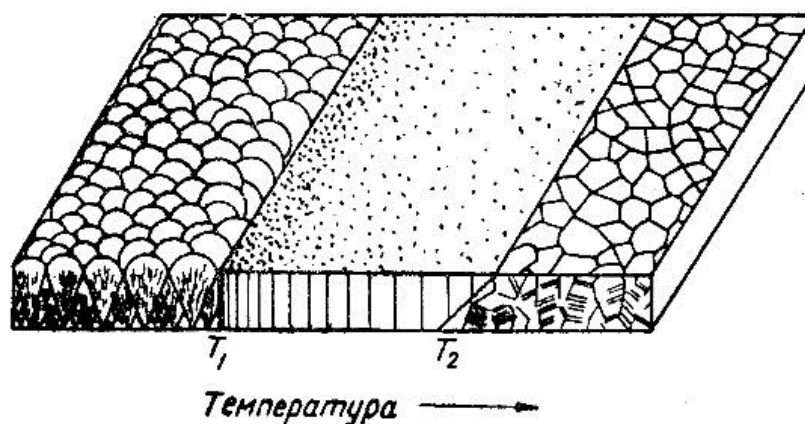


Рисунок 1.1 - Диаграмма структурных зон покрытий, полученных при различной температуре подложки [16]

столбчатой структурой и ровной матовой поверхностью. Ширина столбчатых кристаллитов увеличивается по мере роста температуры подложки. В высокотемпературной зоне столбчатые кристаллиты плавно переходят в равноосные, на поверхности покрытий при этом хорошо выделяется полиэдрическая структура. Результаты рентгенофазового анализа позволили выявить наличие крупных кристаллитов во второй и третьей зоне, причем для второй зоны характерна текстура роста. Авторы [16] отмечают, что в низкотемпературной зоне кинетика поверхностной диффузии недостаточна для развития процессов коалесценции растущих островков покрытия, в результате чего не происходит упорядочения линейных несовершенств и возникают конусообразные кристаллиты с наследственной кривизной межфазной поверхности и отсутствием четких межкусталлитных границ. Важный вывод заключался в установлении связи границ структурных зон с энергией активации термодинамических процессов. При низких температурах, соответствующих энергиях порядка $U_{\text{исп}}/20$ (где $U_{\text{исп}}$ – энергия испарения материала покрытия), характерных для первой зоны, активируется переход атомов между соседними положениями равновесия на поверхности. Переход во вторую зону обусловлен активацией латерального роста островков в процессе рекристаллизации пленки, для которого необходимо превысить энергию активации поверхностной самодиффузии. Существенная активация объемных рекристаллизационных процессов происходит, начиная с температуры T_2 .

Кинетика диффузионных процессов при формировании покрытий определяется не только температурой поверхности конденсации, но и рядом других факторов, в числе которых давление рабочего газа, что было отражено в усовершенствованной модели структурных зон, представленной Торнтоном [1] (рисунок 1.2). Именно эту модель принято считать классической и общепринятой для анализа микроструктуры. Формирование покрытий в потоке частиц с энергией на порядок выше, со скоростью роста, более низкой, чем в предшествующих

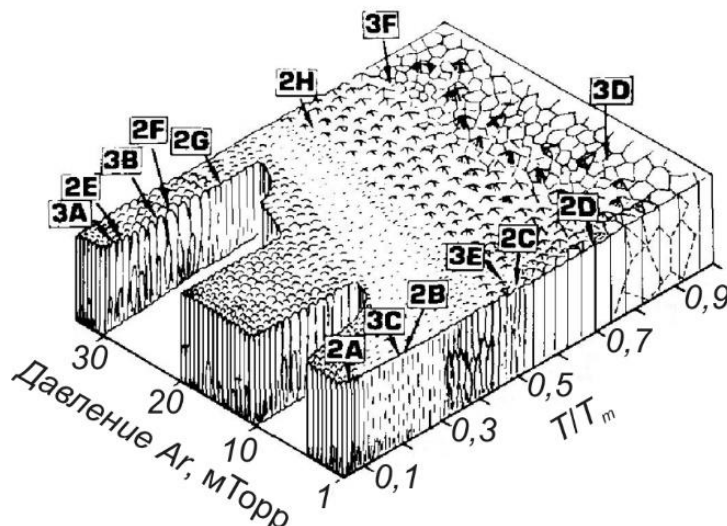


Рисунок 1.2 - Диаграмма структурных зон покрытий в координатах гомологической температуры и давления A_g [1]

исследованиях [16], позволило выявить существенное смещение границы зоны 1 в сторону меньших значений гомологической температуры T/T_m (где T – температура подложки, T_m – температура плавления материала покрытия). Также было установлено, что с увеличением давления A_g требуется более высокая гомологическая температура для перехода в зоны 2 и 3. Возможной причиной эффекта указывается ограничение миграционной подвижности атомов вследствие адсорбции A_g на открытых поверхностях кристаллитов. Вместе с тем, дополнительный параметр, включенный в классическую модель структурных зон помимо гомологической температуры, по сути обобщает факторы, обуславливающие кинетическую энергию атомов, поступающих на поверхность конденсации. Увеличение частоты соударений этих атомов с газом уменьшает их среднюю кинетическую энергию и, как следствие, миграционную подвижность на поверхности. [17].

Эффективным способом активации диффузионных процессов на поверхности конденсации покрытий является воздействие потоком ускоренных ионов на адсорбированные атомы. В ряде ранних работ отмечалось, что ионная бомбардировка поверхности растущего покрытия существенно изменяет кинетику роста и физические свойства покрытий [18], приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов [19], нарушает тенденцию к формированию столбчатой структуры [20]. Детальное исследование с прецизионной регулировкой энергии бомбардирующих ионов в диапазоне до 400 эВ и применением сканирующей электронной микроскопии показало доминирующее влияние энергии ионов на микроструктуру покрытий [21]. Параметр энергии ионов был введен в модель структурных зон в работе [22]. Для регулировки энергии ионов использовалось отрицательное напряжения смещения образцов. Было показано,

что, по аналогии с влиянием давления Ag [1], увеличение энергии ионов приводит к смещению верхней границы зоны 1 в область меньших значений гомологической температуры.

С развитием представлений о процессах синтеза покрытий в условиях ионного сопровождения стала учитываться не только энергия ионов, но и плотность их тока [23]. Мюсил и его коллеги предложили использовать обобщенный параметр, соответствующий средней энергии, переносимой ионами, в расчете на конденсируемый атом покрытия [24]:

$$E_p = eU_i \frac{j_i}{j_a} \propto \frac{U_c I_c}{V_d}, \quad (1.1)$$

где eU_i – энергия ионов, j_i – плотность ионного тока, j_a – плотность потока осаждаемых атомов, U_c – напряжение смещения образцов, I_c – ионный ток на образцы, V_d – скорость осаждения покрытий. Такой подход лег в основу расширенной модели структурных зон, наиболее современное представление которой приведено в [2] (рисунок 1.3).

Несмотря на общие закономерности характера изменения микроструктуры покрытий в функции обобщенного параметра E_p наблюдаются отличия, указывающие на различающееся влияние параметров eU_i и j_i/j_a . Так, в работе [25] было показано, что увеличение E_p посредством j_i/j_a при постоянной низкой энергии ионов (20 эВ) приводит к значительным изменениям преимущественной ориентации кристаллитов Ti-Al-N покрытий, уменьшению среднего размера кристаллитов, при этом параметр решетки и стехиометрическое соотношение N/(Ti+Al) остаются неизменными. Увеличение eU_i при постоянном j_i/j_a , напротив, приводит к росту дефектов кристаллической решетки, внутренних напряжений и избытку N в покрытиях.

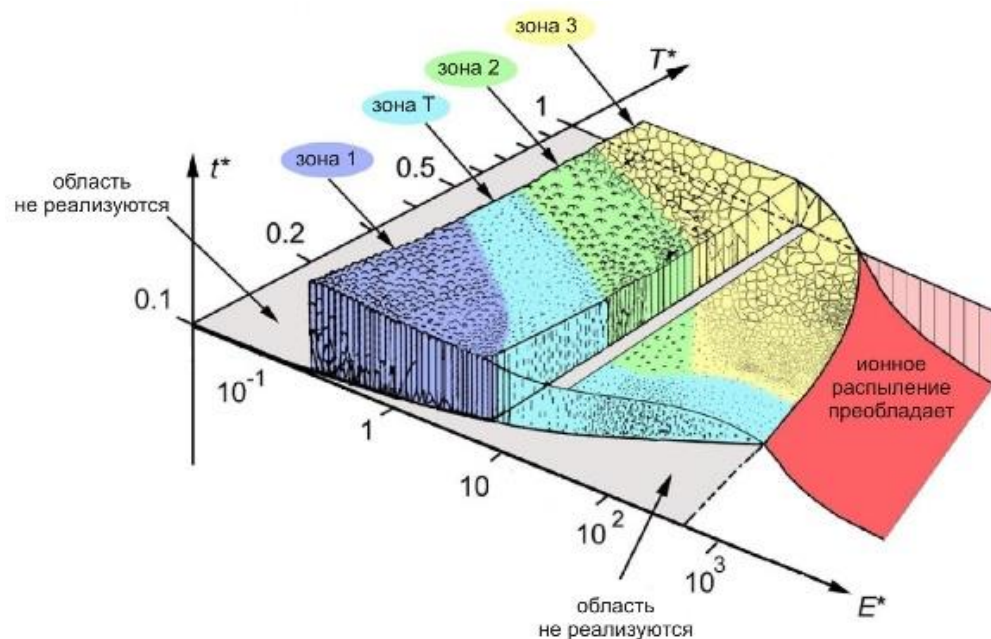


Рисунок 1.3 - Диаграмма структурных зон покрытий в координатах гомологической температуры, приведенной энергии и толщины покрытия [2]

В общем случае процессы, вызванные ион-атомными столкновениями при энергиях, превышающих пороговую для смещения атомов из узлов кристаллической решетки, обуславливают неэквивалентное влияние eU_i и j_i/j_a на свойства покрытий и скорость их роста. Более того, немонотонный характер изменения параметров покрытий, в числе которых преимущественная ориентация кристаллитов [24], уровень внутренних напряжений [26], в функции eU_i не позволяет оперировать только обобщённым параметром E_p для унификации условий синтеза. Существуют и принципиальные ограничения величины энергии ионов, обусловленные снижением скорости роста покрытий [2], недопустимым развитием шероховатости поверхности из-за ионного распыления [27], ростом внутренних напряжений в покрытиях [26], нарушением условий синтеза требуемых фаз [28, 29].

Таким образом, для реализации эффективного ионного сопровождения необходимо не только обеспечивать достаточный уровень энергии, приходящейся на один атом покрытия, но и выбирать оптимальную энергию ионов, при которой не развиваются значительные внутренние напряжения в покрытиях, не нарушаются условия роста зародышей требуемой фазы, при этом снижение энергии ионов должно быть компенсировано увеличением T/T_m или j_i/j_a . Последний вариант предполагает большие возможности в отношении выбора материала подложек, предельно допустимая температура которых ограничивается изменением структурно-фазового состояния и деструкцией, а также позволяет снизить уровень внутренних напряжений в покрытиях, возникающих вследствие различия коэффициентов температурного расширения материалов покрытия и подложки. Вместе с тем, возможность усиления параметра j_i/j_a определяются характеристиками газоразрядных систем и в значительной степени ограничиваются с увеличением скорости осаждения покрытий.

Для повышения интенсивности ионного сопровождения (j_i/j_a) применяют технические решения, заключающиеся в увеличении степени ионизации потока распыленных частиц [3] или использовании автономных систем ионизации газовой компоненты [6, 7]. Первый подход, реализован в ряде устройств, среди которых наиболее широкое распространение получили системы с импульсным магнетронным распылением (СИМР) при высокой плотности мощности на катоде ($\sim \text{кВт/см}^2$) в импульсах длительностью $\sim 10\text{-}100$ мкс [5] и катодным дуговым испарением [4]. Основным сдерживающим фактором использования СИМР является низкая скорость осаждения покрытий, величина которой уступает таковой не только для ряда вакуумно-плазменных методов (в том числе катодному дуговому испарению), но и для режима работы с постоянным током [30]. Кроме того, скорость распыления зависит от степени ионизации потока частиц и значительно снижается при увеличении последнего [31]. В реакционных средах наблюдается эффект уширения переходной области гистерезиса между режимом распыления

металлической и окисленной мишени, что позволяет получать покрытия с большей, чем в режиме с постоянным током, скоростью [32], однако эффект реализуется при высоком быстродействии системы вакуумной откачки, что не всегда доступно в масштабах промышленных установок. В работе [33] отмечается, что повышение скорости СИМР может быть достигнуто увеличением температуры мишени и ее частичным расплавлением, однако, при соответствующих значениях плотности тока значительно повышается вероятность дугообразования и загрязнения потока макроскопическими частицами, что нивелирует достоинства СИМР систем перед устройствами катодного дугового испарения [34]. Общей особенностью указанных систем является широкий энергетический спектр ионов [31, 35, 36], что повышает среднюю величину E_p и способствует формированию плотной микроструктуры, но в тоже время не позволяет точно и независимо задавать энергию ионов на поверхности растущего покрытия. В качестве примера важности учета указанного фактора можно привести следующие работы. В [37] было показано, что широкий энергетический спектр ионов Al не позволяет создавать условия для низкотемпературного синтеза альфа-фазы Al_2O_3 . Сильная корреляция между энергетическим спектром частиц, структурно-фазовым состоянием и свойствами проявляется также для TiO_2 [38], ZnO [39] и ряда других покрытий [40]. Проблема широкого энергетического спектра усугубляется в условиях реакционных процессов [41].

В устройствах с автономной системой ионизации плотность потока атомов, адсорбируемых на поверхности пленки, и параметры потока газовых ионов регулируются независимо, что открывает дополнительные возможности по управлению и заданию специфических условий синтеза покрытий. Целесообразность применения такого способа также обуславливает возможность решения проблемы контролируемого изменения массового состава и зарядового состояния потока частиц, адсорбируемых на поверхности растущей пленки, которая в значительной степени усугубляется при получении многокомпонентных покрытий в реакционных средах. Разработка способов, позволяющих не только достигать высоких значений j_i/j_a , но и осуществлять независимую регулировку рабочих параметров, является нетривиальной задачей, неизменно сохраняющей свою актуальность.

1.2. Газоразрядные системы для физического газофазного осаждения покрытий в плазме разрядов низкого давления

Исследования Торнтон [1] и последующее расширение представлений о связи микроструктуры покрытий с параметрами ионного потока [23] определили одно из основных направлений развития вакуумно-плазменных методов синтеза покрытий – разработка

эффективных способов реализации ионного сопровождения и воздействия на рабочую среду. Активное управление потоками частиц на поверхности растущего покрытия и рабочей средой посредством ионных пучков или плазмы, генерируемых при совместной работе с твердофазным источником частиц, является неотъемлемым инструментом ряда современных технологий осаждения покрытий. Большое количество факторов, которые могут быть использованы для управления процессом синтеза покрытий, возможность всесторонней обработки образцов сложной формы и большой площади, относительно низкая энергия частиц определяют широкую область применения методов, в которых для ионного сопровождения используется плазма.

Одни из первых исследований процесса осаждения покрытий, сопровождаемого воздействием плазмы, были проведены в магнетронных распылительных системах. Переход от диодных схем катодного распыления [42] к магнетронным, значительно превосходящих по эффективности, сопровождался адаптацией использовавшихся ранее методик и вместе с тем обозначил необходимость создания более совершенных способов реализации ионного сопровождения в плазме.

По аналогии с предшествующими методами в магнетронных распылительных системах используют дополнительный разряд, поддерживаемый между термоэмиссионным катодом прямого накала и дополнительным анодом. Возможности устройства такого типа (рисунок 1.4) были продемонстрированы в работе [43]. Ток дополнительного разряда достигал 300 мА, напряжение горения разряда задавалось на уровне 400 В, при этом ток разряда магнетрона составлял 100 мА. Эффект дополнительного разряда проявлялся в увеличении прочности

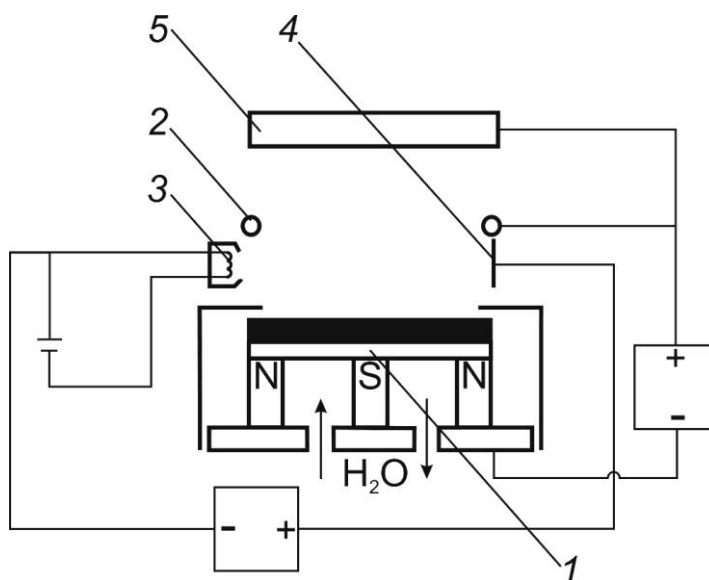


Рисунок 1.4 - Схема магнетронной распылительной системы с дополнительным разрядом с термоэмиссионным катодом [43]. 1 – магнетрон, 2 – кольцевой анод,

3 – термоэмиссионный катод, 4 – анод дополнительного разряда, 5 – держатель образцов.

адгезионного соединения Cu покрытий со стеклянной подложкой и некотором изменении их структурно-фазового состояния. Из-за известных ограничений накаливаемых катодов, обусловленных низким ресурсом в особенности при работе в среде химически активных газов, такие триодные системы не нашли широкого применения, однако, в целом позволяют успешно решать задачи синтеза качественных функциональных покрытий [44, 45].

Для дополнительного ионного воздействия на покрытие в процессе его осаждения применяют ВЧ-разряды с индуктором, охватывающим пространство между катодом магнетрона и подложками. Первые варианты таких устройств были представлены в [46, 47]. Индуктивно связанная плазма ВЧ-разряда (13,56 МГц) генерировалась в промежутке между планарным магнетроном диаметром 200 мм и образцами (рисунок 1.5). Разряд поддерживался с помощью двухвитковой водоохлаждаемой антенны, диаметр которой был немного больше диаметра катода магнетрона. Расстояние от антенны до плоскости катода магнетрона и образцов составлял 3-4 см. Давление Ar в разрядном промежутке составляло 36 мТорр. Мощность разряда магнетрона регулировали в диапазоне 1-3 кВт. Было показано, что с увеличением мощности ВЧ-разряда до ~ 100 Вт возрастает количество металлических (Al) ионов, доля которых в потоке частиц достигала 85 % при мощности разряда магнетрона 1 кВт. С дальнейшим повышением мощности ВЧ-разряда степень ионизации распыленных частиц достигала насыщения, а при увеличении скорости распыления катода магнетрона (мощности разряда до 3 кВт) снижалась до 40 %. Авторы [46] отмечают, что генерацию металлических ионов обеспечивала пеннинговская ионизация и указывают на то, что плотность ионного тока изменялась в функции электронной температуры. При постоянной мощности ВЧ-разряда ($W_{\text{вч}}$) увеличение мощности разряда магнетрона до $5 \cdot W_{\text{вч}}$ приводило к снижению ионного тока примерно вдове, в результате уменьшения электронной температуры в 4 раза. В плазме с максвелловским распределением электронов по энергиям ионизацию Ar (потенциал ионизации 15,76 эВ) обеспечивал высокоэнергетический хвост распределения. Прохождение металлических атомов, имеющих потенциал ионизации ~ 5 эВ,

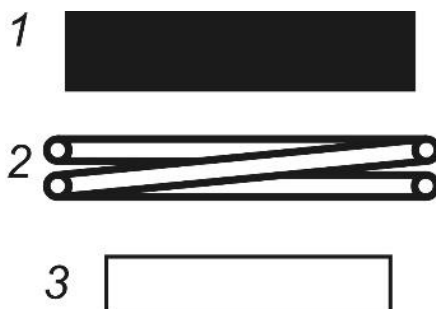


Рисунок 1.5 - Схема магнетронной распылительной системы с дополнительным ВЧ-разрядом [46]. 1 – магнетрон, 2 – антенна, 3 – держатель образцов.

через плотную Ag плазму сопровождается их ионизацией с высокой вероятностью, вместе с тем концентрация газовых ионов при этом снижалась.

Использование ВЧ-генераторов позволило расширить возможности магнетронных распылительных систем и сделать их более конкурентоспособными по отношению к устройствам с сопровождением ионным пучком и дуговым испарителям. Однако, жесткая взаимная связь между соотношением мощностей разрядов со степенью ионизации металла, плотностью ионного тока и соотношением плотностей токов газовой и металлической компонент не позволяла независимо регулировать рабочие параметры в широком диапазоне значений, а управление энергией, приходящейся на один атом покрытия, (как отмечают авторы [46]) обеспечивалось только регулировкой напряжения смещения образцов. ВЧ-разряд, иницируемый в промежутке между магнетроном и образцами, позволил эффективно управлять степенью ионизации распылённых частиц, но при этом слабо влияло на соотношение ионов газовой и металлической компонент [48]. Кроме того, поскольку с увеличением потока металлических частиц (скорости распыления мишени) максимальная достижимая степень ионизации потока снижается, возникают ограничения на масштабируемость метода до высоких мощностей и скоростей осаждения покрытий, что необходимо для широкомасштабного промышленного применения. Необходимо также отметить, что в такой газоразрядной системе имеет место эффект обеднения газовой компоненты, проявляющийся в снижении концентрации газа с увеличением мощности разряда [49], обуславливающий дополнительную обратную связь между рабочими параметрами и таким образом ограничивающий степень свободы в отношении их регулировки.

Наряду с ВЧ-разрядами применяются СВЧ-генераторы. Подход, основанный на СВЧ-генерации, был применен в системах осаждения покрытий термическим испарением [50]. Генерация плазмы в рабочем объеме обеспечивалась электронным циклотронным резонансом (ЭЦР). Мощность излучения микроволнового (2,45 ГГц) генератора, установленного на торце вакуумной камеры диаметром 24 см (рисунок 1.6), достигала 3 кВт. Эффективное поглощение мощности обеспечивало магнитное поле с индукцией вплоть до 1200 Гс, создаваемое четырьмя электромагнитами. На противоположном от генератора торце трубы размещался держатель образцов с активным гелиевым и водяным охлаждением, обеспечивающем контролируемое снижение температуры образцов с ~ 300 до 100 °С, при входной плотности мощности 2 Вт/см². Поток металлического (Cu) пара поступал в рабочий объем из резистивного испарителя, ток в цепи которого составлял ~ 400 - 600 А. Скорость осаждения покрытий достигала 410 нм/мин, при этом плотность ионного тока составляла 10 мА/см², а соотношение $j_i/j_a \sim 1$. Плотность ионного тока линейно возрастала в функции тока испарителя и слабо менялась от мощности

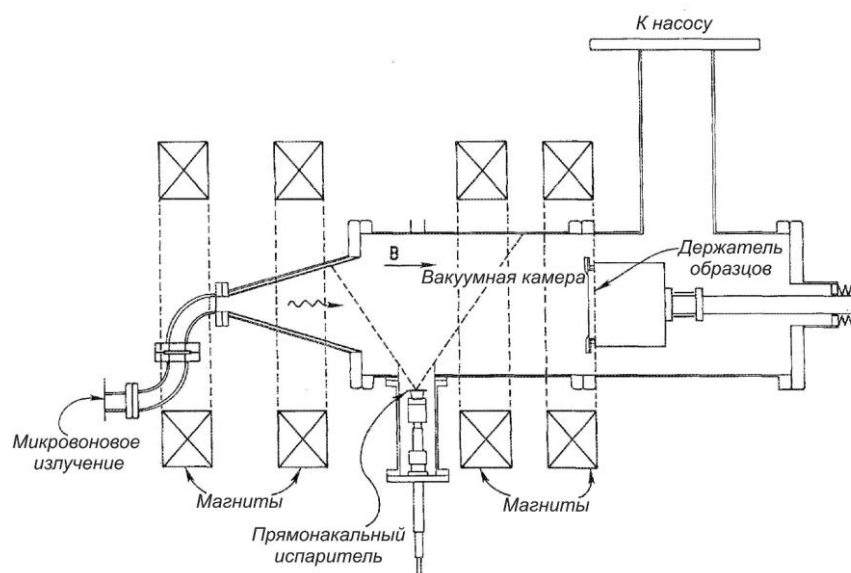


Рисунок 1.6 - Схема устройства для осаждения покрытий термическим испарением в ЭЦР плазме [50].

микроволнового генератора. Устройство обеспечивало высокую степень ионизации металлического пара, что позволило достигать основную цель технологического применения, заключающуюся в формировании проводящих покрытий в каналах микронного масштаба с высоким отношением глубины к ширине. Однако, из-за сложности технической реализации и относительно низкой энергетической эффективности такой способ не получил широкого распространения.

В большей степени ЭЦР устройства были применены в магнетронных распылительных системах. Известно, что генерация ЭЦР плазмы повышает скорость осаждения металлических покрытий при работе магнетрона в режиме стабилизации напряжения горения разряда и обеспечивает практически линейное увеличение степени ионизации металла с ростом вводимой микроволновой мощности [51]. Использование ЭЦР позволяет управлять условиями реакционного осаждения покрытий. В работе [52] проводится сравнительный анализ свойств алмазоподобных (АПП) и CN_x покрытий, осаждавшихся магнетронным распылением в режимах с ЭРЦ сопровождением и его отсутствием. Формирование ЭЦР плазмы проводилось в диапазоне вводимой мощности 100-400 Вт. Графитовую мишень распыляли в магнетронном разряде постоянного тока мощностью 50-400 Вт. Рабочее давление газа (Ar или Ar/N_2) регулировалось в диапазоне 0,2-3,3 Па, скорость напуска N_2 составляла 8 см³/мин. ЭЦР сопровождение позволило улучшить микроструктуру покрытий, при этом скорость роста покрытий снизилась на несколько сотен нм/ч ($c \sim 1$ и 0,5 мкм/ч для CN_x и АПП покрытий, соответственно). Анализ состава CN_x покрытий показал, что они имеют дефицит по азоту, причем с увеличением мощности ЭЦР

генератора с 0 до 200 Вт содержание азота в покрытиях снижалось с 0,4-0,9 до 0,3-0,6. Увеличение мощности ЭЦР генератора сопровождалось снижением твердости и износостойкости покрытий, а также к смещению максимума зависимости твердости покрытий от мощности разряда магнетрона при постоянном потоке N_2 в сторону больших значений мощности. Отсутствие данных о составе и параметрах генерируемой плазмы не позволяют в полной мере оценить влияние газовой компоненты, активируемой в ЭРЦ плазме, на свойства покрытий, однако, из анализа имеющихся данных следует, что основным фактором, обуславливающим изменение свойств покрытий, является интенсивное ионное воздействие, которое с одной стороны обеспечивает улучшение микроструктуры, но вместе с тем вызывает преимущественное распыление атомов азота и снижение их концентрации ниже оптимальных значений.

Исследования состава $Ag-N_2$ ЭРЦ плазмы, генерируемой в рабочем объеме магнетронной распылительной системы при осаждении SiN_x покрытий, проведены в [53]. Из результатов исследований следует, что основными продуктами активации $Ag-N_2$ газовой смеси в плазме являются Ag в метастабильном Ag^* (11,72 эВ) и ионизованном состоянии и ионы азота N^+ и N_2^+ . Пропорция между концентрациями частиц определяется соотношением потоков Ag и N_2 . При относительно низких потоках N_2 (поток N_2 менее 5 $см^3/мин$ при потоке Ag 20 $см^3/мин$) преобладают атомарные ионы N^+ , с увеличением потока N_2 более 10 $см^3/мин$ доминируют молекулярные ионы N_2^+ . Авторы [53] отмечают, что высокая концентрация N_2^+ в сочетании с низкой скоростью осаждения покрытий и высокой интенсивностью ионного сопровождения способствует образованию нестабильной $Si-N\equiv N$ структуры, последующая трансформация которой в атмосфере воздуха приводит к ухудшению твердости и износостойкости покрытий. Из анализа работ следует, что общей особенностью комбинированных систем с ЭЦР плазмой является высокая степень ионизации как потока атомов, поступающего из твердофазного источника, так и рабочего газа, что позволяет эффективно повышать интенсивность ионного сопровождения путем увеличения мощности микроволнового излучения. Изменение состояния химически активных молекулярных газов происходит, главным образом, в реакциях Пеннинга. Степень диссоциации реакционных газов в таких системах в значительной степени определяется электронной температурой плазмы, величина которой, в свою очередь зависит от давления газа, что обуславливает отрицательную обратную связь параметров [53]. Вместе с тем, известно, что контроль электронной температуры и, соответственно, степени диссоциации газа посредством регулировки мощности микроволнового излучения может быть обеспечен с использованием дополнительных технических решений, заключающихся в снижении рабочей частоты ЭЦР генераторов до 915 МГц и создании конфигурации магнитного поля с заданным градиентом

напряженности, обеспечивающей резонансное поглощение мощности на заданном расстоянии от генератора и платообразное распределение поля на протяженном (несколько десятков см) участке рабочего объема [54]. Такая система включала шесть магнитных катушек толщиной 100 мм и внутренним диаметром 320 мм и обеспечивала индукцию поля 32,7 мТ на расстоянии 120 мм от генератора. Было показано, что увеличение мощности, вводимой ЭЦР генератором, с 1 до 2,2 кВт обеспечивает рост электронной температуры с 1 до ~ 7 эВ, при этом концентрация электронов практически не менялась. Смещение точки резонансного магнитного поля на расстояния до 300 мм приводило к обратному эффекту: изменение вводимой мощности не оказывало влияние на электронную температуру плазмы и повышало концентрацию электронов. Несмотря на высокую эффективность описанного решения, в целом еще большее усложнение устройств с ЭЦР генераторами, а также общеизвестные особенности, присущие СВЧ-системам и обусловленные необходимостью динамического согласования импедансов схемы питания, защиты персонала от облучения и сложностью экранировки, неизбежно поднимает вопрос о целесообразности их применения в масштабных технологиях.

Наибольшей простотой технической реализации ионного сопровождения в магнетронных распылительных системах и надежностью отличаются устройства с несбалансированным магнитным полем и триодные схемы, включающие дополнительный полый катод, инжектирующий электроны в рабочий объем.

Эффект несбалансированного магнитного поля впервые был показан в [55]. Изменением соотношения магнитных индукций центрального и периферийного магнита в базовой планарной геометрии магнетрона могут быть получены конфигурации магнитного поля, существенно отличающиеся от традиционной (с локализацией поля непосредственно вблизи поверхности распыляемой мишени) и обеспечивающей осцилляцию электронов в промежутке между мишенью магнетрона и образцами. Усилением магнитного поля периферийного магнита относительно поля в центре магнетрона можно повысить ток на удаленный от поверхности распыляемой мишени коллектор, эквипотенциальный с анодом, до значений, превышающих ток разряда. В такой конфигурации во всем промежутке между мишенью и коллектором генерировалась плазма, и наблюдалось существенное увеличение плотности ионного тока в плоскости подложки. Предложенный способ усиления ионного воздействия на осаждаемые покрытия был взят на вооружение в промышленности и в дальнейшем был развит.

В другой вариации рассматриваемого способа используется несколько магнетронов, магнитные поля которых образуют общую замкнутую конфигурацию (рисунок 1.7), как это было предложено в работе [56]. Осцилляция электронов вдоль линий магнитного поля, замыкающихся между полюсами соседних магнетронов, обеспечивает генерацию ионов в рабочем объеме и

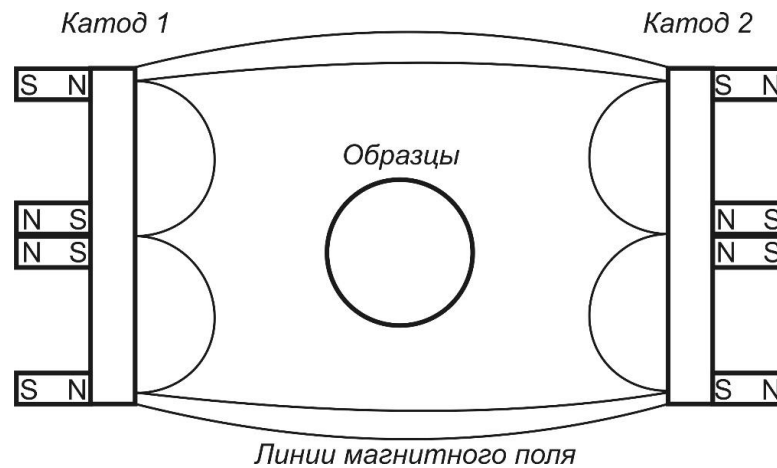


Рисунок 1.7 - Схема магнетронной распылительной системы с магнитным полем, замкнутом между двумя магнетронами [56].

усиление ионного тока на образцы, расположенные в центре. Экспериментальные исследования были проведены в распылительной системе с магнетронами, диаметр мишени которых составляла ~40 см, а расстояние между мишенями составляло 15-28 см. Разряд мощностью 20 кВт для каждого магнетрона поддерживался в непрерывном режиме. Индукция магнитного поля с замкнутой конфигурацией достигала 20 Гс в центре системы. Плотность ионного тока на образцы была повышена до 5,7 мА/см², что было в 14 раз больше значений для конфигурации с низкой степенью разбалансировки магнитного поля.

В газоразрядных системах с двумя магнетронами, обращенными друг к другу, напряженность магнитного поля в промежутке между распыляемыми мишенями усиливают электромагнитными катушками, установленными по оси системы с тыльной стороны магнетронов. Как было показано в работе [57], такое решение обеспечивает не только уровень ионного сопровождения, необходимый для низкотемпературного синтеза плотных нитридных покрытий, но и пониженное рабочее давление газа. Согласно результатам исследования, показатель эффективности удержания электронов (n), который определяет ход вольтамперной характеристики магнетронного разряда, описываемой известным соотношением $I_m = kU_m^n$ (где I_m и U_m - ток и напряжение горения разряда, k – константа) [58], достигает 35, тогда как типичные значения составляют ~2-15 [59]. Напряжение горения разряда с током 300 мА составляло ~350 В при давлении газа $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ Торр, величина которого была на два порядка ниже, чем в режиме с типичной конфигурацией магнитного поля. Эффект был показан на магнетронах с диаметром мишени 10 см, расстояние между которыми составляло 9 см, при этом индукция магнитного поля в промежутке достигала 40 Гс.

Следует обратить внимание на относительно небольшие размеры рабочего пространства, в пределах которого может быть проведена обработка образцов в описанных выше устройствах

с двумя магнетронами. Преодолеть это ограничение позволяют многополюсные магнитные системы. Такой подход был реализован в работе [60], где планарный магнетрон с диаметром мишени 120 мм размещался в камере диаметром 250 мм и длиной 450 мм, у поверхности которой было сформировано многополюсное (26 групп постоянных магнитов) магнитное поле. Индукция поля у поверхности полюсов составляла 120 мТ, и, в отличие от устройств с двумя магнетронами, была низкой (менее 2 мТ) в области образцов, расположенных в центральной части камеры. Многополюсная система совместно с магнетроном образовывала единую магнитную систему, удерживающую быстрые электроны в рабочем объеме и обеспечивающую увеличение плотности ионного тока на образцы до 5 мА/см^2 , при этом отношение потоков частиц j_i/j_a принимало значения в диапазоне 1,7-5,3 [61]. Такое устройство легко масштабируется, но при этом требует существенного увеличения количества используемых магнитов. В усовершенствованных модификациях устройства замкнутую конфигурацию магнитного поля создают с помощью нескольких магнетронов, расположенных по периметру рабочей камеры и разбалансированных таким образом, чтобы величина магнитного поля между противоположными полюсами соседних магнетронов была достаточной для эффективного удержания быстрых электронов в камере [62-65]. Известны модификации разбалансированных систем с замкнутым магнитным полем, в которых разряд одного или нескольких магнетронов поддерживается в сильноточном импульсном режиме, характеризующемся высокой степенью ионизации распыленных частиц [66], что также позволяет повысить интенсивность ионного воздействия на осаждаемые покрытия и при этом избежать значительного снижения скорости их роста [67]. В силу схожести конфигурации магнитного поля в рассмотренные системы могут быть интегрированы торцевые холловские ионные источники [68, 69], способные в таких условиях генерировать пучок ионов в отсутствие собственного электронного эмиттера.

Вариативность магнетронных распылительных систем с несбалансированным магнитным полем позволяет находить технические решения для широкого круга задач, вместе с тем, сильная связь между параметрами разряда, конфигурацией поля и соотношением потоков частиц на поверхности осаждаемых покрытий накладывает жесткие рамки на условия, при которых воплощаются такие решения. Существенное изменение условий, как правило, требует значительной модификации магнитной системы и режима работы магнетрона. В гибридных системах с магнетронами, работающими в различных режимах, или торцевыми холловскими ионными источниками пространственная неоднородность потоков частиц [31, 70] и сильное взаимное влияние отдельных газоразрядных устройств друг на друга [71] также ограничивают возможность реализации различных условий синтеза в рамках одной установки. В качестве альтернативного решения применяют газоразрядные системы с дополнительными

термоэмиссионными катодами [72] (по аналогии со сбалансированными магнетронами [43]), разряды с полым катодом [73-80], с комбинированным накаливаемым и полым катодами [81-91], а также источники ленточных пучков электронов с энергией порядка несколько кэВ [92-95].

В одной из первых гибридных систем с полым катодом электроны инжектировали из плазмы дугового разряда, генерируемой в маленькой танталовой трубке [73]. В триодном устройстве (рисунок 1.8) полый катод располагался вблизи внешнего магнитного полюса магнетрона. Ток эмиссии электронов достигал 5 А, энергия электронов задавалась отрицательным смещением потенциала полого катода относительно заземленной камеры на 24 - 40 В. Эффективность генерации ионов инжектированными электронами составляла ~45 - 50 %. Удаление полого катода на 3,5 см от поверхности катода магнетрона приводило к снижению эффективности генерации ионов до 20 %. С увеличением тока разряда с полым катодом от 0 до 3 А ток в цепи катода магнетрона кратно повышался, что при постоянном напряжении магнетронного разряда (450 В) сопровождалось увеличением скорости осаждения покрытий на порядок величины. Основной результат, на котором авторы [73] акцентируют внимание, заключался в снижении рабочего давления магнетрона, предельная величина которого в режиме с внешней инжекцией электронов составляла 0,2 мТорр, тогда как в режиме без дополнительной инжекции электронов с эквивалентным разрядным током рабочий диапазон давления лежал в пределах 3-30 мТорр. При пониженном рабочем давлении доля распыленных частиц, достигающих подложки в режиме прямого пролета, значительно превышала значения 35-50%, характерные для типичных условий работы магнетрона [96]. Очевидно благодаря такому эффекту обеспечивалась энергия осаждаемых частиц, достаточная для формирования Ta/Au покрытий с плотной однородной структурой.

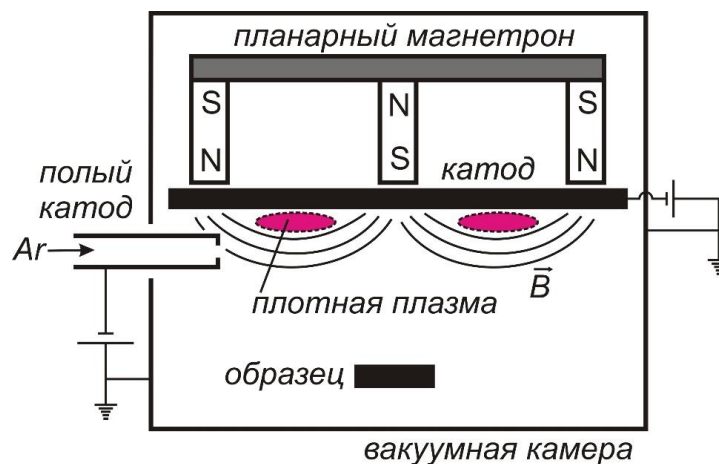


Рисунок 1.8 - Схема магнетронной распылительной системы с дополнительным эмиттером электронов из разряда с полым катод [73].

Использование разряда с полым катодом, как средства для понижения рабочего давления газа магнетронов, легло в основу направления развития устройств и методов получения покрытий, значительный вклад в которое внесли работы [74-80]. Так, предложена модификация магнетрона с полым катодом, окружающим распыляемую мишень (рисунок 1.9) [76]. В таком устройстве эффективность энергетической релаксации электронов возрастает на 20 %, а коэффициент использования мишени в ~20 раз.

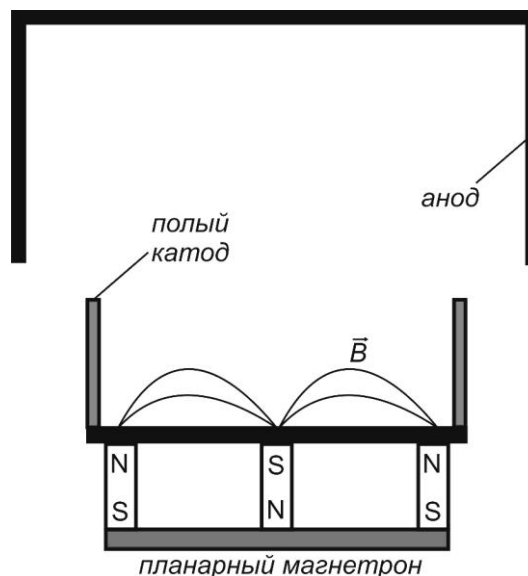


Рисунок 1.9 - Схема магнетронной распылительной системы с полым катод, установленным на внешней поверхности распыляемой мишени [76].

Двухступенчатые системы на основе несамостоятельного магнетронного разряда с плоской цилиндрической мишенью и дополнительной инжекцией электронов из плазмы вспомогательного тлеющего разряда с холодным полым катодом, размещенным за плоскостью мишени (рисунок 1.10)], обеспечивают еще большее усиление тока вторичных частиц [74]. В таком решении электроны ускоряются слоем катодного падения потенциала магнетронного разряда, что при относительно небольших токах эмиссии (50 мА) понижало напряжение горения разряда более чем на 200 В (при заданном токе разряда 200 мА и давлении газа) и обеспечивало снижение рабочего давления (при постоянной мощности магнетрона) вплоть до 0,5 мТорр. В зависимости от области инжекции электронов (через центр мишени или между полюсами магнитов) могут быть реализованы режимы, отличающиеся эффективностью генерации ионов и обеспечивающие более низкое рабочее давление, либо повышенную скорость распыления мишени [76] и отсутствие задержки зажигания импульсного магнетронного разряда [77]. В усовершенствованных устройствах достигнуты минимальные рабочие давления вплоть до 0,2 мТорр, показана возможность управления массовым составом и зарядовым состоянием частиц плазмы магнетронного разряда, поддерживаемым в сильноточном импульсном режиме [78, 79].

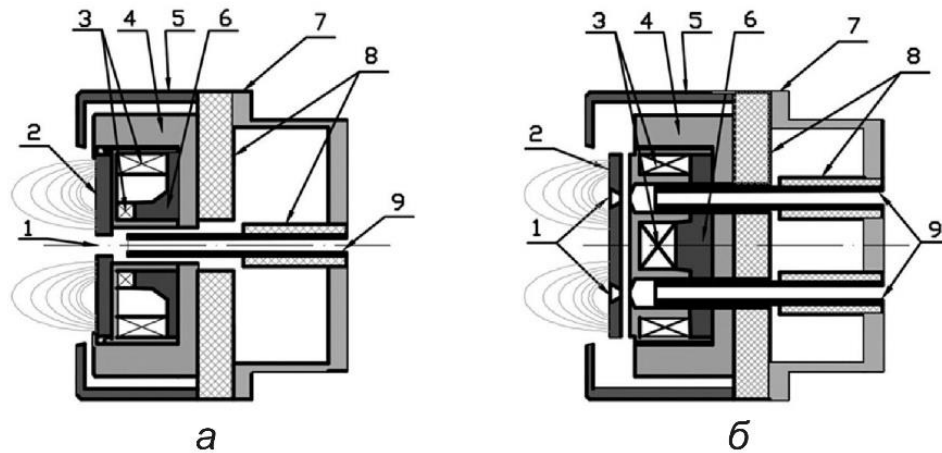


Рисунок 1.10 - Схема магнетронной распылительной системы с внешней инжекцией электронов (в центр (а) и периферийную область (б)) из плазмы разряда с холодным полым катодом, размещенным за плоскостью мишени [74]. 1 – эмиссионное отверстие, 2 – мишень, 3 – магниты, 4, 7 – корпус, 5 – анод, 6 – магнитопрод, 8 – изолятор, 9 – полый катод.

Активное воздействие на газовую среду посредством разряда с полым катодом с целью изменения плотности и состава потока частиц на поверхности осаждаемого покрытия применяется в системах на основе катодного дугового испарения [81]. Газоразрядная система (рисунок 1.11) установки такого типа («КВИНТА [82]») включает дуговой испаритель с интегрально холодным металлическим катодом диаметром 80-100 мм. Совместно с испарителем используется генератор газоразрядной плазмы на основе несамостоятельного дугового разряда с

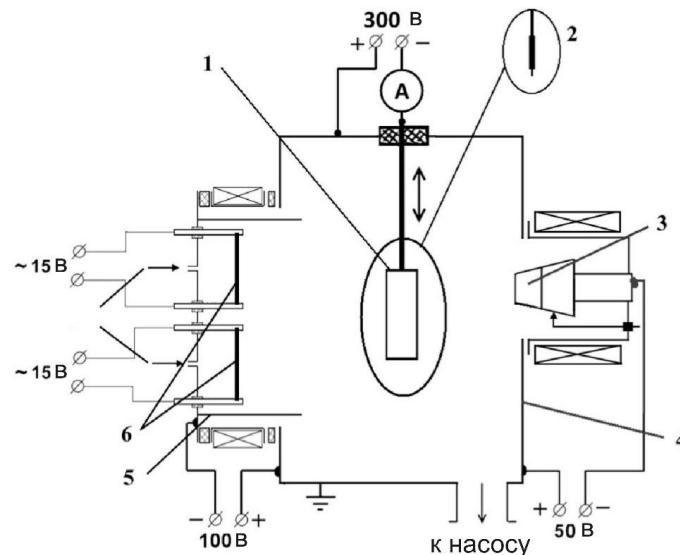


Рисунок 1.11 - Схема электродной системы с дуговым испарителем и генератором плазмы на основе несамостоятельного разряда с комбинированным накаливаемым и холодным полым катодами [81]. 1 – цилиндрический коллектор, 2 – зонд, 3 – дуговой испаритель, 4 – вакуумная камера (анод), 5 – полый катод, 6 – термоэмиссионный катод.

комбинированным накаливаемым и полым катодами [83]. Эмиссию первичных электронов в генераторе обеспечивают два термокатада прямого накала, изготовленные из вольфрамовой проволоки диаметром 1,5 мм и длиной 175 мм. Использование двух термокатодов повышает надежность источника и позволяет безостановочно проводить длительные технологические операции в случае аварийного отключения одного из катодов. Ток разряда регулируется изменением тока накала термокатодов, величина которого достигает 150 А. Между полым катодом и стенками рабочей камеры прикладывается напряжение до 200 В. Эффективность энергетической релаксации электронов, эмитированных термокатодом, в объеме полого катода повышается наложением продольного магнитного поля с индукцией до 6 мТл. Длина рабочей зоны полого катода в источнике составляет 400 мм, при этом степень неоднородности продольного распределения концентрации плазмы, генерируемой в рабочем объеме установки не превышает 15 %. Увеличение тока разряда сопровождается линейным ростом концентрации плазмы в рабочем объеме до значений $\sim (3-7) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ (при токе разряда 150 А), что на порядок величины больше значений, характерных для режима без генерации плазмы в несамостоятельном разряде. Авторы работы [81] отмечают увеличение плотности ионного тока насыщения с уменьшением давления газа, что связывают с увеличением энергии первичных электронов, вызванного ростом напряжения горения разряда. В условиях совместной работы дугового испарителя и газоплазменного источника с термоэмиссионным и полым катодами образуется газометаллическая плазма, концентрация которой равна суммарной концентрации газовой и металлической плазмы, образующихся при независимой работе каждого из источников. Поток металлических частиц обеспечивает дуговой испаритель на основе разряда с интегрально холодным катодом и магнитным удержанием катодного пятна. Ток разряда испарителя достигает 150 А, при этом обеспечивается скорость осаждения покрытия на образцы, расположенные на расстоянии 300 мм от выходного отверстия испарителя, до 5 мкм/ч, а плотность ионного тока составляет 1 мА/см^2 (без ионного сопровождения с использованием генератора газоразрядной плазмы). Для сепарации капельной фракции в потоке испаренных частиц используется криволинейный магнитный фильтр (на рисунке 1.11 не показан). В установке получают высококачественные нитридные [84-86], оксидные покрытия [87] из бинарных и многоэлементных соединений [88-91] различного функционального назначения.

Регулировка концентрации плазмы в широком диапазоне значений изменением тока несамостоятельного разряда, как в описанной выше гибридной газоразрядной системе, позволяет эффективно управлять микроструктурой и структурно-фазовым состоянием осаждаемых покрытий. Наряду с плотностью тока частиц (тока разряда) к числу параметров, обеспечивающих управление концентрацией плазмы и интенсивностью ионизационных, а также

плазмохимических процессов в среде химически активных газов, относится энергия электронов, инжектируемых в рабочий объем установок для осаждения покрытий. Контроль параметра, независимо от плотности тока эмиссии и давления газа, может быть обеспечен источниками электронным пучков. При прохождении электронов с относительно высокой энергией через газ доминирующим процессом энергетической релаксации является ионизация и диссоциация газа (в случае воздействия на молекулярные газы), значительно меньший вклад вносят другие взаимодействия [97, 98]. Прямая ионизация и диссоциация газа электронным ударом позволяет весьма эффективно активировать рабочую среду и задавать плотность и состав потоков частиц на образцы. Наиболее часто с этой целью применяют источники на основе разряда с полым катодом, генерирующие пучки в диапазоне энергий 1-10 кэВ [92, 99]. Эмиссия электронов осуществляется через выходное отверстие полого катода, геометрия которого определяется требованиями к размерам области, в пределах которой будет производится обработка образцов. Так, для обработки больших площадей применяют ленточные электронные пучки, обеспечивающие генерацию пучковой плазмы в форме «плазменного листа» с площадью $\sim 60 \times 60$ [93], 25×25 см² [94] и толщиной несколько см. Ускорение электронов и формирование ленточного пучка происходит в зазоре между катодом и анодом, установленным на расстоянии 5-8 см от выходной апертуры катода и имеющим протяженную щель (рисунок 1.12). Планарный профиль пучка в области дрейфа поддерживается магнитным полем катушек Гельмгольца, либо сегментированным соленоидом. Плотность тока пучка составляет ~ 10 -100 мкА/см². Источник устойчиво генерирует плазму с концентрацией вплоть до $2 \cdot 10^{11}$ см⁻³ в среде инертных и химически активных газов при давлении порядка несколько десятков мТорр.

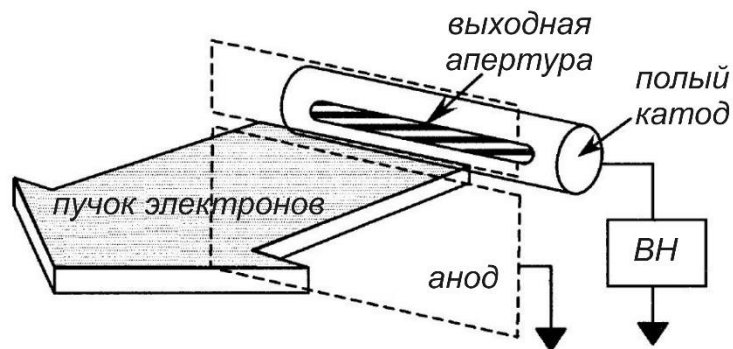


Рисунок 1.12 - Схема источника ленточного электронного пучка на основе разряда с полым катодом [93].

Источник ленточного электронного пучка был использован в установке для получения покрытий методом магнетронного распыления [95], схема которой приведена рисунке 1.13. Подложки, на которые осаждали TiN покрытие, располагались на расстоянии 1,5 см от оси электронного пучка, с противоположной от пучка стороны на расстоянии 6 см был установлен

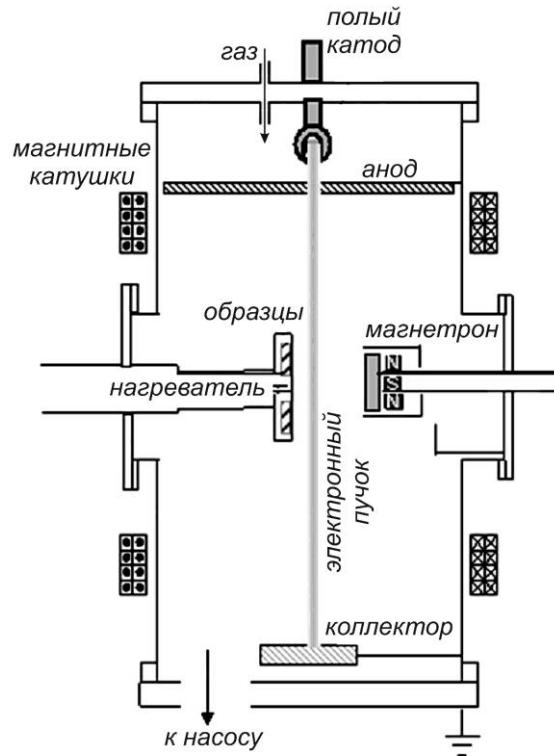


Рисунок 1.13 - Схема устройства для нанесения покрытий магнетронным распылением в плазме ленточного пучка электронов [95].

магнетрон с диаметром мишени 1,3 см. В качестве рабочего газа использовался чистый N_2 . Разряд с полым катодом поддерживался в импульсно-периодическом режиме при амплитуде тока 50 мА, длительности импульсов 1 мс и скважности 20-50 %. Плотность ионного тока на образцы составляла $3,1 \cdot 10^{-2}$ мА/см². Усиление магнитного поля в рабочей камере позволяло не только удерживать пучок электронов вблизи оси камеры и формировать «плазменный лист», но и ограничивать поток ионов, поступающих из плазмы магнетронного разряда. Регулировкой магнитного поля в рабочей камере и скважностью импульсов изменялся вклад пучковой плазмы в интенсивность ионного сопровождения при постоянной средней плотности ионного тока. Было показано, что увеличение интенсивности воздействия потоком ионов из плазмы электронного пучка, обеспечивает изменение структурно-фазового состояния TiN покрытий и снижение степени шероховатости поверхности покрытия. Масс-спектрометрические исследования плазмы магнетронного разряда, поддерживаемого в несбалансированной конфигурации в среде N_2 , показали, что поток ионов на образцы практически полностью состоит из молекулярных ионов N_2^+ [100], тогда как в плазме электронного пучка, генерируемой в близких рабочих условиях, преобладали атомарные ионы N^+ [101].

Возможность независимого управления не только плотностью ионного тока на поверхности растущего покрытия, но и массовым составом и зарядовым состоянием частиц рабочего газа, представляет значительный интерес для технологий вакуумно-плазменного синтеза. Известно, что изменение концентрации радикалов реакционного газа оказывает существенное влияние на преимущественную ориентацию кристаллитов и, как результат, свойства покрытий [102], влияет на интенсивность процесса диффузного насыщения поверхностного слоя сталей азотом [103]. Контроль этого фактора, наряду с интенсивностью ионного сопровождения, посредством воздействия на газовую среду пучком электронов представляется эффективным инструментом для управления условиями синтеза покрытий. Наибольшая интенсивность процессов ионизации и диссоциации газов электронным ударом может быть достигнута в диапазоне энергий, близком к максимуму сечений процессов. Для ряда широко используемых технологических газов указанные энергии составляют $\sim 100-150$ эВ [104]. Использование электронных пучков с энергиями на порядок ниже, чем в описанных выше устройствах [93, 94], более эффективно как в отношении интенсификации плазмохимических процессов, так и снижения сложности и стоимости технологического оборудования, требований к элементам защиты и условиям эксплуатации. Эффективным способом решения задачи представляется использование плазменного катода, эмиссия электронов из которого стабилизируется с помощью сеточного электрода, ограничивающего эмиссионную поверхность. Вместе с тем, задача формирования низкоэнергетических пучков требует учета ряда особенностей эмиссии электронов из плазменного катода и явлений, происходящих как в эмиттере электронов, так и области генерации плотной плазмы ускоренными электронами.

1.3. Физические особенности эмиссии электронов из плазменного катода с сеточной стабилизацией

Физическая модель эмиссии электронов из плазмы через отверстия сеточного электрода была представлена в работах А.В. Жаринова и его коллег [105, 106]. Основные положения модели обосновывали принципиальную особенность электронных эмиттеров, наблюдавшуюся ранее экспериментально и заключающуюся в том, что ток эмиссии может достигать значений, сопоставимых с током разряда [107], тогда как при извлечении ионов эмиссионные токи, как правило, не превышают 10 % [108]. В модели рассматривалась эмиссия электронов из плазмы разряда, имеющего горизонтальную вольтамперную характеристику. На основе анализа модели, проведенного авторами [105], было показано, что эффективность извлечения электронов, оцениваемая как отношения тока эмиссии к току разряда, достигает единицы при площади

эмиссионной поверхности плазмы, значительно меньше площади анода. Высокая эффективность извлечения электронов из плазмы достигается в условиях эмиссии через отверстия в электроде (сетки), имеющем анодный потенциал. Поверхность электрода отделена от плазмы слоем пространственного заряда толщиной r_d , а возмущение параметров плазмы, вызванное отбором электронов, локализовано в области порядка размера эмиссионного отверстия h . Необходимо отметить, что в отличие от рассматриваемой модели, в существующих устройствах вид вольтамперной характеристики разряда, обеспечивающего формирование плазмы электронного эмиттера, отличается от горизонтальной, и эмиссионная способность плазмы ограничена. В этом случае процесс отбора электронов из плазмы может вызывать возмущение плазмы и приводит к перестройке слоя пространственного заряда. Соотношение параметров r_d и h и знак анодного падения потенциала определяют режим эмиссии электронов.

Если $r_d > h/2$, эмиссия электронов происходит через слой пространственного заряда. При положительном анодном падении потенциала электроны ускоряются в слое, плотность тока эмиссии совпадает с плотность тока на анод и эффективность извлечения электронов зависит от соотношения площадей электродов, на которые возможен уход электронов из плазмы. В диодной конфигурации с эмиссионным электродом, имеющим анодный потенциал, эффективность извлечения электронов будет соответствовать геометрической прозрачности сетки. Положительное анодное падение возникает, если разрядный ток на анод превышает величину хаотического тока электронов $j_r S_a$ (где j_r – плотность хаотического электронного тока в плазме, S_a – площадь анода) [109]. Соотношение площадей анода и катода S_k , при котором возможно положительное анодное падение потенциала определяется неравенством [105]:

$$\frac{j_r S_a}{j_p S_k} < \frac{1}{1 - \sqrt{m/M}}, \quad (1.1)$$

где j_p – плотность тока разряда; m , M – масса электрона и иона соответственно. Из выражения (1.1) следует, что режим эмиссии с ускорением электронов в прианодном слое возможен при относительно небольшой площади эмиссионного электрода. Такой режим реализуется в разрядах с полым катодом и не приводит к существенному изменению параметров плазмы [110].

В случае отрицательного анодного падения потенциала плотность тока электронов на анод ограничена потенциальным барьером и определяется соотношением Больцмана:

$$j_e = j_r \exp\left(-\frac{e(\varphi_n - \varphi_k)}{kT_e}\right), \quad (1.2)$$

где $(\varphi_n - \varphi_k)$ – разность потенциалов плазмы электронного эмиттера и коллектора электронов, T_e – электронная температура плазмы. Величина тока эмиссии электронов в значительной степени зависит от распределения потенциала в ячейках сетки, которое устанавливается таким образом, чтобы ток эмиссии не превышал сумму тока разряда и ионного тока на анод. Суперпозиция поля

анодного слоя и поля ускоряющего промежутка между эмиссионным электродом и коллектором электронов обуславливает распределение потенциала с минимумом в центральной части эмиссионного отверстия. Из (1.2) видно, что увеличение потенциала коллектора и соответствующее снижение потенциального барьера для электронов приведет к росту эмиссионного тока. При заданных условиях генерации и потерь заряженных частиц в плазме повышение эмиссионного тока обеспечивается перераспределением тока между анодом и коллектором.

Анализ такого процесса, происходящего в анодной плазме разряда низкого давления, проведен в [111]. В работе рассматривалась дуговой разряд с холодным полым катодом и полым цилиндрическим анодом, контрагированный отверстием промежуточного электрода, разделяющем катодную и анодную полости. Торцы полого анода были перекрыты сеткой, через отверстия в которой осуществлялась эмиссия электронов в ускоряющий промежуток. Ток эмиссии электронов рассматривался как сумма трех составляющих.

Ток эмиссии, обусловленного потоком быстрых электронов, инжектированных из катодной полости:

$$I_{\text{э1}} = \eta \cdot I_p \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right), \quad (1.3)$$

(где η - геометрическая прозрачность сетки, I_p - ток разряда, l - высота полого анода, λ - длина свободного пробега электронов).

Ток плазменных электронов, поступающих в ускоряющий промежуток с открытой плазменной поверхности:

$$I_{\text{э2}} = \eta \cdot e \cdot n_e \cdot R^2 \sqrt{\frac{\pi k T_e}{2m}} \left(1 - \frac{r_l}{h}\right)^2, \quad (1.4)$$

(где R - внутренний радиус полого анода, n_e - концентрация плазмы).

Ток плазменных электронов, преодолевших потенциальный барьер прианодного слоя:

$$I_{\text{э3}} = \eta \cdot e \cdot n_e \left(\frac{R}{h}\right)^2 \sqrt{\frac{2\pi k T_e}{m}} \int_{h-r_l}^h \exp\left(-\frac{e(\varphi_n - \varphi(r))}{k T_e}\right) r dr, \quad (1.5)$$

(где $\varphi(r)$ - распределение потенциала в плоскости эмиссионного отверстия). Основной вклад в эмиссию вносят плазменные электроны, тогда как доля быстрых частиц не превышает 15 % [107]. Из (1.4) и (1.5) следует, что в предельном случае, когда $r_l \gg h/2$, ток эмиссии совпадает с аналогичным параметром анодного тока (1.2). При этом эмиссия электронов не возмущает плазму и ток электронов распределяется между коллектором и анодом пропорционально их площадям. С уменьшением r_l до значений порядка $h/2$ режим эмиссии электронов кардинально меняется, в силу того, что в эмиссионных отверстиях появляется открытая плазменная поверхность. Согласно (1.4), ток электронов с открытой плазменной поверхности,

неограниченный тормозящим полем анодного слоя, значительно превышает анодный ток (1.2). В экспериментальных исследованиях на переход в такой режим указывало увеличение тока эмиссии электронов до значений, соответствующих току разряда (рисунок 1.14, кривая 1). Режим эмиссии с открытой плазменной поверхностью достигался увеличением размера ячейки сетки (до 2-3,5 мм). Для сеток с малым размером ячеек (0,3-0,6 мм) величина тока эмиссии составляла $\sim \eta I_p$ в широком диапазоне изменение ускоряющего напряжения (вплоть до 7 кВ), что соответствовало режиму эмиссии электронов через потенциальный барьер (кривая 2 на рисунке 1.14). Вместе с тем, авторы [111] отмечают, что усиление ускоряющего поля, вызывающее рост $\phi(r)$, соответствующее снижение потенциального барьера для электронов в области эмиссионного отверстия и повышение тока $I_{э3}$, согласно (1.5), также позволяет осуществить переход в высокоэффективный режим эмиссии электронов (кривая 3 на рисунке 1.14).

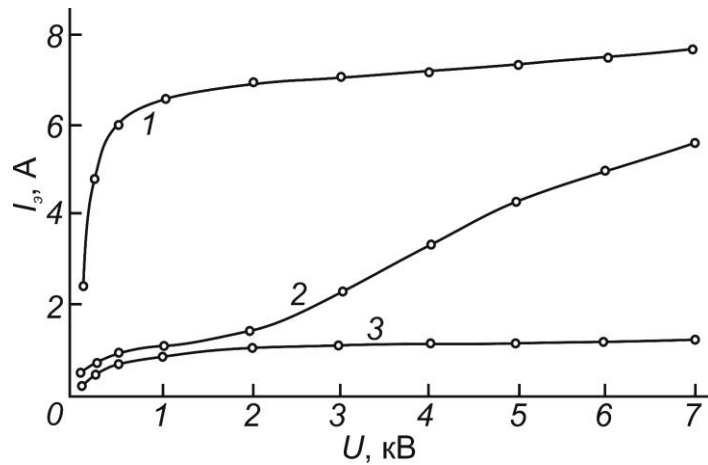


Рисунок 1.14 - Вольтамперные характеристики диода с плазменным катодом при токе разряда 8 А, давлении газа 0,04 Па. Размер ячейки сетки: 1 – 2,0; 2 – 1,2; 3 – 0,6 мм [111].

Из теории [112] следует, что переключение разрядного тока в эмиссию (на коллектор) должно сопровождаться понижением потенциала анода, что в экспериментальных исследованиях [111], проявлялось в увеличении потенциала плазмы электронного эмиттера (рисунок 1.15). В высокоэффективном режиме эмиссии потенциал плазмы возрастал линейно на ~ 80 В с увеличением ускоряющего напряжения до 7 кВ. Потенциал плазмы является тем регулятором, который обеспечивает сохранения баланса частиц в плазме, и его увеличение снижает ток эмиссии электронов через слой пространственного заряда $I_{э3}$ (1.5). Более того, рост потенциала плазмы вызывает увеличение толщины прианодного слоя r_L , сокращение площади открытой плазменной поверхности в эмиссионном отверстии и, соответствующее, уменьшение тока $I_{э2}$ (1.4). Наличие такой отрицательной обратной связи обуславливает механизм сеточной (слоевой) стабилизации, который реализуется при сопоставимых размерах ячейки сетки и толщины ленгмюровского слоя. Взаимное влияние эмиссионных характеристик и параметров

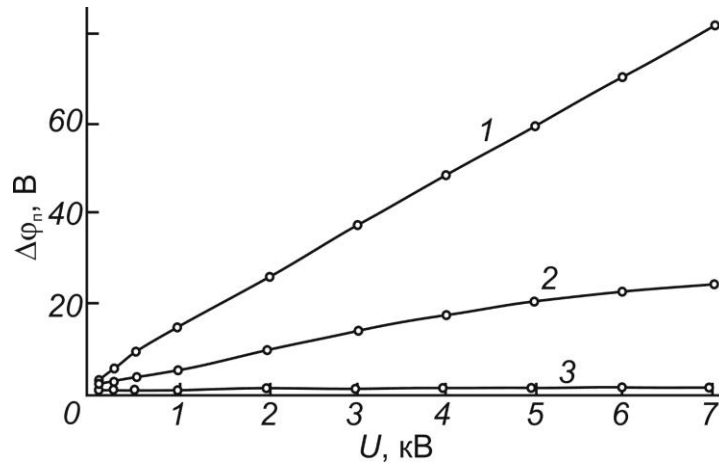


Рисунок 1.15 - Зависимость приращения потенциала плазмы от величины ускоряющего напряжения при токе разряда 8 А, давлении газа 0,04 Па. Размер ячейки сетки: 1 – 2,0; 2 – 1,2; 3 – 0,6 мм [111].

плазмы при постоянных параметрах разряда обеспечивает формирование диода с плазменным катодом, положение поверхности которого в отверстиях сетки и ток эмиссии стабилизируются [106].

Описанные выше теоретические и экспериментальные исследования показали, что в зависимости от условий горения разряда, напряжения на диоде с плазменным катодом и конфигурации электродной системы могут быть реализованы режимы, отличающиеся эффективностью извлечения электронов и реакцией параметров плазменного катода на отбор электронов. При этом не рассматривалось влияние потока ионов, поступающего в плазменный катод из ускоряющего промежутка. В [113] ионно-электронная эмиссия плазмы рассматривается как аналогия электронной эмиссии твердых тел под действием ионной бомбардировки. В отличие от случая твердых тел для плазменных катодов характерна обратная зависимость коэффициента ионно-электронной эмиссии от скорости ионов v_i :

$$\gamma_e = \frac{\sigma_{ce} p R}{S_0} \frac{M}{4\pi m} + \frac{v_e}{4v_i}, \quad (1.6)$$

где σ_{ce} – сечение резонансной перезарядки, v_e – средняя тепловая скорость электронов, R – радиус положительного столба разряда, $S_0 = 0,7722$. Поступление ионов в плазменный катод приводит к возникновению избыточного положительного заряда, локальному увеличению концентрации ионов и потенциала плазмы. Электроны, поступающие из периферийных областей, обеспечивают квазинейтральность плазмы, повышение ее концентрации вблизи эмиссионного отверстия и, соответствующее, увеличение тока эмиссии электронов.

Для определения условий устойчивой работы плазменного катода с сеточной стабилизацией помимо увеличения коэффициента ионно-электронной эмиссии плазмы необходимо учитывать изменение параметров плазмы и соответствующих им режимов эмиссии

электронов. Учитывая специфику применения эмиттера такого типа в генераторах плотной плазмы, следует отметить, что действие обратного потока ионов может быть весьма существенно и требует решения задачи определения условий стабильной работы газоразрядной системы при взаимном влиянии процессов эмиссии электронов и генерации ими плотной плазмы.

1.4. Газоразрядные устройства с испаряющимися анодами

Несомненный интерес для развития технологий вакуумно-плазменного синтеза покрытий и тонких пленок представляет не только решение задач активации и управления параметрами рабочей среды, но и достижения высоких плотностей потоков частиц, формирующих покрытия. Высокие значения эмиссионных токов (от единиц А до нескольких кА) и возможность создания плазмы с высокой плотностью обуславливает значительный интерес к газоразрядным системам на основе вакуумной дуги. Широкое применение нашли устройства, в которых используются термоэмиссионные катоды [109, 114] и дуга с катодным пятном [115, 116]. Последние характеризуются интенсивной эрозией в катодных пятнах, что позволяет поддерживать разряд как в среде рабочего газа, так и в парах материала катода, генерировать плотные высокоионизованные потоки испаренных частиц [117]. При всех несомненных достоинствах таких устройств существует проблема микрокапельной фракции в потоке частиц, которая негативно сказывается на качестве, адгезионной прочности и функциональных характеристиках покрытий [4]. Нивелировать проблему позволяют технические решения, основывающиеся на контроле катодных пятен магнитным полем [118], фильтрации потока частиц [119], использовании нагретых расширенных катодов [120]. Вместе с тем такие дополнительные меры значительно усложняют вакуумно-дуговые устройства и снижают их эффективность, как систем осаждения покрытий.

Другой подход к созданию условий для стабильного функционирования вакуумной дуги и получения потоков частиц с высокой плотностью и чистотой заключается в переносе процессов генерации рабочей среды на анод. В устройствах с катодным испарением анод, как правило, не оказывает влияние на рабочую среду и выполняет роль только коллектора электронов. Существенные анодные процессы проявляются при достижении критических токов $\sim 10^3$ А и сопровождаются возникновением пятен на поверхности электрода [121, 122]. Такие процессы поддерживаются относительно короткое время (единицы мс), реализуются в коротких разрядных промежутках (несколько мм) и наряду с анодным испарением сопровождаются эрозией катода [123], что в совокупности делает нерациональным их применение с целью получения интенсивного потока частиц из твердофазного источника и последующего осаждения покрытий.

Вместе с тем, известна форма разряда с диффузным замыканием тока на испаряющемся аноде [124], которая стабильно поддерживается в непрерывном режиме при низкой плотности тока на анод (менее 10^3 А/см²) и относительно высокой температуре поверхности анода ($\sim 10^3$ К).

Вакуумная дуга в парах анода впервые была исследована в [125]. Было показано, что, в отличие от известных дуговых разрядов с термоэмиссионными и термоавтоэмиссионными катодами, для которых необходимым условием работы при пониженном давлении газа является вспомогательный подогрев или генерация паров катода, исследованная форма дуги поддерживается вследствие испарения анода, а катод не расходится и работает в режиме распределенной эмиссии. Разряд был реализован при определенной конфигурации электродной системы, в которой испаряемый анод был размещен внутри полого катода (рисунок 1.16). При выходе анода за пределы полости самостоятельный разряд не поддерживался. Локализация источника пара внутри катода обеспечивала уровень давления газа вблизи рабочей поверхности электрода, необходимый для поддержания разряда в режиме термоэмиссии. При характерных значениях напряжения горения разряда ~ 10 -50 В энергия ионов, бомбардирующих поверхности катода, была близкой к пороговой для распыления материала катода, поэтому электрод практически не разрушался. Тонкостенный катод был выполнен из Ta, C или W, а анодом являлся стержень из сублимирующего вещества, для которого характерно высокое давление насыщенного пара при температуре плавления (Cr, C, Mg), либо тугоплавкий тигель для испарения веществ с более низким давлением паров (Ti, Mo, Si, Ge, Cu). Разряд мог

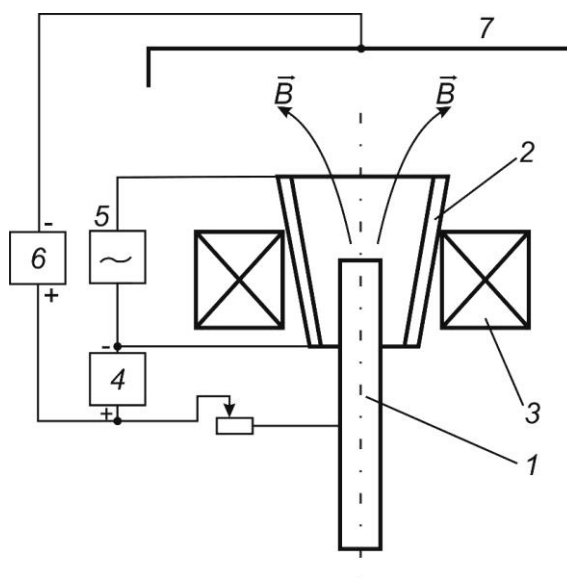


Рисунок 1.16 - Схема разрядного устройства с испаряемым анодом, размещенным в полости катода [125]. 1 – анод из испаряемого материала; 2 – катод (тантал); 3 – электромагнитная катушка; 4, 5, 6 – источники питания разряда, нагрева катода, смещения потенциала на ловушку, соответственно; 7 – ловушка.

поддерживаться в двух режимах: 1) низковольтный (с напряжением горения, превышающем потенциал ионизации паров на 0,5-1 В) режим с накаливаемым (~1500 К) катодом в парах анода; 2) режим без прямого накала катода с напряжением горения, существенно превышающим потенциал ионизации паров. Переход во второй режим сопровождается увеличением степени ионизации пара, величина которой составляла ~6-40 % и снижалась с ростом тока разряда от 15 до 30 А. Авторы [125] отмечают, что для второго режима характерно неоднородное распределение тока по поверхности катода, причем в пределах активной зоны пары не осаждались, тогда как на более холодных краевых участках наблюдалось формирование металлической пленки. При оптимальной геометрии катода, исключающей осаждение паров на его поверхность и обеспечивающей полную термоизоляцию, газоразрядная система устойчиво работала в диапазоне токов разряда $(1 \div 3) \cdot 10^2$ А и генерировала плотный поток испаренных частиц, скорость расхода анода при этом достигала 1-10 г/мин.

В работе [126] было показано, что анодное испарение может быть реализовано с использованием простой планарной конфигурации катода. В газоразрядной системе был применен тот же базовый принцип, заключающийся в разогреве потоком электронов металлического анода до температур, при которых обеспечивается высокое давление паров. В качестве катода был использован диск, изготовленный из графита или металла. Анод был выполнен из двух вольфрамовых стержней, обмотанных проволокой из испаряемого материала (рисунок 1.17а). В сильноточной (до 500 А) модификации газоразрядной системы применялся

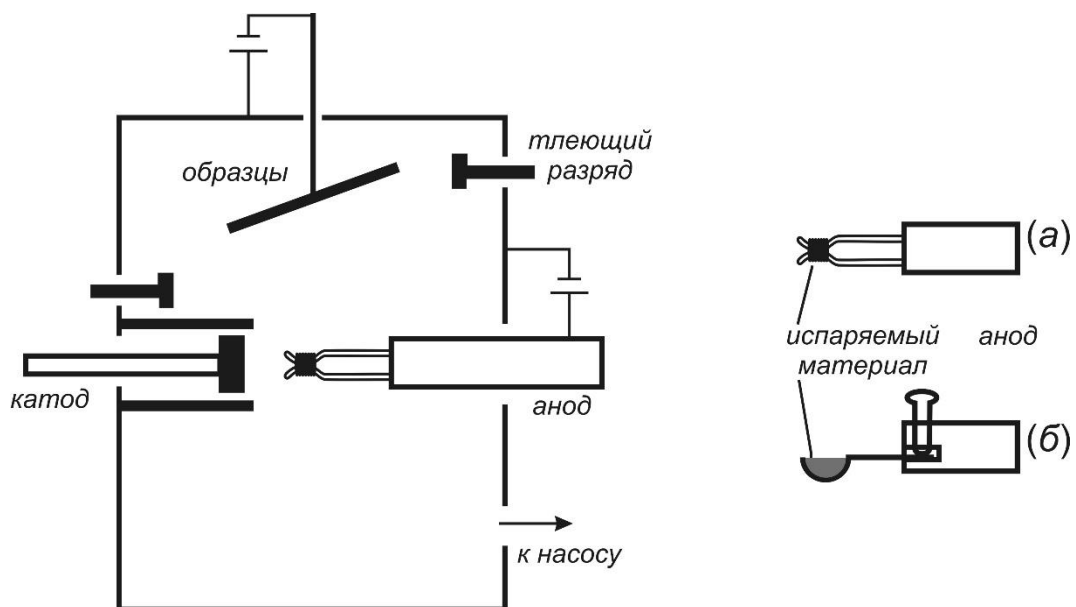


Рисунок 1.17 - Схема разрядного устройства с испаряемым анодом и планарным катодом [126]. Анод выполнен в форме стержней, обмотанных проволокой из испаряемого материала, (а) и тигля (б).

анод, выполненный в форме тигля (рисунок 1.176), в который помещался испаряемый металл. Экспериментально показано, что устройство позволяет осуществлять анодное испарение проводящих материалов: Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Pd, Pt, Au, Ag, Pb, Mo, Bi, Sn, Zn, Si, C. Разряд стабильно поддерживался в диапазоне токов 20 - 500 А с напряжением горения 20 В, величина которого практически не зависела от расстояния между электродами и состава металлического пара. Скорость осаждения покрытий (Cu) на образцы, располагавшиеся на расстоянии 25 см от оси анода (рисунок 1.17), возрастала пропорционально току разряда и достигала ~40 мкм/ч при использовании проволочной конфигурации анода и токе разряда 40 А. В устройстве с тигельной конфигурацией анода скорость осаждения Cu покрытий была в несколько раз ниже (9 мкм/ч при токе 60 А).

Высокая скорость осаждения покрытий и простота конструкции являются несомненными достоинствами описанного выше устройства, вместе с тем оно имело ограниченные возможности в отношении ионного сопровождения, для которого был использован дополнительный генератор плазмы на основе тлеющего разряда. Плотность ионного тока на поверхности подложек составляла ~1 мА/см², что более, чем на порядок величины меньше плотности потока нейтральных частиц на поверхность подложек ($j_i/j_a \sim 0,07$). Такой уровень ионного воздействия при характерной величине j_i/j_a , энергии ионов, лежавшей в диапазоне значений 5-150 эВ, и низкой температуре подложек соответствует зоне 1 расширенной диаграммы структурных зон [2], т.е. не позволяет оказывать значительного влияния на структуру и свойства покрытий. Вместе с тем металлические покрытия, полученные описанным способом, имели плотную микроструктуру и низкую пористость (~2 %), что может быть обусловлено наличием в потоке осаждаемых частиц ионов металла, обладающих повышенной миграционной подвижностью. Степень ионизации металлического пара составляла 0,5-25 %. Необходимо также отметить, что замыкание разрядного тока на холодный планарный катод происходило в режиме катодных пятен, и в потоке осаждаемых частиц присутствовала микрокапельная фракция, а также продукты ионного распыления элементов дополнительного генератора плазмы. Использование экранов и оптимизация конструкции катода в целом не устранили проблему, присущую для катодных дуговых испарителей и приводящую к возникновению значительного количества включений и дефектов в покрытиях (рисунок 1.18).

Использование термоэмиссионных катодов в устройствах с анодным испарением позволяет устранить проблему микрокапельной фракции. Такой подход, реализованный в [127], был основан на результатах исследований разряда, инициируемого пучком электронов в парах металлической мишени (анода) [129]. Разряд зажигался в промежутке между термоэмиссионным катодом, установленным внутри цилиндра Венельта, и анодом, помещенным в водоохлаждаемый

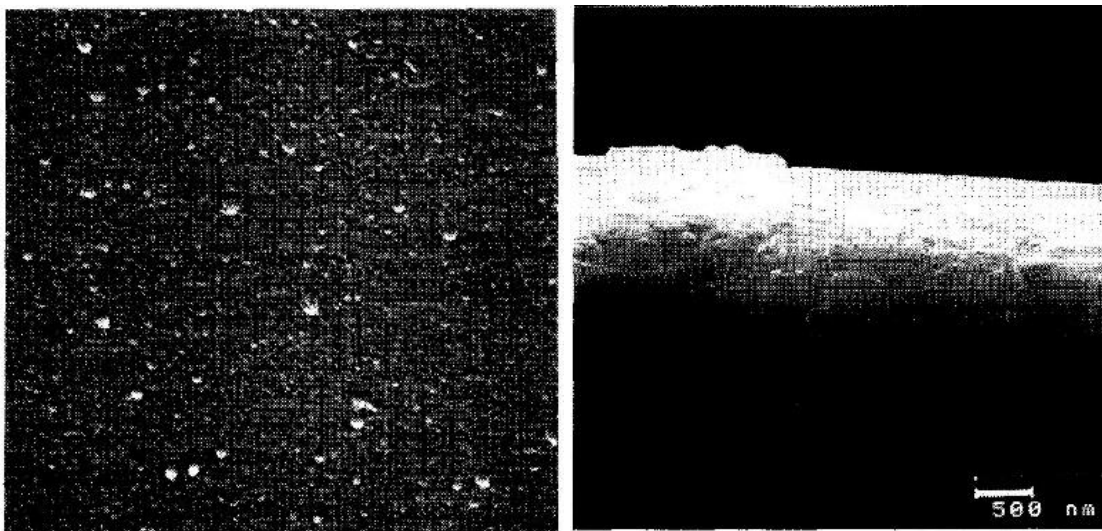


Рисунок 1.18 - Изображения поверхности (слева) и поперечного скола (справа) Cu покрытия, полученного анодным испарением в устройстве с планарным катодом [128].

держатель, при напряжениях 1-4 кВ, величина которых зависила от межэлектродного расстояния (2,5 – 4,75 мм), материала анода (Cu, Ti) и тока эмиссии термокатода. При входной мощности ~0,15-0,25 кВт обеспечивался разогрев поверхности анода потоком электронов, который приводил к резкому увеличению тока, протекающего через разрядный промежуток, и падению напряжения на промежутке (рисунок 1.19), что рассматривалось авторами [129], как зажигание

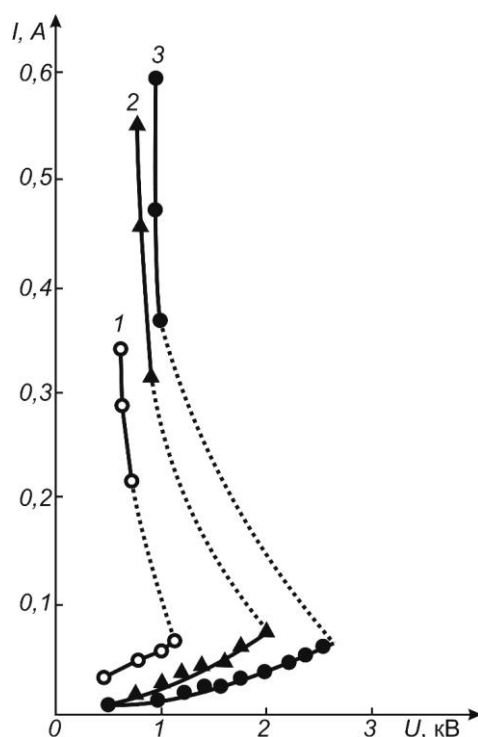


Рисунок 1.19 - Вольтамперные характеристики разряда с термоэмиссионным катодом и испаряемым Ti анодом. Расстояние между электродами: 1 – 2,5; 2 – 3,75; 3 – 4,75 мм [129].

разряда только в парах металла, и подтверждалось результатами оптической эмиссионной спектроскопии плазмы.

В дальнейшем в испарительном устройстве в качестве анода был использован термоизолированный W (или TiB_2 для испарения Al) тигель и две конфигурации электронного эмиттера с прямым и косвенным нагревом (рисунок 1.20). Максимальный размер тигля был 10 мм, при этом площадь области интенсивного испарения составляла $\sim 4 \text{ мм}^2$. Размер области определялся диаметром электронного пучка, сфокусированного цилиндром Венельта и ограниченного размером выходной апертуры электрода (5 мм). Увеличение разрядного промежутка до 10 мм позволяло расширить область испарения вдвое. Катод с косвенным нагревом был изготовлен в форме диска диаметром 2-6 мм и толщиной 4 мм из сплава W и ThO_2 , нагрев обеспечивал термоэлектронный эмиттер (рисунок 1.20б). Более сложная конфигурация газоразрядной системы предотвращала неконтролируемое взаимодействие плазмы разряда и паров с катодом прямого накала, изменение состояния поверхности цилиндра Вельнета и обеспечивала больший ресурс, что имело большое значение для применения устройства в технологиях осаждения покрытий. Не менее важно было и то, что в такой конфигурации токи разряда могли быть повышены вплоть до 6 А, при этом напряжение горения разряда снижалось вплоть до $\sim 100 \text{ В}$. При токах разряда 2-4 А на подложках, расположенных на расстоянии 25 см от испарителя, были получены однокомпонентные покрытия из Cu, Zn и Al со скоростями ~ 13 -18 мкм/ч. В отличие от системы с холодным катодом [126] степень ионизации потока осаждаемых частиц была относительно низкой (0,6-6 %). Однако авторы [127] отмечают, что для плазмы разряда характерны высокие значения потенциала (50-100 В) с чем связывают повышенную энергию ионов (более 100 эВ), достигаемую без отрицательного смещения

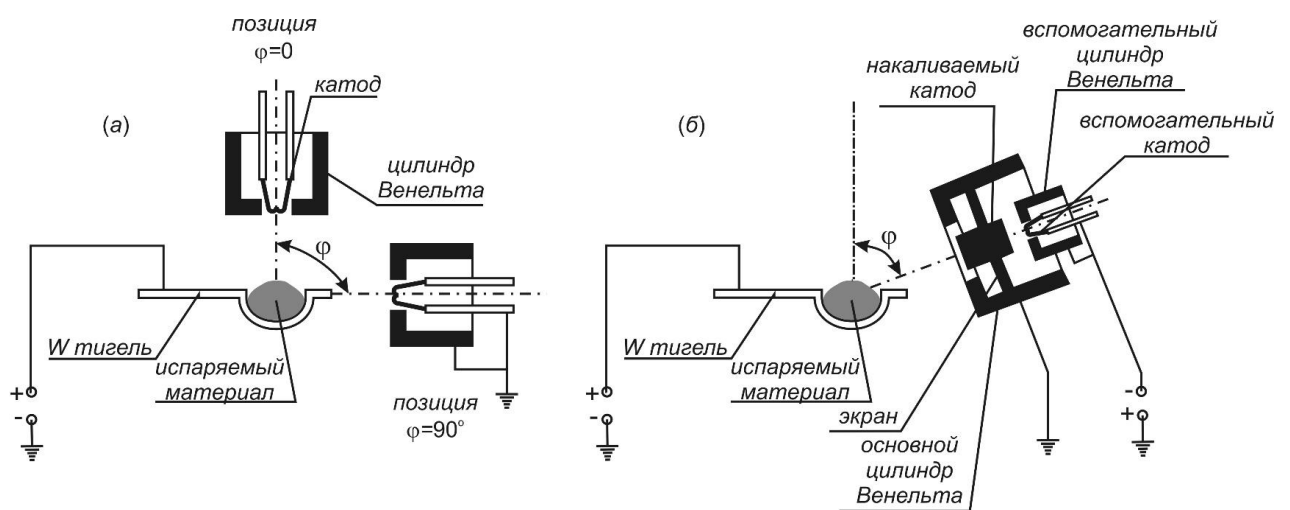


Рисунок 1.20 - Схемы устройства для анодного испарения в разряде с термоэмиссионным катодом с прямым (а) и косвенным нагревом (б) [127].

потенциала подложек внешним источником питания. Покрyтия, синтезированные в таких условиях, имели плотную столбчатую структуру.

Рабочая среда, состоящая исключительно из частиц испаряемого анода, является несомненным достоинством описанной системы с термоэмиссионным катодом, однако в этой связи возникает и ряд принципиальных ограничений. Расход испаряемого анода, сопровождаемый изменением давления паров, приводит к существенному изменению вольтамперной характеристики разряда, что вызывает пульсации величины потока осаждаемых частиц. Проблема усугубляется неоднородностью распределения плотности электронного тока на поверхности анода, обусловленного конфигурацией эмиттера. Повышенные токи разряда в устройстве с косвенным нагревом катода обеспечивают низкие напряжения горения и повышенную скорость осаждения покрытий, однако при этом локальный нагрев анода может вызвать неконтролируемое увеличение плотности тока и выброс макроскопических частиц из зоны расплава, что приводит к появлению крупных включений на поверхности покрытий. Вследствие развития таких процессов возникает необходимость в ограничении разрядного тока и, соответственно, скорости осаждения покрытий на оптимально низком уровне.

Стабильное горение самостоятельного разряда в условиях анодного испарения обеспечивается при использовании полого катода, в который напускается инертный газ [14]. В этом случае испарение анода не оказывает определяющего влияние на процессы в катодной полости, характер протекания которых зависит, главным образом, от давления газа в полости и тока разряда. Исследования параметров сильноточного разряда с полым катодом и теплового потока на аноде [14], показали, что с увеличением напуска газа (аргон) в катодную полость диаметром 2-4 мм вольтамперная характеристика разряда изменяется с растущей на падающую, при этом отсутствует какая-либо корреляция с размерами, формой и элементным составом анода. Снижение напряжения на разрядном промежутке с ростом тока разряда наблюдалось при появлении паров металла у анода, которые характеризуются более низким потенциалом ионизации, чем аргон. Эффективная мощность, выделяющаяся на поверхности анода, зависела не только от тока разряда и потока газа, но и длины разрядного промежутка, регулировавшейся в диапазоне 5 – 100 мм. Наиболее существенное влияние длины промежутка проявляется при пониженных токах разряда (менее 50 А), тогда как при более высоких значениях тока влияние потока газа было доминирующим. В зависимости от величины тока разряд горел в диффузной или контрагированной форме. При токах разряда до 45 А распределение параметров плазмы было практически изотропным, функция распределения электронов по энергиям была близкой к максвелловской, электронная температура составляла 1,5-7,5 эВ, диаметр широкого столба разряда возрастал с увеличением тока и понижением скорости напуска аргона. При токах разряда

60-80 А имел место значительный радиальный градиент параметров плазмы, наблюдалось появление второй группы электронов, энергия которых составляла 12-22 эВ. Появление высокоэнергетических электронов связывают с усилением напряженности электрического поля вблизи выходной апертуры, обусловленным ростом концентрации электронов в катодной полости. Переход в контрагированный режим горения разряда сопровождался увеличением плотности мощности, выделяющейся на аноде, до $(6-8) \cdot 10^4$ Вт/см² (почти в 10 раз).

Особенность разряда с полым катодом поддерживаться в контрагированном режиме и обеспечивать высокую плотность мощности на аноде используется, главным образом, в технологиях сварки [11], плавки [12, 13] металлов в вакууме, производстве нанопорошков и экстрактивной металлургии [13]. Размер области наиболее интенсивного нагрева анода практически не зависит от расстояния до катода (в диапазоне до 100 мм) [14], что позволяет значительно упростить конструкцию катодных узлов, элементов устройства для подачи и перемещения обрабатываемых объектов в рабочей зоне. Диаметр этой области составляет порядка несколько мм и превосходит таковой для систем анодного испарения с термоэлектронным эмиттером [127]. Отличительной чертой дуговых нагревателей с полым катодом является высокая энергетическая эффективность. Параметр эффективности передачи энергии на анод может достигать 0,7-0,86 [14, 15]. Помимо принципиальных особенностей, отмеченных выше и представляющих несомненный интерес для реализации анодного испарения, необходимо также отметить следующее.

В устройствах на основе дуги с полым катодом разряд может поддерживаться в двух режимах. В первом привязка тока на катод происходит в пятнах, что, как и в случае с плоской конфигурацией [126], сопровождается значительной эрозией катода и загрязнением плазмы ее продуктами. При использования таких устройств в технологиях сварки проблема катодных пятен не оказывает существенного влияния на результат процесса, кроме того, на сегодняшний день разработаны эффективные способы повышения ресурса катодных узлов, не требующие использования дефицитных и труднообрабатываемых материалов [130].

Для синтеза покрытий целесообразным представляется использование второго режима с распределённой эмиссией с поверхности катода. Известно, что при давлениях газа (менее 0,1 Торр) на внутренней поверхности катода на расстоянии в несколько диаметров апертуры электрода формируется область с диффузионным распределением температур [131] (рисунок 1.21). Максимальная температура достигается в пределах так называемой «активной зоны» и принимает значения, достаточные для поддержания интенсивной термоэлектронной эмиссии с поверхности катода, что обеспечивает поддержание разряда в режиме распределенной эмиссии без образования катодных пятен [132]. В активной зоне происходит наиболее интенсивная

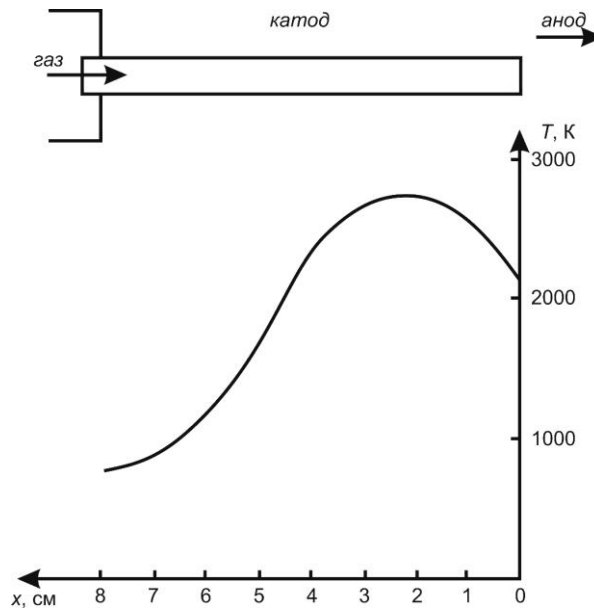


Рисунок 1.21 - Типичное продольное распределение температуры поверхности полого трубчатого катода в режиме распределенной эмиссии [131].

ионизация рабочего газа, концентрация электронов составляет $\sim 10^5 \text{ см}^{-3}$. Положение активной зоны определяется сложной взаимосвязью электродинамических и газодинамических процессов [133, 134].

Увеличение тока разряда вызывает сжатие кольца активной области, плотность теплового потока на катод в этой области возрастает, а полный тепловой поток меняется незначительно. Согласно результатам работы [135], скорость роста удельных тепловых потерь на внутренней поверхности полого катода в функции тока разряда снижается при увеличении тока, на основании чего, сделан вывод об увеличении энергетической эффективности полых катодов, работающих в режиме с распределенной эмиссией, с ростом рабочего тока. Таким образом, использование полых катодов, работа которых поддерживается в режиме распределённой эмиссии позволяет не только устранить недостатки, присущие альтернативным эмиттерам [135, 136, 130] и критичные для синтеза покрытий, но и обеспечить высокую энергетическую эффективность. Устройства такого типа, часто называемые в литературе самонакаливаемыми полыми катодами (СПК), успешно применяются в технологиях резки и сварки металлов [14], низкотемпературного азотирования сталей [136], в источниках электронных [137, 138] и ионных [139] пучков. В отношении устройств с анодным испарением остается открытым вопрос об эффективном ионном сопровождении процесса осаждения покрытий. Функционал диодных решений, описанных выше, ограничивается жесткой связью между потоками нейтральных частиц и ионов, необходимостью работы в инертной среде, либо отсутствием возможности управляемого воздействия на химически активную среду, а использованные дополнительные

генераторы плазмы не позволяют оказывать существенного ионного воздействия. Интеграция эмиттеров с СПК в системы для синтеза покрытий, в основе которых лежит анодное испарение или ионное распыление, требует проведения исследований, направленных на создание катодов, обладающих высоким ресурсом, стабильно функционирующих в условиях генерации плотной плазмы при повышенном давлении химически активных газов в анодной области.

1.5. Выбор материала самонакаливаемого полого катода для реакционных вакуумно-плазменных процессов

Современные тенденции в развитии электронных эмиттеров для вакуумно-плазменных устройств направлены на обеспечение высоких эмиссионных токов во все более жестких условиях эксплуатации, таких как высокое давление химически активных газов и температура, интенсивная ионная бомбардировка, термоциклирование, а также на выбор или создание материалов катода, обеспечивающих стабильную во времени, при изменении внешних условий и воспроизводимую при циклической работе эмиссию. По ряду причин, отмеченных в разделе 1.4, перспективными сильноточными электронными эмиттерами, работающими в широком диапазоне изменения тока разряда, характеризующиеся высокой энергетической эффективностью, представляются СПК [131].

В качестве материала СПК наиболее часто используют тугоплавкие металлы. Традиционные для термокатодов металлы (W, Ta, Nb) обеспечивают токи эмиссии $\sim 10\text{--}10^2$ А [113]. Ресурс металлических накаливаемых катодов, ограниченный испарением электрода, составляет несколько сотен часов. В полой цилиндрической геометрии интенсивная эрозия катода происходит в области высокотемпературной активной зоны, площадь которой на порядок меньше полной площади электрода. С ростом тока разряда активная зона смещается в направлении выходной апертуры полого катода, а ее размер сокращается, что увеличивает скорость эрозии. При токах разряда 10 А скорость эрозии катода из Nb составляет $\sim 3 \cdot 10^{-7}$ г/Кл, что ограничивает ресурс трубчатого катода диаметром 8 мм с толщиной стенки 1 мм на уровне 250 ч [140]. Ресурс СПК может быть повышен увеличением диаметра и толщины стенки трубки, однако даже при достижении приемлемого ресурса высокая стоимость традиционно используемых материалов делает полые катоды неконкурентноспособными по сравнению со стержневыми термоэмиссионными катодами.

При работе в условиях повышенного давления газа, интенсивной ионной бомбардировки и в среде химически активных газов ресурс металлических катодов значительно сокращается. Например, ресурс W катода сильноточного электронного источника не превышает 25 часов при

использовании O_2 в качестве рабочего газа [141]. Интенсивное взаимодействие с кислородом термокатодов, изготовленных из тугоплавких металлов, происходит при давлении $O_2 \sim 10^{-5}$ Па. При рабочих температурах ~ 2200 - 2600 К оксидная пленка с поверхности катодов испаряется, что вызывает увеличение давления до 10^{-2} Па, лавинообразный рост интенсивности окисления катода и его разрушение. Введение добавок ThO_2 позволяет повысить термоэмиссионные свойства металлических катодов и снизить рабочую температуру [142], но вместе с тем приводит к их охрупчиванию, появлению паров добавок в рабочем объеме [143] и не решает проблему сохранения ресурса при работе в химически активной среде.

Высокоэффективные электронные эмиттеры из LaB_6 отличаются исключительно низкой работой выхода ($\sim 2,5$ эВ в интервале температур 1700 - 2000 К) [144]. Эмиссионные свойства таких катодов в значительной степени зависят от качества изготовления и чистоты материала. Наименее затратными в изготовлении и чистыми являются катоды, изготовленные методами порошковой металлургии. Пороговое давление кислорода, выше которого происходит интенсивное взаимодействие с такими катодами и изменение их эмиссионных характеристик, смещается в сторону больших значений с ростом температуры, тем не менее величина давления остается относительно низкой - 10^5 - 10^4 Па в диапазоне $1570 - 1870$ К [144]. Наибольшие проблемы использования LaB_6 катодов вызывает твердофазное взаимодействие с токопроводящими элементами арматуры, накладывающее жесткие ограничения на выбор материала этих узлов, а также лавинообразное изменение состава и структуры после пребывания на воздухе («гексаборидная чума»), приводящее к тотальному разрушению катода и обусловленное наличием примесей, внесенных при изготовлении или контакте с углеродом [145].

Наименьшей работой выхода среди эффективных термокатодов характеризуются смешанные оксиды на основе щелочноземельных металлов, например, BaO - SrO - CaO [146]. Катоды с покрытием из этих материалов не способны работать в условиях интенсивной ионной бомбардировки, поэтому на практике используют импрегнированные катоды из пористой вольфрамовой основы, пропитанной расплавом оксида [147]. Общий вывод из анализа возможностей эмиттеров такого типа заключается в том, что высокий уровень плотности тока эмиссии (вплоть до 10 А/см²) достигается в диапазоне температур, при которых происходит интенсивное испарение оксида и разрушение W основы под действием выделяющегося в результате диссоциации атомарного кислорода. В результате указанная плотность тока не может быть обеспечена при длительной работе эмиттера.

Альтернативой традиционным материалам термоэмиссионных катодов выступает нитрид титана (TiN). Работа выхода TiN составляет $2,92$ - $3,75$ эВ при температуре 2000 °С, которая

значительно ниже температуры плавления (2950°C) [148]. Высокая эффективность, стабильность работы СПК из TiN и сопоставимая с металлическими катодами скорость эрозии $\sim 10^{-7}$ г/Кл была продемонстрирована в работах [149, 150]. Показано, что такие СПК могут работать в импульсно-периодическом режиме в широком диапазоне частот (0,1 – 1 кГц) и амплитуды тока (10-100 А) при длительности импульсов тока несколько сотен мкс. Метод изготовления TiN катода заключался в азотировании титановой трубки непосредственно в дуговом разряде с диффузным распределением тока. Цикл подготовки катода с толщиной стенки 1 мм и внешним диаметром 10 мм включал плавное повышение тока разряда вплоть до 40 А в течение нескольких часов. В рамках применения СПК в технологиях азотирования сталей синтез $\text{Ti} \rightarrow \text{TiN}$ может быть объединён непосредственно с модификацией образцов в едином технологическом цикле. Для применений иного рода, в которых используются другие реакционные газы и изначально высокий уровень тока разряда, титановый СПК должен быть полностью переведен в состояние нитрида, во избежание локального оплавления основы (при температуре плавления Ti 1943 K [151]) и образования низкотемпературных соединений. Ионное распыление поверхности катода в разряде низкого давления имеет конкурирующий характер с плазмохимическими процессами азотирования титана, что при высокой плотности тока приводит к снижению скорости азотирования и даже его прекращению [140]. Кроме того, коэффициент диффузии азота в TiN очень мал [152], что значительно снижает скорость азотирования со временем. Указанные обстоятельства обуславливают большую длительность процесса подготовки СПК из TiN и не позволяют существенно увеличивать толщину стенки катода, что в свою очередь значительно ограничивает его ресурс. Таким образом, рациональное применение СПК из TiN в технологиях реакционного синтеза покрытий требует решения задачи оптимизации процесса его изготовления и повышения ресурса.

1.6. Выводы

1. Решение научной проблемы вакуумно-плазменного осаждения покрытий и синтеза тонких пленок требует комплексного подхода, включающего следующие аспекты: 1) разработка эффективных способов, обеспечивающих дополнительное воздействие потоком ионов и увеличение средней энергии, приходящейся на один атом покрытия (E_p) и соответствующее снижение необходимой температуры синтеза; 2) достижение высоких плотностей потоков частиц, формирующих покрытия, что позволит повышать производительность технологических процессов; 3) создание условий для управления массовым составом и зарядовым состоянием частиц реакционного газа в процессе осаждения покрытий; 4) поиск решений для независимой

регуливки в широких пределах отношения плотности ионного тока к плотности потока нейтральных частиц и энергии ионов ввиду неэквивалентного характера влияния этих факторов на условия синтеза покрытий; 5) оценка влияния указанных факторов на структурно-фазовое состояние и функциональные характеристики покрытий.

2. Перспективным способом реализации ионного сопровождения процесса осаждения покрытий представляется использование широких пучков низкоэнергетических ($\sim 10^2$ эВ) электронов, способных обеспечить высокую частоту генерации ионов и диссоциации реакционных газов. В этой связи интерес представляют плазменные катоды, эмиссия электронов из которых стабилизируется слоем пространственного заряда у поверхности сеточного электрода.

3. Интеграция плазменных катодов с сеточной стабилизацией в системы синтеза покрытий требует учета специфики такого применения, которую обуславливает плотная плазма, генерируемая инжектированными электронами, и действие обратного потока ионов на плазменный катод.

4. Сильноточный разряд с полым катодом, работа которого поддерживается в режиме распределённой эмиссии, является альтернативным решением для реализации сильноточного ионного сопровождения и генерации плотных потоков частиц, формирующих покрытия, анодным испарением, отличающимся отсутствием микрокапельной фракции и проблемы быстрой деградации катода в реакционной среде. Рациональное применение самонакаливаемого полого катода в технологиях реакционного синтеза покрытий требует решения задачи оптимизации процесса его изготовления и повышения ресурса.

5. Создание условий для испарения анода в сильноточном разряде низкого давления позволяет достигать высоких значений давления паров материала анода и реализовывать высокоскоростное осаждение покрытий из парогазовой плазмы. В отношении устройств с анодным испарением остается открытым вопрос об эффективном ионном сопровождении процесса осаждения покрытий. Функционал существующих решений ограничивается жесткой связью между потоками нейтральных частиц и ионов, необходимостью работы в инертной среде, либо отсутствием возможности управляемого воздействия на химически активную среду, несущественным ионным воздействием, которое обеспечивают применяемые дополнительные генераторы плазмы. Опыт применения анодного испарения для реакционного осаждения покрытий из бинарных и многокомпонентных соединений в условиях активного управляемого воздействия на реакционную среду практически отсутствует.

ГЛАВА 2. ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ ПЛАЗМЕННОГО КАТОДА С СЕТОЧНОЙ СТАБИЛИЗАЦИЕЙ В ДВУХСТУПЕНЧАТОЙ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ СИСТЕМЕ

Решение задачи эффективной генерации плазмы пучком низкоэнергетических электронов требует рассмотрения явлений, происходящих в электронном эмиттере. Параметры плазменного катода, режимы его эмиссии, диапазон условий, в пределах которого обеспечивается стабильная работа, определяются рядом факторов, к числу которых относится ток разряда, ускоряющее напряжение, давление газа. В условиях ограничения эмиссионной поверхности слоями пространственного заряда у поверхности сеточного электрода, через отверстия в котором извлекаются электроны, критически важным становится и выбор оптимальных геометрических параметров электрода. Особого внимания требует взаимное влияние плазменного катода и плазмы, которая генерируется ускоренными электронами и поставляет ионы в электронный эмиттер. Сложность решения задачи усугубляется повышенными давлениями газа и низкими ускоряющими напряжениями, задаваемыми таким образом, чтобы обеспечить наибольшую эффективность генерации плазмы в области дрейфа пучка, и обуславливающие высокую плотность обратного ионного потока. В данной главе представлены результаты исследований работы плазменного катода с сеточной стабилизацией, направленные на определение условия стабильной работы эмиттера в двухступенчатой газоразрядной системе, расширение диапазона его рабочих параметров и ресурса сеточного электрода.

2.1. Двухступенчатая газоразрядная система с плазменным катодом с сеточной стабилизацией

Эксперименты проводились в газоразрядной системе на основе тлеющего разряда с холодным полым катодом. Напротив выходной апертуры полого катода размещалась мелкоструктурная металлическая сетка, которая являлась анодом первой ступени газоразрядной системы. Сетка задает положение и ограничивает эмиссионную поверхность плазмы тлеющего разряда. С другой стороны у поверхности сетки формируется слой пространственного заряда с регулируемой разностью потенциалов, обеспечивающей ускорение электронов [153]. Током эмиссии электронов и величиной ускоряющего напряжения можно управлять независимо в широких пределах. В зависимости от режима эмиссии плазменного катода с сеточной стабилизацией эффективность извлечения электронов (определяемая как отношение тока эмиссии к току разряда) может меняться от значений, сопоставимых с геометрической прозрачностью сетки, до единицы. Электроны, эмитированные плазменным катодом и

ускоренные в слое пространственного заряда, обеспечивают генерацию плазмы во второй ступени газоразрядной системы. Энергия электронов задается в диапазоне, близком к максимуму сечения ионизации рабочего газа электронным ударом. Объем второй ступени ограничивает полый анод, поверхность которого экранирует многополюсная магнитная система удержания быстрых электронов, что позволяет повысить эффективность генерации ионов в анодной полости.

Электродная схема газоразрядной системы приведена на рисунке 2.1. Цилиндрический полый катод 1 с внутренним диаметром 13 см и высотой 14 см имел выходную апертуру диаметром 2 см. Мелкоструктурную сетку 2 устанавливали вблизи выходной апертуры полого катода с помощью держателя и кольцевых изоляторов. Использовали плетенные сетки с размерами ячеек 0,6x0,6 и 1,2x1,2 мм и геометрической прозрачностью ~0,6. В последующих

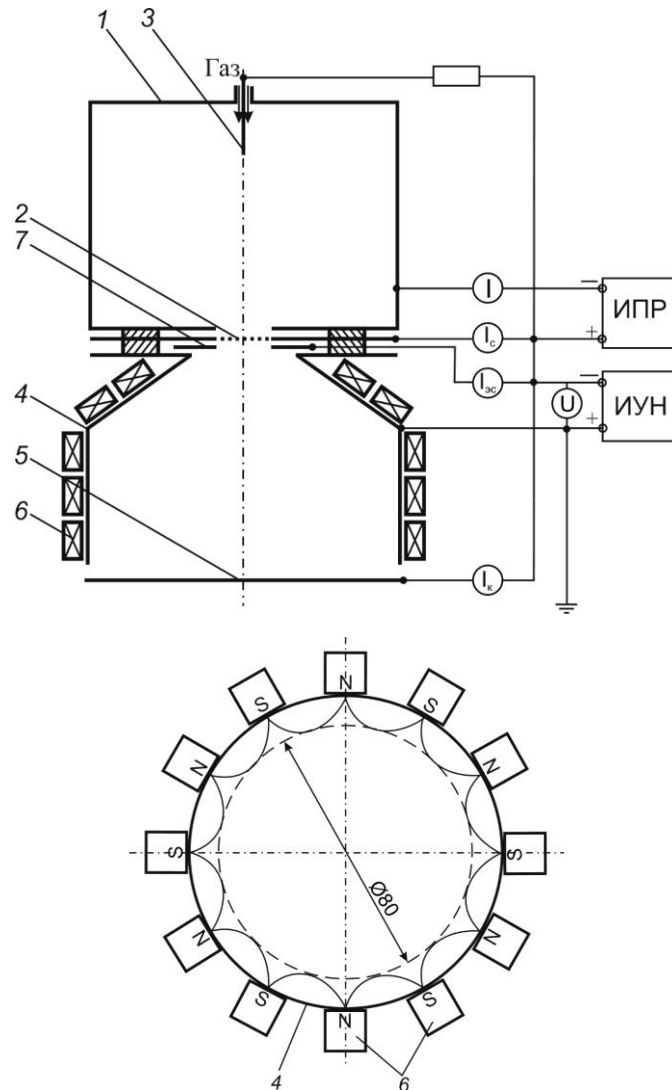


Рисунок 2.1 - Электродная схема двухступенчатой газоразрядной системы. 1 – полый катод, 2 – сетка, 3 – электрод поджига, 4 – полый анод, 5 – коллектор, 6 – многополюсная магнитная система, 7 – экран.

экспериментах размеры ячеек сеток менялись, о чем дополнительно будет указано. Ток разряда с полым катодом регулировали в диапазоне 0,2 – 1 А источником постоянного тока ИПР. Для инициирования разряда использовался поджигающий электрод 3. Полый анод 4 состоял из цилиндрической части, соединенной с коническим патрубком со стороны полого катода. Коническая часть обеспечивала сокращение площади потерь первичных электронов и снижение напряженности магнитного поля в области плазменного катода. Нижний торец полого анода был закрыт коллектором 5, имевшим потенциал сетки 2. Между сеткой и анодом прикладывалось ускоряющее напряжение, регулируемое источником питания ИУН в диапазоне 50 – 200 В. На внешней стороне анода размещались ряды постоянных магнитов, образующих многополюсную магнитную систему удержания быстрых электронов 6. Использовалось 12 рядов магнитов с величиной индукции поля у поверхности 0,25 Т. Соседние ряды магнитов были обращены в сторону анода противоположными полюсами. Такая конфигурация обеспечивает сокращение площади потерь электронов на порядок величины по сравнению с площадью анода [154], при этом в центральной области полого анода, ограниченной диаметром 80 мм, магнитное поле не оказывает существенного влияния на плазму [155].

В экспериментах отдельно измеряли токи в цепи электродов газоразрядной системы. Для оценки плотности тока ионов, поступающих из анодной плазмы на сетку плазменного катода, использовали экран 7, установленный вблизи сетки и имевший диаметр, равный диаметру выходной апертуры полого катода 1.

В качестве рабочего газа в экспериментах использовался аргон, напускавшийся в полость катода. Данные по давлению, указанные ниже, соответствуют измеренным в вакуумной камере. Согласно оценкам, между анодной полостью и вакуумной камерой устанавливается двукратный перепад давлений, в полном катоде давление выше в ~25 раз.

Зондовые измерения проводили собирающими ленгмюровскими зондами длиной 5 мм, которые были изготовлены из вольфрамовой проволоки диаметром 0,6 мм, помещавшейся в керамическую трубку диаметром 2 мм, и экранированы от потока быстрых частиц металлическими экранами диаметром 5 мм. Погрешность в определении потенциала плазмы не превышала 10 %.

2.2. Эмиссия электронов из плазменного катода с сеточной стабилизацией в двухступенчатой газоразрядной системе

В отсутствии принудительного отбора электронов через эмиссионную сетку плазменного катода и потока ионов из анодной плазмы в эмиттер в исследуемой газоразрядной системе

устанавливается отрицательный относительно сетки потенциал катодной плазмы около 10 В. С ростом давления газа в диапазоне значений $(2,7 - 8) \cdot 10^{-2}$ Па и тока разряда 0,2-0,6 А потенциал катодной плазмы возрастает не более, чем на 2 В (рисунок. 2.2).

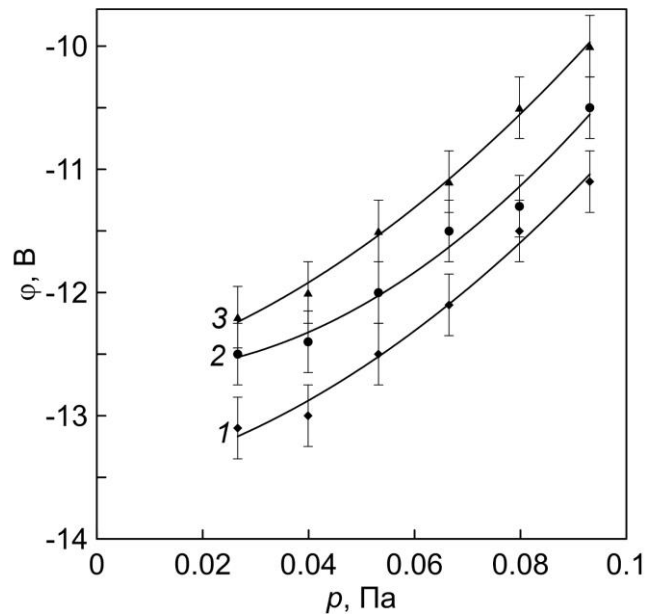


Рисунок 2.2 - Зависимости потенциала катодной плазмы в режиме без генерации плазмы в анодной части от давления газа. Ток разряда: 1 – 0,2; 2 – 0,4; 3 – 0,6 А.

Генерация плазмы тлеющего разряда с полым катодом происходит в условиях затруднённого ухода электронов на анод [156]. Параметры плазмы устанавливаются в зависимости от площадей катода S_k и анода S_a таким образом, чтобы выполнялось соотношение [157]:

$$\exp\left(\frac{e\varphi}{kT_e}\right) \approx \sqrt{\frac{M}{2m}} \left(\frac{S_a}{S_k}\right), \quad (2.1)$$

где φ , T_e – потенциал и электронная температура плазмы; M , m – масса иона рабочего газа и электрона, соответственно. Согласно [156], положительное анодное падение потенциала в плазме аргона возникает при соотношении площадей электродов $S_a/S_k < 5,2 \cdot 10^{-3}$, что соответствовало условиям эксперимента ($S_a/S_k = 3,4 \cdot 10^{-3}$).

Отбор электронов через ячейки сетки и ускорение в поле слоя, возникающем при подаче напряжения между сеткой и анодом второй ступени газоразрядной системы, обеспечивает генерацию анодной плазмы и сопровождается существенным изменением потенциала катодной плазмы. Для эффективной генерации анодной плазмы величину ускоряющего напряжения устанавливали в диапазоне, близком к максимуму сечения ионизации газа электронным ударом (~ 80 эВ) [158]. С ростом ускоряющего напряжения в диапазоне 50 – 200 В потенциал катодной плазмы возрастает и становится положительным при повышенных давлениях газа (рисунок 2.3).

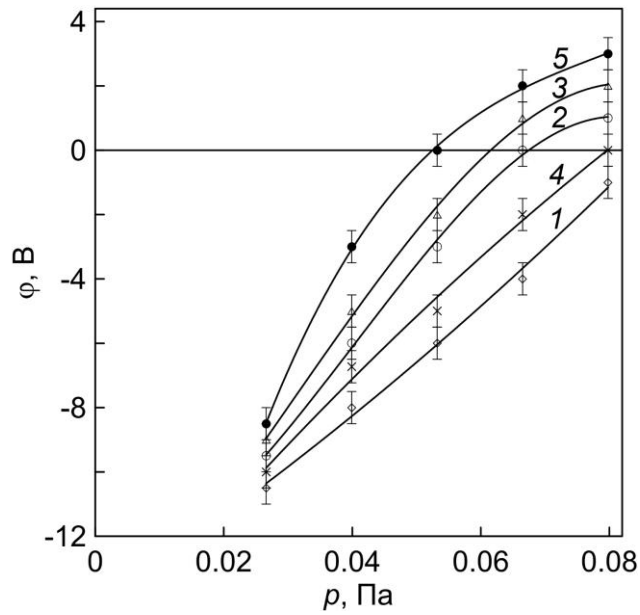


Рисунок 2.3 - Зависимости потенциала катодной плазмы от давления газа. Ускоряющее напряжение: 1 – 50, 2 – 100, 3, 4, 5 – 150 В. Ток разряда: 1, 2, 3 – 0,4; 4 – 0,2; 5 – 0,6 А. Размер ячейки сетки 0,6 мм.

Величина давления газа, при которой возникает отрицательное анодное падение потенциала, уменьшается с ростом ускоряющего напряжения и тока разряда.

Таким образом, наблюдается переход от эмиссии электронов с предварительным ускорением в слое положительного анодного падения потенциала у поверхности сетки, при которой ток электронов ограничен геометрической прозрачностью сетки ($\delta \sim 0,65$), к эмиссии через потенциальный барьер. В последнем случае эмиссионный ток определяется величиной анодного падения потенциала и соотношением протяженности ленгмюровского слоя и размера ячейки сетки [111].

Смену режима эмиссии электронов отражает величина тока, протекающего в цепи сетки (рисунок 2.4). При низком давлении газа преимущественно электронный ток на сетку составляет $\sim 0,35$ от тока разряда, что соответствует $(1 - \delta)$. С ростом давления газа суммарный ток на сетку уменьшается, при этом скорость снижения тока значительно превышает скорость увеличения ионного тока (рисунок 2.4) на экран, установленный вблизи сетки со стороны анодной плазмы (см. рисунок 2.1). Такой характер изменения токов обуславливает снижение тока электронов на проволоочки сетки и, соответственно, рост эффективности извлечения электронов.

Оценить эффективность извлечения электронов α можно из отношения эмиссионного тока I_e к электронной составляющей тока разряда $I(1 - \gamma)$:

$$\alpha = \frac{I_e}{I(1-\gamma)}, \quad (2.2)$$

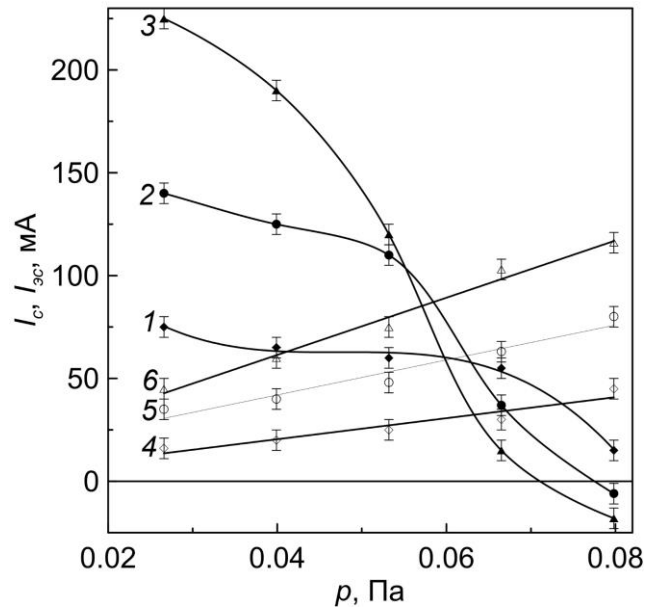


Рисунок 2.4 - Зависимости тока в цепи сетки (1 -3) и тока на экран сетки (4 – 6) от давления газа. Ток разряда: 1, 4 – 0,2; 2, 5 – 0,4; 3, 6 – 0,6 А. Ускоряющее напряжение 150 В. Размер ячейки сетки 0,6 мм.

где I – ток разряда, γ - коэффициент ионно-электронной эмиссии материала катода, который в расчетах принимался равным 0,1 ($\text{Ar}^+ \rightarrow \text{Fe}$ [159]). Ток эмиссии электронов определялся, как разность между величиной $I(1 - \gamma)$ и током в цепи сетки с учетом ионной составляющей, рассчитанной из плотности ионного тока на экран сетки.

На зависимостях эффективности извлечения электронов от давления газа (рисунок 2.5) можно выделить две области: слабого роста при низких давлениях газа и быстрого роста α от значений, близких к геометрической прозрачности сетки, до значений ~ 1 . Рост эффективности извлечения электронов при отрицательном анодном падении потенциала обусловлен снижением высоты потенциального барьера в плоскости сетки [105]. Максимальное значение α достигается при уменьшении протяженности ленгмюровского слоя в ячейках сетки до значений, меньших половины размера ячейки сетки, что обеспечивает эмиссию электронов с открытой плазменной поверхности.

В плазменном катоде с сеточной стабилизацией высоту потенциального барьера определяет не только потенциал плазмы, но и напряженность поля между катодной и анодной плазмами. Увеличение давления газа и ускоряющего напряжения вызывает рост плотности ионного тока из анодной плазмы в эмиттер электронов. Сохранение устойчивости биполярного диода между плазмами в условиях роста плотности ионного тока обеспечивается перемещением границы анодной плазмы вглубь ускоряющего промежутка [161], что подтверждают результаты экспериментов [113, 162, 163]. Сокращение длины ускоряющего промежутка в биполярном

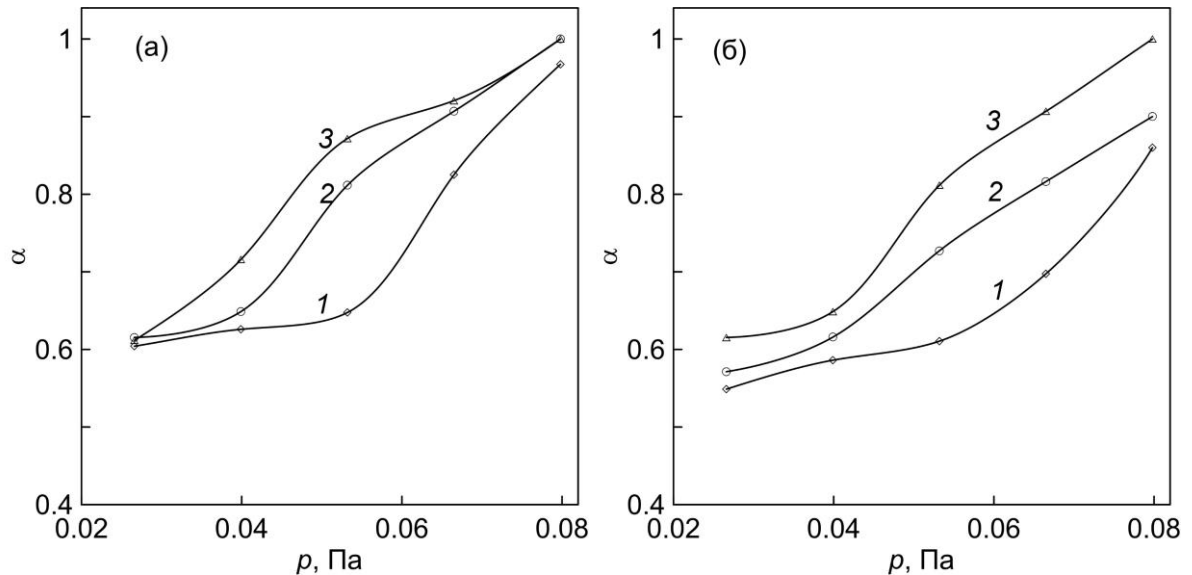


Рисунок 2.5 - Зависимости эффективности извлечения электронов от давления газа. Ток разряда: *a*: 1 – 0,2; 2 – 0,4; 3 – 0,6 А; *б* – 0,4 А. Ускоряющее напряжение: *a* - 150 В; *б*: 1 – 50, 2 – 100, 3 – 150 В. Размер ячейки стеки 0,6 мм.

диоде и вызванный этим рост напряженности поля понижают потенциальный барьер, что обеспечивает рост эффективности извлечения электронов.

Другой фактор, оказывающий существенное влияние на эффективность извлечения электронов, связан с тем, что поступающие в катодную плазму ионы локально повышают положительный заряд. Механизм, замедляющий уход ионов из плазмы, обусловлен образованием области без поля или со слабым полем, в которой скорость движения ионов значительно меньше, чем в окружающем пространстве [163]. Анализ прохождения тока при отрицательном анодном падении, выполненный в [164], показал, что появление ионов в слое приводит к частичной компенсации пространственного заряда и увеличению плотности плазмы на границе слоя вследствие попадания в плазму ионов из слоя и компенсации их заряда электронами для сохранения квазинейтральности. В результате этих процессов ток эмиссии электронов повышается. Рост эмиссионного тока при поступлении в плазму ионов из ускоряющего промежутка наблюдается в источниках электронных пучков [165]. Именно обратный ионный поток представляется в [10], как один из основных факторов, определявший условия эмиссии электронов из плазмы при повышенных давлениях газа.

Особенность работы плазменного катода с сеточной стабилизацией в двухступенчатой газоразрядной системе связана с условиями, которые задаются таким образом, чтобы обеспечить высокую эффективность генерации ионов в анодной части. Плотность обратного ионного потока из анодной плазмы в таких условиях намного превышает плотности ионов, возникающих в ускоряющем промежутке или прианодном слое. Взаимное влияние катодной и анодной частей

разрядной системы наиболее сильно проявляются в высокоэффективном режиме эмиссии плазменного катода. Максимальная эффективность извлечения электронов при постоянном токе разряда, ускоряющем напряжении и пониженном давлении газа может быть достигнута увеличением размера ячеек сетки. Из результатов измерения ионного тока на коллектор, расположенный в анодной плазме, следует, что при увеличении размера ячейки сетки с 0,6 до 1,2 мм большие значения тока достигаются при меньших давлениях газа, однако, рост ионного тока наблюдается в диапазоне давления газа, ограниченном сверху значением 0,05 Па (рисунок 2.6). Дальнейшее увеличение давления газа приводит к резкому снижению ионного тока, тогда как при использовании сетки с ячейкой 0,6 мм ионный ток монотонно возрастает во всем исследованном диапазоне давлений газа до значений, превышающих максимальный ток режима с крупной сеткой, при этом эффективность извлечения электронов не достигает 1 (рисунок 2.5).

Снижение ионного тока при использовании крупной сетки происходит в режиме эмиссии электронов с эффективностью извлечения ~ 1 и не связано с уменьшением тока электронов, а обусловлено изменением потенциала плазменного катода. По результатам зондовых измерений установлено, что одновременно со снижением ионного тока на коллектор значительно возрастает потенциал катодной плазмы и, как следствие, снижается напряжение на биполярном диоде между плазмами.

Использование одиночного ленгмюровского зонда не позволяло с достаточной точностью при повышенных давлениях газа определять потенциал катодной плазмы в экспериментах с крупной сеткой из-за резкого перехода зонда в режим анода [166]. Прямые измерения разности

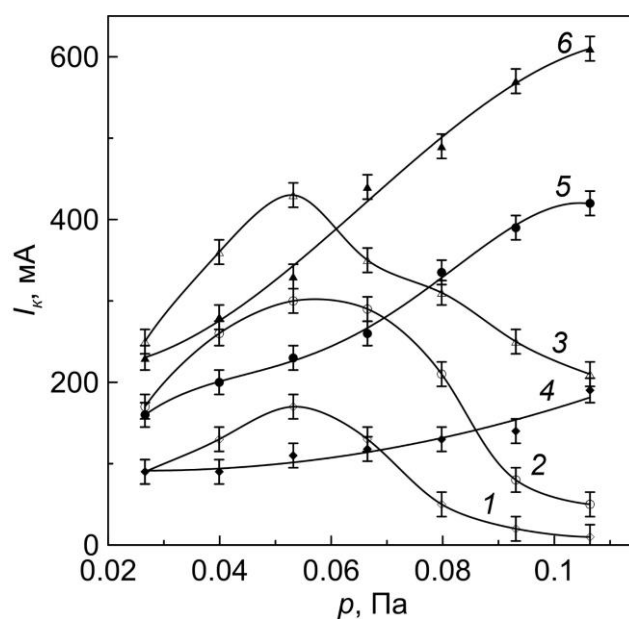


Рисунок 2.6 - Зависимости ионного тока на коллектор от давления газа. Размер ячейки сетки: 1 – 3 – 1,2; 4 – 6 – 0,6 мм. Ток разряда: 1, 4 – 0,2; 2, 5 – 0,4; 3, 6 – 0,6 А. Ускоряющее напряжение 150 В.

потенциалов между катодной и анодной плазмами были сделаны методом двойного зонда [167]. Один лэнгмюровский зонд помещался в катодную плазму, другой, идентичный первому, располагался в анодной плазме (рисунок 2.1). Зонды принимали плавающий потенциал при нулевом токе в цепи между ними, что позволяло определять разность потенциалов между точками расположения зондов. Согласно оценкам, выполненным на основе определения вольтамперной характеристики двойного зонда в неоднородной плазме [168], погрешность измерения разности потенциалов таким способом, даже при условии, что температуры и концентрации плазм отличаются на порядок величины, не превышает несколько В.

Из результатов измерений (рисунок 2.7) следует, что при использовании сетки с ячейкой 0,6 мм разность потенциалов между зондами примерно соответствует ускоряющему напряжению в диапазоне давлений газа 0,03-0,11 Па. Снижение разности потенциалов в пределах 10 В соответствует увеличению потенциала катодной плазмы (рисунок 2.3). Для сетки с ячейкой 1,2 мм разность потенциалов резко снижается до 25-30 В при увеличении давления газа выше значения, соответствующего максимальному ионному току из анодной плазмы (рисунок 2.6). Разряд в таких условиях переходил в визуально наблюдаемый контрагированный режим с поперечным размером столба разряда в сужении порядка шага ячейки сетки.

Следствием наблюдаемого эффекта является уменьшение энергии электронов, инжектируемых в анодную часть газоразрядной системы, и частоты генерации ионов. Результаты зондовой диагностики подтверждают измерения, выполненные методом задерживающего потенциала с помощью электростатического энергоанализатора [169]. Кривые задержки тока

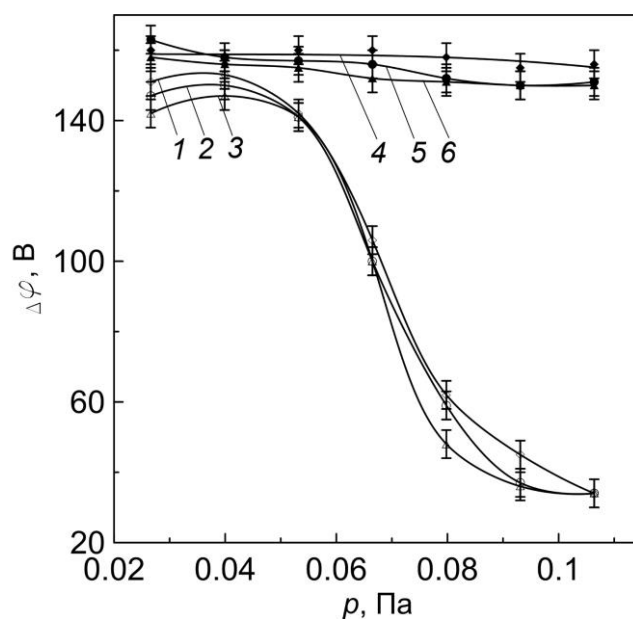


Рисунок 2.7 - Зависимости разности потенциалов между электродами двойного зонда от давления газа. Размер ячейки сетки: 1 – 3 – 1,2; 4 – 6 – 0,6 мм. Ток разряда: 1, 4 – 0,2; 2, 5 – 0,4; 3, 6 – 0,6 А. Ускоряющее напряжение 150 В.

электронов из анодной плазмы показаны на рисунке 2.8. При давлении газа, которому соответствовал максимальный ток ионов на коллектор (рисунок 2.6), регистрировалось значительное количество высокоэнергетических электронов. С увеличением давления газа подавляющее число электронов запирается полем анализирующей сетки энергоанализатора при разности потенциалов значительно ниже ускоряющего напряжения, прикладываемого между анодом и сеткой.

Причины, приводящие к нарушению устойчивости биполярного диода между катодной и анодной плазмами в двухступенчатой газоразрядной системе, будут рассмотрены далее в разделе 2.5.

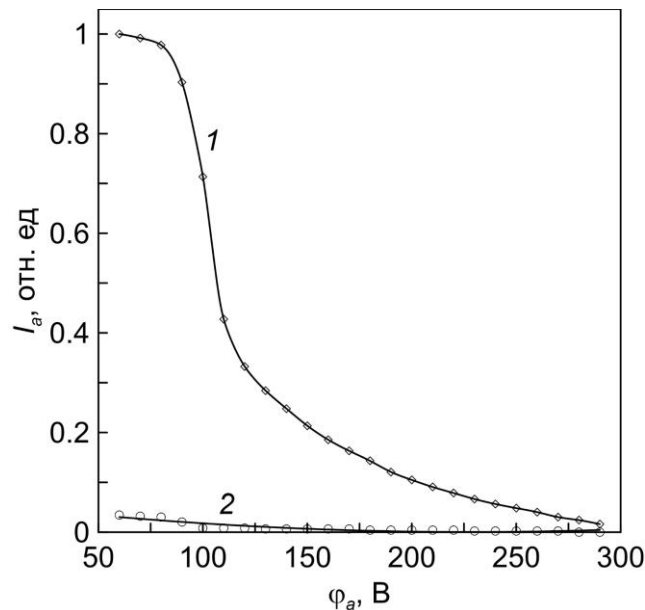


Рисунок 2.8 - Кривые задержки электронов, поступающих из анодной плазмы на коллектор энергоанализатора. Давление газа: 1 – $5,3 \cdot 10^{-2}$; 2 – $8 \cdot 10^{-2}$ Па. Размер ячейки сетки 1,2 мм. Ток разряда 0,4 А. Ускоряющее напряжение 200 В.

2.3. Расширение рабочего диапазона давлений газа плазменного катода с сеточной стабилизацией в двухступенчатой газоразрядной системе

В двухступенчатых системах на основе разряда с полым катодом площадь сеточного электрода, имеющего анодный потенциал, ограничена диаметром выходной апертуры полого катода [153, 170]. Оптимальная величина площади сетки в таких устройствах определяется соотношением $S_a \sim S_k (m/M)^{1/2}$ [157] и составляет $\sim 4 \text{ см}^2$ для рассмотренной в разделе 2.2 электродной системы. Малая площадь сбора электронов и рост отрицательного анодного падения потенциала обеспечивают высокую степень энергетической релаксации электронов, что

повышает плотность плазмы и приводит к соответствующему сокращению толщины ленгмюровского слоя у поверхности сетки. Повышенное давление газа, напускаемого в катодную полость, усиливает резонансную перезарядку ионов, поступающих из анодной плазмы в электронный эмиттер, и способствует росту концентрации плазмы. Слойная стабилизация плазменного эмиттера в таких условиях обеспечивается мелкоструктурными сетками с размерами ячеек ~ 1 мм и менее, а рабочий диапазон давлений, в котором плазменный катод работает с высокой эффективностью извлечения электронов при незначительном росте потенциала плазменного катода, оказывается довольно узким (0,03-0,06 Па рисунок 2.7). Для расширения рабочего диапазона давлений необходимо использовать мелкоструктурные сетки с высокой геометрической прозрачностью, ресурс которых в условиях ионного распыления не превышает 10^3 ч. Другой подход заключается в увеличении площади плазменного катода.

Значительного увеличения площади плазменного катода при относительно небольших размерах электродной системы можно достичь, отбирая электроны из расширенной анодной части контрагированного разряда. Такой подход применяется в плазменных эмиттерах электронов на основе дугового контрагированного разряда низкого давления [111, 113]. Исследования эмиссионных свойств плазменного эмиттера электронов с сеточной стабилизацией [105, 112] показали, что соотношение площадей анода и плазменного эмиттера (S_e) в таких условиях должно удовлетворять неравенству:

$$G \frac{S_e}{(S_e + S_a)} \leq 1, \quad (2.3)$$

где G - параметр, приблизительно равный отношению плотности хаотического тока электронов в плазме к плотности электронного тока на анод в отсутствии отбора электронов из плазмы. Поскольку величина G для разрядов с отрицательным анодным падением потенциала достаточно велика ($\sim 2 - 20$) [171], эмиссионный ток достигает максимальных значений (вплоть до разрядного тока на катод с учетом ионной компоненты) при относительно малой площади эмиссионной поверхности. Площадь S_a определяется суммарной площадью электродов расширенной анодной части, на которую возможен уход электронов из плазмы, и не ограничена выходной апертурой полого катода, как в системе, описанной в разделе 2.2, что позволяет значительно увеличивать площадь S_e и, соответственно, увеличивать площадь сетки. Вместе с этим будет снижена плотность тока на сетку со стороны катодной плазмы, что приведет к увеличению протяженности ленгмюровских слоев и позволит использовать крупноструктурные электроды с увеличенным размером апертур, имеющих повышенный ресурс. Кроме того, в области сетки будет понижено давление газа на 1-2 порядка по сравнению с катодной полостью, что снизит вероятность резонансной перезарядки ионов, поступающих из плазмы второй ступени, и будет способствовать сохранению устойчивой работы плазменного катода [170].

Для экспериментальной проверки возможности реализации такого подхода в двухступенчатой газоразрядной системе на основе тлеющего разряда с полым катодом была использована электродная система, схема которой показана на рисунке 2.9. В усовершенствованной газоразрядной системе сетка (или перфорированный электрод) 1 плазменного катода размещалась на торце цилиндрического анода 2 первой ступени разряда. Были использованы сетки с толщиной проволочек 0,3 мм или перфорированные электроды толщиной 0,5 мм, размер апертур которых составлял 0,6 – 4 мм, а геометрическая прозрачность $\sim 0,6$. Диаметр и длина анода 2 составляли 13 и 10 см, соответственно, а диаметр перфорированной части – 8 см. Полый катод 3 имел внутренний диаметр 13 см, высоту 10 см и выходную апертуру диаметром 2 см. Во второй ступени газоразрядной системы использовался цилиндрический полый анод 4 диаметром 13 см и высотой 10 см, ограниченный с торцов сеткой 1 и коллектором 5, имевших одинаковый потенциал. Поверхность анода второй ступени экранировало многополюсное магнитное поле, создаваемое рядами постоянных магнитов 6. Ток разряда регулировался в диапазоне 0,2 – 0,6 А. Ускоряющее напряжение, прикладывавшееся между сеткой 1 и анодом второй ступени 4, устанавливали равным 50, 100 и 150 В. Аргон напускался в разрядный промежуток через полость катода, давление газа регулировали в диапазоне 0,01 – 0,13 Па. Отдельно измеряли токи в цепи полого катода, анода первой и второй ступени, сетки и коллектора. Разность потенциалов на биполярном диоде между плазменным

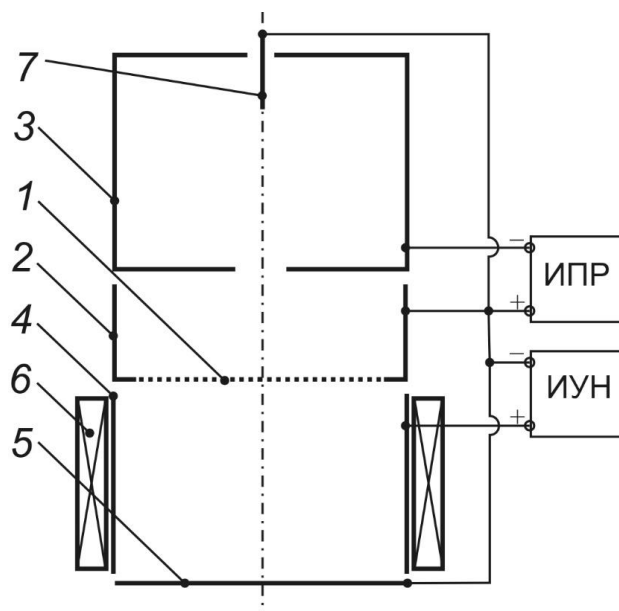


Рисунок 2.9 - Электродная схема газоразрядной системы с расширенной анодной частью.

1 – перфорированный электрод, 2 – полый анод первой ступени разряда; 3 – полый катод, 4 – полый анод второй ступени разряда, 5 – коллектор, 6 – многополюсная магнитная система, 7 – поджигающий электрод.

катодом и плазмой разряда во второй ступени измеряли с использованием двойного зонда по методике, описанной в разделе 2.2.

На рисунке 2.10 приведены зависимости ионного тока из анодной плазмы второй ступени от давления газа. При малых размерах отверстий сетки ионный ток монотонно возрастает во всем исследованном диапазоне давлений газа. С увеличением размера отверстий до 1,2 мм скорость

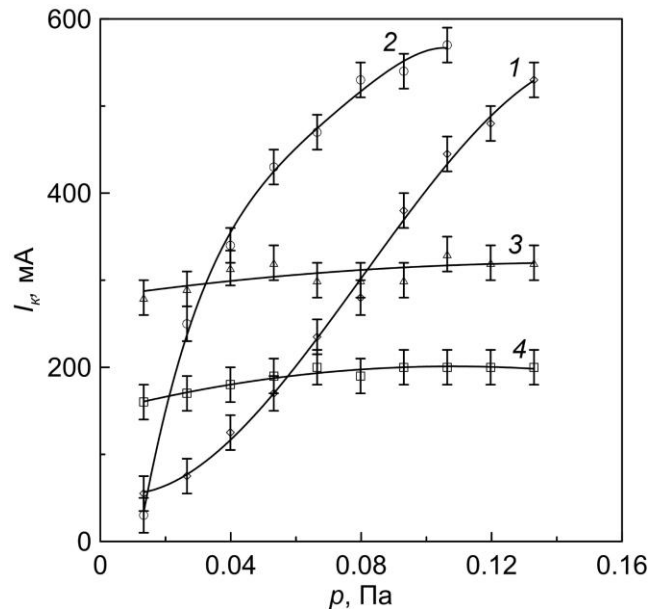


Рисунок 2.10 - Зависимости тока в цепи коллектора от давления газа. Ток разряда 0,4 А.

Ускоряющее напряжение 150 В. Размер апертур сетки: 1 – 0,6; 2 – 1,2; 3 – 2; 4 – 4 мм.

роста тока с давлением газа возрастает, при дальнейшем увеличении отверстий зависимость ионного тока насыщается, причем чем больше размер отверстий, тем меньше ток насыщения.

При использовании сетки с малым размером ячейки (1,2 мм) разность потенциалов между плазменным катодом и плазмой, генерируемой во второй ступени, близка по величине к ускоряющему напряжению (рисунок 2.11). Снижение разности потенциалов на ~ 10 В при увеличении давления газа обусловлено ростом потенциала катодной плазмы. Увеличение размера отверстий сетки приводит к резкому снижению напряжения на биполярном диоде между плазмами вплоть до 40 В. Потенциал плазмы, генерируемой во второй ступени газоразрядной системы, при этом остается близким к потенциалу анода второй ступени, и изменяется не более, чем на 3 В, из чего следует, что с увеличением размера отверстий сетки резко повышается потенциал катодной плазмы.

В условиях эмиссии плазменного катода с крупной сеткой (размер отверстий 4 мм) увеличение тока разряда сопровождается существенным уменьшением разности потенциалов между плазменным катодом и плазмой второй ступени (рисунок 2.12). Переход плазменного катода в режим эмиссии с открытой плазменной поверхностью в диапазоне токов разряда 0,3 – 0,4

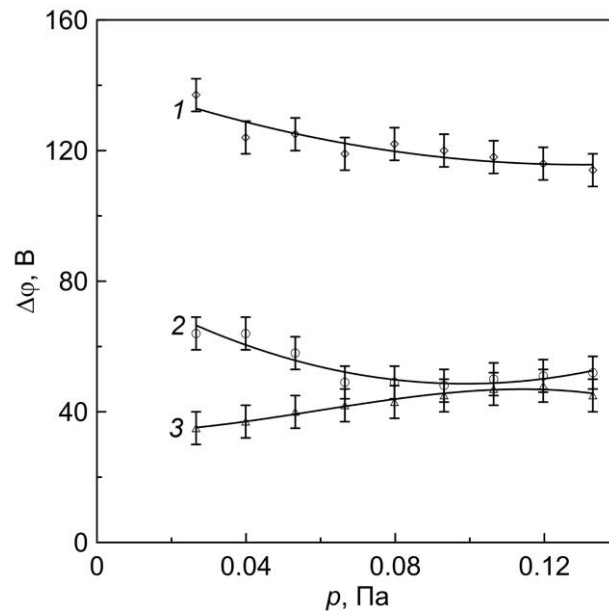


Рисунок 2.11 - Зависимости разности потенциалов между плазменным катодом и плазмой второй ступени от давления газа. Ток разряда 0,6 А. Ускоряющее напряжение 150 В. Размер апертур сетки: 1 – 1,2; 2 – 2; 3 – 4 мм.

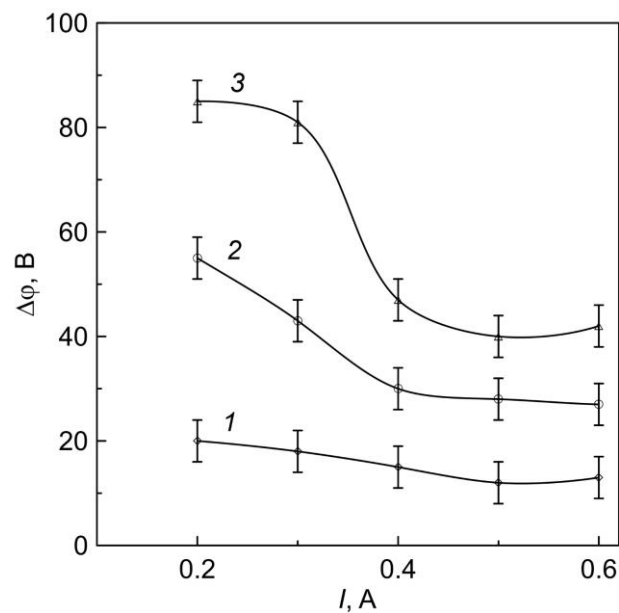


Рисунок 2.12 - Зависимости разности потенциалов между плазменным катодом и плазмой второй ступени от тока разряда. Давление газа 0,07 Па. Размер апертур сетки 4 мм. Ускоряющее напряжение: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 150 В.

А сопровождается резким снижением разности потенциалов. Дальнейшее увеличение тока не оказывает существенного влияния на разность потенциалов.

Результаты проведенных экспериментов показывают, что увеличение площади сетки позволило повысить предельное давление газа, при котором биполярный диод между плазмами

сохраняет устойчивость и обеспечивается эффективная генерация ионов во второй ступени газоразрядной системе. Сопоставляя результаты измерений тока ионов из плазмы второй ступени (рисунок 2.6 и рисунок 2.10) и разности потенциалов на биполярном диоде (рисунок 2.7 и рисунок 2.11) для режима с сеткой с размером отверстий 1,2 мм, можно сказать, что верхний предел рабочего диапазона давлений газа был увеличен более, чем в два раза. Изменением размера отверстий сетки и давления газа могут быть реализованы различные режимы эмиссии плазменного катода. При малых размерах отверстий сетки и малых давлениях газа ток эмиссии определяется пропускной способностью биполярного диода и, согласно соотношению Ленгмюра [165], плотность тока электронов j_e изменяется пропорционально плотности обратного ионного потока j_i :

$$\frac{j_e}{j_i} = \sqrt{\frac{M}{2m}}. \quad (2.4)$$

Разность потенциалов на биполярном диоде между плазменным катодом и плазмой второй ступени примерно соответствует ускоряющему напряжению. С увеличением частоты генерации ионов во второй ступени, обусловленного ростом давления газа или ускоряющего напряжения (в использованном диапазоне значений 50 – 200 В), достигается режим с максимальной эффективностью извлечения электронов. При постоянном токе разряда ток эмиссии будет стабилизироваться, несмотря на увеличение плотности обратного ионного потока из плазмы второй ступени. Стабилизация тока эмиссии плазменного катода обеспечивается повышением потенциала катодной плазмы, увеличением толщины ленгмюровского слоя, ограничивающего площадь эмиссионной поверхности, и повышением плотности тока эмиссии электронов в соответствии с изменением плотности ионного тока. Поскольку в стационарном состоянии на поверхности плазменного катода сохраняется нулевая напряженность электрического поля [172, 173], следует предположить, что в катодную плазму поступает лишь малая доля тока ионов, обеспечивающая выполнение условия Ленгмюра (2.4), а избыточный ток ионов из анодной плазмы замыкается на сетку плазменного катода. Обоснованность такого предположения подтверждает анализ распределения потенциала в эмиссионном канале сетки, разделяющей катодную и анодную плазмы, согласно которому, внутри канала в области порядка толщины ленгмюровского слоя эквипотенциали поля имеют вогнутую конфигурацию, которая рассеивает ионный поток, направляя его на витки сетки [174].

Переход к отбору электронов из плазмы расширенной анодной части тлеющего разряда с полым катодом наряду со снижением плотности тока в биполярном диоде привел к повышению тока ионов на сетку из-за увеличения площади ее поверхности. Площадь сетки была увеличена в ~16 раз, а ток на сетку при том же токе разряда возрос в ~4 раза, следовательно, плотность ионного тока снизилась в 4 раза. Толщина электрода была увеличена с 0,3 мм (толщина

проволочек сетки) до 0,5 мм. Таким образом, ресурс сетки плазменного катода удалось увеличить почти на порядок величины.

2.4. Эмиссия плазменного катода с крупноструктурной сеткой в режиме высокой эффективности извлечения электронов

В условиях отбора электронов из плазменного катода через отверстия крупноструктурного сетчатого электрода к числу факторов, определяющих эмиссионные свойства следует отнести также толщину электрода (длину эмиссионных каналов). Действие этого фактора должно проявляться в изменении положения эмиссионной поверхности, которое определяется суперпозицией поля пристеночного слоя у поверхности электрода и ускоряющего поля со стороны анодной плазмы [107, 113, 175] и влияет на площадь эмиссионной поверхности; радиального распределения потенциала в области эмиссии [10] и изменении условий отбора ионов на стенки эмиссионного канала. Снижение плотности тока ионов из плазмы, проникающей в эмиссионный канал, можно описать эмпирическим соотношением [176]:

$$j_i(z) = j_i^0 \exp\left(-\frac{z}{r}\right), \quad (2.5)$$

где z – расстояние от входа в канал, j_i^0 – плотность ионного тока на входе в канал, r – радиус канала. Если в качестве эмиссионного электрода рассматривать сетку с диаметром апертур 4 мм, использованную в проведенных исследованиях (раздел 2.3), то, согласно оценкам, увеличение толщины электрода до 4 мм приведет к уменьшению плотности тока ионов, поступающих в плазменный катод из анодной плазмы, примерно вдвое. Таким образом, увеличение толщины эмиссионного электрода, приведет к существенному изменению величины плотности тока ионной компоненты в биполярном диоде между плазменным катодом и анодной плазмой и окажет существенное влияние на режим и диапазон устойчивой работы эмиттера электронов.

Экспериментальные исследования условий эмиссии плазменного катода с крупноструктурной сеткой проводились в газоразрядной системе, схема которой показана на рисунок 2.13. Тлеющий разряд поддерживался между полым катодом 1, анодом первой ступени 2 и формировал плазменный эмиттер электронов в плоскости сетки 3. Диаметр и высота цилиндрического анода составляли 9 и 7 см, соответственно. Сетка имела 265 отверстий диаметром 4 мм. Токи заряженных частиц, поступающих на сетку из катодной и анодной плазм, измеряли отдельно с помощью двух пластин 3а и 3б с соосными отверстиями. Использовали два набора пластин с общей толщиной 1,5 и 3 мм. «Тонкая» сетка состояла из пластин толщиной 0,5 мм, «толстая» – из пластин толщиной 2 и 0,5 мм. Зазор между пластинами составлял 0,5 мм. Анодная ступень газоразрядной системе образована полый анодом 4 (диаметр 12 мм, высота 7

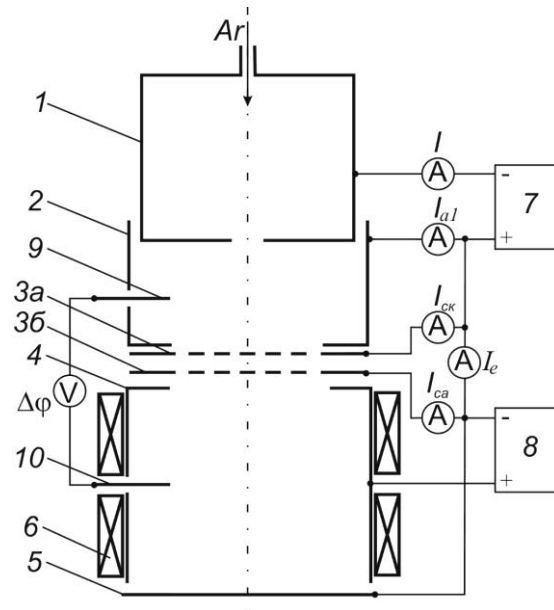


Рисунок 2.13 - Электродная схема газоразрядной системы. 1 – полый катод; 2 – анод первой ступени; 3 – сетка; 4 – анод второй ступени; 5 – коллектор; 6 – многополюсная магнитная система; 7, 8 – источники питания; 9, 10 – двойной зонд.

см), поверхность которого была экранирована многополюсной магнитной системой, образуемой вертикальными рядами постоянных магнитов 6. С торцов анодная полость была ограничена сеткой 3 и коллектором 5, имевших одинаковый потенциал. Постоянный ток разряда, измерявшийся в цепи полого катода 1, регулировался источником питания 7 в диапазоне 0,2 – 0,9 А. Ускоряющее напряжение прикладывалось между сеткой 3 и анодом 4. Разность потенциалов на биполярном диоде между плазменным катодом и анодной плазмой оценивали двойным зондом 9-10. Ток эмиссии электронов I_e измеряли прибором, установленным в цепи между сетками 3а и 3б. Рабочий газ (аргон) напускался в катодную полость, давление газа и измерялось в вакуумной камере. Согласно расчетам, перепад давления газа на сетке толщиной 3 мм составлял $\sim 0,1$ Па, при толщине сетки 1,5 мм перепад был примерно вдвое меньше. Диапазон давлений газа и величина ускоряющего напряжения были выбраны таким образом, чтобы при увеличении тока разряда в использованном диапазоне достигалась эффективность извлечения электронов ~ 1 . Для сетки толщиной 1,5 мм давление газа регулировали в диапазоне 0,01-0,3 Па, ускоряющее напряжение устанавливали 150 В, для 3 мм сетки – 0,04 – 0,1 Па и 200 В.

Характер зависимости тока на сетку со стороны катодной плазмы от тока разряда (рисунок 2.14) определяется давлением газа. При низком давлении газа (0,04 Па) ток на сетку преимущественно электронный, с увеличением давления ток меняет знак, становится ионным и линейно меняется с током разряда. Ток на сетку из анодной плазмы (рисунок 2.14) остается ионным во всем рабочем диапазоне давления газа и тока разряда и линейно зависит от тока

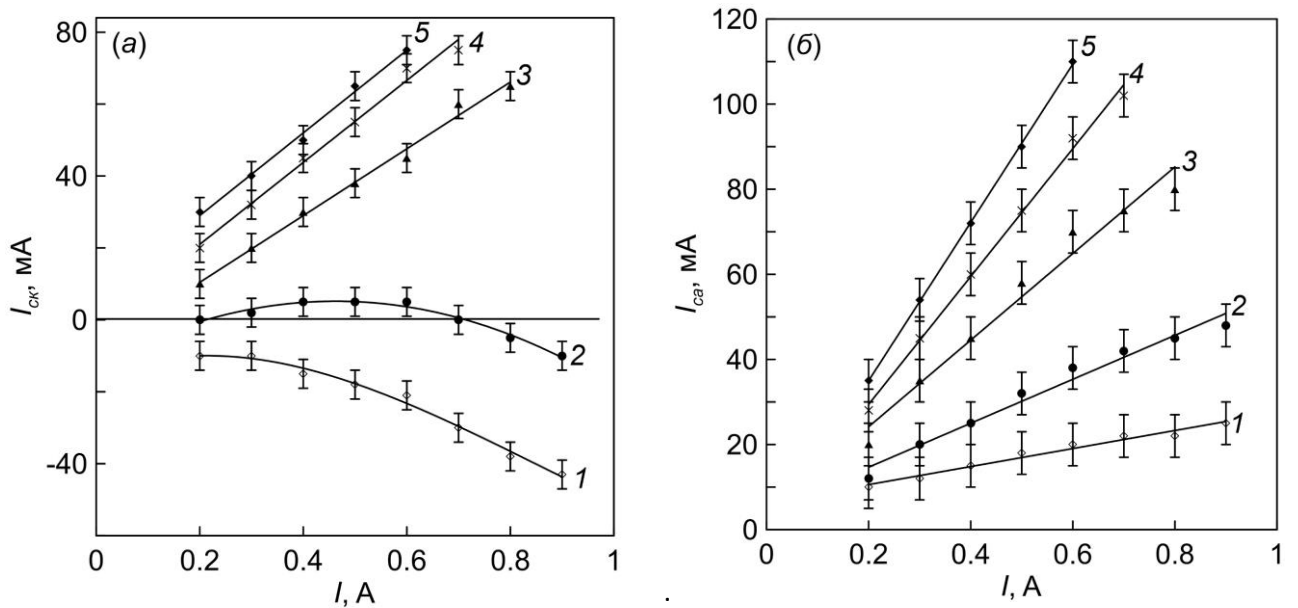


Рисунок 2.14 - Зависимости тока на сетку плазменного катода со стороны катодной (а) и анодной (б) плазмы от тока разряда. Толщина сетки 3 мм. Давление газа: 1 – 0,04; 2 – 0,05; 3 – 0,07; 4 – 0,08; 5 – 0,09 Па.

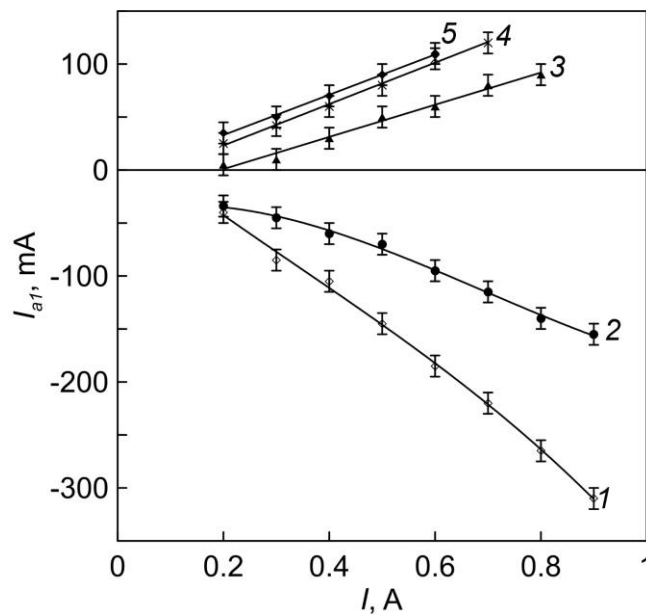


Рисунок 2.15 - Зависимости тока на анод первой ступени от тока разряда. Толщина сетки 3 мм. Давление газа: 1 – 0,04; 2 – 0,05; 3 – 0,07; 4 – 0,08; 5 – 0,09 Па.

разряда. На анод первой ступени при низких давлениях газа замыкается не менее 30 % электронного тока (рисунок 2.15). С увеличением давления газа ток на анод первой ступени становится ионным и линейно возрастает с увеличением тока разряда. Доля ионного тока на сетку толщиной 3 мм больше в 2 – 4 раза, чем на тонкую сетку (рисунок 2.16).

Эффективность извлечения электронов α , была оценена из соотношения (2.2) с использованием результатов измерений I_e . Величина α слабо зависела от тока разряда (рисунок

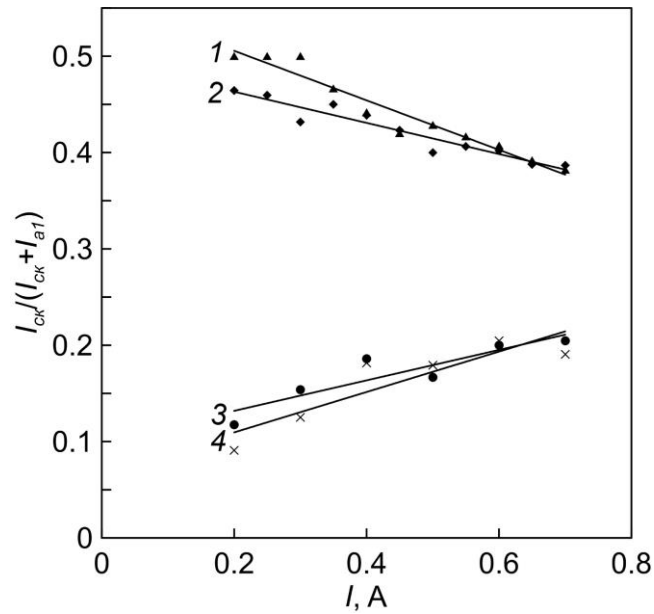


Рисунок 2.16 - Зависимости отношения тока ионов на сетку к полному току ионов в катодной плазме от тока разряда. Толщина сетки: 1, 2 – 3; 3, 4 – 1,5 мм. Давление газа: 1 – 0,09; 2 – 0,08; 3 – 0,024; 4 – 0,027 Па.

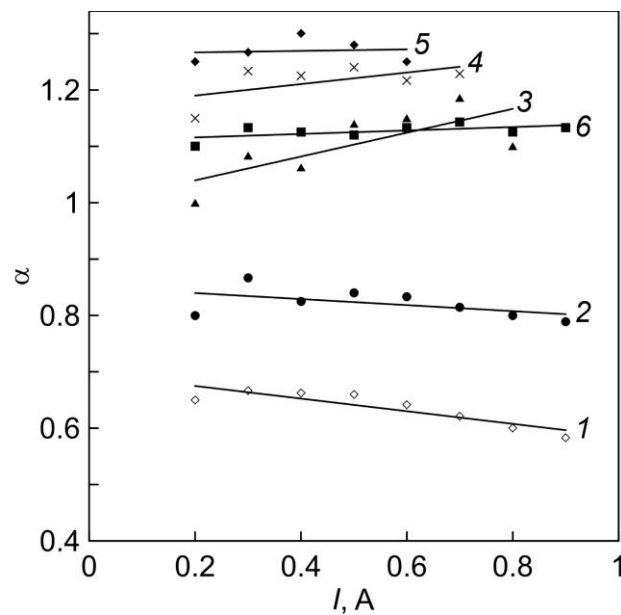


Рисунок 2.17 - Зависимости эффективности извлечения электронов от тока разряда. Толщина сетки: 1-5 – 3; 6 – 1,5 мм. Давление газа: 1 – 0,04; 2 – 0,05; 3 – 0,07; 4 – 0,08; 5 – 0,09; 6 – 0,03 Па.

2.17). С увеличением давления газа до 0,07 и 0,03 Па α достигает значений $\sim 1,3$ и $1,1$ для сеток толщиной 3 и 1,5 мм, соответственно. Результаты экспериментов позволяют сделать вывод, что при использовании крупноструктурного сеточного электрода существует широкий диапазон давлений газа и тока разряда, в котором плазменный катод стабильно функционирует с $\alpha \geq 1$.

Рост α больше 1 при увеличении тока разряда и давления газа обусловлен вторичными электронами, возникающими в результате ионизации газа в полом аноде первой ступени газоразрядной системы. Ток вторичных электронов равен суммарному ионному току на сетку и анод за вычетом тока ионов, поступающих из плазмы разряда второй ступени, и в эксперименте достигал 10 % от тока разряда при использовании сетки толщиной 1,5 мм и до 30 % при использовании сетки толщиной 3 мм.

Потенциал катодной плазмы был определен из результатов зондовых измерений, как разница между величиной ускоряющего напряжения, прикладываемого между сеткой и анодом второй ступени, и разницей потенциалов между плазменным катодом и анодной плазмой, измеряемой двойным зондом. Поскольку потенциал плазмы второй ступени был близок к потенциалу анода, ошибка в определении потенциала катодной плазмы таким способом не превышала нескольких В. Полученные зависимости потенциала плазменного катода в функции тока разряда приведены на рисунке 2.18. Потенциал плазмы возрастает при увеличении давления газа и тока разряда и достигает значений 80 В для сетки толщиной 1,5 мм и 35 В для толстой (3 мм) сетки. Рост потенциала плазменного катода продолжается и после достижения $\alpha \sim 1$ и не имеет прямой связи с повышением эффективности извлечения электронов, которая проявляется при $\alpha < 1$. В высокоэффективном режиме эмиссии рост потенциала плазменного катода с крупноструктурной сеткой обусловлен повышением тока ионов, поступающих из анодной плазмы, который монотонно нарастает в рабочем диапазоне давлений газа (рисунок 2.15), в отличие от режима с мелкоструктурной сеткой (рисунок 2.6), когда при достижении $\alpha \geq 1$ ионный ток резко снижался.

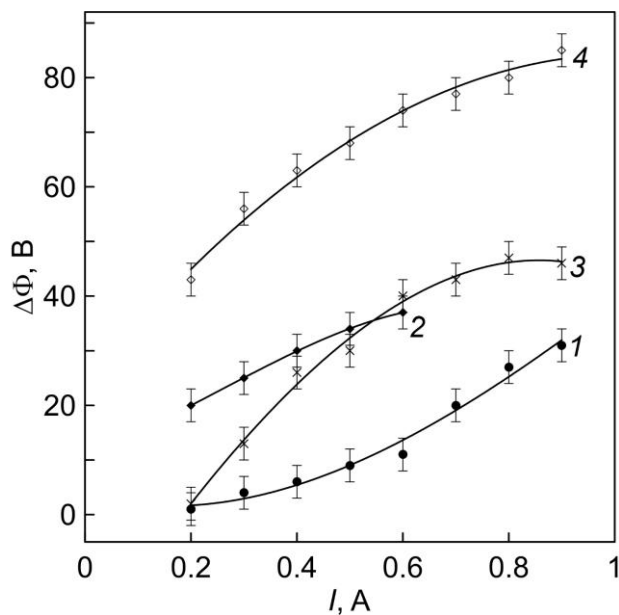


Рисунок 2.18 - Зависимости потенциала плазменного катода от тока разряда. Толщина сетки: 1, 2 - 3; 3, 4 - 1,5 мм. Давление газа: 1 - 0,04; 2 - 0,09; 3 - 0,01; 4 - 0,09 Па.

Во всем рабочем диапазоне давлений газа устанавливается отрицательное анодное падение потенциала в плазме первой ступени. В таких условиях и в приближении максвелловского распределения электронов по скоростям баланс токов в режиме эмиссии электронов через анодную сетку с открытой плазменной поверхностью в эмиссионных каналах имеет вид:

$$I = j_e(S_c + S_a)\exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{kT_e}\right) - j_i(S_c + S_a) + j_e S_e, \quad (2.6)$$

где j_e , j_i – плотности тока электронов и ионов из плазмы, соответственно; S_c – площадь поверхности плазмы, с которой на сетку поступают заряженные частицы; $\Delta\Phi$ – потенциал плазмы относительно анода; T_e – электронная температура; S_e – площадь открытой плазменной поверхности в эмиссионных отверстиях, S_a – площадь анода. Используя определение (2.2) и соотношение Ленгмюра (2.4), можно получить уравнение, связывающее эффективность извлечения электронов с геометрическими характеристиками электродов и параметрами плазменного катода:

$$\frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{S_c + S_a}{S_e} \left[\exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{kT_e}\right) - \sqrt{\frac{2m}{M}} \right]. \quad (2.7)$$

Из полученного соотношения видно, что параметры эмиттера меняются самосогласованным образом. Квазинейтральность плазмы при существующем соотношении между электронным и ионными токами насыщения из катодной плазмы обеспечиваются при определённом соотношении площадей эмиттера электронов и площади сбора ионов, которое регулируется величиной анодного падения потенциала. При увеличении площади сетки и использовании расширенной анодной части баланс обеспечивается увеличением площади эмиссии электронов, либо эквивалентным снижением потенциала плазмы или эффективности извлечения электронов.

Величина α достигает ~ 1 при условии:

$$\exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{kT_e}\right) \sim \sqrt{\frac{2m}{M}}, \quad (2.8)$$

При использовании аргона в качестве плазмообразующего газа величина $\Delta\Phi/kT_e$, определённая из условия (2.8), составляет $\sim 5,6$. При типичных для условий эксперимента значениях $kT_e \sim 5 - 10$ эВ величина α должна достигать 1 при $\Delta\Phi \sim 30 - 60$ В, что близко к наблюдавшимся в экспериментах значениям. В режиме с $\alpha \geq 1$ можно пренебречь током электронов через высокий потенциальный барьер у поверхности анода и сетки, а ионный ток определить, как $I_i \approx I_e - I$. Тогда из баланса токов (2.6) можно определить соотношение площадей электродов плазменного катода, как:

$$\frac{S_c + S_a}{S_e} = \frac{I_i}{I_e} \sqrt{\frac{M}{2m}}. \quad (2.9)$$

По результатам расчёта, выполненного с использованием полученных в эксперименте зависимостей (рисунок 2.15, рисунок 2.16), отношение площадей с ростом давления газа достигает значений 60-65 для сетки толщиной 3 мм и 30 для сетки 1,5 мм. Соотношение площадей может быть определено в рамках простой геометрической модели, в которой площадь электронного эмиттера в единичном отверстии сетки радиусом r представляет круг, ограниченный ленгмюровским слоем толщиной h , а сетка имеет геометрическую прозрачность δ :

$$S_e = \pi(r - h)^2, \quad (2.10)$$

$$S_c = [\pi r^2 - \pi(r - h)^2]/\delta, \quad (2.11)$$

$$\frac{S_c}{S_e} = \frac{1 - (1 - h/r)^2}{\delta(1 - h/r)^2}. \quad (2.12)$$

Подставкой в соотношение (2.9) измеренного экспериментально ионного тока на сетку были определены зависимости для отношения площадей в плоскости сетки, приведенные на рисунке 2.19. Основной вывод из полученных зависимостей и соотношений заключается в том, что стабильная эмиссия плазменного катода с высокой эффективностью извлечения электронов достигается увеличением площади сбора ионов на сетку путем увеличения длины эмиссионных каналов или уменьшения геометрической прозрачности, что эквивалентно уменьшению размера отверстий сетки или увеличению толщины ленгмюровского слоя в эмиссионном канале.

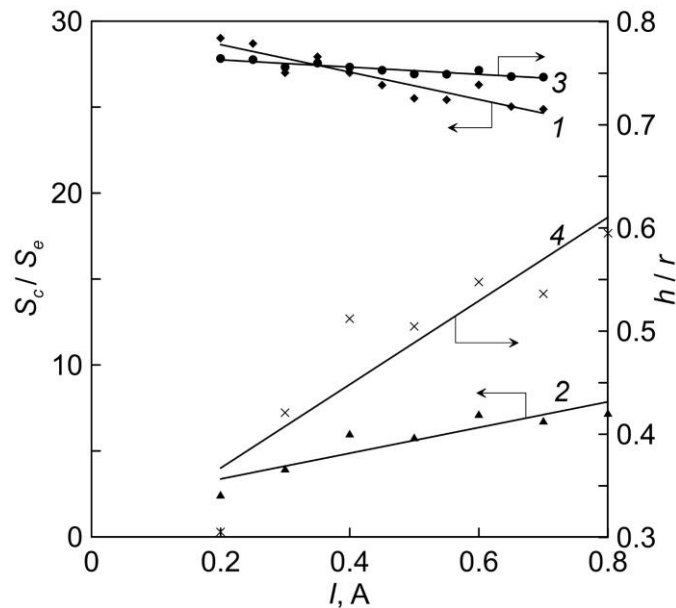


Рисунок 2.19 - Зависимости отношения площади сбора ионов в плоскости сетки к площади электронного эмиттера (1, 2) и отношения толщины ленгмюровского слоя к радиусу отверстий сетки (3, 4) от тока разряда. Толщина сетки: 1, 3 - 3; 2, 4 - 1,5 мм.

2.5. Дестабилизация плазменного катода в двухступенчатой газоразрядной системе

Исследования, описанные в разделе 2.4, проводились в диапазоне давлений, в пределах которого обеспечивается эффективность извлечения электронов ~ 1 и при этом сохраняется устойчивая работа плазменного катода. При давлениях газа, превышающих верхнюю границу рабочего диапазона, наблюдалась контракция разряда в области сетки и снижение разности потенциалов между плазменным катодом и анодной плазмой до значений ~ 30 В. Столб разряда в поперечном сечении уменьшается до размеров одного или нескольких отверстий и переключается между отверстиями. Таким образом, происходит тотальное перестроение структуры разряда с резким увеличением плотности тока заряженных частиц.

Известно, что при достижении плотностью тока эмиссии значений, равных плотности хаотического тока электронов в плазме, рост эмиссионного тока с увеличением потенциала коллектора возможен только в результате увеличения площади эмиссионной поверхности. [112, 113]. Если отбор электронов происходит на зонд малых размеров, то увеличение площади эмиссионной поверхности обеспечивается перемещением границы плазмы в направлении от зонда и соответствующим увеличением протяженности слоя отрицательного объемного заряда [166]. Развитие этого процесса завершается полным переключением разрядного тока на зонд, что авторы [166] интерпретируют, как пробой слоя у поверхности зонда. Механизм явления объясняется усилением ионизационных процессов у поверхности зонда, которые приводят к возникновению призондовой плазмы, отделённой двойным слоем от внешней плазмы. Проникновение ионов из призондовой плазмы в основной разряд вызывает увеличение концентрации заряженных частиц и дальнейший рост тока на зонд.

В случае, когда отбор электронов осуществляется через эмиссионный канал с малой площадью сечения, поле коллектора, расположенного за эмиссионным электродом, даже при больших ускоряющих напряжениях проникает в эмиссионный канал лишь на глубину порядка его диаметра и значительное возрастание площади эмиссионной поверхности невозможно [177]. Однако, усиление ионизационных процессов в ускоряющем промежутке, сопутствующий рост тока ионов в электронный эмиттер и локальное повышение концентрации его плазмы, как и в случае зондов малой площади, вызывает развитие процесса полного переключения разрядного тока на коллектор [162]. Модель, предложенная авторами работы [162], учитывает эти процессы и позволяет объяснить влияние давления газа на эмиссионные характеристики плазменного катода.

С ростом давления газа повышается частота генерации ионов в ускоряющем промежутке. Образующиеся ионы проникают в плазменный катод, где теряют направленную скорость при

перезарядке. При увеличении давления газа неизбежно возникает момент, когда скорость поступления ионов в электронный эмиттер превысит скорость их ухода из плазмы, что приводит к локальному повышению плотности положительного заряда. Квазинейтральность плазмы вблизи эмиссионного канала сохраняется за счет повышения концентрации электронов, которая вызывает рост электронного тока эмиссии. В условиях усиления эмиссионного тока граница плазмы электронного эмиттера смещается в глубь ускоряющего промежутка. Экспериментально перемещение границы плазмы, генерируемой электронным пучком, в направлении электронного эмиттера с ростом давления газа наблюдалось в работе [161]. Согласно [160], полное переключение электронного тока на коллектор происходит при смыкании пучковой плазмы с плазмой электронного эмиттера, что выполняется при условии:

$$\alpha_e \gamma_e \left(\frac{m}{M} \right)^{\frac{1}{2}} F^2(y_1) = 1, \quad (2.13)$$

$$F(y) = \int_0^y \{y^{1/2} + \alpha_e [(1-y)^{1/2} - 1]\}^{-1/2} dy,$$

где $\alpha_e = (j_i / j_e) (M / m)^{1/2}$, j_e – плотность тока эмиссии электронов, j_i – плотность ионного тока в электронный эмиттер; γ_e – коэффициент ионно-электронной эмиссии плазмы, отражающий относительное увеличение тока эмиссии электронов при поступлении в плазму ионов из ускоряющего промежутка [164]; y_1 – положение точки, в которой поле обращается в ноль, определяемое в рамках модели, как $y_1 = 4 \alpha_e^2 / (1 + \alpha_e^2)$. Интеграл $F(y)$ может быть представлен табулированной функцией и численно был рассчитан в [165], аналитическое решение предложено в [113].

Результаты исследований работы плазменного источника электронов в форвакуумном диапазоне давлений [178-180] предполагают несколько другой механизм нарушения устойчивости биполярного диода между эмиссионной и пучковой плазмами, нежели концепция [160], основанная на примыкании плазм в результате проникновения пучковой плазмы в плазменный катод. Авторы [180] отмечают два типа пробоя ускоряющего промежутка, один из которых происходит между эмиссионным и ускоряющим электродами и соответствует переходу высоковольтного тлеющего разряда в ускоряющем промежутке в низковольтную форму, поддерживаемую инжекцией пучка электронов. Пробой второго типа («плазменный») возникает между плазмой и ускоряющим электродом и реализуется при условиях, что толщина ленгмюровского слоя меньше размера эмиссионных отверстий и расстояние плазма-ускоряющий электрод, оцененное из закона Чайлда-Ленгмюра, меньше протяженности ускоряющего промежутка. Поскольку основным фактором, контролирующим пробой второго типа, (при прочих равных условиях) являлся разрядный, а не ток эмиссии электронов, был сделан вывод о

том, что «плазменный» пробой обусловлен проникновением плазмы из разрядной области в ускоряющий промежуток.

В отличие от электронного источника, работающего в форвакуумном диапазоне давлений [179], в исследуемой в настоящей работе двухступенчатой газоразрядной системе резкое снижение напряжения на биполярном диоде между катодной и анодной плазмами происходит при более низких давлениях газа (10^{-2} - 10^{-1} Па) и меньших ускоряющих напряжениях (до 200 В) при сопоставимом размере ячейки сетки. Для обеих систем характерно образование плотной плазмы, обуславливающей высокую плотность тока ионов в плазменный катод, при этом наиболее критичным параметром, определяющим диапазон устойчивости биполярного диода, являются давление газа, что указывает на значимость как процессов ионизации электронным ударом, так и перезарядки ионов.

Согласно оценкам, длина резонансной перезарядки в исследуемом диапазоне рабочих параметров сопоставима с размерами ячейки сетки. Расчеты сечения перезарядки проводились с использованием аппроксимации, полученной в [181], диапазон энергий ионов был выбран исходя из экспериментальных данных о величине разности потенциалов между катодной и анодной плазмами. Можно сделать вывод, что в результате резонансной перезарядки имеет место локальное увеличение концентрации ионов в эмиссионных каналах сетки, которое усиливает развитие процесса полного переключения разрядного тока в эмиссионный канал [162].

Рассматривая процессы в двухступенчатой газоразрядной системе, необходимо отметить, что, в отличие от [180], разрядный ток не оказывает существенного влияния на диапазон устойчивости биполярного диода (рисунок 2.6, рисунок 2.7). Кроме того, в экспериментах с использованием двойного эмиссионного электрода, позволяющего отдельно измерять токи частиц из катодной и анодной плазм, не выявлено существенных изменений тока на электрод с анодной стороны (рисунок 2.14), которые имели бы место при проникновении катодной плазмы в анодную часть, как, например, в экспериментах [175]. Отмеченные особенности указывают на то, что развитие неустойчивости плазменного катода в двухступенчатой газоразрядной системе не сопровождается проникновением плазмы эмиттера в анодную часть и не может быть интерпретировано, как плазменный пробой.

Причина дестабилизации плазменного катода может заключаться в том, что с ростом давления газа перестает выполняться кнудсендовский режим перераспределения тока в области коллектора электронов. Согласно (2.9), в условиях $\alpha \sim 1$ ($I_e = I$) увеличение ионного тока влечет перестройку структуры разряда и изменение соотношения площадей отбора частиц. Для выполнения баланса токов (2.7) усиление неоднородности плазмы должно сопровождаться соответствующим изменением потенциала плазмы и сокращением площади плазменного катода.

Потенциала плазмы имеет конечное значение, превышение которого нарушит условие для соотношения площадей отбора электронов (2.3), что эквивалентно переключению разрядного тока на коллектор электронов [112]. В силу такого ограничения баланс токов в предельном случае должен достигаться сокращением общей площади плазменного катода, что вызывает локальное увеличение тока эмиссии электронов. Такая положительная обратная связь в итоге приводит к контракции разряда.

Для экспериментальной проверки влияния фактора неоднородности электронного эмиттера были проведены зондовые измерения. Профили распределения плотности катодной и анодной плазмы у поверхности сетки были измерены подвижными лэнгмюровскими зондами. В экспериментах диаметр перфорированной части эмиссионного электрода был уменьшен до 6 см, что позволяло наблюдать эффект контракции при более низких давлениях газа и рассматривать динамику изменения профилей ионного тока в области эмиссии плазменного катода без существенного влияния оттока ионов на боковые стенки электродной системы.

При относительно низком давлении газа ($\sim 0,03$ Па) степень неоднородности плазмы у поверхности сетки со стороны анода второй ступени составляла ~ 15 % (рисунок 2.20). С увеличением давления газа на порядок величины степень неоднородности анодной плазмы возрастает на несколько десятков %, причем наиболее значительное усиление неоднородности происходит в центральной части. Такое распределение плотности плазмы обусловлено неоднородностью электронного эмиттера, на что указывают результаты зондовых измерений в катодной плазме (рисунок 2.20). Профили плотности плазменного катода имеют максимум в

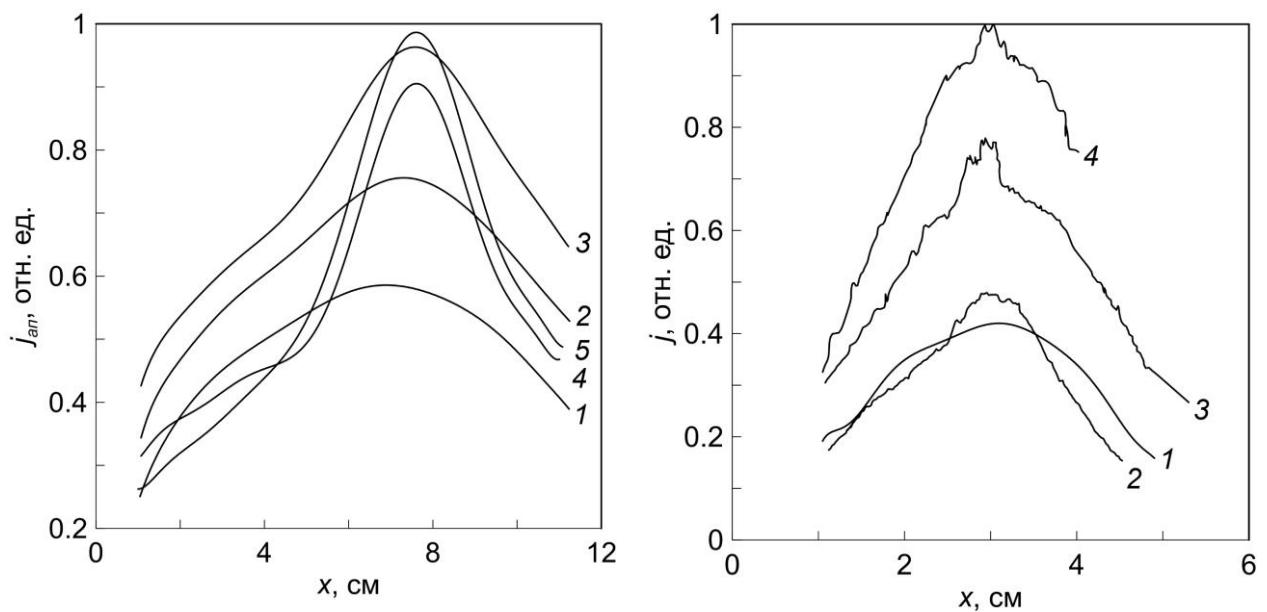


Рисунок 2.20 - Профили распределения плотности ионного тока насыщения у поверхности сетки плазменного катода со стороны анодной (слева) и катодной (справа) плазм. Давление газа: 1 – 0,03; 2 – 0,05; 3 – 0,08; 4 – 0,1; 5 – 0,3 Па.

центре. При давлениях газа более 0,07 Па происходит переход в контрагированный режим горения разряда, на профилях распределения плотности тока из катодной плазмы проявляются отдельные всплески с радиальным размером порядка диаметра эмиссионного отверстия.

Измерения распределения разности потенциалов между плазменным катодом и анодной плазмой (рисунок 2.21) показали, что при переходе разряда в контрагированный режим в области повышенной плотности плазмы разность потенциалов снижается до ~35 В, в то время как при относительно низких давлениях газа разность потенциалов сохраняется на одном уровне, близком к величине ускоряющего напряжения, прикладывавшегося между сеткой и анодом второй ступени.

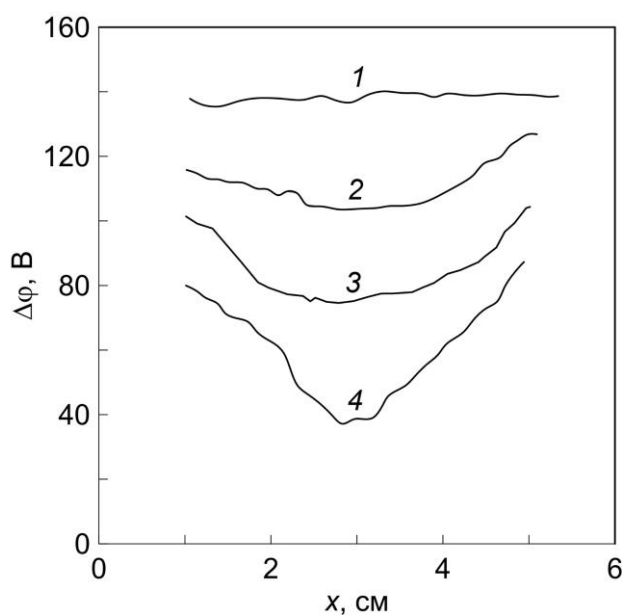


Рисунок 2.21 - Профили распределения разности потенциалов плазменного катода и анодной плазмы. Давление газа: 1 – 0,03; 2 – 0,05; 3 – 0,08; 4 – 0,1 Па.

Результаты зондовых измерений указывают на то, что развитие неоднородности электронного эмиттера происходит по механизму, описанному в работе [182]. Согласно основным выводам работы, положительная обратная связь между плотностями тока эмиссии электронов и тока ионов, поступающих из ускоряющего промежутка, приводит к непропорциональному усилению начальной неоднородности электронного эмиттера, которая может быть обусловлена несовершенством геометрии сетки и конструктивными особенностями электродной системы. Несмотря на существенное отличие условий экспериментов, проводившихся с форвакуумным источником ленточного пучка электронов, [182] и настоящего исследования, общая картина согласованного изменения профилей концентраций катодной и анодной (пучковой) плазм указывает на универсальный характер указанного механизма.

Крайняя ситуация, возникающая в результате развития неоднородности электронного эмиттера, может рассматриваться, по аналогии с [112], как переключение всего эмиссионного тока на коллектор или его переход в режим анода [166], площадь которого определяется размерами эмиссионного отверстия и ленгмюровского слоя (2.10). В этом случае достигается граничное условие ускорения электронов при извлечении из плазмы, когда потенциал коллектора электронов достигает потенциала плазмы при токе коллектора, равному току разряда [112]. Толщина слоя может быть оценена из равенства плотностей ионных токов, определяемых соотношением Бома и законом Чайлда-Ленгмюра:

$$h = \left(\frac{\varepsilon_0}{n_k}\right)^{1/2} \frac{\Delta\Phi^{3/4}}{(ekT_{ek})^{1/4}}, \quad (2.14)$$

где n_k , T_{ek} – концентрация и электронная температура катодной плазмы, соответственно. Используя соотношение Ленгмюра (2.4), определение площади эмиттера (2.10) и толщины слоя пространственного заряда (2.14), для тока эмиссии в режиме контракции можно записать:

$$I_e = j_i \sqrt{\frac{M}{2m}} \pi \left(r - \left(\frac{\varepsilon_0}{n_k}\right)^{1/2} \frac{\Delta\Phi^{3/4}}{(ekT_{ek})^{1/4}} \right)^2, \quad (2.15)$$

Снижение плотности тока ионов из анодной плазмы (j_i) в результате потерь на стенках эмиссионного канала можно определить из (2.5), как коэффициент K_i , численно равный $\exp(-z/r)$, а величину j_i из соотношения Бома. Подставляя указанные параметры в соотношение (2.15), можно определить концентрацию плазмы электронного эмиттера, при достижении которой будет наблюдаться переход разряда в контрагированный режим:

$$n_k = \frac{\varepsilon_0 \Delta\Phi^{3/2}}{(ekT_{ek})^{1/2} \left(r - \frac{I_e}{0,4\pi en_a K_i (kT_{ea}/m)^{1/2}} \right)^2}, \quad (2.16)$$

где n_a , T_{ea} – концентрация и электронная температура анодной плазмы, соответственно. В виду ряда приближений, полученное соотношение позволяет проводить только качественную оценку и не может быть использовано для точных расчетов.

Результаты исследований позволяют сделать вывод о механизме развития контракции в рассматриваемой двухступенчатой газоразрядной системе. Возмущение катодной плазмы потоком ионов из анодной плазмы сопровождается ростом потенциала плазмы с соответствующим снижением разности потенциалов на биполярном диоде $\Delta\Phi$. Ввиду ограниченной величины потенциала катодной плазмы рост концентрации анодной плазмы n_a может быть компенсирован тоже в ограниченном диапазоне. Дальнейшее увеличение концентрации анодной плазмы при заданной величине эмиссионного тока I_e , которое достигается повышением частоты ионизации газа (ростом давления газа), приведет к быстрому достижению критической величины концентрации катодной плазмы n_k и переходу в контрагированный режим. Согласно (2.16), критическое значение концентрации катодной плазмы повышается с

уменьшением размера отверстий сетки и длины эмиссионных каналов (уменьшении коэффициента K_i), что согласуется с результатами проведенных экспериментов.

2.6. Выводы

1. В источнике низкоэнергетических (~ 100 эВ) электронных пучков на основе плазменного катода с сеточной стабилизацией влияние обратного ионного потока из пучковой плазмы приводит к повышению потенциала плазменного катода, в результате которого разность потенциалов на биполярном диоде между плазмами может снижаться вплоть до 30 В с увеличением давления газа (до $\sim 0,1$ Па), что приводит к снижению энергии электронов и эффективности генерации ионов в ионных источниках.

2. В плазменном катоде с сеточной стабилизацией на основе тлеющего разряда с полым катодом применение полого анода с увеличенной площадью поверхности позволяет пропорционально увеличивать площадь эмиссионного электрода (с нескольких см до $\sim 10^2$ см²), что, вследствие снижения плотности ионного тока на сетку и роста толщины слоев пространственного заряда в апертурах сетки при сохранении величины разрядного тока, позволяет без нарушения устойчивости плазменного катода увеличивать размер эмиссионных отверстий и использовать крупноструктурные сеточные электроды с ресурсом, увеличенным более, чем на порядок величины, осуществлять выбор рабочего диапазона давления газа изменением диаметра отверстий и толщины электродов.

3. В высокоэффективном режиме эмиссии плазменного катода с сеточной стабилизацией при низких (~ 100 В) ускоряющих напряжениях рост давления газа приводит к увеличению обратного ионного потока, усилению радиального градиента потенциала эмитирующей плазмы, сокращению эффективной площади эмитирующей поверхности плазмы и росту плотности тока эмиссии электронов. В сочетании с уменьшением разности потенциалов между эмитирующей и пучковой плазмами, величина которой снижается вплоть до ~ 35 В в минимуме распределения, в конечном итоге, это приводит к переключению разряда на коллектор электронного пучка.

ГЛАВА 3. АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ РЕЖИМ ЭМИССИИ ПЛАЗМЕННОГО КАТОДА С СЕТОЧНОЙ СТАБИЛИЗАЦИЕЙ

Эффективное применение источников широкого пучка низкоэнергетических электронов с целью генерации плазмы требует создания условий для повышения частоты взаимодействия электронов с газовой средой в рабочем объеме, что приводит к необходимости повышения давления, задания энергии электронов вблизи максимума сечения взаимодействия с газом. Как было показано в предыдущей главе, стабилизацию плазменного катода в широком диапазоне давлений и близкую к 1 эффективность извлечения электронов обеспечивает отбор электронов из расширенной анодной части разряда через отверстия крупноструктурных сеток. Рост давления газа и соответствующее повышение обратного ионного потока приводят к увеличению потенциала плазменного катода до значений, сопоставимых с величиной ускоряющего напряжения. Развитие этих процессов приводит к переходу из режима генерации электронного пучка в режим горения разряда на коллектор. Вместе с тем, потери ионов на стенках эмиссионного канала и снижение эффективности генерации ионов электронами при уменьшении разности потенциалов между плазменным катодом и пучковой плазмой затрудняют переключение электронного тока разряда на коллектор. Из-за самосогласованного изменения параметров плазменного катода и концентрации плазмы, генерируемой пучком низкоэнергетических электронов, в системе устанавливается динамическое равновесие. Данная глава посвящена рассмотрению плазменных процессов, обеспечивающих такое динамическое равновесие в условиях высокоэффективного извлечения электронов и генерации плотной пучковой плазмы.

3.1. Методика эксперимента

В экспериментальных исследованиях был использован плазменный источник электронов на основе тлеющего разряда (рисунок 3.1), включающего полый катод 1 и полый анод 2, на торце которого был установлен сеточный электрод 3 толщиной 2 мм. Диаметр перфорированной части электрода 3 составлял 80 мм, диаметр отверстий - 4 мм, геометрическая прозрачность ~60 %. Токи на сетку и цилиндрическую часть анода измеряли отдельно. В анодной полости был установлен лэнгмюровский зонд 4 на расстоянии 50 мм от плоскости сетки и 40 мм от стенки анода. Зонд был изготовлен из вольфрамовой проволоки диаметром 0,3 мм и имел длину 5 мм. На расстоянии 70 мм от сетки 3 был расположен коллектор электронного пучка 5. Область генерации плазмы электронным пучком была ограничена в радиальном направлении цилиндром

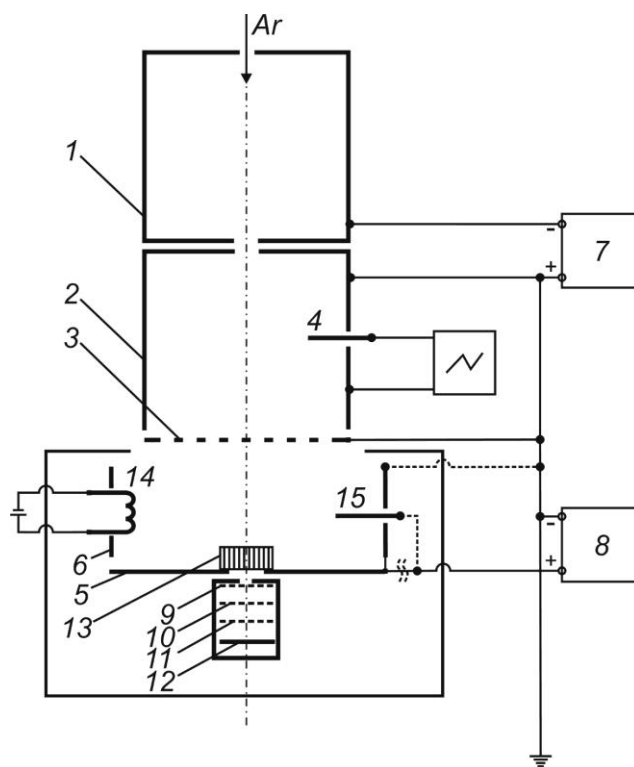


Рисунок 3.1 - Схема эксперимента. 1 – полый катод; 2 – полый анод; 3 – сетка плазменного катода; 4 – зонд; 5 – коллектор пучка электронов; 6 – стенки анодной камеры; 7, 8 – блоки питания; 9, 10, 11 – экранная, ускоряющая и анализирующие сетки энергоанализатора; 12 – коллектор энергоанализатора; 13 – коллиматор; 14 – термоэмиссионный катод; 15 – стержневой анод.

6, имевшим потенциал коллектора, диаметр цилиндра составлял 155 мм. Ток разряда регулировали в диапазоне 0,5 – 2,5 А источником стабилизированного постоянного тока 7. Ускоряющее напряжение прикладывалось между сеткой 3 и коллектором 5 и регулировалось в диапазоне 50 – 300 В с помощью стабилизированного источника питания 8. Рабочий газ (Ar) напускали в полость катода, давление газа регулировали в диапазоне 0,1 – 0,8 Па.

Плавающий потенциал зонда и токи на электроды газоразрядной системы измеряли цифровым осциллографом TPS 2024 (Tektronix), имевшим полосу пропускания 200 МГц. Погрешность измерений не превышала 10 %. Для измерений энергетических спектров электронов был использован электростатический энергоанализатор, который размещали на коллекторе 5. Плоскопараллельные сетки энергоанализатора имели размер ячеек 0,025x0,025 мм и располагались на расстоянии 2 мм друг от друга. Экранная сетка 9 располагалась в плоскости коллектора электронного пучка. Ускоряющая сетка 10 имела положительный относительно коллектора потенциал 30 В, обеспечивающий отсечку ионов. Потенциал анализирующей сетки 11 изменялся в диапазоне 0 - -300 В. Электроны с энергией, достаточной для преодоления

тормозящего поля анализирующей сетки, поступали на коллектор анализатора 12. Положительный потенциал коллектора (30 В) исключал образование виртуального катода при измерениях в низкоэнергетической части спектра и вклад вторичной электрон-электронной эмиссии в результаты измерений. На входе в анализатор был установлен коллиматор 13, который отсекал электроны, получившие значительную поперечную составляющую скорости вследствие кривизны плазменной границы или в результате взаимодействия с пучковой плазмой. Угол между траекторией электронов, прошедших через коллиматор, и осью анализатора не превышал 3° . Кривые задержки электронов регистрировали цифровым самописцем Hioki 8835 в режиме реального времени. Энергетические спектры электронов определяли математическим дифференцированием кривых задержки. Точность измерений энергоанализатором ограничивается, главным образом, влиянием потенциала соседних сеток на распределение поля в ячейках анализирующей сетки. Эффект провисания поля обуславливает отклонение действительного потенциала в ячейках анализирующей сетки от потенциала, задаваемого внешним источником питания или управляющей системой. Величина такого отклонения может быть определена из соотношения [183]:

$$\Delta V_a = \left(-\frac{\ln 2 + \ln[2\sin(r_a/a)]}{d/a - \ln[2\sin(r_a/a)]} \right) \left(1 + \frac{V_a}{2(V_2 - V_a)} \right) (V_2 - V_a), \quad (3.1)$$

где r_a , a – радиус проволочек сетки и расстояние между их центрами, соответственно; d – расстояние между плоскостями сеток; V_2 – потенциал ускоряющей сетки; V_a – потенциал анализирующей сетки, задаваемый внешним источником. Согласно расчетам, максимальное отклонение потенциала в ячейках анализирующей сетки составляло менее 1 В. Анализатор был откалиброван с помощью термоэмиссионного катода при давлении газа $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Энергетическое разрешение анализатора, определенное на уровне половины высоты максимума распределения, составляло $\sim 2\%$ от величины ускоряющего напряжения.

В отдельной серии экспериментов концентрацию плазмы, генерируемой в области дрейфа пучка электронов, повышали при постоянном давлении газа с помощью вспомогательного разряда, поддерживаемого между термоэмиссионным катодом 14 и стержневым анодом 15. В этом случае ускоряющее напряжение прикладывалось между сеткой плазменного катода и стержневым анодом, электроды, ограничивающие область дрейфа пучка, имели потенциал сетки.

3.2. Условия возникновения и характеристики автоколебательного режима эмиссии плазменного катода с сеточной стабилизацией

В условиях эксперимента эффективность извлечения электронов из плазменного катода достигала значений ~ 1 при повышении давления газа до $\sim 0,2$ Па и величине ускоряющего

напряжения 100 В. В высокоэффективном режиме эмиссии плазменного катода наблюдались колебания плавающего потенциала зонда в плазме электронного эмиттера. Типичная осциллограмма плавающего потенциала зонда (1) показана на рисунке 3.2. Колебания имели частоту ~ 30 кГц (на представленной осциллограмме), постоянную составляющую, определявшуюся, как минимальный уровень потенциала φ_{min} и равную ~ 10 В, и переменную составляющую, для которой разница между амплитудным значением φ_{max} и φ_{min} составляла ~ 40 В. Потенциал возрастал до амплитудных значений за время ~ 10 мкс, затем медленно снижался за ~ 20 мкс, после чего цикл повторялся.

Известно, что плавающий потенциал зонда φ_f в плазме с максвеловским распределением электронов по скоростям определяется соотношением $e\varphi_f \approx \ln(0,77 (M/m)^{1/2}) kT_e$ [184] и для плазмы аргона составляет $\sim 5,3 kT_e$. Электронная температура плазмы, определенная по результатам зондовых измерений, составляла 3 – 5 эВ, из чего следует, что разница потенциалов между плавающим потенциалом зонда и потенциалом плазмы составляет 16 – 27 В, а амплитуда колебаний потенциала плазменного катода достигала ~ 70 В.

Токи на полый анод и сетку (рисунок 3.2) были преимущественно ионные. В момент начала роста потенциала плазмы наблюдался двукратное увеличение ионного тока на сетку (3). Характер изменения тока на анод (2) и плавающего потенциала (1) примерно одинаковый, глубина модуляции тока составляла ~ 35 %. Максимум тока на анод смещен относительно максимума ионного тока на сетку на ~ 10 мкс. Ток на коллектор электронного пучка (4) слабо

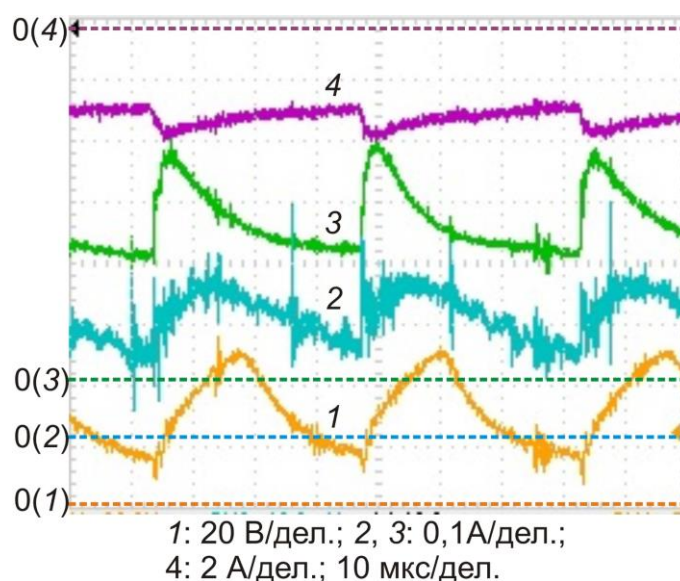


Рисунок 3.2 - Осциллограммы плавающего потенциала зонда (1), тока на полый анод (2), тока в цепи сетки (3), тока на коллектор (4). Давление газа 0,25 Па. Ток разряда 2 А. Ускоряющее напряжение 200 В.

модулирован, глубина модуляций составляет $\sim 12\%$. Максимум тока совпадает с максимумом ионного тока на сетку (3) и минимумом плавающего потенциала зонда (1).

На рисунке 3.3 приведены характеристики колебаний плавающего потенциала зонда и средних значений суммарного тока электронов на коллектор и стенки, ограничивавшие область дрейфа электронного пучка, в функции давления газа. Переход плазменного катода в высокоэффективный режим эмиссии сопровождается значительным увеличением электронного тока, величина которого достигает $\sim 1,4$ от тока разряда. Избыточный ток обусловлен вторичными электронами, возникающими в области дрейфа электронного пучка и полом аноде. Согласно расчетам, вероятность ионизации аргона электронным ударом в области дрейфа пучка при давлениях газа 0,2-0,6 Па составляет $\sim 0,15$ -0,35, доля вторичных электронов, поступающих из полого анода составляет $\sim 0,1$ -0,15. Частота модуляции плавающего потенциала зонда линейно возрастает от 20 кГц до ~ 130 кГц при увеличении давления газа с 0,2 до 0,6 Па. В режиме с низкой эффективностью извлечения электронов величина плавающего потенциала составляет $\sim 0,1$ от величины ускоряющего напряжения и слабо меняется с ростом давления газа. В высокоэффективном режиме эмиссии постоянная составляющая плавающего потенциала зонда значительно повышается с ростом давления газа и достигает $\sim 0,5$ от величины ускоряющего напряжения при 0,55 Па. Переменная составляющая потенциала (определялась как разница между амплитудным значением и постоянной составляющей потенциала) принимает значения $\sim 0,3$ от величины ускоряющего напряжения и слабо меняется с давлением газа.

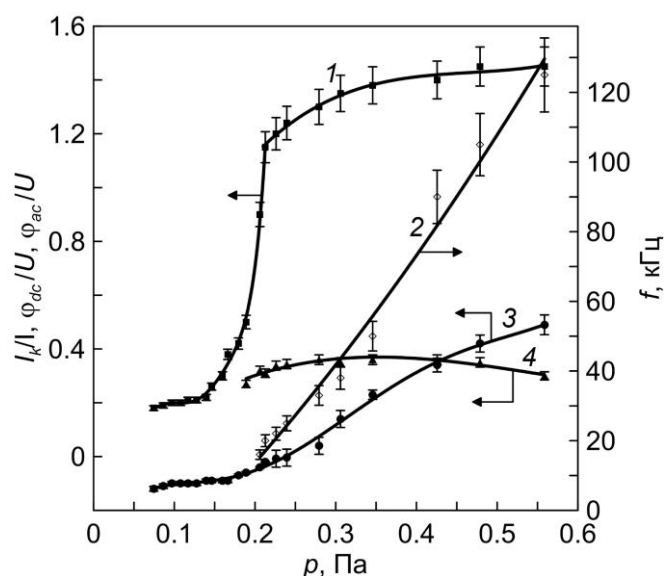


Рисунок 3.3 - Зависимости тока на коллектор (1), отнесенного к току разряда, частоты колебаний плавающего потенциала зонда в плазме эмиттера электронов (2), постоянной (3) и переменной (4) составляющих потенциала, отнесенных к ускоряющему напряжению, от давления газа. Ток разряда 2 А. Ускоряющее напряжение 100 В.

Из полученных данных следует, что на фоне общего увеличения потенциала эмитирующей плазмы с давлением газа глубина его амплитудной модуляции понижается, тогда как частота наоборот растет. Поскольку изменение потенциала плазменного катода влияет на толщину ленгмюровских слоев, ограничивающих эмиссионную поверхность в ячейках сетки, среди возможных причин возникновения автоколебаний может быть изменение условий отбора заряженных частиц в эмиссионных каналах. Действие такого механизма рассмотрено в работе [185] и описывается следующим образом. Из плазмы, проникающей в эмиссионный канал, происходит отбор заряженных частиц. Из-за значительной разницы скоростей ионов и электронов в канале эмиссии образуется область с повышающимся во времени потенциалом плазмы, что приводит к перемещению эмитирующей поверхности вглубь канала. Последующий уход ионов на стенки эмиссионного канала приводит к снижению потенциала в этой области пространства и образованию минимума потенциала в осевом распределении. Область возникшего минимума потенциала заполняется плазменными электронами и ионами, в результате чего эмитирующая поверхность возвращается к первоначальному положению, определяемому глубиной проникновения ускоряющего поля в канал. Перечисленные процессы обусловлены движением ионов с близкими к боровской скоростями, поэтому постоянная времени колебательного процесса должна составлять $\sim 10^{-7}$ с, а частота модуляций соответствовать мегагерцовому диапазону. Колебания, поддерживаемые описанным механизмом, характеризуются значительной глубиной модуляции эмиссионного тока и экспериментально наблюдались при ускоряющих напряжениях $\sim 1-10$ кэВ. В отличие от [185], для условий эксперимента, описанного в данной главе, характерна незначительная глубина модуляции эмиссионного тока и большая длительность (~ 10 мкс) автоколебательного процесса, что не позволяет рассматривать описанный механизм, в качестве причины возникновения автоколебаний, наблюдавшихся в эксперименте.

В экспериментальных исследованиях эмиссионных свойств плазменного катода с сеточной стабилизацией [106], направленных на подтверждение выводов основополагающей работы [105], наблюдали переход эмиттера в колебательный режим при снижении ускоряющих напряжений до значений порядка кВ. Колебания токов коллектора электронного пучка, в цепи ускоряющего электрода и анода, которым являлась сетка, и ионного тока на зонд, размещенного в плазме электронного эмиттера, происходили на частоте ~ 30 кГц, причем с наибольшей глубиной модуляции (вплоть до 80 %) изменялся ионный ток, тогда как глубина модуляции электронного тока на коллектор составляла ~ 10 %. Уменьшение ускоряющего напряжения сопровождалось резким ростом уровня колебаний и приводило к пробоем ускоряющего промежутка. Авторы работы [106] объясняют наблюдавшуюся неустойчивость превышением

плотности эмиссионного тока предельного значения, определяемого первеансом ускоряющего промежутка. Однако, для колебаний, вызванных образованием виртуального катода, характерна частота в мегагерцовом диапазоне и значительная глубина модуляции тока электронов [185].

Более длительные фазы развития колебаний могут обеспечить процессы, обусловленные не временем нейтрализации объемного заряда, а генерации ионов. Для условий эмиссии электронов из плазменного катода при ускоряющих напряжениях $\sim 100 - 300$ В, следует учитывать тот факт, что, с одной стороны, рост потенциала плазменного катода и увеличение толщины ленгмюровских слоев в ячейках сетки сокращает площадь эмиссионной поверхности и вызывает увеличение плотности тока эмиссии электронов, а, с другой стороны, приводит к значительному уменьшению напряжения на биполярном диоде между эмитирующей и пучковой плазмами, энергии электронов и их ионизирующей способности. Результатом снижения плотности ионного тока должно стать пропорциональное уменьшение плотности электронного тока, согласно условию (2.4), соответствующее уменьшение потенциала плазменного катода и росту напряжения на биполярном диоде. Подобный механизм рассматривается в исследованиях характеристик зондов при положительных потенциалах [166]. Для колебаний собирающего ленгмюровского зонда, помещенного в плазму положительного столба разряда, характерна большая амплитуда напряжений и диапазон частот $10^4 - 10^6$ Гц. При увеличении потенциала зонда, подключенного через резистор, ионы, возникающие у поверхности зонда в результате ионизации электронным ударом, начинают двигаться от зонда. При накоплении ионов и их продвижении в плазму разряда у поверхности зонда образуется внутренняя плазма, что приводит к росту эффективной собирающей поверхности и электронного тока на зонд. Потенциал зонда понижается на величину пропорциональную электронному току и сопротивлению резистора, вследствие чего частота ионизации газа снижается, а дальнейшая диффузия ионов во внешнюю плазму приводит к распаду призондовой плазмы. Таким образом, предполагаемый механизм колебаний заключался в периодическом накоплении положительных ионов с образованием призондовой плазмы и в распаде этой плазмы, после того, как потенциал зонда снижается до небольшой величины.

Для проверки предположения об определяющей роли ионов, генерируемых в области дрейфа пучка низкоэнергетических электронов, в поддержании автоколебательного режима эмиссии был проведен эксперимент, в котором создавались условия для регулируемого увеличения обратного ионного потока при постоянных значениях давления газа и тока эмиссии электронов. С этой целью в области дрейфа пучка зажигался вспомогательный разряд, который поддерживался термоэлектронной эмиссией катода 14 (рисунок 3.1). Ток вспомогательного разряда между термокатодом и стержневым анодом 15 регулировался в диапазоне $0 - 1,6$ А,

напряжение разряда соответствовало ускоряющему напряжению электронного источника (100 В).

Увеличение тока эмиссии термокатода обеспечивало линейный рост тока в цепи полого анода электронного источника, сетки и стержневого анода вспомогательного разряда (рисунок 3.4). Эффективность генерации ионов во вспомогательном разряде (оценивалась, как отношение ионного тока к току эмиссии термокатода) составляла ~ 1 . Ток ионов, поступающих из области дрейфа электронного пучка, был увеличен в два раза при токе вспомогательного разряда 1,6 А. С ростом ионного тока (тока вспомогательного разряда) частота колебаний (1) и переменная составляющая плавающего потенциала зонда в плазме электронного эмиттера (3) меняются немонотонно и обращаются в ноль при токе эмиссии термокатода $\sim 1,6$ А (рисунок 3.5). Постоянная составляющая потенциала (2) возрастает до значений, близких к величине ускоряющего напряжения. Результаты эксперимента позволяют сделать вывод о том, что возбуждение автоколебаний в системе с плазменным катодом с сеточной стабилизацией при низких ускоряющих напряжениях (100-300 В) обусловлено отрицательной обратной связью между потенциалом плазменного катода, повышающегося под действием пространственного заряда обратного потока ионов, и частотой генерации ионов, снижающейся вследствие уменьшения энергии электронов, ускоряемых в биполярном диоде между плазмой электронного эмиттера и пучковой плазмой.

Растущий характер изменения частоты рассматриваемых автоколебаний (рисунок 3.3) в функции давления газа в исследуемом диапазоне значений обусловлен прямо пропорциональной зависимостью частоты генерации ионов:

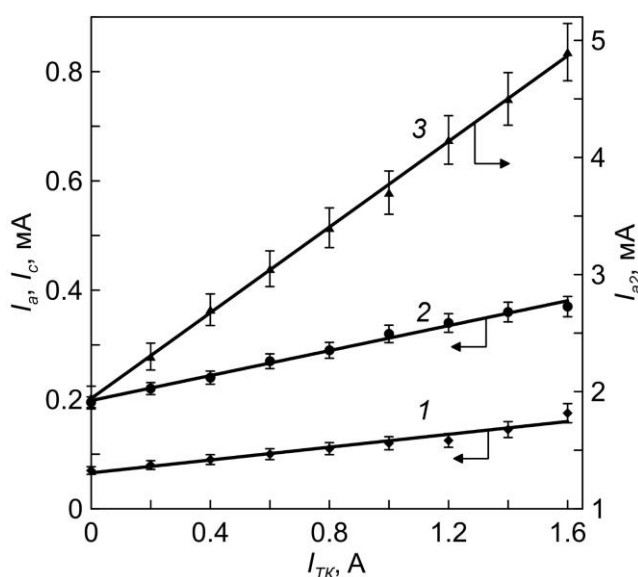


Рисунок 3.4 - Зависимости тока на полый анод (1), тока в цепи сетки (2) и анода вспомогательного разряда (3) от тока эмиссии термокатода. Ускоряющее напряжение 100 В

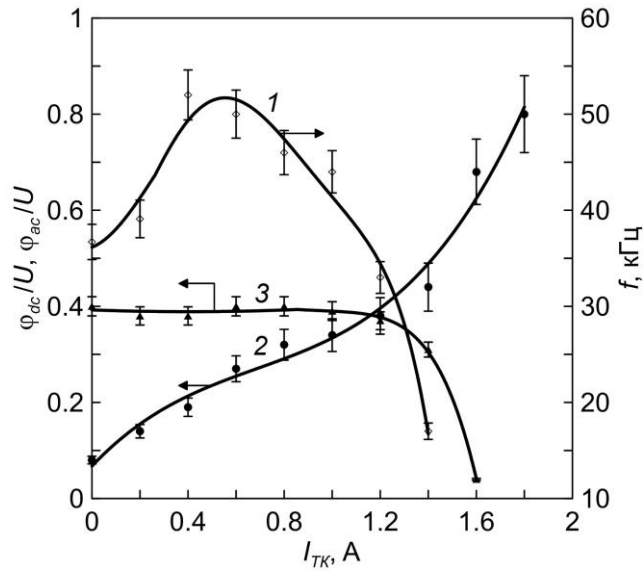


Рисунок 3.5 - Зависимости частоты колебаний плавающего потенциала зонда в плазме эмиттера электронов (1), постоянной (2) и переменной (3) составляющих потенциала, отнесенных к ускоряющему напряжению, от тока эмиссии термокатода. Давление газа 0,25 Па. Ток разряда 1 А. Ускоряющее напряжение 100 В

$$v_i \sim n_0 \sigma_i(E) \sqrt{E}, \quad (3.2)$$

где n_0 – концентрация газа в области дрейфа пучка электронов, σ_i – сечение ионизации газа электронным ударом, E – энергия электронов. Влияние энергии электронов на частотные характеристики процесса демонстрируют зависимости от ускоряющего напряжения (рисунок 3.6). Зависимости частоты колебаний плавающего потенциала зонда и постоянной составляющей потенциала, отнесенной к ускоряющему напряжению, имеют максимум в области 200-220 В. Переменная составляющая плавающего потенциала зонда монотонно убывает с 0,5 от величины ускоряющего напряжения до 0,3 в диапазоне ускоряющих напряжений 50 - 300 В. Немонотонный характер изменения частоты и постоянной составляющей потенциала обусловлен зависимостью сечения ионизации Ag от энергии электронов, имеющей максимум при $E \sim 85$ эВ [186].

Очевидно, что влияние роста потенциала плазменного катода на величину разности потенциалов на биполярном диоде между плазмой эмиттера электронов и пучковой плазмой снижается с увеличением ускоряющего напряжения. В высоковольтном режиме относительно малый рост потенциала плазменного катода будет слабо влиять на величину энергии электронов и плотности обратного ионного тока. Возникновение автоколебаний в плазменном катоде с сеточной стабилизацией, которые, в отличие от [166], устойчиво поддерживаются в достаточно широком диапазоне давлений газа в отсутствии в цепи тока активных, либо реактивных элементов является принципиальной особенностью рассматриваемой системы, проявляющейся в низковольтном режиме генерации пучка электронов. В диапазоне энергий в несколько десятков

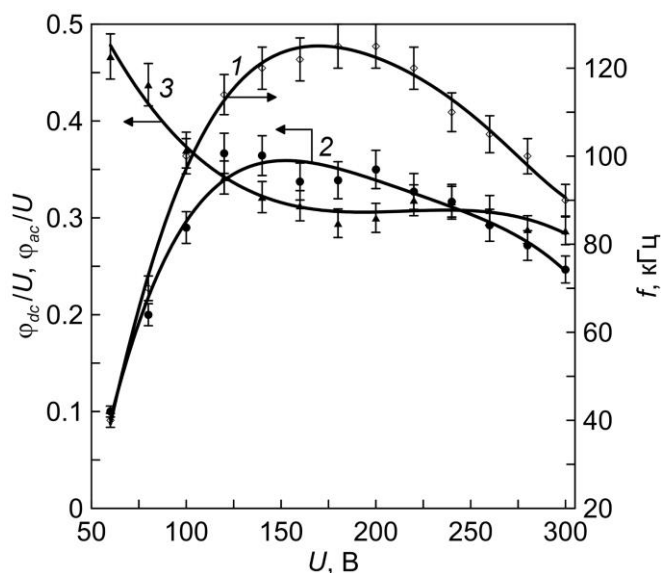


Рисунок 3.6 - Зависимости частоты колебаний плавающего потенциала зонда в плазме электронного эмиттера (1), постоянной (2) и переменной (3) составляющих потенциала, отнесенных к ускоряющему напряжению, от ускоряющего напряжения. Давление газа 0,43 Па. Ток разряда 1 А

кэВ положительная обратная связь между плотностью эмиссионного тока и обратного потока ионов из пучковой плазмы достигает насыщения, когда скорость поступления ионов в плазму электронного эмиттера уравнивается их диффузией из области возмущения [182]. Равновесное состояние достигается в силу незначительных флуктуаций частоты генерации ионов в области дрейфа пучка. Усиление обратной связи с ростом давления газа и эмиссионного тока до критических значений [187] приводит к лавинообразному развитию процесса и заканчивается пробоем ускоряющего промежутка [180].

Взаимное влияние потенциала плазменного катода и обратного потока ионов обуславливает значительное изменение этих факторов в условиях генерации пучка низкоэнергетических электронов, однако не объясняет тот факт, что в системе поддерживаются незатухающие колебания. Для устойчивой генерации автоколебаний необходимо, чтобы в системе с обратной связью существовал элемент, обеспечивающий запаздывание действия обратной связи и таким образом не допускающий переход системы в стационарное состояние. [188, 189]. Поскольку в рассматриваемой системе энергия электронов, генерирующих пучковую плазму, определяется, главным образом, потенциалом плазменного катода, возрастающего в результате поступления ионов из пучковой плазмы, то его величина будет регулироваться скоростью поступления и ухода ионов из плазмы электронного эмиттера. Очевидно, что элемент запаздывания связан с различием фаз частоты генерации ионов ускоренными электронами и потенциала плазменного катода.

Характерное время диффузии ионов к стенкам разрядного промежутка может быть определено в рамках модели Шоттки для цилиндрического положительного столба разряда из соотношения [190]:

$$\tau_i = \left(\frac{R}{2,405} \right)^2 \frac{1}{D_a}, \quad (3.4)$$

где R – размер разрядного промежутка, D_a – коэффициент амбиполярной диффузии. Для равновесной плазмы электронного эмиттера, в соответствии с соотношением Эйнштейна [191], величина D_a определяется электронной температурой плазмы и подвижностью ионов μ_i :

$$D_a = \frac{2kT_e}{e} \mu_i. \quad (3.5)$$

Величина подвижности однозарядных ионов аргона в плазме собственного газа составляет $1,54 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ [192]. Для типичных значений электронной температуры (5-10 эВ) время диффузии ионов будет составлять десятки мкс, что примерно соответствует периоду автоколебаний (рисунок 3.2).

Для экспериментальной оценки условий поступления и ухода ионов из плазмы, как фактора, позволяющего поддерживать автоколебательный процесс в системе с плазменным катодом с сеточной стабилизацией, была проведена диагностика плазмы с использованием зондов, размещенных в плазме электронного эмиттера и пучковой плазме (рисунок 3.7). Идентичные зонды 1 и 2 размещали в плазме электронного эмиттера, зонд 1 находился на оси газоразрядной системы, периферийный зонд 2 на расстоянии 1 см от стенки полого анода 3.

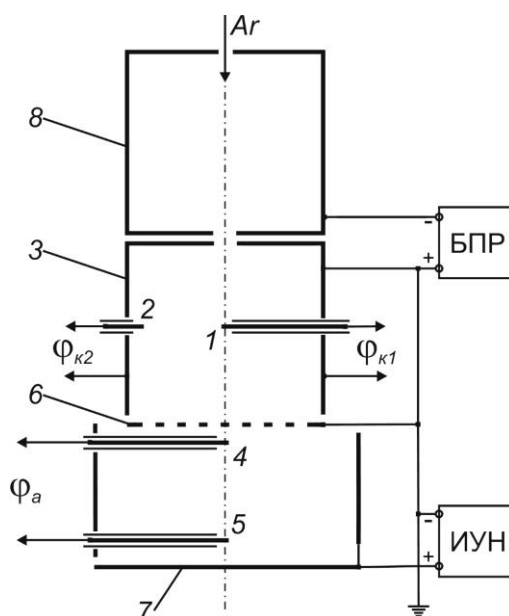


Рисунок 3.7 - Схема эксперимента. 1, 2 – центральный и периферийный зонды в плазме электронного эмиттера; 3 – полый анод; 4, 5 – зонды для измерений в пучковой плазме; 6 – сетка; 7 – коллектор; 8 – полый катод; БПР – блок питания разряда; ИУН – источник ускоряющего напряжения

Зондами 4 и 5, располагавшихся между сеткой плазменного катода 6 и коллектором 7 на расстояниях 1 и 7 см от сетки, определяли осевой градиент потенциала и концентрации пучковой плазмы.

На осциллограммах, приведенных на рисунке 3.8, видно, что рост ионного тока насыщения из пучковой плазмы (1) начинается раньше на несколько мкс, чем скачок тока в цепи сетки (2), который совпадает с моментом начала роста потенциала плазменного катода (3). Ток на коллектор (4), включающий ток эмиссии плазменного катода и ток вторичных частиц слабо модулирован. Постоянная составляющая потенциалов зондов, размещенных в плазменном катоде, совпадает (рисунок 3.9), однако скорость роста потенциала зонда у стенки анода (1) ниже, чем в центральной части (2), а величина максимума меньше на несколько десятков В. Минимум тока на анод (3) совпадал с минимумом потенциала плазменного катода, глубина модуляции тока достигала 30 %. Из результатов зондовых измерений следует, что наряду с ростом потенциала эмитирующей плазмы возрастает и его градиент. С увеличением давления газа и ускоряющего напряжения градиент потенциала эмитирующей плазмы усиливается и достигает 10 В/см. Разница потенциалов между зондами, располагавшимися в пучковой плазме, (4) не превышала 3 В.

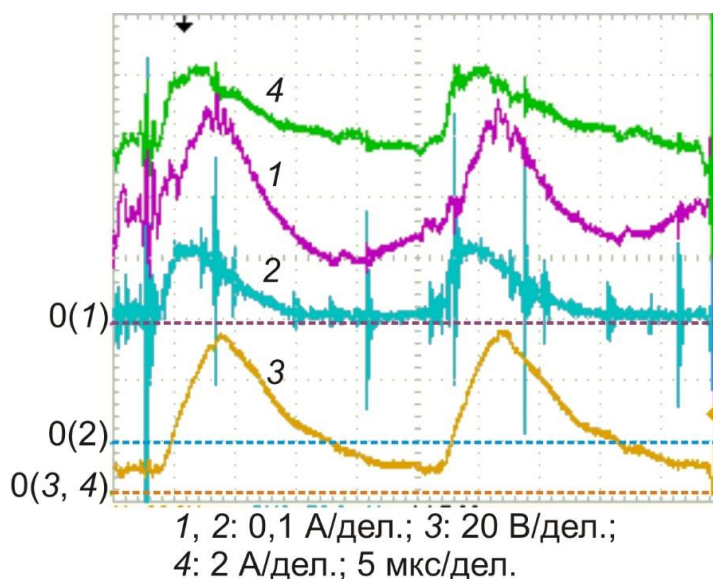


Рисунок 3.8 - Осциллограммы ионного тока насыщения из пучковой плазмы (1), тока в цепи сетки (2), плавающего потенциала зонда в плазме электронного эмиттера (3), тока на коллектор (4). Давление газа 0,2 Па. Ток разряда 1 А. Ускоряющее напряжение 100 В

Рост потенциала плазменного катода и усиливающийся градиент потенциала обеспечивают высокую скорость ухода ионов из плазмы. Время дрейфа ионов к границе плазмы электронного эмиттера, начиная с момента достижения максимума потенциала, составляет, по оценкам, несколько мкс. За это время градиент потенциала в плазме электронного эмиттера,

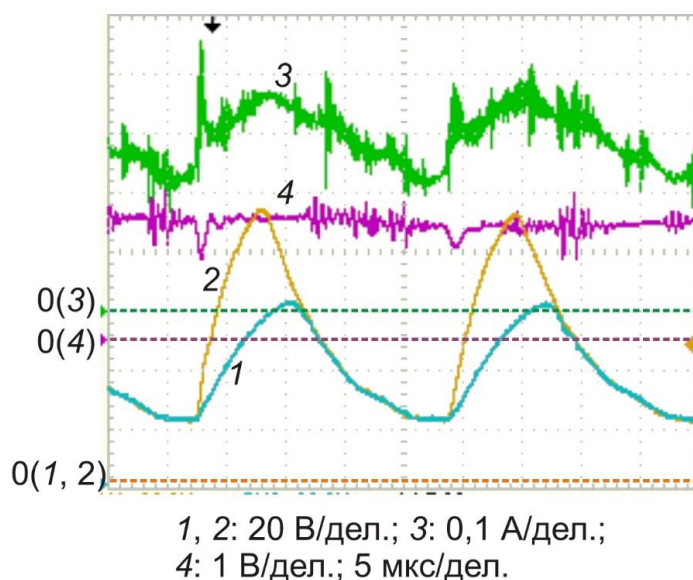


Рисунок 3.9 - Осциллограммы плавающего потенциала зондов, размещенных в плазме электронного эмиттера у стенки анода (1) и на оси газоразрядной системы (2); тока в цепи анода (3); разности потенциалов на двойном зонде, размещенном в пучковой плазме (4).

Давление газа 0,2 Па. Ток разряда 1 А. Ускоряющее напряжение 250 В

оцененный с помощью двойного зонда, снижается до нескольких В, а рост ионного тока прекращается (рисунок 3.8). При достижении баланса между потоком ионов из пучковой плазмы и ионов, поступающих на полый анод и сетку из плазмы электронного эмиттера, рост потенциала плазменного катода прекращается, а затем потенциал начинает снижаться в результате уменьшения ионного тока из пучковой плазмы (рисунок 3.8). В пучковой плазме, напротив, отсутствует значительный градиент потенциала (рисунок 3.9). Среднее время жизни ионов в пучковой плазме существенно выше, чем в плазме электронного эмиттера, и составляет десятки мкс. Из осциллограмм, представленных на рисунке 3.10 видно, что рост ионного тока насыщения из плазмы электронного эмиттера (1) начинается с запаздыванием ~ 10 мкс относительно ионного тока насыщения из пучковой плазмы (2), тогда как потенциал (3) и ионный ток насыщения в плазме электронного эмиттера изменяются синхронно.

Можно сделать вывод, что отрицательная обратная связь между потенциалом плазменного катода и плотностью тока ионов, поступающих из пучковой плазмы, действует с запаздыванием, которое обусловлено временем жизни ионов в пучковой плазме. Динамика ионной компоненты в плазме электронного эмиттера незначительна в силу более высокой подвижности ионов, обусловленной значительным радиальным градиентом потенциала плазмы, возникающего при инжекции обратного ионного потока. Полное время от момента генерации иона в пучковой плазме до ухода на анод или сетку плазменного катода составляет десятки мкс, а момент времени, при котором частота генерации ионов в пучковой плазме максимальна, не

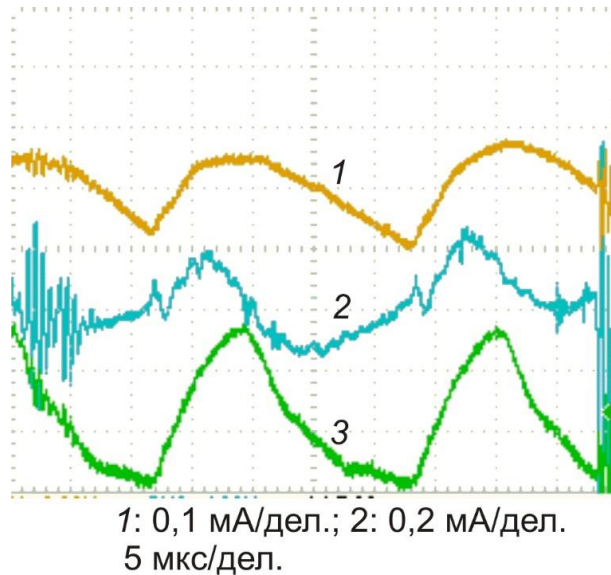


Рисунок 3.10 - Осциллограммы ионного тока насыщения из плазмы электронного эмиттера (1) и пучковой плазмы (2), плавающего потенциала зонда в плазме электронного эмиттера (3). Давление газа 0,2 Па. Ток разряд 1 А. Ускоряющее напряжение 100 В

соответствует моменту достижения максимального потенциала плазменного катода. Период колебаний определяется временем релаксации системы. С увеличением давления газа повышается частота генерации ионов в пучковой плазме и градиент потенциала в плазме электронного эмиттера, что приводит к снижению времени релаксации и соответствующему росту частоты колебаний. К такому же эффекту должно привести сокращение длины траектории ионов и, соответствующее, снижение времени диффузии ионов к стенкам разрядного промежутка (3.3).

Для создания условий, обеспечивающих ускоренный уход ионов из плазмы электронного эмиттера, в полости анода 2 (рисунок 3.1) устанавливали металлические стержни диаметром 4 мм и длиной 70 мм. Площадь собирающей поверхности анода была увеличена на 50 %. На рисунке 3.11 приведены зависимости частоты модуляции потенциала плазменного катода от давления газа в режимах, отличающихся собирающей площадью анода. Минимальное давление газа, при котором начинают наблюдаться автоколебания возросло на 30 % (с 0,17 до 0,22 Па), а частота колебаний потенциала эмитирующей плазмы снизилась на ~30 кГц (при одинаковых давлениях газа).

Обобщая результаты проведенных исследований, можно сделать вывод, что возникновение автоколебаний в источнике низкоэнергетических (несколько сотен эВ) электронов с плазменным катодом с сеточной стабилизацией в режиме высокоэффективного отбора электронов при повышенных давлениях газа (свыше 0,1 Па), обусловлено отрицательной обратной связью между потенциалом эмитирующей плазмы и частотой генерации ионов в

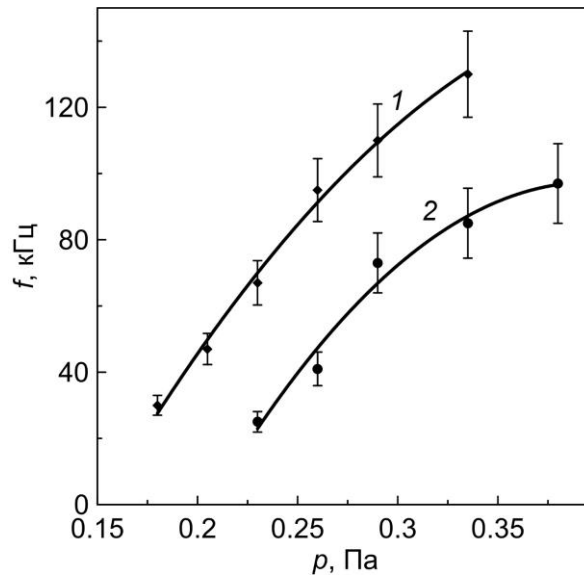


Рисунок 3.11 - Зависимости частоты колебаний плавающего потенциала зонда в плазме электронного эмиттера от давления газа. Площадь анода: 1 – 420, 2 – 630 см² от давления газа. Ток разряда 1 А. Ускоряющее напряжение 100 В

пучковой плазме, действие которой происходит с запаздыванием, определяемым временем жизни ионов в пучковой плазме.

3.3. Энергетический спектр пучка электронов, генерируемого в автоколебательном режиме эмиссии плазменного катода с сеточной стабилизацией

Автоколебательный режим эмиссии плазменного катода с сеточной стабилизацией позволяет поддерживать высокую эффективность извлечения электронов в широком диапазоне давлений газа и сохранять в целом устойчивую генерацию пучка низкоэнергетических электронов без возникновения эффекта контракции (рассмотрен в разделе 2.5) с полным переключением разрядного тока на коллектор электронов [162]. В автоколебательном режиме генерации ток пучка электронов остается практически постоянным, тогда как энергия электронов меняется с частотой от нескольких десятков до сотни кГц и амплитудой, величина которой зависит от давления газа и может достигать значений, близких к ускоряющему напряжению. Для успешного применения источников пучков низкоэнергетических электронов на основе плазменных катодов с сеточной стабилизацией отдельного рассмотрения требует вопрос об энергетическом спектре генерируемого пучка.

Экспериментальные исследования по этому направлению были проведены в источнике электронов с сеткой с размером ячейки 1,2x1,2 мм и перфорированным электродом толщиной 2

мм с диаметром отверстий 4 мм. Энергетические спектры пучка электронов измеряли методом задерживающего потенциала.

На рисунке 3.12а показаны спектры пучка электронов с током 2,5 А, генерируемом в режиме с сеткой 1,2х1,2 мм при ускоряющем напряжении 200 В и различных давлениях газа. С ростом давления газа положение максимума энергетического спектра смещается в область меньших значений энергий менее, чем на 10 эВ, вместе с тем при давлении газа более 0,44 Па ширина спектра резко увеличивается до ~140 эВ (рисунок 3.12б). Резкое уширение спектра наблюдается при переходе плазменного катода в автоколебательный режим, частота которого повышается с ~10 до 60 кГц при увеличении давления газа до ~0,8 Па.

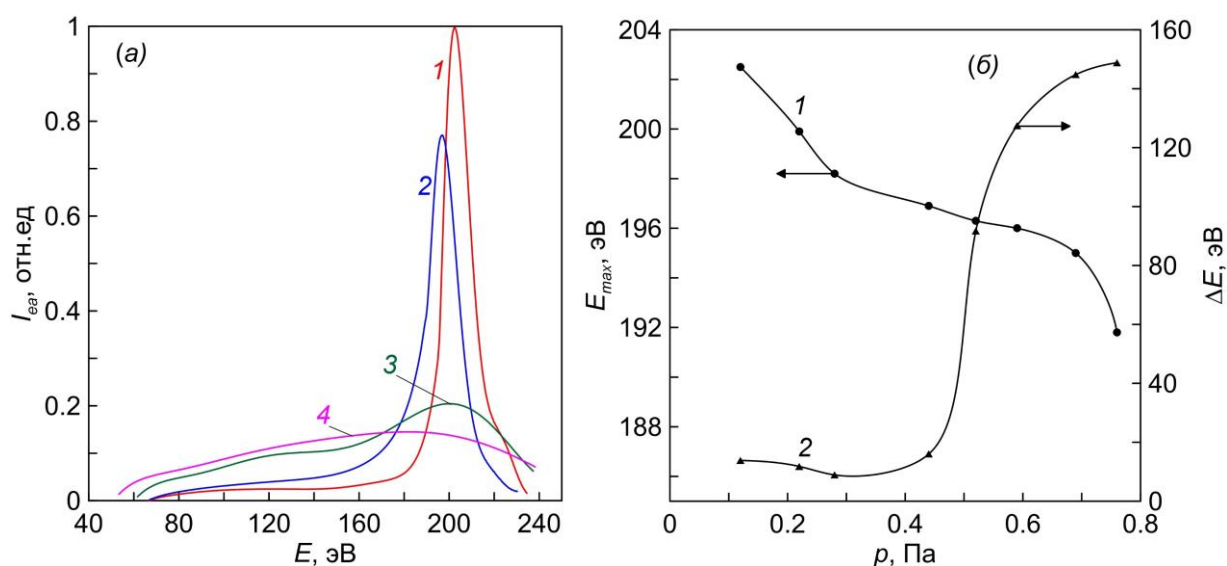


Рисунок 3.12 - Энергетические спектры пучка электронов (а) и зависимости положения максимума (1) и ширины энергетического спектра на полувысоте (2) (б) от давления газа.

Размер ячейки сетки 1,2х1,2 мм. Ток пучка 2,5 А. Ускоряющее напряжение 200 В. Давление газа (а): 1 – 0,12; 2 – 0,44; 3 – 0,52; 4 – 0,76 Па

При постоянном высоком давлении газа (~0,8 Па) увеличение тока пучка с 0,5 до 1,5 А сопровождается монотонным ростом ширины энергетического спектра электронов на полувысоте (рисунок 3.13) с ~6 до 110 эВ. Максимумы спектров соответствуют энергии ~196 эВ и практически не смещаются при изменении тока разряда в указанном диапазоне.

При использовании мелкоструктурной сетки (1,2х1,2 мм) положение максимумов энергетических спектров пучка электронов примерно соответствует величине ускоряющего напряжения, однако со снижением напряжения наблюдается уширение энергетических спектров (рисунок 3.14). Если при ускоряющем напряжении 250 В ширина спектра составляет ~6 % от значения энергии, соответствующей ускоряющему напряжению, то при снижении до 100 В ее величина достигает ~80 %.

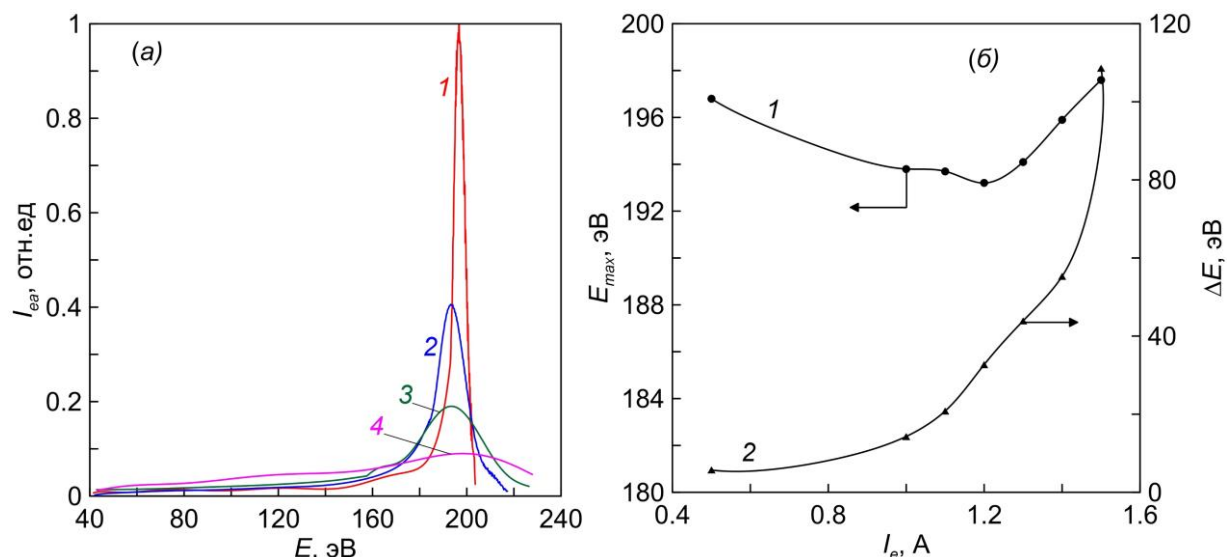


Рисунок 3.13 - Энергетические спектры пучка электронов (а) и зависимости положения максимума (1) и ширины энергетического спектра на полувысоте (2) от тока пучка. Размер ячейки сетки 1,2х1,2 мм. Давление газа 0,76 Па. Ускоряющее напряжение 200 В. Ток пучка (а): 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 1,2; 4 – 1,5 А

Таким образом, для условий генерации пучка электронов в источнике с сеткой 1,2х1,2 мм характерно незначительное смещение положения максимума энергетического спектра электронов при изменении давления газа и тока разряда, что обусловлено слабым изменением постоянной составляющей потенциала плазменного катода (см. рисунок 2.11). Вместе с тем, в режиме высокоэффективной эмиссии плазменного катода с сопутствующим возникновением

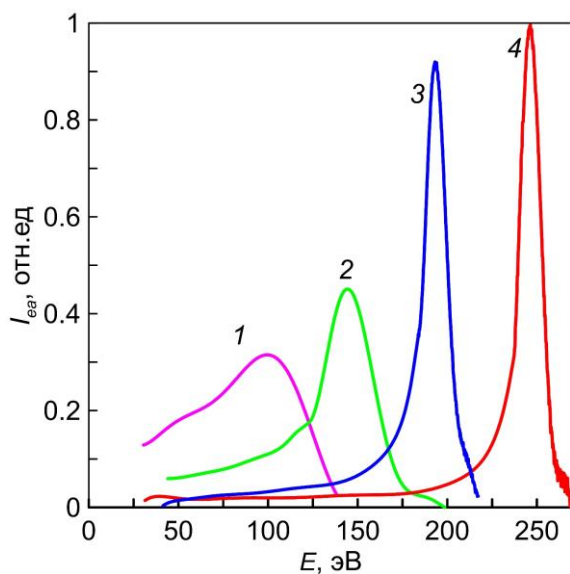


Рисунок 3.14 - Энергетические спектры пучка электронов. Размер ячейки сетки 1,2х1,2 мм. Давление газа 0,76 Па. Ток пучка 1 А. Ускоряющее напряжение: 1 – 100; 2 – 150; 3 – 200; 4 – 250 В

автоколебаний его потенциала происходит трансформация моноэнергетического пучка, в результате которой ширина энергетического спектра электронов возрастает на десятки % от величины, соответствующей ускоряющему напряжению. Очевидно, что увеличение ускоряющего напряжения и снижение тока пучка, сопровождающиеся снижением глубины модуляции потенциала плазменного катода (рисунок 3.6), ослабляет влияние автоколебаний на энергетический спектр.

Характер изменения энергетических спектров электронов при использовании крупноструктурного эмиссионного электрода несколько отличается. На рисунке 3.15 приведено семейство энергетических спектров, полученных в экспериментах с диаметром отверстий сетки 4 мм при различных давлениях газа. В отличие от режима с мелкой сеткой, увеличение давления газа приводит не только к увеличению ширины энергетического спектра, но и существенному смещению максимума распределения в сторону меньших значений энергии. При повышении давления газа в диапазоне $\sim 0,1 - 0,8$ Па максимум энергетического спектра электронов сместился до 60 эВ, а ширина спектра на половине высоты увеличилась с 5 до 35 % от величины ускоряющего напряжения (200 В). Для режима с крупноструктурной сеткой характерно плавное изменение ширины спектра с ростом давления газа без резких изменений, наблюдавшихся в экспериментах с сеткой $1,2 \times 1,2$ мм (рисунок 3.12б).

Увеличение тока пучка электронов сопровождается практически линейным уменьшением величины энергии, которой соответствует максимум энергетического спектра, и монотонным

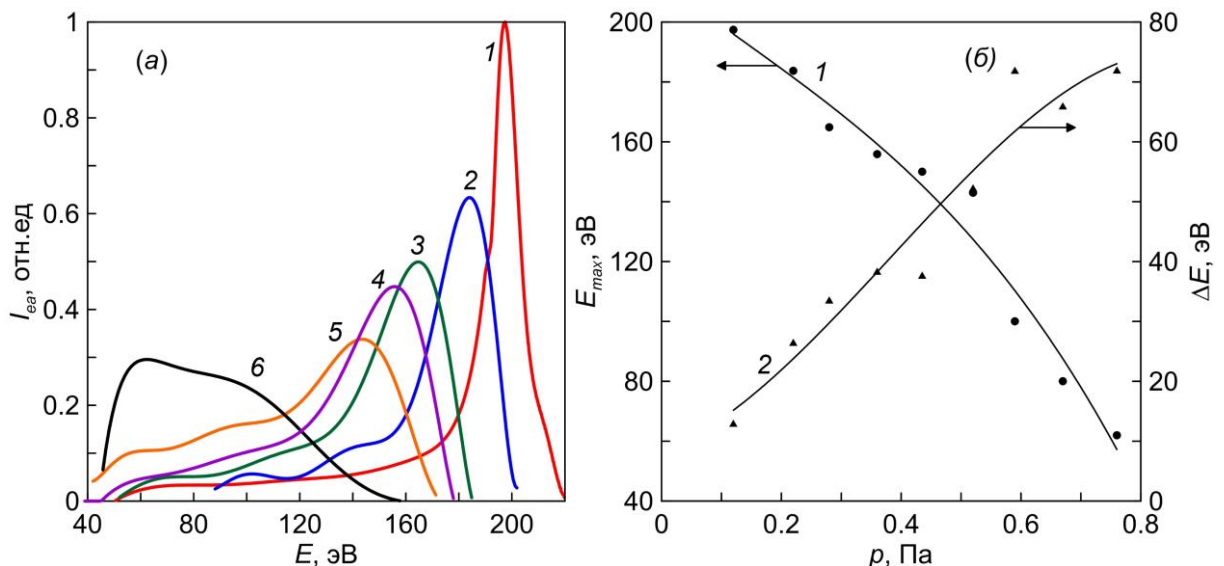


Рисунок 3.15 - Энергетические спектры пучка электронов (а) и зависимости положения максимума (1) и ширины энергетического спектра на полувысоте (2) (б) от давления газа. Диаметр отверстий сетки 4 мм. Ток пучка 2 А. Ускоряющее напряжение 200 В. Давление газа (а): 1 – 0,12; 2 – 0,22; 3 – 0,28; 4 – 0,36; 5 – 0,52; 6 – 0,76 Па

ростом ширины энергетического спектра на половине высоты вплоть до значений ~ 140 эВ (рисунок 3.16). Влияние ускоряющего напряжения на энергетические спектры электронов, как и в случае с мелкой сеткой, проявляется в росте ширины распределения на половине высоты (рисунок 3.17).

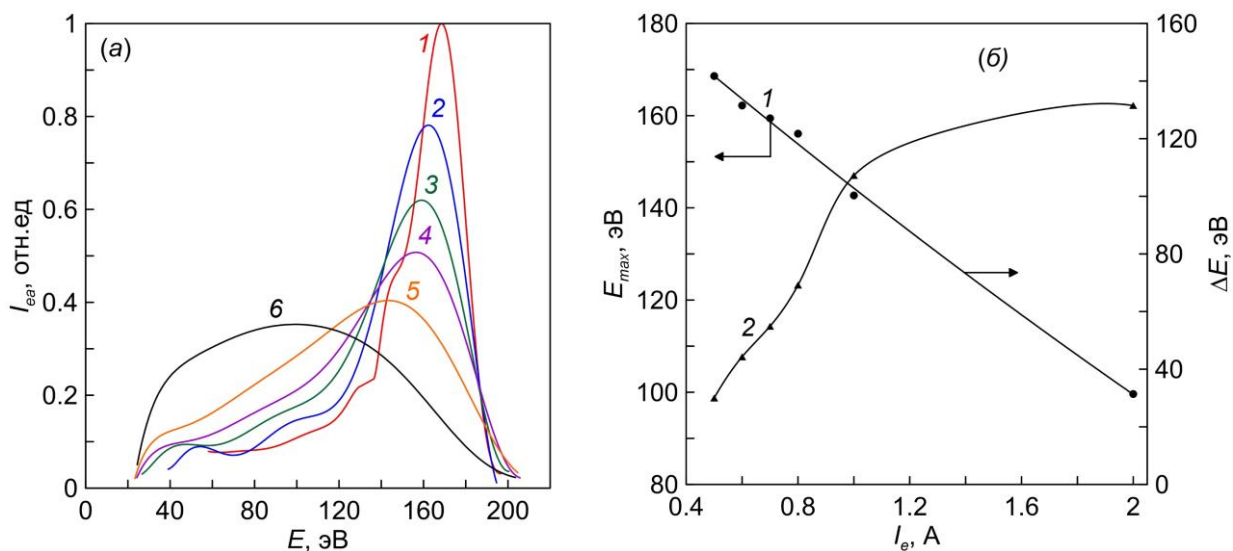


Рисунок 3.16 - Энергетические спектры пучка электронов (а) и зависимости положения максимума (1) и ширины энергетического спектра на полувысоте (2) (б) от тока пучка. Диаметр отверстий сетки 4 мм. Давление газа 0,76 Па. Ускоряющее напряжение 200 В. Ток пучка (а): 1 – 0,5; 2 – 0,6; 3 – 0,7; 4 – 0,8; 5 – 1; 6 – 2 А

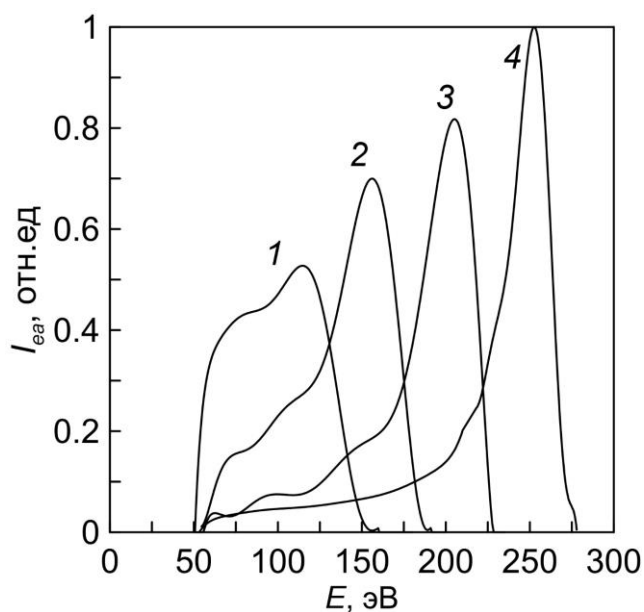


Рисунок 3.17 - Энергетические спектры пучка электронов. Диаметр отверстий сетки 4 мм. Давление газа 0,22 Па. Ток пучка 1 А. Ускоряющее напряжение: 1 – 150; 2 – 200; 3 – 250; 4 – 300 В

Для оценки степени влияния процессов в плазменном катоде на функцию распределения пучка электронов по энергиям необходимо учесть энергетическую релаксацию в области дрейфа пучка. Из анализа условий в области дрейфа следует, что столкновительный механизм релаксации [193] может обеспечить уширение энергетического спектра электронов менее, чем на 10 % от величины ускоряющего напряжения при максимальном сечении ионизации газа электронным ударом. Упругие столкновения приводят к незначительным потерям энергии электронами в условиях проведенного эксперимента [184]. Влияние на энергетический спектр углового рассеяния и тангенциальной составляющей скорости электронов по отношению к направлению поля анализирующей сетки энергоанализатора исключает использование коллиматора. Известно, что в плазме инертных газов, генерируемой пучком низкоэнергетических электронов, существенную роль может играть плазменно-пучковый механизм релаксации функции распределения электронов по энергиям, в основе которого лежит возбуждение ленгмюровских волн и нагрев тепловых электронов плазмы в результате столкновительного затухания волн [194]. Порог эффективной энергетической релаксации функции распределения электронов определяется концентрацией тепловых электронов в пучковой плазме n_t [194]:

$$n_t \geq 1.7 * 10^8 \langle E \rangle \sigma_t N_A^2, \quad (3.5)$$

где $\langle E \rangle$ - средняя энергия быстрых электронов, σ_t – транспортное сечение процесса взаимодействия электронов, N_A – концентрация атомов. Согласно расчетам, в условиях проведенных экспериментов критерий (3.5) не выполняется. Искажения энергетического спектра, обусловленные ограниченной разрешающей способностью энергоанализатора (раздел 3.1), не превышают 2 % от величины ускоряющего напряжения. Таким образом, совокупное действие указанных факторов не обеспечивает наблюдаемые изменения энергетических спектров, а характер спектров определяется главным образом автоколебательными процессами в плазменном катоде.

В заключение необходимо отметить, что автоколебательный режим генерации пучка электронов в источниках с плазменным катодом может быть применен для формирования плазмы в технологических процессах, требующих более высоких давлений газа, чем те, при которых работают традиционные источники с термокатодом [113], и ускоряющих напряжений, которые соответствуют энергии электронов вблизи максимумов сечений основных плазмохимических реакций [195, 196], но, вместе с тем, имеют значения значительно ниже, чем в подавляющем большинстве плазменных источников электронов [107]. К числу таких процессов можно отнести низкотемпературное диффузионное насыщение поверхностного слоя металлов частицами газа в плазме азота [196–199] и углеводородных газов [200–202], нанесение покрытий методами физического газозофазного осаждения с ионным сопровождением [21, 203–205],

плазмохимическое осаждение покрытий [206, 207]. Подобные процессы включают целый ряд возможных плазмохимических реакций, среди которых к наиболее значимым можно отнести генерацию ионов и диссоциацию молекулярных газов, поскольку концентрация их продуктов в значительной степени определяет скорость и результат технологической операции. Использование пучка с широким энергетическим спектром, перекрывающим диапазоны с высокими значениями сечений различных реакций [195, 196], может обеспечить увеличение эффективности ионно-плазменной обработки.

3.4. Выводы

1. В источнике низкоэнергетических ($\sim 10^2$ эВ) электронных пучков с плазменным катодом с сеточной стабилизацией в режиме высокоэффективной эмиссии электронов при повышенном давлении газа (свыше $\sim 0,1$ Па) возникают автоколебания потенциала эмитирующей плазмы, приводящие к периодическому (20 – 130 кГц) изменению энергии электронов в пучке с глубиной модуляции до 90 %, при этом глубина модуляции эмиссионного тока не превышает 20 %.

2. Возникновение автоколебаний обусловлено изменением потенциала эмитирующей электроны плазмы под действием обратного потока ионов из пучковой плазмы, при этом, поскольку величина изменения потенциала плазмы сопоставима с величиной ускоряющего напряжения источника электронов, возникает отрицательная обратная связь между потенциалом плазменного катода и частотой генерации ионов в пучковой плазме, что обеспечивает устойчивое функционирование источника электронов в режиме высокоэффективной эмиссии.

3. Возникновение автоколебаний в системе с отрицательной обратной связью обусловлено запаздыванием изменения потенциала эмитирующей плазмы относительно величины тока ионов из пучковой плазмы. Частота автоколебаний определяется временем жизни ионов в пучковой плазме, влияние динамики ионной компоненты в плазме электронного эмиттера несущественно в силу более высокой подвижности ионов из-за значительного радиального градиента потенциала эмитирующей плазмы, возникающего при инжекции обратного ионного потока.

4. Частота автоколебаний изменяется линейно с давлением газа и имеет немонотонную зависимость в функции ускоряющего напряжения, обусловленную зависимостью сечения ионизации электронным ударом от энергии электронов.

5. Автоколебательный режим эмиссии плазменного катода с сеточной стабилизацией обуславливает смещение максимума и уширение энергетического спектра пучка низкоэнергетических электронов, что необходимо учитывать при использовании такого режима в плазмохимических процессах с пороговым уровнем воздействия.

ГЛАВА 4. СИНТЕЗ ПОКРЫТИЙ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ В ПЛАЗМЕ НЕСАМОСТОЯТЕЛЬНОГО РАЗРЯДА С ПЛАЗМЕННЫМ КАТОДОМ С СЕТОЧНОЙ СТАБИЛИЗАЦИЕЙ

Одной из основных областей применения источников пучков заряженных частиц и генераторов плазмы является модификация поверхности материалов и синтез тонких пленок. Значительный интерес представляют покрытия, которые при относительно небольшой толщине (от долей до десятков мкм) кардинально изменяют свойства обработанных изделий и повышают их функциональные характеристики. Для вакуумно-плазменных методов модификации поверхности характерны сильно неравновесные условия, что принципиально отличает их от традиционных методов химикотермической обработки и позволяет получать покрытия с уникальными характеристиками. Энергия, приходящаяся на один атом растущего покрытия в таких условиях, существенно выше тепловой, что позволяет формировать необходимую микроструктуру и структурно-фазовое состояние покрытий при пониженной температуре. Величина удельной энергии повышается воздействием потока ионов, поступающего на поверхность покрытия в процессе его роста. Задача управляемого изменения удельной энергии имеет первостепенную важность для наиболее широко распространённого метода получения покрытий, в основе которого лежит магнетронное распыление [2]. Разделение функций генератора плазмы, обеспечивающего ионное сопровождение, и источника потока частиц, осаждаемых на подложках, создает условия для независимого управления в широких пределах основными рабочими параметрами непосредственно в процессе осаждения покрытий без изменения конфигурации магнетронной распылительной системы. Для ионизации газовой компоненты наиболее часто применяют ВЧ-разряды [46, 208] и электронные пушки с энергией электронов порядка нескольких кэВ [209]. Альтернативой таким способам, отличающейся простотой технической реализации, может выступать использование газоразрядных систем с плазменным катодом с сеточной стабилизацией, обеспечивающих возбуждение несамостоятельного разряда в области осаждения покрытий. Исследования, результаты которых были представлены в предшествующих главах, показали, что устройство такого типа способно устойчиво функционировать в широком диапазоне давлений газа и обеспечивать высокую эффективность извлечения электронов. Несомненным достоинством электронных эмиттеров с плазменным катодом с сетчатой стабилизацией является возможность задания энергии электронов вблизи значений, соответствующих максимуму сечения ионизации рабочего газа (~100 эВ для ряда технологических газов) электронным ударом, что обеспечит эффективную генерацию плазмы в камере осаждения покрытий. Настоящая глава посвящена исследованиям, направленным на реализацию возможностей эмиттера электронов с плазменным катодом с

сеточной стабилизацией для управления плотностью тока ионного сопровождения и изменения массового состава и зарядового состояния частиц реакционной газовой среды в магнетронной распылительной системе. Рассмотрено влияние тока эмиссии плазменного катода как на условия магнетронного распыления, так и на свойства покрытий, осаждаемых в реакционных средах.

4.1. Газоразрядная система устройства осаждения покрытий магнетронным распылением в плазме несамостоятельного разряда с плазменным катодом

Схема экспериментального устройства, показана на рисунке 4.1. Совместно с магнетронной распылительной системой был использован катодный модуль, основными элементами которого являлись полый катод 1 и полый анод 2. На торце анода был установлен сетчатый электрод 3 диаметром 80 мм. В зависимости от диапазона рабочих давлений использовались электроды в виде сетки с размерами ячеек 1,2x1,2 мм или перфорированной пластины с отверстиями 4 мм. Катодный модуль размещали на крышке рабочей камеры 4, имевшей диаметр 260 и высоту 290 мм. Сеточный электрод 3 был электрически изолирован от рабочей камеры. На боковой поверхности камеры располагался плоский сбалансированный магнетрон 5. В качестве распыляемых мишеней использовались 6 диски диаметром 80 мм и толщиной 4 мм.

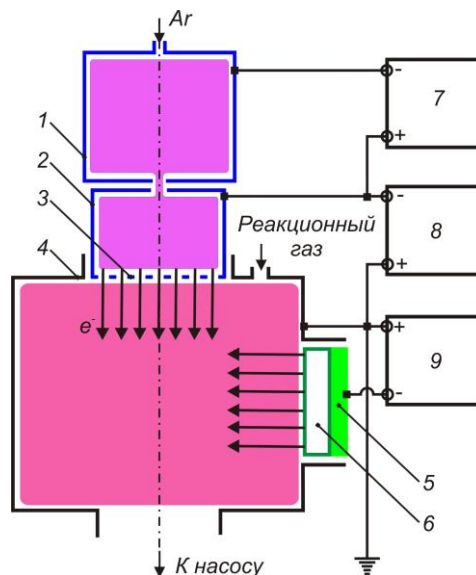


Рисунок 4.1 - Схема устройства для осаждения покрытий магнетронным распылением в плазме, генерируемой пучком низкоэнергетических электронов. 1 – полый катод, 2 – полый анод, 3 – сеточный электрод, 4 – рабочая камера, 5 – магнетрон, 6 – распыляемая мишень, 7, 8, 9 – источники питания

Для газового питания устройства использовался Аг высшего сорта по ГОСТ 10157 (объемная доля аргона не менее 99,993 %), который напускался в полость катода 1. Реакционный газы (N_2 особой чистоты 1 сорта по ГОСТ 9293; 99,999 %; C_2H_2 марки А по ГОСТ 5457-75; 99,5%) напускали непосредственно в рабочую камеру. Потоки газов устанавливали отдельно с помощью цифровых регуляторов расхода газа типа EL-FLOW (Bronkhorst High-Tech). В экспериментах, если это не будет оговорено отдельно, величину потока Аг задавали $30 \text{ см}^3/\text{мин}$. Давление газов в рабочей камере измеряли ионизационным датчиком ПМИ-10-2, подключённом к вакуумметру ВИТ-3. Рабочую камеру откачивали турбомолекулярным насосом с быстротой действия 500 л/с.

Ток эмиссии плазменного катода регулировали изменением тока разряда с помощью стабилизатора тока 7. Ускоряющее напряжение прикладывали между сеточным электродом и рабочей камерой с помощью стабилизатора напряжения 8. Ток разряда магнетрона задавался независимо источником питания 9.

Состав плазмы, генерируемой в рабочей камере, определяли методом оптической эмиссионной спектроскопии. Спектры оптической эмиссии плазмы регистрировали прибором HR2000 (OceanOptic), имеющим спектральный диапазон 200 – 1100 нм и оптическое разрешение $\sim 0,035 \text{ нм}$.

4.2. Влияние плазмы несамостоятельного разряда с плазменным катодом на характеристики магнетронного разряда

Инжекция быстрых электронов в камеру устройства для осаждения покрытий, обеспечивает ионизацию и диссоциацию (в случае реакционного синтеза покрытий) рабочей газовой среды. Параметры генерируемой плазмы зависят, главным образом, от тока эмиссии и энергии электронов, давления газа в камере, а состав плазмы определяется составом рабочего газа. В числе рабочих параметров процесса осаждения покрытий особое значение имеют плотность тока и энергия ионов на поверхности растущего покрытия, поскольку их величина оказывает существенное влияние на микроструктуру [2], структурно-фазовое состояние [210 – 212] и уровень внутренних напряжений покрытий [211].

В рассматриваемой в настоящей работе газоразрядной системе (рисунок 4.1) энергия ионов регулируется изменением напряжения смещения, прикладываемого между образцами и заземленной камерой, а плотность ионного тока определяется током эмиссии и эффективностью энергетической релаксации быстрых электронов. Плотность ионного тока насыщения из плазмы, генерируемой быстрыми электронами, линейно возрастает с увеличением тока эмиссии (рисунок

4.2а) и давления газа (рисунок 4.2б), достигает $\sim 2,1 \text{ mA/cm}^2$ при токе эмиссии электронов 4 А и давлении Ar $\sim 0,5 \text{ Па}$.

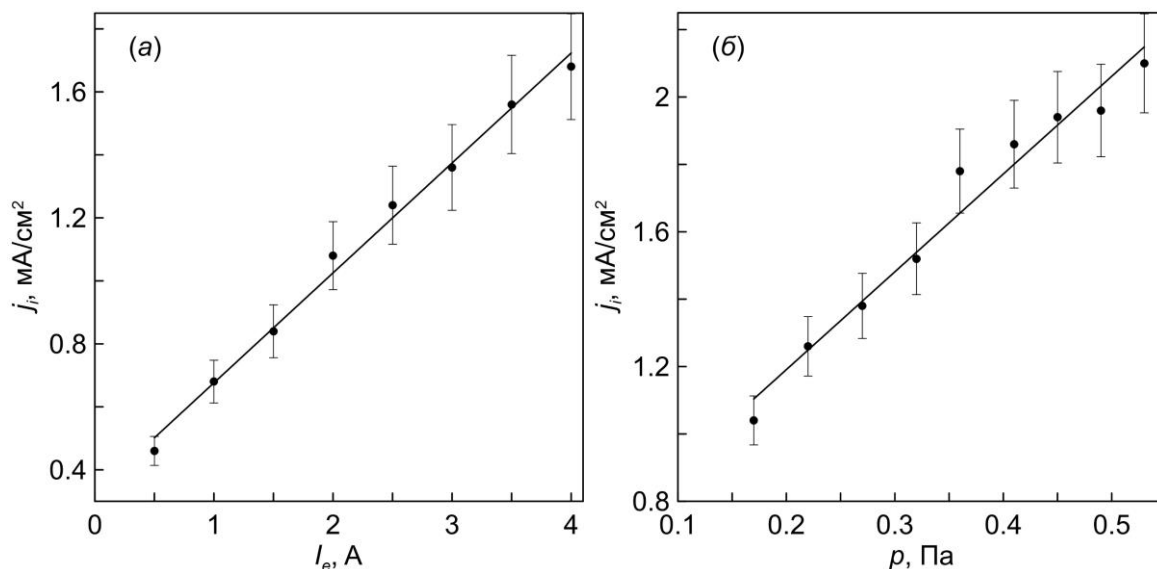


Рисунок 4.2 - Зависимости плотности ионного тока насыщения из плазмы несамостоятельного разряда с плазменным катодом от тока эмиссии электронов (а) и давления Ar (б). Ускоряющее напряжение 100 В. Давление газа (а) 0,36 Па. Ток эмиссии электронов (б) 4 А

Зависимость плотности ионного тока от ускоряющего напряжения, прикладываемого между сеткой и рабочей камерой, приведена на рисунке 4.3. Немонотонный характер изменения плотности ионного тока обусловлен зависимостью частоты ионизации газа электронным ударом от энергии электронов. Частота ионизации Ar быстрыми электронами была оценена из соотношения (3.2). В расчете сечения ионизации Ar была использована аппроксимация, полученная в работе [213], согласно которой среднеквадратическое отклонение аппроксимации от экспериментальных данных для электрон-атомных столкновений не превышает 2,7 %. Расчетная зависимость частоты ионизации Ar (рисунок 4.3) и экспериментально измеренной плотности ионного тока насыщения в функции ускоряющего напряжения с высокой точностью совпадают.

Эффективность генерации ионов (β) была оценена, как отношение полного тока ионов, генерируемых в рабочей камере, к току эмиссии плазменного катода. В диапазоне давления газа в рабочей камере 0.2 - 0.5 Па эффективность генерации ионов изменяется от ~ 1 до 2 (рисунок 4.4), что примерно соответствует отношению длины свободного пробега электронов к длине области дрейфа пучка.

Раздельным измерением токов на электроды газоразрядной системы определено, что доля тока первичных электронов, эмитированных плазменным катодом, затем рассеявшихся на

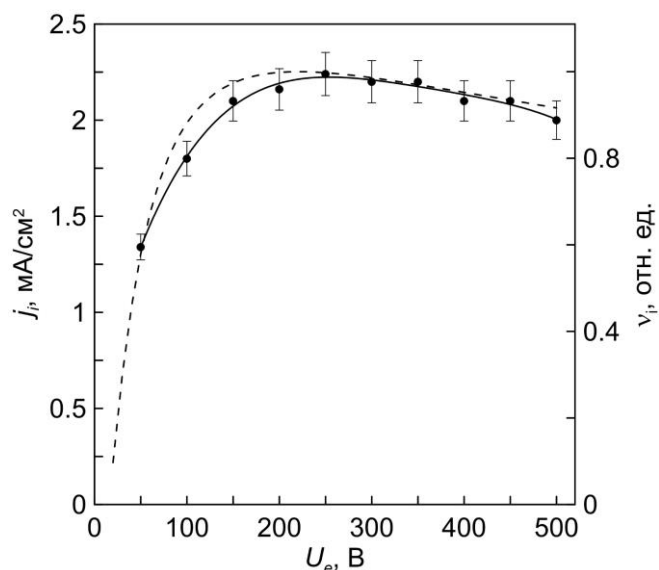


Рисунок 4.3 - Зависимости плотности ионного тока насыщения из плазмы
 несамостоятельного разряда с плазменным катодом и частоты ионизации Ag электронным
 ударом от ускоряющего напряжения. Ток эмиссии плазменного катода 4 А. Давление газа
 0,36 Па

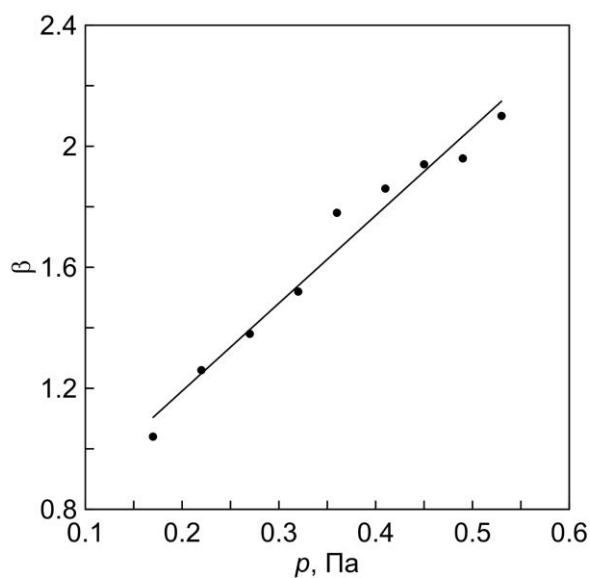


Рисунок 4.4 - Зависимость эффективности генерации ионов от давления газа. Ускоряющее
 напряжение 100 В. Ток эмиссии плазменного катода 4 А

частицах газа и захваченных магнитным полем магнетрона, составляет менее 0,3 % от тока эмиссии при давлении Ag 0,3 Па. С увеличением давления газа до 0,5 Па доля первичных электронов возрастает на ~0,2 %.

В отсутствие эмиссии плазменного катода напряжение горения магнетронного разряда с титановой мишенью в среде Ag монотонно возрастает с 490 до 640 В при увеличении тока разряда

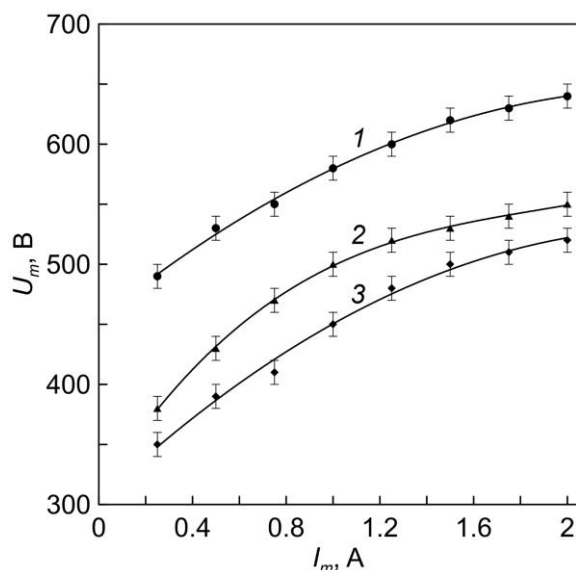


Рисунок 4.5 - Вольтамперные характеристики магнетронного разряда в отсутствие эмиссии плазменного катода. Давление Ar: 1 – 0,11; 2 – 0,3; 3 – 0,46 Па

с 0,25 до 2 А (рисунок 4.5). Рост давления газа в диапазоне 0,1-0,5 Па приводит к снижению напряжения горения разряда на 120-140 В.

Вольтамперная характеристика магнетронного разряда в общем виде может быть описана эмпирическим соотношением [59]:

$$I_m = kU_m^n, \quad (4.1)$$

где I_m , U_m – ток и напряжение горения разряда магнетрона, соответственно; k – константа, определяемая родом рабочего газа и распыляемой мишени, n – показатель эффективности удержания электронов в плазме магнетронного разряда, величина которого обычно лежит в диапазоне 2 – 15 [58]. Соотношение (4.1) достаточно точно описывает ограниченные участки вольтамперной характеристики, однако имеет значительное отклонение от экспериментальных данных при пониженных напряжениях. Для планарных систем с металлическими катодами в широком диапазоне давлений газа и напряжений горения разряда лучшее соответствие с экспериментально полученными вольтамперными характеристиками имеет соотношение [59]:

$$I_m = b(U_m - U_0)^2, \quad (4.2)$$

где b – параметр, зависящий от состава и давления рабочего газа; U_0 – минимальное напряжение, при котором поддерживается горение разряда.

На рисунке 4.6 приведены значения параметров b и U_0 , определенные линейной аппроксимацией экспериментальных данных (рисунок 4.5), построенных в координатах $U_m(I_m^{1/2})$. С увеличением давления газа от 0,1 до 0,46 Па величина U_{m0} снижается от ~410 до 250 В, b – возрастает с $2,8 \cdot 10^4$ до $3,9 \cdot 10^4$ А/В².

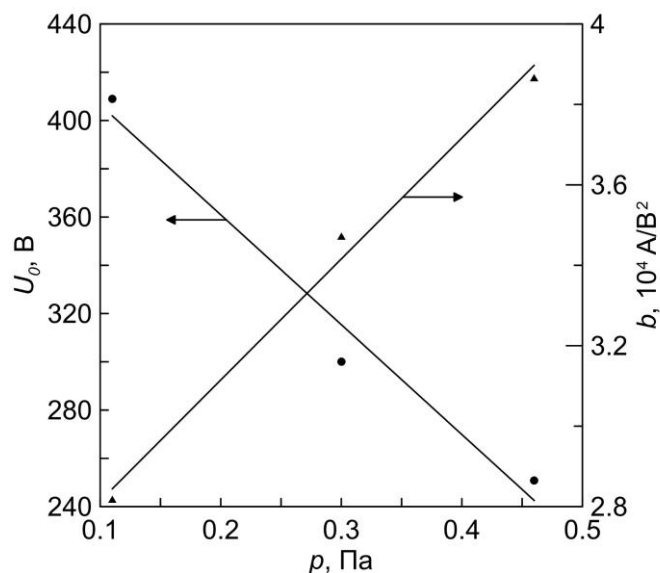


Рисунок 4.6 - Зависимости параметров b и U_0 вольтамперной характеристики магнетронного разряда с титановым катодом от давления Ar

Эмиссия электронов плазменным катодом приводит к снижению напряжения горения разряда магнетрона (рисунок 4.7). С увеличением тока эмиссии до 4 А напряжение горения разряда линейно снижается на 4 – 5 % (20 – 30 В).

В условиях несамостоятельного разряда с плазменным катодом ток в цепи катода магнетрона складывается из токов ионов, генерируемых в плазме собственного разряда магнетрона I_m , ионов, поступающих из плазмы несамостоятельного разряда I_b , и тока вторичных

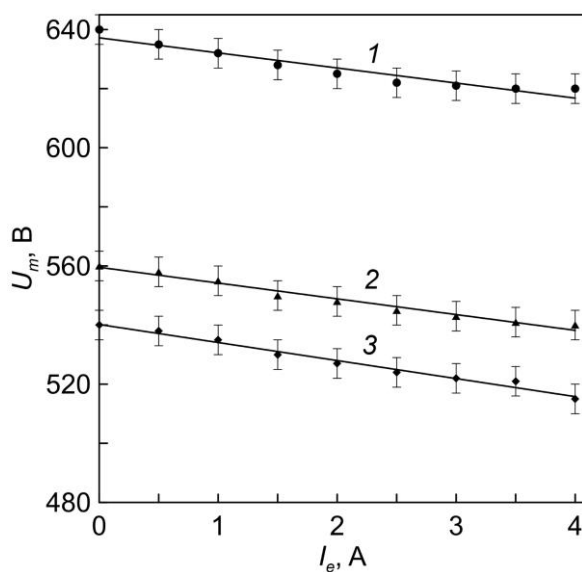


Рисунок 4.7 - Зависимости напряжения горения разряда магнетрона от тока эмиссии плазменного катода. Давление газа: 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,46 Па

электронов, возникающих в результате ион-электронной эмиссии с поверхности катода магнетрона:

$$I_{im} = (I_m + I_b)(1 - \gamma_m), \quad (4.3)$$

где γ_m – коэффициент вторичной ион-электронной эмиссии материала катода магнетрона. Основным механизмом генерации ионов в несамостоятельном разряде с плазменным катодом является ионизация газа быстрыми электронами [21, 195, 215]. Величина ионного тока из плазмы разряда определяется эффективностью генерации ионов (рисунки 4.4, 4.3), током эмиссии электронов I_e (рисунок 4.2) и соотношением площадей катода магнетрона S_m и общей площади электродов S_i , на которые возможен уход ионов из плазмы. В общем случае ток ионов, поступающих на катод магнетрона из плазмы несамостоятельного разряда, может быть определен как:

$$I_b = \beta I_e \frac{S_m}{S_i}. \quad (4.4)$$

Используя соотношения (4.2) – (4.4), напряжение горения разряда магнетрона с учетом влияния частиц, поступающих из плазмы несамостоятельного разряда, можно представить в виде:

$$U_m = U_{m0} \sqrt{\frac{1}{1-\gamma_m} - \beta \frac{I_e S_m}{I_m S_i}} + U_0, \quad (4.5)$$

где U_{m0} – напряжение горения разряда магнетрона в отсутствие несамостоятельного разряда, равное $(I_m / b)^{1/2}$. Относительная величина снижения напряжения горения разряда магнетрона под действием плазмы несамостоятельного разряда определяется выражением под квадратным корнем. Величина коэффициента ионно-электронной эмиссии титана в диапазоне энергий, соответствующих напряжению горения разряда магнетрона, составляет ~0,1-0,15 [216]. Согласно оценкам, выполненным с использованием полученных экспериментально данных и соотношения (4.5), напряжение горения разряда магнетрон в условиях несамостоятельного разряда снижается не более, чем на 5 % при токе эмиссии плазменного катода 4 А, что соответствует результатам измерений (рисунок 4.6).

Таким образом, несамостоятельный разряд, поддерживаемый эмиссией плазменного катода в среде инертного газа в рассматриваемом диапазоне токов, оказывает слабое влияние на горение магнетронного разряда, тем не менее заметный вклад (~5 %) дает ионная компонента плазмы, тогда как вклад быстрых электронов на порядок величины меньше. Это является принципиальным отличием от систем с внешней инжекцией электронов непосредственно в плазму магнетронного разряда [73-75, 217] и может быть использовано для активации и независимого управления параметрами рабочей среды для осаждения покрытий, тогда как указанные магнетронные системы нацелены на снижение рабочего давления.

В одной из первых систем такого типа электроны инжектировали из дугового разряда с полым катодом непосредственно в магнитное поле магнетрона [73]. Ток эмиссии электронов достигал 5 А, а эффективность генерации ионов инжектированными электронами составляла ~45 - 50 %. В режиме с внешней инжекцией электронов обеспечивалось снижение рабочего давления магнетрона до $7 \cdot 10^{-3}$ Па, тогда как в режиме без дополнительной инжекции электронов с эквивалентным разрядным током рабочий диапазон давления лежал в пределах 0,4-4 Па.

Комплексное решение задачи снижения рабочего давления магнетронной распылительной системы достигнуто использованием двухступенчатой схемы с инжекцией электронов из вспомогательного разряда через отверстие в катоде магнетрона [74]. Электронный эмиттер на основе разряда с полым катодом располагался за плоскостью катода магнетрона. Электроны, инжектированные в основной разрядный промежуток через слой катодного падения потенциала, обеспечивали ионизацию газа. При токе разряда магнетрона 100 - 200 мА дополнительная эмиссия электронов из вспомогательного разряда с током 30 мА обеспечивала снижение рабочего давления газа в 4 раза (до 0,07 Па). Использование безгазового электронного эмиттера на основе вакуумной дуги позволило снизить рабочее давления магнетронного разряда до 0,02 Па [75], а создание условий, которые обеспечивают самораспыление катода и плотность потока ионов, достаточную для зажигания магнетронного разряда (10^{17} ион/см²с) и достигаемую инжекцией электронов из вакуумной дуги (150 А, 30 мкс), позволило реализовать вакуумный (10^{-3} Па) режим работы магнетрона [217].

Рассматривая исследуемое в настоящей работе газоразрядное устройство, сочетающее плазменный катод с сеточной стабилизацией и магнетронную распылительную систему, необходимо также отметить отличие от двухступенчатых устройств, в которых ионная компонента плазмы разряда, поддерживаемого эмиссией плазменного катода, играет ключевую роль в функционировании распылительной системы. Такое устройство описано в работе [218]. Для генерации плазмы был использован источник электронов на основе дугового разряда с холодным полым катодом и сепаратором капельной фракции [219]. Электроны инжектировали в распылительную ячейку, ограниченную электродом, который состоял из шести плоских трапециевидных металлических мишеней общей площадью 650 см². Мишени были установлены вокруг оси газоразрядной системы. Ток разряда в электронном источнике составлял 30 А (при кратковременных и 15 А при длительных процессах), а ток основного разряда, поддерживаемого в распылительной ячейке, достигал 13 А. При отрицательном напряжении смещения 1000 В плотность ионного тока на мишени достигала ~2 мА/см². Изменение концентрации металлической компоненты плазмы и скорости роста покрытий обеспечивалось, главным образом, регулировкой напряжения смещения мишеней.

В отличие от устройства [218], магнетронная распылительная система при совместной работе с плазменным катодом с сеточной стабилизацией функционирует в самостоятельном режиме. Однако, необходимо отметить, что влияние плазмы разряда несамостоятельного разряда с плазменным катодом на магнетронный разряд в рассматриваемом диапазоне токов несущественно при работе в инертном газе, тогда как в реакционных средах должно быть учтено влияние плазмохимических процессов, инициируемых быстрыми электронами.

4.3. Влияние эмиссии плазменного катода на характеристики магнетронного разряда в реакционной среде

Характеристики магнетронного разряда, поддерживаемого в среде реакционного газа, в значительной степени зависят от давления газа [220, 221]. Взаимодействие частиц газа с распыляемой мишенью сопровождается образованием соединений, коэффициенты распыления и вторичной ионно-электронной эмиссии которых отличаются от таковых для исходного материала мишени. Вклад реакционных процессов обуславливает нелинейный характер изменения напряжения горения магнетронного разряда и скорости распыления мишени. Активацией реакционной среды в несамостоятельном разряде с плазменным катодом можно регулировать массовый состав и зарядовое состояние частиц, что, в свою очередь, приведет к изменению условий горения магнетронного разряда.

Реакционное магнетронное распыление в условиях несамостоятельного разряда с плазменным катодом было исследовано в системе с Ti мишенью и газовой смесью Ag/N₂. Выбор такой системы обусловлен значительным интересом к покрытиям на основе нитрида титана (TiN), обладающих высокой твердостью (~20 ГПа), превосходными защитными свойствами в отношении эрозионного износа, коррозии [21, 222-224], низким электрическим сопротивлением (~10⁻⁵ Ом·см) [225]. TiN составляет основу ряда нанокомпозитных покрытий, обладающих повышенной термической стабильностью (вплоть до 1200 °C) и сверхтвердостью [226].

На рисунке 4.8 приведены зависимости напряжения горения магнетронного разряда с Ti мишенью в функции потока N₂, полученные в режиме стабилизации тока разряда. Зависимости имеют характерный гистерезис, который, как известно, проявляется при относительно большой площади мишени или невысокой скорости ухода химически активных частиц газа из рабочего объема [227]. В отсутствие потока N₂ напряжение горения разряда составляет ~360 В при токе разряда магнетрона 1 А. С увеличением потока N₂ до ~7 см³/мин, сопровождающегося формированием на поверхности мишени нитридного слоя (TiN), напряжение горения разряда возрастает до 390 В. При больших потоках N₂ напряжение горения разряда практически не

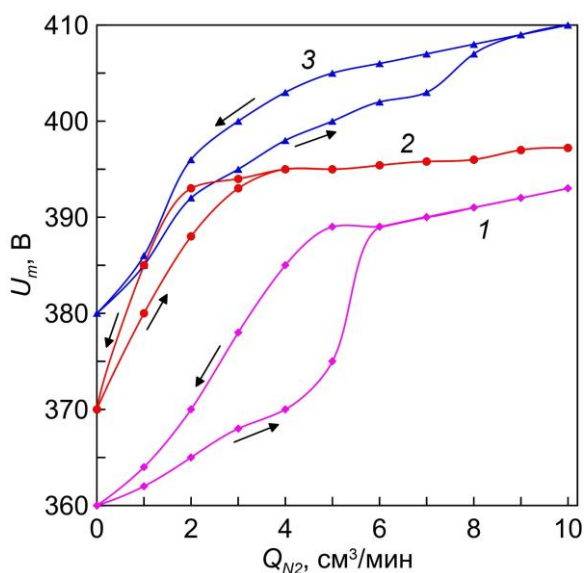


Рисунок 4.8 - Зависимости напряжения горения разряда магнетрона от потока N_2 . Ток разряда: 1 – 1; 2, 3 – 2 А. Ток эмиссии плазменного катода: 1, 3 – 0; 2 – 4 А

меняется, что указывает на доминирование роста нитридного слоя над его распылением. Установившееся значение напряжения горения при заданном токе разряда и давлении газовой смеси Ar/N_2 определяется коэффициентом вторичной ионно-электронной эмиссии TiN . В плазме магнетронного разряда с Ti катодом, генерируемой в среде Ar и N_2 в режиме постоянного тока и в среднечастотном диапазоне, основную долю ионов составляют Ar^+ [228]. Коэффициент вторичной ионно-электронной эмиссии TiN при бомбардировке ионами Ar^+ на ~5-11 % ниже, чем у чистого Ti [229, 230], что приводит к пропорциональному росту напряжения горения разряда. После перехода в режим распыления мишени, полностью покрытой нитридным слоем, снижение потока реакционного газа (в диапазоне потоков больше 0) не приводит к уменьшению напряжения горения разряда до исходных значений, ввиду снижения скорости адсорбции газа на поверхности нитридной мишени [220] и сохранения повышенной концентрации в рабочем объеме, а также снижения коэффициента распыления на порядок величины (~0,07-0,09 при энергии ионов Ar^+ 300 – 400 В [21]) относительно значений для чистого Ti (0,33 - 0,66 [230]).

Увеличение интенсивности распыления мишени повышением тока разряда до 2 А, сопровождающегося также ростом напряжения горения на ~ 30 В (рисунок 4.8 кривая 3), смещает величину потока N_2 , при котором происходит переход в режим распыления нитридной мишени, в сторону больших значений (вплоть до 9 см³/мин).

Генерация Ar/N_2 плазмы в несамостоятельном разряде с плазменным катодом вызывает обратный эффект. Из зависимости, показанной на рисунке 4.8 (кривая 2), видно, что инжекция электронов с током 4 А приводит к значительному (до 4 см³/мин) снижению величины потока N_2 , при которой происходит переход в режим распыления нитридной мишени. Сокращение

переходного участка гистерезиса обусловлено увеличением скорости образования нитридного слоя на поверхности мишени, которое вызвано изменением концентрации реакционных частиц в рабочем объеме.

Состав плазмы был исследован методом оптической эмиссионной спектроскопии. Типичный спектр оптической эмиссии плазмы показана на рисунке 4.9. Наибольшую интенсивность имеют линии Ag 750,4 и 811,5 нм, соответствующие переходам в метастабильные состояния $2p_1 \rightarrow 1s_2$ и $2p_9 \rightarrow 1s_5$ с энергиями нижнего и верхнего уровней 11,83; 13,08 и 11,55; 13,48 эВ, соответственно. Интенсивности линий азота на два порядка величины меньше. На рисунке 4.10 показана зависимость интенсивности линии Ag (811,5 нм) от потока N_2 . В отсутствии эмиссии плазменного катода интенсивность линии возрастает и достигает насыщения при увеличении потока N_2 до 8 см³/мин. Уровень интенсивности линии при снижении потока N_2 после перехода в режим распыления нитридной мишени лежит несколько выше, чем на ветви гистерезиса, полученной при нарастании потока N_2 . Для разрядов низкого давления концентрация метастабильных атомов Ag в значительной степени определяется электронной температурой плазмы [231], на величину которой влияет приведенная напряженность электрического поля E_m / n , где E_m – напряженность электрического поля, n – концентрации газа [184]. Повышенные значения напряжения горения разряда в режиме распыления нитридного слоя (рисунок 4.8) на фоне слабого увеличения давления газовой смеси (менее 1 % при одинаковых потоках N_2) обуславливают большую величину электронной температуры и, соответственно, концентрации метастабильных частиц Ag.

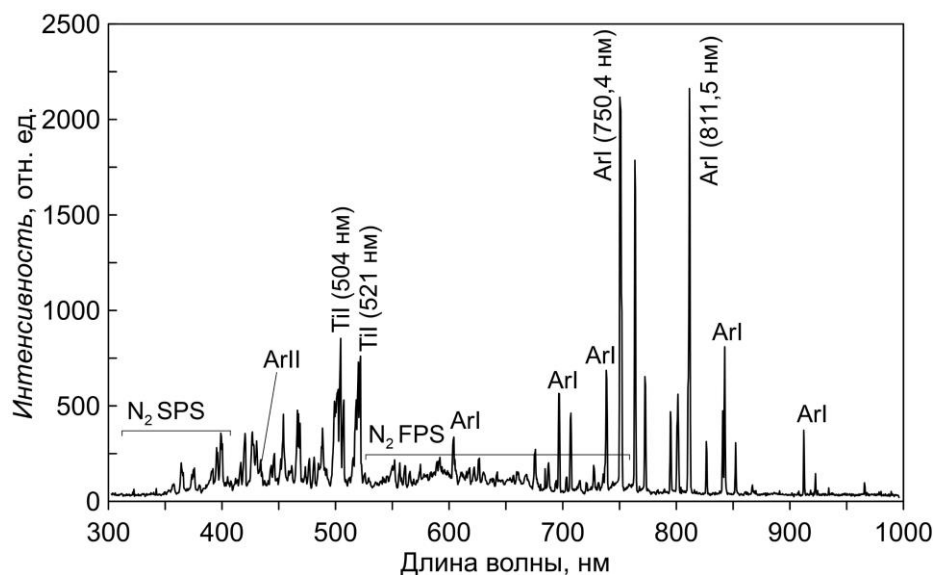


Рисунок 4.9 - Типичный спектр плазмы, генерируемой в Ar/ N_2 смеси при совместной работе магнетронной распылительной системы с Ti катодом и плазменного катода с сеточной стабилизацией

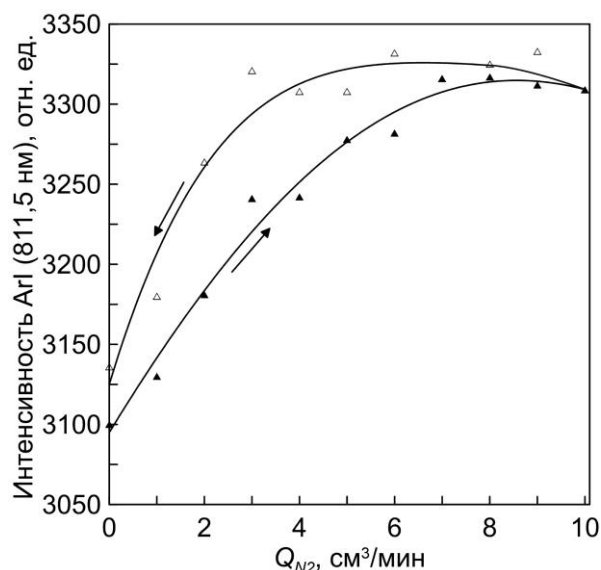


Рисунок 4.10 - Зависимость интенсивности линии оптической эмиссии Ar (811,5 нм) от потока N_2 в отсутствии пучковой плазмы

Электронная температуры была оценена спектрометрическим методом [232], для чего были измерены интенсивности линий оптической эмиссии Ar, возникающие в диапазоне длин волн 420 – 870 нм. Было определено, что величина электронной температуры плазмы магнетронного разряда составляет $\sim 3,5$ эВ и возрастает в режиме распыления нитридной мишени на ~ 5 %. Для проверки данных проведены измерения с использованием двойного зонда. Результаты зондовой диагностики согласуются с оцененными значениями, однако погрешность зондовых измерений превышала диапазон изменения электронной температуры. Наблюдаемое приращение электронной температуры соответствует увеличению константы скорости образования метастабильных атомов Ar на 2,5 % (выражение для которой было определено в [233, 234]) и согласуется с относительным изменением интенсивности линий Ar.

Увеличение потока N_2 при работе газоразрядной системы в отсутствие эмиссии плазменного катода сопровождается ростом отношения интенсивности линии Ar 811,5 нм (I_{Ar811}) к интенсивности линии, соответствующей оптическому переходу из более высокоэнергетического состояния 750,4 нм (I_{Ar750}) (рисунок 4.11). Отношение I_{Ar811}/I_{Ar750} отражает изменение функции распределения электронов по энергиям, и увеличение I_{Ar811}/I_{Ar750} указывает на снижение электронной температуры плазмы [235]. Определено, что величина электронной температуры снижается на $\sim 0,1$ эВ при увеличении потока N_2 до 10 см³/мин. Вместе с тем, известно, что в плазме тлеющего разряда отношение E_m/n возрастает при увеличении парциального давления N_2 в Ar/ N_2 смеси [236]. Из чего следует, что с увеличением потока N_2 преобладает рост потерь энергии в столкновениях электронов с частицами азота, тогда как увеличение E_m/n оказывает меньшее влияние.

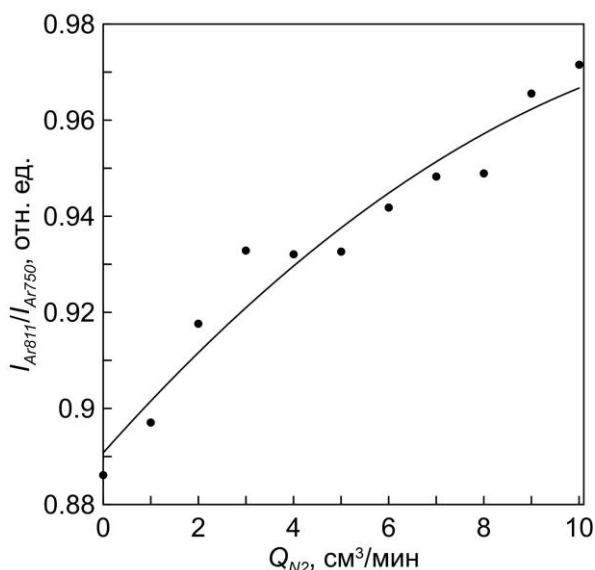


Рисунок 4.11 - Зависимость отношения интенсивностей линий оптической эмиссии Ar (811,5 и 750,4 нм) от потока N_2

Наиболее интенсивные линии азотной компоненты в спектрах оптической эмиссии плазмы соответствуют колебаниям первой отрицательной системы N_2^+ с длиной волны 391,4 нм, молекулярным нейтралам N_2 (337,1 нм) и атомам N (746,8 нм). При увеличении потока до 10 см³/мин, интенсивности линии N_2 и N возрастают практически линейно, линия N_2^+ возросла в ~30 раз (рисунок 4.12 кривые 1). Основной вклад в возбуждение и ионизацию N_2 в магнетронном разряде вносят прямые электронные удары молекул в основном состоянии: ~78 % (возбуждение) и ~84 % (ионизация), причем доля этих процессов возрастает при увеличении потока N_2 [237]. Атомарный азот возникает в плазме магнетронного разряда преимущественно (~80 %) в результате диссоциативного возбуждения ($N_2 + e \rightarrow N + N^* + e$) и диссоциативной ионизации ($N_2 + e \rightarrow N + N^+ + e$) прямым электронным ударом [237].

Степень диссоциации N_2 была оценена из отношения линий атомарного (380,5 нм) и молекулярного (746,8 нм) азота с использованием соотношения [238]:

$$\frac{[N]}{[N_2]} = \frac{R_{337} \nu_{337} A_{337} k_{N_2}^{dir} \tau_{337} I_{746}}{R_{746} \nu_{746} A_{746} k_N^{dir} \tau_{746} I_{337}}, \quad (4.7)$$

где R – параметр, зависящий от объема занимаемого плазмой, телесного угла и спектральной чувствительности прибора; A , ν – вероятность и частота оптического перехода, соответственно; $k_{N_2}^{dir}$, k_N^{dir} – константы скорости возбуждения прямым электронным ударом N_2 и N, соответственно, τ – время жизни возбужденного состояния; I_x – интенсивность линии оптической эмиссии. Спектральная чувствительность прибора HR2000 была определена по результатам прямых измерений спектра излучения калиброванной галогеновой лампы AvaLight-HAL-CAL (Avantes). Характеристики излучательных переходов, взятые из литературных источников [238,

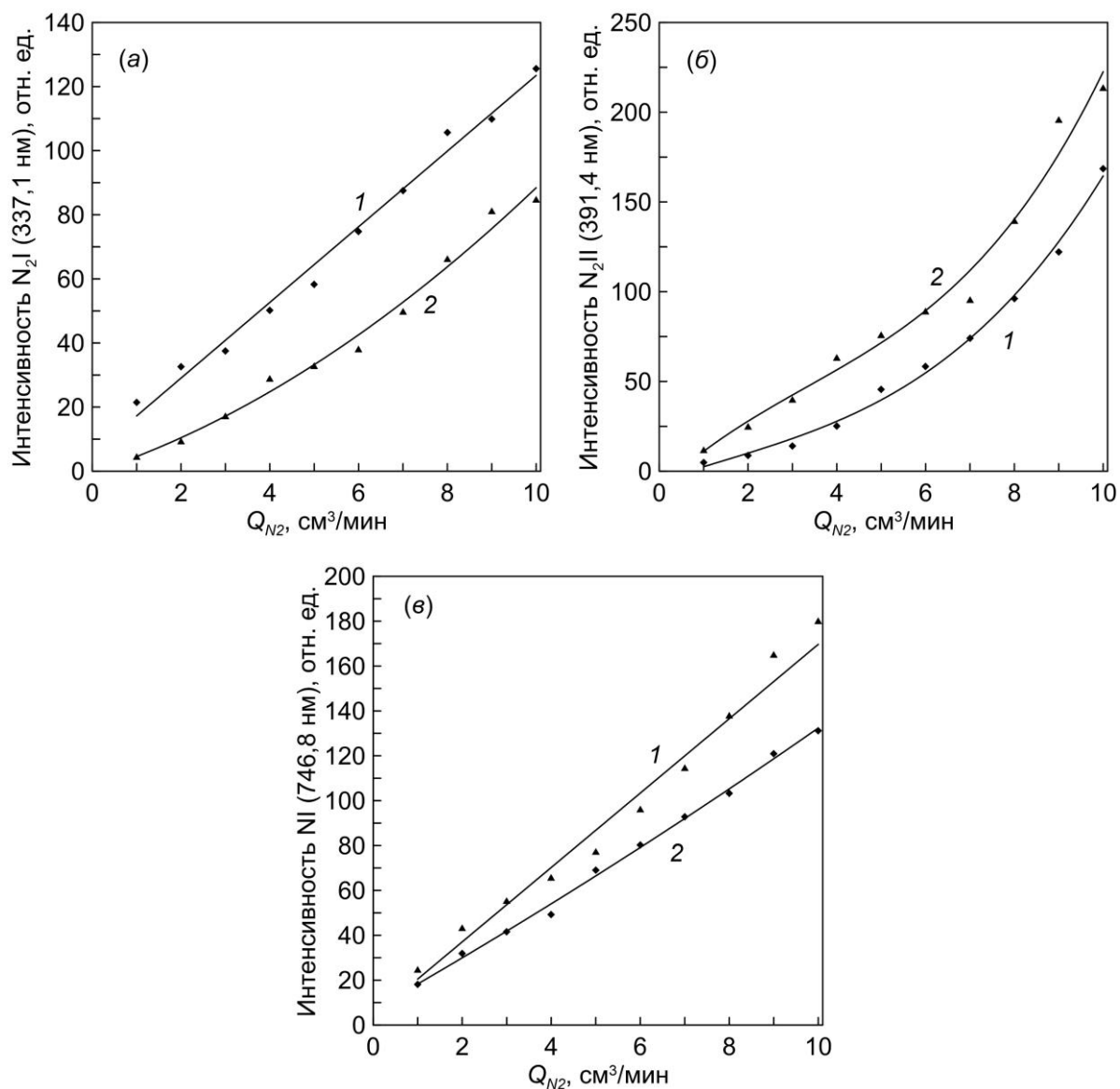


Рисунок 4.12 - Зависимости интенсивностей линий оптической эмиссии молекулярных нейтралов N_2 (337,1 нм) (а) и ионов N_2^+ (391,4 нм) (б), атомов N (746,8 нм) (в) от потока N_2 . Ток эмиссии плазменного катода: 1 – 0, 2 – 4 А

239], приведены в таблице 4.1. Величина $k_{N_2}^{dir}/k_N^{dir}$ была определена для электронной температуры 3,5 эВ с использованием данных [239].

Таблица 4.1. Характеристики излучательных переходов

λ , нм	Переход	τ , нс	A , 10^7 1/с
337,1	$N_2 (C, 0) \rightarrow (B, 0)$	37	1,41
746,8	$N (3p \ ^4S^0 \rightarrow 3p \ ^4P)$	26,3	1,9

Согласно оценкам, степень диссоциации N_2 в магнетронном разряде с током 2 А в отсутствие эмиссии плазменного катода снижается с 1,4 до 1 % при увеличении потока N_2 в диапазоне 1-10 $см^3/мин$ (рисунок 4.13 кривая 1). Степень диссоциации N_2 имеет типичные значения для магнетронных распылительных систем постоянного тока и среднечастотного диапазона, снижение величины степени диссоциации с потоком N_2 обусловлено изменением функции распределения электронов по энергиям (снижением электронной температуры) [237, 240].

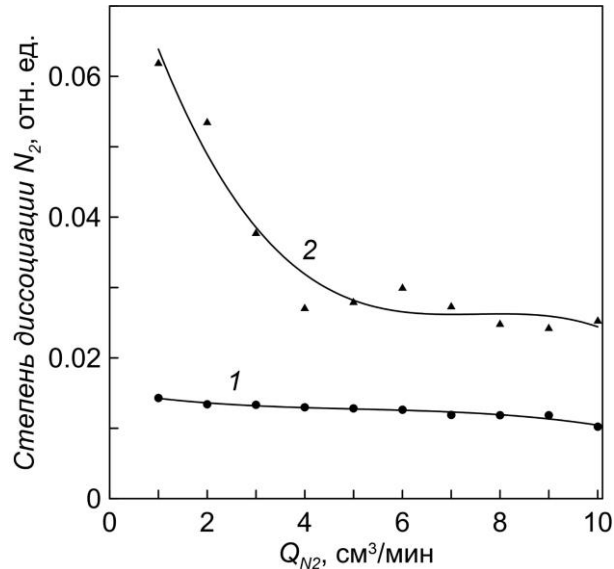


Рисунок 4.13 - Зависимости степени диссоциации N_2 от потока N_2 . Ток пучка электронов:

1 – 0, 2 – 4 А

Эмиссия плазменного катода, обеспечивающая генерацию плазмы в рабочей камере, существенно изменяет состав азотной компоненты. С увеличением тока эмиссии до 4 А при постоянной величине потока N_2 10 $см^3/мин$ интенсивность линии атомарного азота N (746,8 нм) возрастает в ~1,5 раза (рисунок 4.14), тогда как интенсивность линии молекул N_2 (337,1 нм) монотонно уменьшается. Разнонаправленный характер изменения интенсивностей линий атомарного и молекулярного азота при увеличении концентрации электронов в рабочем объеме не может быть связан с изменением частоты возбуждения частиц и обусловлен увеличением степени диссоциации N_2 . Величина степени диссоциации N_2 , оценённая с использованием соотношения (4.7), повысилась с 1 до 2,5 % при увеличении тока эмиссии электронов с 0 до 4 А.

Зависимости интенсивности линий N_2 (337,1 нм) и N (746,8 нм) от потока N_2 для режима с эмиссией плазменного катода сохраняют линейный характер, однако скорость роста интенсивности атомарной компоненты с потоком N_2 выше, чем в режиме без эмиссии плазменного катод, тогда как для молекул она снизилась (рисунок 4.12 а, в, кривые 2). Степень диссоциации N_2 достигает наибольших значений (~6 %) при минимальном потоке N_2 и снижается

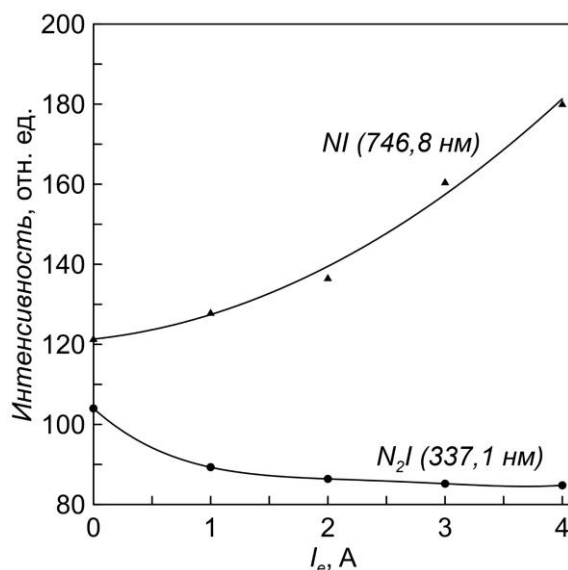


Рисунок 4.14 - Зависимости интенсивностей линий оптической эмиссии молекул N₂ (337,1 нм) и атомов N (746,8 нм) (в) от тока эмиссии плазменного катода

до 2,5 % при увеличении потока N₂ до 10 см³/мин (рисунок 4.13, кривая 2). Таким образом, инжекция электронов с током 4 А и энергией 100 эВ в рабочую камеру приводит к увеличению концентрации атомарного азота более, чем в 2,5 раза, что существенно изменяет условия распыления мишени.

Характер изменений отражают зависимости интенсивности линии Ti (504 нм) от потока N₂, показанные на рисунке 4.15. На графиках приведены относительные значения интенсивности линии, отнесенной к интенсивности при нулевом потоке N₂. С увеличением потока N₂ при

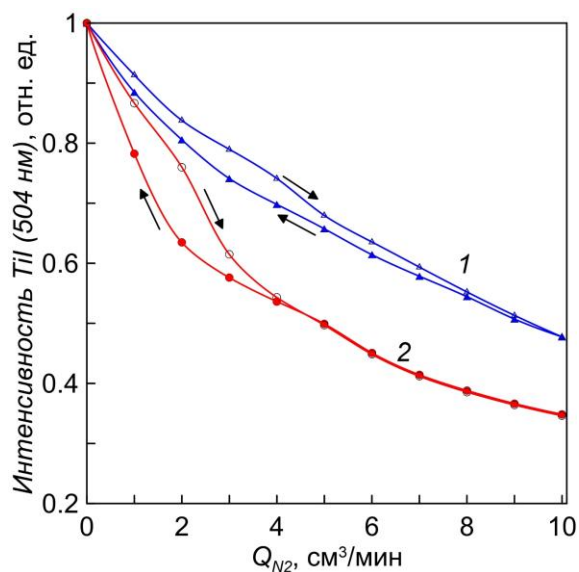


Рисунок 4.15 - Зависимости интенсивности линии оптической эмиссии Ti (504 нм) от потока N₂. Ток эмиссии плазменного катода: 1 – 0, 2 – 4 А

постоянном токе разряда магнетрона интенсивности линии снижаются. На обратной ветви зависимостей, полученных при снижении потока N_2 , величина интенсивности линии Ti имеет меньшие значения, причем в отсутствие эмиссии плазменного катода высота гистерезиса не превышает 0,04, тогда как в условиях инжекции быстрых электронов достигает 0,13, что также указывает на большую интенсивность формирования нитридного слоя на поверхности мишени в результате увеличения концентрации химически активных частиц. Для режима с эмиссией плазменного катода наиболее существенное снижение интенсивности до 0,5 наблюдается при увеличении потока N_2 до $4 \text{ см}^3/\text{мин}$, что свидетельствует о переходе в режим распыления нитридного слоя, сопровождающимся значительным снижением скорости распыления мишени. С дальнейшим увеличением потока N_2 до $10 \text{ см}^3/\text{мин}$ интенсивность линии Ti снижается до $\sim 0,35$. В отсутствие эмиссии плазменного катода интенсивность линии Ti снижается на меньшую величину (до 0,48) при увеличении потока N_2 до $10 \text{ см}^3/\text{мин}$. Из результатов измерений следует, что увеличению степени диссоциации N_2 в несамостоятельном разряде с плазменным катодом существенно усиливает динамику образования нитридного слоя на поверхности Ti мишени и смещает рабочий диапазон давления реакционного газа в сторону меньших значений.

Изменение условий распыления мишени в реакционной среде можно описать с использованием положений модели Берга [227], рассматривающей изменение доли площади поверхности мишени, на которой сформировалось соединение с частицами реакционного газа. Модель [227] позволяет описать характер изменения скорости эрозии мишени и осаждения покрытия, давления реакционного газа. Усовершенствованная модель учитывает также процесс внедрения частиц газа имплантацией атомов отдачи [241], однако рассматривает реакционный газ, как однокомпонентную среду, и не учитывает различие в реакционной способности его молекул и атомов.

Схематично описание процесса, рассматриваемого в настоящей работе, показано на рисунке 4.16. Из рабочего объема, однородно заполненного реакционным газом под давлением P , на поверхность мишени площадью A_t поступают частицы газа в молекулярном и атомарном состоянии. Доля атомарных частиц определяется степенью диссоциации газа α_D . В результате хемосорбции и дальнейшего взаимодействия с материалом мишени часть поверхности θ_t оказывается полностью закрыта нитридным слоем, соответственно, часть непрореагировавшей поверхности составляет $(1 - \theta_t)$. Обратное выделение частиц с поверхности происходит в результате распыления ионами, плотность тока которых составляет j_i . Эффективность процесса определяется коэффициентом распыления Y_c .

Величины потоков газовых компонент на поверхность мишени могут быть определены из уравнений:

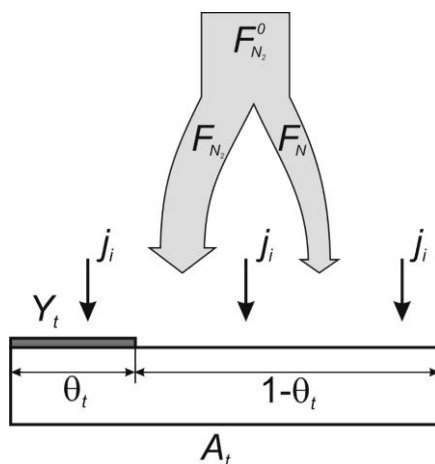


Рисунок 4.16 - Схема модели магнетронного распыления в среде реакционного газа (N_2) с учетом его диссоциации

$$F_{N_2} = \frac{P}{\sqrt{2kT_g\pi m_{N_2}}} (1 - \alpha_D) = F_{N_2}^0 (1 - \alpha_D), \quad (4.6)$$

$$F_N = \frac{P}{\sqrt{2kT_g\pi m_N}} \alpha_D = 2 \sqrt{\frac{m_{N_2}}{m_N}} F_{N_2}^0 \alpha_D = 2\sqrt{2} F_{N_2}^0 \alpha_D,$$

где индексы N_2 и N обозначают молекулярную и атомарную компоненты, соответственно, k – константа Больцмана, T_g – температура газа, m_x – масса частицы, $F_{N_2}^0$ – исходная величина потока N_2 . Множитель 2 в формуле для F_N соответствует количеству атомов в молекуле азота. Вероятность адсорбции частиц на поверхности определяется коэффициентами прилипания α_{N_2} и α_N . Адсорбированные на поверхности $(1 - \theta_t) A_t$ частицы газа образует бинарное соединение. Тогда количество молекул бинарного соединения, образующихся на единичной свободной поверхности в единицу времени, составляет $\alpha_x F_x^0 (1 - \theta_t)$, где индекс x обозначает сорт частицы. Установившийся режим распыления определяется соотношением между потоком ионов, распыляющих поверхность $\theta_t A_t$ и потоком реагентов на поверхность $(1 - \theta_t) A_t$:

$$\frac{j_i}{q} Y_c \theta_t = 2\alpha_{N_2} F_{N_2}^0 (1 - \alpha_D) (1 - \theta_t) + 2\sqrt{2} \alpha_N F_{N_2}^0 \alpha_D (1 - \theta_t). \quad (4.7)$$

Для образования бинарного соединения физически адсорбированные на поверхности мишени молекулы N_2 должны подвергнуться диссоциативной хемосорбции. Коэффициент прилипания α_{N_2} для давлений N_2 , соответствующих условиям настоящего эксперимента, значительно меньше 1, что обусловлено высоким потенциальным барьером между исходным состоянием молекул и состоянием частиц, образующихся в результате диссоциации, [242]. Величина α_{N_2} составляет $\sim 0,2$ при нулевом заполнении поверхности молекулами газа [240, 241] и снижается до $\sim 2 \cdot 10^{-2}$ с увеличением потока газа [243] и шероховатости поверхности [244]. Коэффициент прилипания атомарного азота на Ti составляет ~ 1 [245, 246].

Используя соотношение (4.7) определена зависимость доли поверхности, закрытой нитридным слоем, от потока (давления) реакционного газа. В расчетах принималось, что распыление нитридного слоя происходит под действием ионов Ag^+ , поскольку они составляют основную долю ионов в плазме. Значение коэффициента распыления Y_c принималось равным 0,09, в соответствии с [230]. Результаты расчета приведены на рисунке 4.17. Характер изменения расчетной величины θ_t согласуется с экспериментальными данными (рисунки 4.8 и 4.15) и подтверждает вывод о том, что с увеличением степени диссоциации N_2 , обеспечиваемом увеличением тока эмиссии плазменного катода, переход в режим распыления нитридной мишени с θ_t близкой к 1 происходит при меньших потоках газа.

Снижение величины потока реакционного газа в условиях его активации ускоренными электронами относительно значений в отсутствии электронного воздействия может быть определено из соотношения (4.7) в виде функции от степени диссоциации:

$$F_{\text{отн}} = \frac{\alpha_{\text{N}_2}}{\alpha_{\text{N}_2}(1-\alpha_D) + \sqrt{2}\alpha_N\alpha_D}. \quad (4.8)$$

Расчетная величина $F_{\text{отн}}$ монотонно снижается при увеличении степени диссоциации N_2 (рисунок 4.18). Скорость снижения $F_{\text{отн}}$ в значительной степени определяется коэффициентом прилипания α_{N_2} , величина которого зависит от плотности потока газа на распыляемую поверхность и, соответственно, количества физически адсорбируемых на единичной поверхности молекул [242]. В приближении «нулевого заполнения» адсорбирующей поверхности молекулами величина $F_{\text{отн}}$ достигает $\sim 0,7$ при увеличении степени диссоциации N_2 до 6 % (кривая 1). В условиях эксперимента плотность потока N_2 на поверхность мишени составляет $\sim 10^{15}$ молекул/см² при скорости потока N_2 в рабочую камеру 4 см³/мин. Величина α_{N_2}

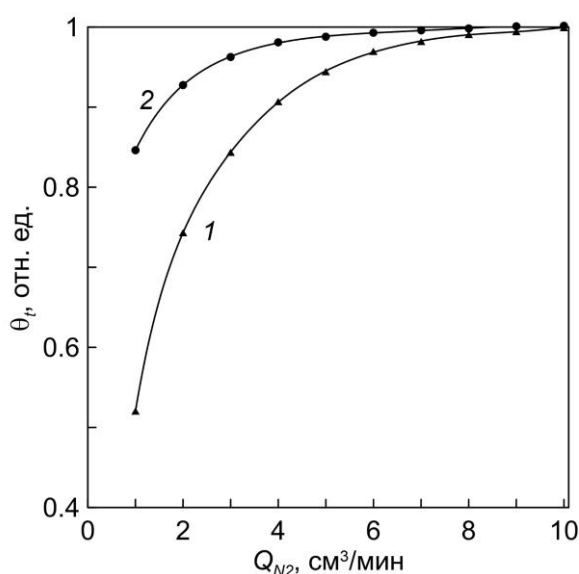


Рисунок 4.17 - Зависимости доли площади мишени Ti , закрытой нитридным слоем, от потока N_2 . Ток эмиссии плазменного катода: 1 – 0, 2 – 4 А

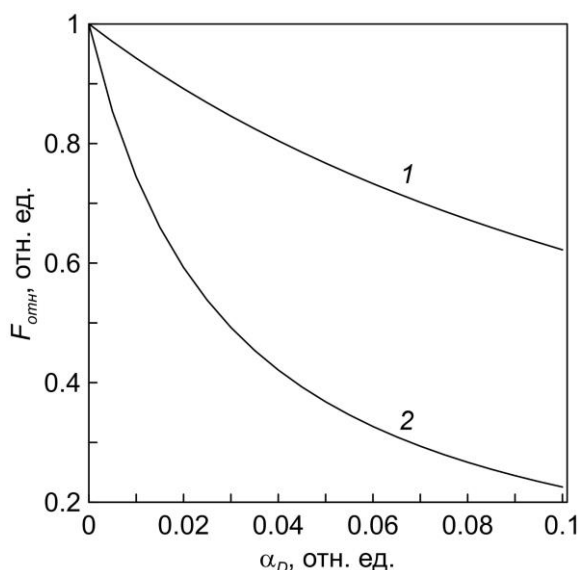


Рисунок 4.18 - Зависимости относительного снижения величины потока N_2 , при котором происходит переход в режим распыления нитридной мишени, от степени диссоциации N_2 .

1 – приближение «нулевого заполнения» адсорбирующей поверхности молекулами ($\alpha_{N_2} = 0,2$), 2 – при плотности потока $N_2 \sim 10^{15}$ молекул/см² ($\alpha_{N_2} \sim 10^{-2}$)

в таких условиях снижается α_{N_2} до $\sim 10^{-2}$ [242]. Из расчетной зависимости $F_{отн}$, полученной для таких условий, (рисунок 4.18 кривая 2) следует что увеличение степени диссоциации в $\sim 2,5$ раза (с 1 до 2,5 %, согласно данным, представленным на рисунке 4.13), обеспечиваемое в несамостоятельном разряде с плазменным катодом, приводит к снижению величины потока N_2 , при котором θ_t достигает значений, близких к 1, т.е. происходит переход в режим распыления нитридной мишени, примерно вдвое.

Экспериментальные данные и результаты расчетов, позволяют сделать вывод о том, что активация реакционной среды (Ar/N_2) в несамостоятельном разряде, поддерживаемом эмиссией плазменного катода, в отличие от воздействия на инертный газ (Ar), приводит к значительным изменениям условий магнетронного распыления (Ti), проявляющимся в снижении величины потока N_2 , при котором происходит переход в режим распыления нитридной мишени, и обусловленным увеличением концентрации радикалов реакционного газа, характеризующихся повышенной химической активностью.

4.4. Влияние эмиссии плазменного катода на свойства TiN покрытий, формируемых методом реакционного магнетронного распыления

Влияние плазмы, генерируемой в несамостоятельном разряде с плазменным катодом на свойства покрытий, осаждаемых магнетронным распылением, было исследовано в серии

экспериментов, в числе которых эксперименты с TiN покрытиями. Покрытия осаждали на подложки, установленные на держателе, который размещали в рабочей камере (рисунок 4.1) напротив магнетрона на расстоянии 60 мм от поверхности мишени. Держатель образцов был электрически изолирован от электродов газоразрядной системы и имел отрицательный потенциал, задаваемый источником напряжения смещения относительно заземленной камеры. Распыляемая мишень была изготовлена из Ti марки BT1-0 (ГОСТ 19807-91; массовая доля не менее 99,2 %). Покрытие наносили на подложки, изготовленные из стали AISI430 и имевшие размеры 20x20x0,5 мм и твердого сплава T16K5 (12x12x3 мм). Поверхность подложек предварительно полировали на шлифовально-полировальном станке Phoenix Beta 1с с использованием алмазной суспензии дисперсностью 1 мкм на финишном этапе, затем очищали в ультразвуковой ванне в ацетоне. Рабочую камеру с размещенными на держателе подложками откачивали до предельного давления $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ Па.

Использование плазменного катода с сеточной стабилизацией совместно с магнетронной распылительной системой позволяет выполнять в замкнутом технологическом цикле ряд операций, первая из которых это ионная очистка поверхности подложек. После напуска Ar, зажигания разряда в электронном эмиттере, инъекции электронов с энергией ~ 100 эВ и генерации плазмы в рабочей камере, на образцах задавался отрицательный потенциал 500 В. Очистка поверхности подложек ионной бомбардировкой с плотностью тока 1 мА/см² проводили в течение 20 мин. Помимо подложек очищали поверхность мишени магнетрона распылением в плазме собственного разряда. В режиме очистки магнетрон был закрыт подвижной заслонкой, препятствующей осаждению распыляемого материала на подложки. Очистку мишени проводили в течение 2 мин, при этом напряжение горения разряда магнетрона при фиксированном токе разряда достигало рабочего уровня, что свидетельствовало об удалении поверхностных загрязнений и переходе в режим распыления чистой мишени. После ионной очистки на поверхность образцов наносили подслои Ti толщиной ~ 100 нм, обеспечивающий повышенную прочность адгезионного соединения покрытий с подложкой. TiN покрытия наносили при различных значениях тока эмиссии плазменного катода и потока N₂, напряжение смещения образцов составляло 100 В. В отсутствии эмиссии плазменного катода плотность ионного тока на поверхности образцов составляла 0,14 мА/см² при токе разряда магнетрона 2 А и существенно не изменялась с увеличением потока N₂ в диапазоне 0 – 25 см³/мин.

Одной из наиболее значимых функциональных характеристик TiN покрытий является твердость. Испытания полученных покрытий проводили на приборе Nanotest 600 (Micro Materials Ltd.), значения твердости рассчитывали по методу Оливера-Фарра [247]. Глубина индентирования не превышала 10 % от толщины покрытия. Результаты измерения приведены на

рисунке 4.19. В отсутствие эмиссии плазменного катода твердость покрытий возрастала с 6 до 26 ГПа при увеличении потока N_2 от 4 до 12 $см^3/мин$. С увеличением потока N_2 до 16 $см^3/мин$ твердость покрытий снижается до 19 ГПа и слабо меняется при дальнейшем увеличении потока газа. В условиях эмиссии плазменного катода с током 4 А наибольшая твердость (~33 ГПа) достигается при меньших потоках N_2 (~5 $см^3/мин$), чем в указанном выше режиме.

Известно, что нитрид титана характеризуется широкой областью гомогенности с содержанием азота от ~37 до 50 ат. %, и увеличение концентрации азота до 50 ат. %, соответствующей стехиометрическому соединению, сопровождается ростом твердости до значений ~20 ГПа (для образцов, синтезированных в равновесных условиях) [248]. Смещение максимума зависимости твердости TiN покрытий в область меньших значений потоков N_2 обусловлено увеличением концентрации атомарного азота в реакционном объеме, обеспечивающее достижение близких к стехиометрическим значениям содержание азота в покрытиях при меньших потоках N_2 . Анализ химического состава покрытий был проведен энергодисперсионным методом на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6390 LA, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским анализатором JEOL EX-23010 BU. По результатам анализа установлено, что в покрытиях, сформированных в отсутствие эмиссии плазменного катода при потоке N_2 4 $см^3/мин$, соотношение концентраций N и Ti составляет 0,8. В покрытиях, полученных в режиме с несамостоятельным разрядом при токе эмиссии плазменного катода 4 А, отношение концентраций N и Ti повысилось до 0,85.

Немонотонное изменение твердости TiN покрытий с потоком N_2 , наблюдаемое в эксперименте, обусловлено изменением структурно-фазового состояния. В работах [249, 250]

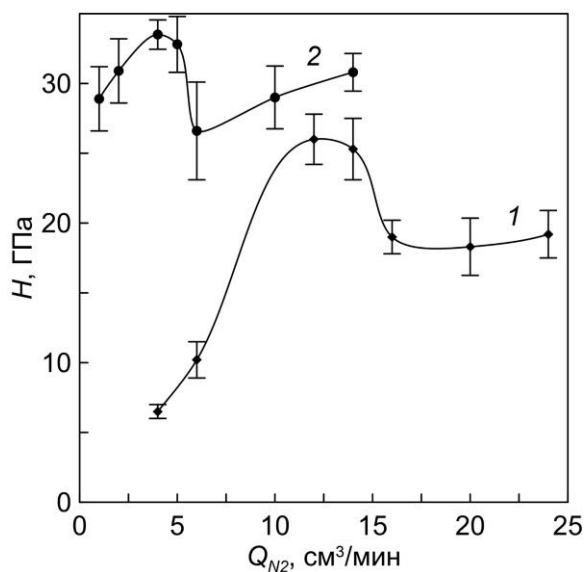


Рисунок 4.19 - Зависимости твердости TiN покрытий от потока N_2 . Ток эмиссии плазменного катода: 1 – 0, 2 – 4 А

отмечается, что с увеличением потока N_2 происходит переход от твердого раствора $\alpha\text{-Ti(N)}$ к гексагональной $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ фазе и затем к стехиометрическому $\delta\text{-TiN}$, сопровождающийся немонотонным изменением твердости покрытий. Наибольшая твердость (~ 30 ГПа) характерна для $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$, доля азота в которой составляет 30 ат. %. $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ покрытия имеют высокий уровень внутренних напряжений и значений модуля Юнга [251], что существенно ухудшает прочность адгезионного соединения с подложкой и стойкость к упругой и пластической деформациям.

Структурно-фазовое состояние покрытий, полученных в настоящей работе, было определено с помощью дифрактометра XRD 7000 (Shimadzu) в $\text{Cu K}\alpha$ излучении с графитовым мотохроматором на дифрагированном луче. Дифрактограммы образцов, синтезированных при потоке N_2 4 $\text{см}^3/\text{мин}$ и токе эмиссии плазменного катода 0 и 4 А, показаны на рисунке 4.20. Для всех покрытий основной фазой является $\delta\text{-TiN}$ с ГЦК решеткой, наиболее интенсивные пики которой, соответствуют плоскостям (111) $2\theta \sim 36,7^\circ$; (200) $42,5^\circ$; (220) $61,8^\circ$. Линии в углах дифракции $2\theta \sim 44,5^\circ$; $64,8^\circ$; $82,15^\circ$ относится к материалу подложки. Слабые пики $2\theta \sim 37,5^\circ$; $39,7^\circ$ соответствуют подслою со структурой $\alpha\text{-Ti}$. Наличие $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ фазы в покрытиях рентгенофазовым анализом не выявлено. Можно сделать вывод, что изменение твердости полученных TiN покрытий не связано с образованием $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ фазы, вместе с тем из результатов анализа следует, что происходит изменение структурно-фазового состояния, заключающегося в следующем: 1) усиливается текстура (220), тогда как текстурный коэффициент для плоскостей (111) (TK_{111}) и (200) TK_{200} снижается в 4 и 3 раза, соответственно; 2) средний размер кристаллитов, оцененный по величине областей когерентного рассеяния (ОКР), уменьшается с 28 до ~ 9 нм; 3) период кристаллической решетки возрастает с 0,424 до 0,428 нм.

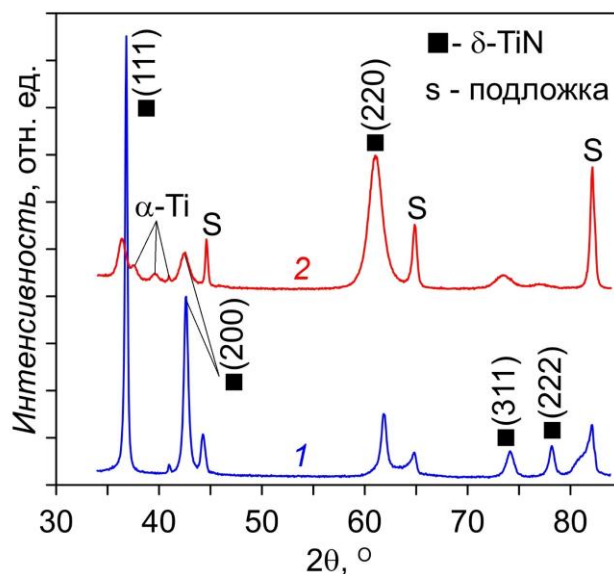


Рисунок 4.20 - Дифрактограммы образцов с TiN покрытием, полученных при токе эмиссии плазменного катода 0 (1) и 4 (2) А и потоке N_2 4 $\text{см}^3/\text{мин}$

Переход α -Ti(N) в δ -TiN без образования ε -Ti₂N, сопровождающийся немонотонным изменением твердости покрытий, синтезируемых методом магнетронного распыления, ранее наблюдался в [252]. Авторы [252] отмечают, что увеличение потока N₂ сопровождается изменением преимущественной ориентации кристаллитов, причем наибольшая твердость покрытий достигается при уменьшении текстуры (111) и переходе к структуре со слабой выраженной преимущественной ориентацией кристаллитов. Снижение твердости связывают с усилением текстуры (200), которая доминирует в покрытиях, синтезированных при слабом ионном сопровождении и имеющих пористую микроструктуру [253]. Для покрытий, полученных в условиях настоящего эксперимента в отсутствии эмиссии плазменного катода, также наблюдается усиление текстуры (200) при увеличении потока N₂ более 12 см³/мин. В покрытиях, синтезированных при токе эмиссии плазменного катода 4 А, величина ТК₂₀₀ сохраняет относительно низкие значения 0,27 и слабо меняется в исследованном диапазоне потоков N₂.

Отдельно необходимо отметить общий прирост твердости покрытий, осаждаемых в несамостоятельном разряде с плазменным катодом (рисунок 4.19 кривая 2). Такое увеличение твердости связано с уменьшением размера кристаллитов и описывается соотношением Холла-Петча ($H \sim d^{-1/2}$, где H – твердость покрытий, d – размер кристаллитов) [254]. Уменьшение кристаллитов обусловлено повышенной плотностью ионного тока на поверхности растущего покрытия. Таким образом, несамостоятельный разряд, поддерживаемый в рабочей камере эмиссией плазменного катода, приводит к комплексному изменению свойств покрытий.

Для более детальной оценки влияния тока эмиссии плазменного катода была получена серия образцов с покрытиями, нанесенными при потоке N₂ 2 см³/мин. Ток эмиссии электронов в эксперименте повышали до 6,5 А. На рисунке 4.21 приведена зависимость твердости полученных покрытий от тока эмиссии плазменного катода. Инжекция электронов с током 1 А приводит к росту твердости покрытий в 2 раза (до 30 ГПа). Дальнейшее увеличение тока эмиссии электронов до 6,5 А сопровождается ростом твердости до ~35 ГПа. Из анализа элементного состава покрытий следует, что соотношение концентраций N и Ti возрастает с 0,78 до 1,05 при увеличении тока эмиссии плазменного катода от 0 до 6,5 А.

Коэффициенты текстур (111), (200) и (220) покрытий (рисунок 4.22), полученных при токе эмиссии плазменного катода 1 А, составляют 0,33; 0,46; 0,21, соответственно, что близко к значениям для образцов, сформированных в равновесных условиях [255]. Дальнейшее повышение тока эмиссии сопровождается немонотонным изменением текстурных коэффициентов. В диапазоне токов 1-5 А величина ТК₁₁₁ (0,24-0,29) слабо меняется и имеет выраженный максимум ~0,87 при токе ~5,5 А. При токах эмиссии выше 1,5 А текстура (200)

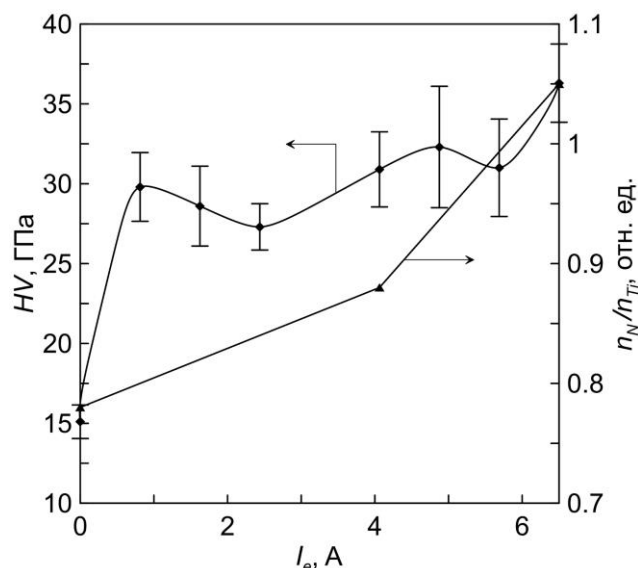


Рисунок 4.21 - Зависимости твердости TiN покрытий и отношения концентраций N и Ti в покрытиях от тока эмиссии плазменного катода. Поток N_2 2 см³/мин

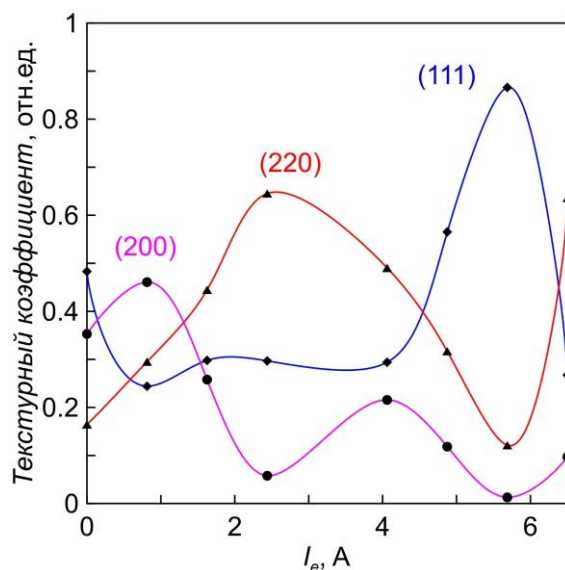


Рисунок 4.22 - Зависимости текстурных коэффициентов от тока эмиссии плазменного катода. Поток N_2 2 см³/мин

наименее выражена, величина TK_{200} не превышает 0,2. TK_{220} имеет максимум $\sim 0,65$ при токе эмиссии $\sim 2,5$ А и достигает того же значения при токе 6,5 А.

Из результатов эксперимента следует, что генерация плазмы потоком низкоэнергетических (100 эВ) электронов в объеме рабочей камере в процессе осаждения покрытий методом магнетронного распыления оказывает существенно влияние на структурно-фазовое состояние TiN покрытий. Влияние плазмы самостоятельного разряда обусловлено двумя факторами: 1) повышением плотности ионного тока на поверхности растущего покрытия; 2) ростом концентрации атомарного азота в рабочем объеме. Действие первого фактора вызывает

изменение поверхностной энергии и энергии упругой деформации покрытий при воздействии на адсорбированные атомы ионами, поступающими из плазмы несамостоятельного разряда. Известно, что в условиях синтеза, обеспечивающих доминирование поверхностной энергии, для покрытий, состоящих из кристаллитов с ГЦК решеткой, характерна преобладающая текстура (200) [256] и пористая микроструктура, соответствующая зоне 1 диаграммы Торнтон [2]. Такие условия реализуются при низких значениях энергии ионов и отношения плотностей потоков ионов и атомов j_i/j_a . С увеличением интенсивности ионного сопровождения и энергии ионов в покрытиях возрастает энергия упругой деформации, при доминировании которой формирование текстуры (111) становится энергетически более выгодным. Преимущественная ориентация кристаллитов (220) не характерна для покрытий TiN. Формирование покрытий с сильной текстурой (220) наблюдалось в работе [256]. Увеличение энергии ионов свыше 450 эВ приводило к интенсивному распылению наиболее плотноупакованных плоскостей (111), тогда как текстура (220) сохранялась вследствие эффекта каналирования. Вместе с тем, в ряде работ [257-259] отмечается, что формирование покрытий с преимущественной ориентацией кристаллитов (220) возможно при энергиях ионов 30-50 эВ, близких к порогу распыления TiN. Результаты этих работ указывают на немонотонную зависимость TK_{111} , TK_{200} и TK_{220} от соотношения j_i/j_a . Регулировка j_i/j_a вплоть до 10 обеспечивалась изменением конфигурации магнитного поля магнетронной распылительной системы [257, 259] и использованием сильнотоочного импульсного режима распыления [258]. Анализ указанных работ позволяет сделать вывод, что благоприятным фактором, обеспечивающим преимущественный рост TiN по плоскостям (220) является не только повышенное отношение j_i/j_a и низкая энергия ионов, но и пониженное давление N_2 в Ar/ N_2 смеси. Необходимо отметить, что в покрытиях, получаемых магнетронным распылением в среде чистого N_2 , преимущественная текстура (220) не формируется, а происходит плавный переход между текстурами (111) и (200) при изменении j_i/j_a в широком диапазоне значений (1-14) [260]. Из чего следует, что на преимущественную ориентацию кристаллитов в TiN покрытиях оказывает существенное влияние не только величина энергии ионов и отношения j_i/j_a , но и массовый состав и зарядовое состояние частиц рабочей среды. Авторы работ [257-260] не приводят сведений о степени диссоциации N_2 , однако, известно, что с увеличением доли Ar в газовой смеси степень диссоциации возрастает [236, 240, 241]. На существенную роль атомарного азота в формирование текстуры (220) указывают и результаты моделирования [261], согласно которому в ГЦК решетке атомы азота образуют гантелеобразные пары, ориентированные по плоскостям (220). Различия в кинетике адсорбции атомарного азота на плоскостях (111) и (220) способствует усиленному захвату частиц и росту текстуры (220).

Таким образом, использование плазменного катода с сеточной стабилизацией совместно с магнетронной распылительной системой обеспечивает увеличение концентрации атомарного азота в TiN покрытиях и уменьшение среднего размера кристаллитов, что позволяет получать покрытия с повышенной (~35 ГПа) твердостью при пониженных потоках N₂. Увеличение тока эмиссии плазменного катода, сопровождающееся ростом плотности ионного тока на поверхности растущего покрытия и концентрации атомарного азота в реакционном объеме, существенно влияет на преимущественную ориентацию кристаллитов и приводит к усилению текстуры (220), доминирующим фактором для которого является повышенная концентрация атомарного азота.

4.5. Получение нанокомпозитных TiC/a-C:H покрытий магнетронным распылением Ti в Ar/C₂H₂ плазме несамостоятельного разряда с плазменным катодом

Композитные покрытия состоят из наноразмерных частиц кристаллической фазы, находящихся в матрице аморфной фазы. Такая структура препятствует развитию дислокаций в кристаллитах и зернограничному скольжению, что обуславливает повышенную твердость, термическую стабильность, сопротивление пластической и упругой деформации [226]. Для решения задач синтеза нанокомпозитных покрытий методами физического газозофазного осаждения важно обеспечивать условия эффективного разложения реакционного газа, радикалы которого участвуют в формировании и нанокристаллитов, и аморфной матрицы, а также интенсивное ионное сопровождение, необходимое не только для формирования плотной микроструктуры покрытий, но и спинодальной сегрегации фаз. В этой связи реализация возможностей гибкого управления параметрами реакционной среды и потоком частиц с поверхности твердофазного источника имеет особо значение. Как было показано в разделе 4.4. совместное использование магнетронной распылительной системы с плазменным катодом с сеточной стабилизацией позволяет эффективно управлять параметрами реакционной среды и эффективно воздействовать на структуру и свойства покрытий из бинарного соединения.

В настоящем разделе представлены результаты исследования условий синтеза и свойств композитных покрытий, состоящих из наноразмерных кристаллитов карбида титана (TiC) и аморфной углеродной (a-C:H) матрицы. TiC/a-C:H покрытия интересны тем, что имеют высокую твердость (до 40 ГПа), низкий коэффициент трения ($10^{-2} - 10^{-1}$) [262], скорость износа $10^{-7} - 10^{-8}$ мм³/Нм и характеризуются высокой химической стабильностью [263]. Для получения TiC/a-C:H покрытий наиболее часто используют магнетронное распыление Ti в газовой смеси Ar/C₂H₂, при этом выбор оптимальных условий, как правило, ограничивается потоком C₂H₂ и напряжением

смещения образцов [264], тогда как эффект активации рабочей среды не рассматривается. Вместе с тем в исследованиях, направленных на получение однокомпонентных алмазоподобных а-С:Н покрытий, показана высокая эффективность системы осаждения покрытий в $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ плазме, генерируемой в несамостоятельном разряде с плазменным катодом [265].

Исследования условий формирования $\text{TiC}/\text{a-C:H}$ покрытий проводили в газоразрядной системе, схема которой показана на рисунке 4.23. В отличие от устройства, описанного выше, (рисунок 4.1), сеточный электрод плазменного катода 1 и рабочая камера 2 были электрически соединены и имели катодный потенциал. Стержневой анод 3, изготовленный из вольфрама, располагался в рабочей камере. Площадь анода ($\sim 12 \text{ см}^2$) была оптимальной для несамостоятельного разряда, поддерживаемого эмиссией электронов [266]. Таким образом, в рабочей камере были созданы условия для осцилляции электронов, инжектированных плазменным катодом, что обеспечивало увеличение частоты взаимодействия с рабочим газом. Парциальное давление Ar , напускавшегося в полый катод 4, составляло $\sim 0,27 \text{ Па}$. Ацетилен (C_2H_2 , 99,1 %) напускали в рабочую камеру, поток газа регулировали в диапазоне $1\text{--}20 \text{ см}^3/\text{мин}$, при этом его максимальное парциальное давление составляло $3,2 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$. Разложение C_2H_2 в плазме несамостоятельного разряда, поддерживаемого эмиссией плазменного катода, приводило к появлению радикалов, осаждавшихся как на поверхности подложек 5, так и на электродах газоразрядной системы. Эффект «исчезающего анода» устранялся использованием импульсно-периодического (50 кГц, 10 мкс) режима поддержания разряда. Ток разряда магнетрона 6 во всех экспериментах составлял 2 А. Температура образцов на всех этапах обработки не превышала 180

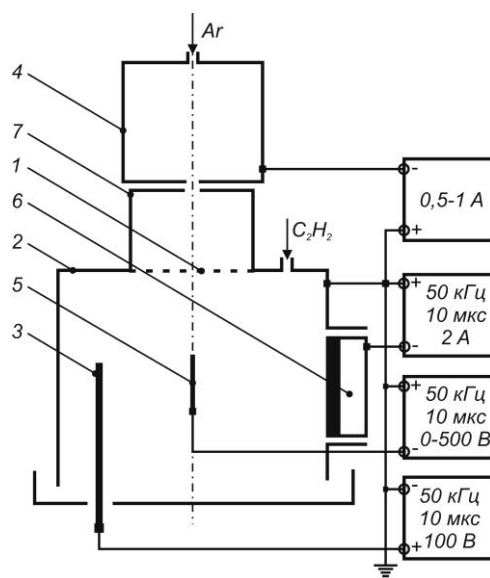


Рисунок 4.23 - Схема устройства для осаждения $\text{TiC}/\text{a-C:H}$ покрытий. 1 – сеточный электрод, 2 – рабочая камера, 3 – стержневой анод, 4 – полый катод, 5 – образцы, 6 – магнетрон, 7 – полый анод электронного эмиттера

°С. Перед каждым циклом нанесения покрытий поверхность распыляемой мишени, на которой образовывался слой графита, механически очищали до металлической основы.

На рисунке 4.24 приведена зависимость напряжения горения разряда магнетрона от потока C_2H_2 . С увеличением потока C_2H_2 до $20 \text{ см}^3/\text{мин}$ напряжение горения разряда возрастает с 430 до 560 В. Рост напряжения горения разряда обусловлен образованием на поверхности Ti мишени графитового слоя. В отличие от случая распыления Ti в среде N_2 (раздел 4.6), зависимость практически не имеет гистерезиса, что обусловлено эффективной адсорбцией радикалов на элементах газоразрядной системы с возможностью последующего выделения их в рабочий объем, в результате чего время достижения равновесного состояния существенно возрастает [267]. Время установления равновесного режима распыления зависело от величины потока C_2H_2 и не превышало 5 мин в условиях эксперимента при повышении потока газа. Инжекция электронов с энергией 100 эВ и током 1 А в объем рабочей камеры приводила к увеличению напряжения горения разряда на ~20 В (при потоке C_2H_2 $2 \text{ см}^3/\text{мин}$), что обусловлено ростом количества химически активных углеродных радикалов, поступающих на поверхность мишени.

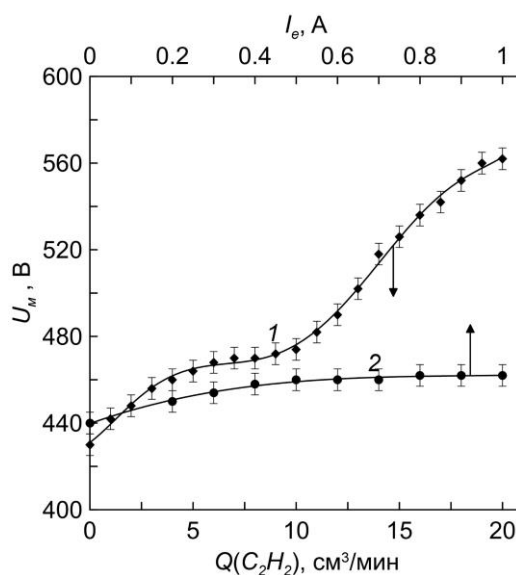


Рисунок 4.24 - Зависимости напряжения горения разряда магнетрона от потока C_2H_2 (1) и тока эмиссии плазменного катода (2)

Зависимость скорости осаждения покрытий от потока C_2H_2 при токе эмиссии электронов 0,5 А показана на рисунке 4.25. Скорость роста покрытий определяли по результатам измерений толщины покрытий, выполненных методом шарового истирания на приборе Calotest (CSM Instruments). С увеличением потока C_2H_2 от 2 до $14 \text{ см}^3/\text{мин}$ скорость осаждения покрытий монотонно возрастает с 0,9 до 1,9 мкм/ч. Такой характер изменения скорости роста покрытий кардинально отличается от наблюдавшегося в экспериментах по получению TiN покрытий

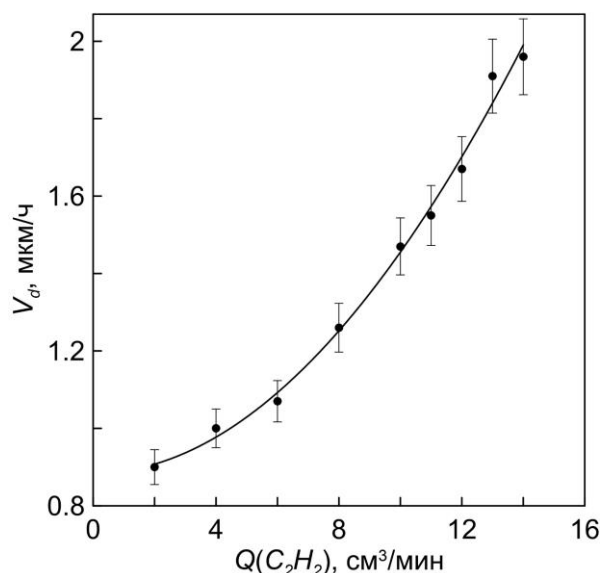


Рисунок 4.25 - Зависимость скорости роста TiC/a-C:H покрытий от потока C_2H_2

(раздел 4.6), более того он не типичен и для магнетронного осаждения TiC/a-C:H покрытий. В работе [262] при близких к условиям настоящего эксперимента параметрах скорость роста покрытий слабо изменялась в широком (вплоть до $20 \text{ cm}^3/\text{мин}$) диапазоне регулировки потока C_2H_2 . В исследованиях [268] снижение скорости роста покрытий на 40 % при увеличении потока C_2H_2 с 8 до $14 \text{ cm}^3/\text{мин}$, было вызвано интенсивной графитизацией мишени. Рост скорости осаждения покрытий, наблюдаемый в условиях нашего эксперимента, обусловлен эффективным разложением C_2H_2 в плазме несамостоятельного разряда, причем рост концентрации углеродных радикалов, формирующих покрытие, доминирует над снижением скорости распыления графитизируемой мишени.

Для оценки влияния потока C_2H_2 на структурно-фазовое состояние покрытий, были получены образцы в режиме без дополнительной инжекции электронов в рабочую камеру. Дифрактограммы образцов приведены на рисунке 4.26. Можно выделить линии, соответствующие TiC: $2\theta \sim 35,9^\circ$ (111) и $41,7^\circ$ (200). Также присутствуют линии стальной подложки ($2\theta \sim 44,9^\circ$) и подслоя Ti ($\sim 35^\circ$ и 38°). С увеличением потока C_2H_2 интенсивность рефлексов TiC снижается, что связано с уменьшением размера кристаллитов. При увеличении потока C_2H_2 с 6 до $12 \text{ cm}^3/\text{мин}$ средний размер ОКР уменьшается с 9 до 4 нм. Вместе с тем параметр решетки TiC наоборот возрастает. При потоке C_2H_2 $6 \text{ cm}^3/\text{мин}$ параметр решетки составляет 0,434 нм, что несколько больше эталонного образца (0,433 нм) [269], с увеличением потока C_2H_2 до $12 \text{ cm}^3/\text{мин}$ параметр решетки достигает 0,436 нм. Уменьшение размера кристаллитов с одновременным повышением параметра решетки обусловлено усилением влияния интерфейса между TiC и a-C:H матрицей, окружающей кристаллиты, и проявляется в наноструктурных композитах [270]. Влияние потока C_2H_2 на структурно-фазовое состояние

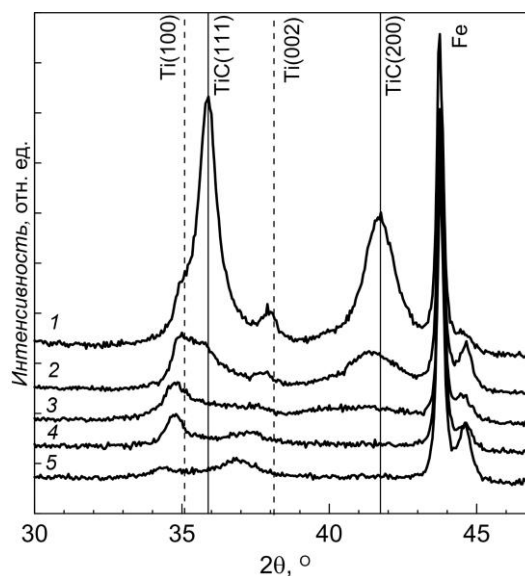


Рисунок 4.26 - Дифрактограммы образцов с TiC/a-C:H покрытиями. Поток C_2H_2 : 1 – 6, 2 – 8, 3 – 10, 4 – 12, 5 – 14 $см^3/мин$.

покрытий проявляется, главным образом, в изменении среднего размера ОКР и параметра решетки, тогда как преимущественная ориентация кристаллитов (111) в исследованном диапазоне значений потока C_2H_2 сохраняется, что указывает на доминирование поверхностной энергии над энергией упругой деформации и обусловлено малыми размерами кристаллитов.

Структура покрытий была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения на приборе JEM 2100 (JOEL) с разрешением по точкам 0,19 нм и по линиям – 0,14 нм. На рисунке 4.27 приведены изображения участков покрытия, на

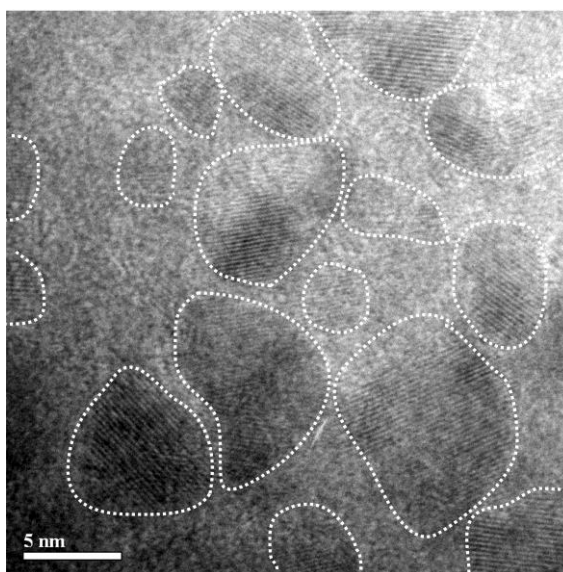


Рисунок 4.27. Изображение участка TiC/a-C:H покрытия, полученное методом просвечивающей микроскопии высокого разрешения.

которых можно выделить как кластерные блоки, так и отдельные наноразмерные кристаллиты TiC. Из анализа более 20 изображений определено, что размеры кристаллитов лежат в пределах 2,5-15 нм, а средний размер кристаллитов близок к величине ОКР, определенной РФА методом. Расстояние между изолированными кристаллитами в аморфной матрице составляет несколько нм.

Результаты измерений твердости покрытий приведены на рисунке 4.28. В режиме без дополнительного воздействия быстрыми электронами на газовую смесь покрытия с максимальной твердостью 22,6 ГПа формируются при потоке C_2H_2 10 $см^3/мин$ (кривая 1). С увеличением тока быстрых электронов максимум зависимости твердости смещается в область меньших значений потока C_2H_2 . При токах эмиссии плазменного катода 0,5 и 1 А максимальная твердость 23,1 и 27,4 ГПа достигается при потоках C_2H_2 6 и 2 $см^3/мин$, соответственно.

Немонотонное изменение твердости в функции потока C_2H_2 обусловлено изменением соотношения концентраций Ti и C в покрытиях. Известно, что максимальная твердость TiC/a-C:H покрытий достигается при условии, что наноразмерные кристаллиты TiC разделены несколькими монослоями аморфного углерода, при этом объемная доля кристаллитов составляет ~80 % [271], а оптимальная концентрация Ti ~35-40 % [262, 268]. Увеличение интенсивности плазмохимических процессов в результате инъекции быстрых электронов повышает концентрацию химически активных частиц, участвующих в формировании покрытий. Наиболее детально анализ плазмохимических процессов в C_2H_2/Ag смесях проведен для высокочастотных [272, 273] и дугового разряда [274]. В каскадной дуге, горящей в аргоне при давлении, близком к атмосферному, генерируется плазма с электронной температурой ~1 эВ. Затем плазма дуги

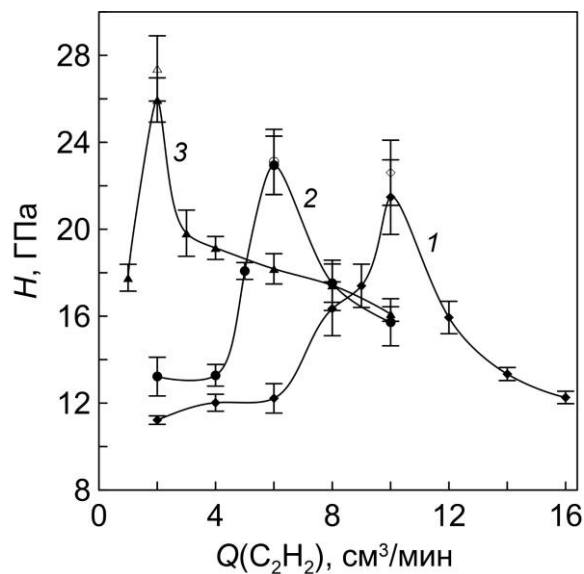


Рисунок 4.28. Зависимости твердости TiC/a-C:H покрытий от потока C_2H_2 . Ток эмиссии плазменного катода: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1 А.

расширяется в область с пониженным давлением, в которую напускается C_2H_2 , электронная температура в этой области имеет пониженные значения $\sim 0,3$ эВ. Доминирующим процессом, обеспечивающим разложения C_2H_2 в таких условиях, является перезарядка ионов Ar^+ на молекулах C_2H_2 с последующей диссоциативной рекомбинацией ионов $C_2H_2^+$ с медленными электронами. Для плазмы высокочастотного разряда характерны более высокие значения электронной температуры (3,3-3,5 эВ), однако, как и в случае каскадной дуги образование легких углеродсодержащих радикалов происходит преимущественно в результате перезарядки на ионах Ar^+ и последующей диссоциативной рекомбинацией ионов $C_2H_2^+$ [272]. В таблице 4.2 приведены

Таблица 4.2. Константы скоростей плазмохимических реакции в Ar/C_2H_2 смеси и сечений ионизации электронным ударом при энергии электронов 100 эВ.

Обозначение	Реакция	k , cm^3/c	σ_i , cm^2	Лит. источник
<i>P1</i>	$Ar^+ + C_2H_2 \rightarrow C_2H_2^+ + Ar$	$4,2 \cdot 10^{-10}$		[274]
<i>P2</i>	$C_2H_2^+ + e^- \rightarrow C_2H + H$ $\rightarrow C_2H^+ + H + 2e^-$ $\rightarrow C_2^+ + H_2 + 2e^-$ $\rightarrow CH^+ + CH + 2e^-$ $\rightarrow C^+ + CH_2 + 2e^-$ $\rightarrow C_2H + H^+ + 2e^-$	$9,5 \cdot 10^{-8}$		[274]
<i>P3</i>	$Ar + e^- \rightarrow Ar^+ + 2e^-$	$1 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-16}$	[275]
<i>P4</i>	$C_2H_2 + e^- \rightarrow C_2H_2^+ + 2e^-$ $\rightarrow C_2H^+ + H + 2e^-$ $\rightarrow C_2^+ + H_2 + 2e^-$ $\rightarrow CH^+ + CH + 2e^-$ $\rightarrow C^+ + CH_2 + 2e^-$ $\rightarrow C_2H + H^+ + 2e^-$	$3 \cdot 10^{-7}$ $4,5 \cdot 10^{-8}$ $1 \cdot 10^{-8}$ $1 \cdot 10^{-8}$ $1 \cdot 10^{-8}$ $1 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-16}$ $9 \cdot 10^{-17}$ $1,5 \cdot 10^{-17}$ $3 \cdot 10^{-17}$ $1,5 \cdot 10^{-17}$ $3,5 \cdot 10^{-17}$	[276]
<i>P5</i>	$C_2H + e^- \rightarrow C_2H^+ + 2e^-$ $\rightarrow C_2^+ + H + 2e^-$ $\rightarrow CH^+ + C + 2e^-$ $\rightarrow C^+ + CH + 2e^-$	$1 \cdot 10^{-7}$ $1 \cdot 10^{-8}$ $1 \cdot 10^{-8}$ $1 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-16}$ $3 \cdot 10^{-17}$ $1 \cdot 10^{-17}$ $5 \cdot 10^{-18}$	[276]
<i>P6</i>	$C_2H^+ + e^- \rightarrow C_2 + H$ $\rightarrow C + CH$ $\rightarrow C + C + H$	$7,2 \cdot 10^{-8}$		[274]

основные плазмохимические реакции, характеризующиеся наибольшими скоростями. Образование ионов $C_2H_2^+$ в результате перезарядки (реакция $P1$) протекает на два порядка величины медленнее (константа скорости реакции $k_{P1} = 4,2 \cdot 10^{-10}$ см³/мин), чем их последующее разложение в результате диссоциативной рекомбинации ($P2$, $k_{P2} = 9,5 \cdot 10^{-8}$ см³/мин). Таким образом, скорость разложения C_2H_2 в указанных выше системах ограничивается процессом $P1$.

В рассматриваемой в настоящей работе газоразрядной системе электроны, эмитированные плазменным катодом, ускоряются до энергии ~ 100 эВ, близкой к максимуму сечения ионизации газов электронным ударом ($\sim 3 \cdot 10^{-16}$ для Ar и $5 \cdot 10^{-16}$ см² для C_2H_2 [275]), что значительно повышает частоту генерации ионов и концентрацию медленных электронов. Ионизация C_2H_2 электронным ударом (реакция $P4$) характеризуется значительно большей скоростью ($k_{P4} = 3 \cdot 10^{-7}$ см³/мин при энергии электронов 100 эВ), чем перезарядка ($P1$) и диссоциативная рекомбинация ($P2$), в результате чего $P4$ вносит основной вклад в образование углеродсодержащих ионов. Интенсивность разложения ацетилена в этом случае ограничивается скоростью диссоциативной рекомбинации. Известно, что наиболее значительную долю радикалов, образующихся в результате диссоциативной рекомбинации $C_2H_2^+$, составляют C_2H [272, 274, 277]. Константы скоростей реакций разложения C_2H_2 и C_2H , сопоставимы (таблица 4.2), и диссоциация частиц вплоть до легких радикалов в среде, на которую воздействуют быстрые электроны, протекает с высокой эффективностью.

Характерное время дрейфа углеродсодержащих ионов и диффузии радикалов из объема рабочей камеры по расчетам составляет десятки мкс. Время, за которое происходит разложение C_2H_2 на легкие радикалы, оцененное с учетом того, что наибольший вклад вносит ионизация электронным ударом ($P4$, $P5$) и диссоциативная рекомбинация ($P2$, $P6$), значительно меньше. Можно сделать вывод, что в несамостоятельном разряде, поддерживаемом эмиссией быстрых (100 эВ) электронов, концентрация легких углеродсодержащих радикалов значительно возрастает. Коэффициент прилипания легких радикалов примерно равен единице [278]. В результате скорость поступления углерода в формируемое покрытие возрастает, и оптимальное соотношение концентраций Ti и C, при которой достигается наибольшая твердость покрытий, достигается при меньших потоках C_2H_2 .

Анализ элементного состава TiC/a-C:H покрытий с наибольшей твердостью был проведен методом оже-спектроскопии. Для удаления поверхностных загрязнений слой образцов толщиной 20 нм распыляли ионами Ar^+ , в процессе ионного распыления концентрационные профили элементов выходили на постоянный уровень. По результатам измерений определено, что атомные концентрации Ti в покрытия, синтезированных при токе эмиссии электронов 0; 0,5 и 1 А, составили 26, 31 и 38 ат %, соответственно, установлено, что с увеличением тока эмиссии

электронов величина потока C_2H_2 , при которой концентрация углерода в покрытиях составляет 60-70 % снижается линейно.

Необходимо отметить, что характеристики покрытий могут быть улучшены оптимизацией не только потока C_2H_2 и тока эмиссии электронов, но и величины энергии ионов, бомбардирующих покрытие в процессе его роста. На рисунке 4.29 показана зависимость твердости покрытий, синтезированных при токе эмиссии электронов 0,5 А и потоке C_2H_2 6 см³/мин, от напряжения смещения образцов. При увеличении напряжения смещения от 100 до 200 В твердость покрытий возрастает на 7 ГПа, дальнейший рост напряжения смещения сопровождается линейным уменьшением твердости покрытий. Согласно результатам РФА средний размер кристаллитов TiC слабо меняется при изменении напряжения смещения в указанном диапазоне. Влияние энергии электронов на твердость покрытий обусловлено изменением состояния a-C:H компоненты. Ранее характерный экстремум твердости алмазоподобных a-C:H покрытий, осаждавшихся в несамостоятельном разряде с плазменным катодом, наблюдался при близких значения напряжения смещения [207]. Было показано, что положение максимума твердости коррелирует с долей sp^3 -связей в покрытии. В работе [276] отмечается, что с увеличением напряжения смещения образцов до 150 В возрастает доля sp^3 -связей в композитном TiC/a-C:H покрытии, в результате чего твердость покрытия увеличивается на 15 %.

Обобщая результаты исследования можно отметить, что активация Ar/ C_2H_2 среды в несамостоятельном разряде, поддерживаемом эмиссией плазменного катода, при энергии первичных электронов, близкой к максимуму сечения ионизации газов (~100 эВ), обеспечивает увеличение скорости роста нанокompозитных TiC/a-C:H покрытий, осаждаемых в условиях

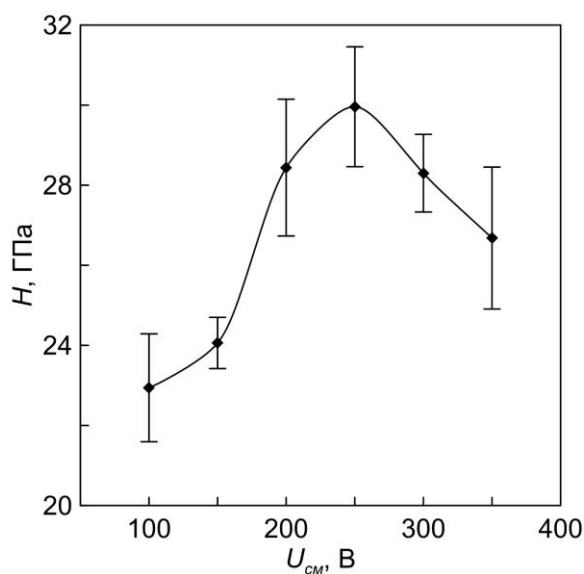


Рисунок 4.29 - Зависимость твердости TiC/a-C:H покрытий от напряжения смещения образцов. Ток эмиссии электронов 0,5 А, поток C_2H_2 6 см³/мин

магнетронного распыления Ti, при увеличении потока C_2H_2 (в диапазоне до $14 \text{ см}^3/\text{мин}$). С увеличением тока эмиссии электронов в интервале 0-1 А значительно возрастает интенсивность плазмохимических процессов, обеспечивающих разложение C_2H_2 на легкие радикалы, в результате чего доля С в покрытиях возрастает, а величина потока C_2H_2 , при которой обеспечивается оптимальная концентрация Ti ($\sim 35\text{-}40 \text{ ат. \%}$) и достигается наибольшая твердость покрытий снижается. Наибольшая твердость TiC/a-C:H покрытий, осаждаемых магнетронным распылением в плазме несамостоятельного разряда с плазменным катодом, $\sim 30 \text{ ГПа}$ была достигнута при потоке C_2H_2 $2 \text{ см}^3/\text{мин}$, токе эмиссии плазменного катода 1 А и напряжении смещения образцов 200 В.

4.6. Выводы

1. Увеличение тока несамостоятельного разряда, поддерживаемого эмиссией плазменного катода в среде инертного газа, до 4 А вызывает линейное снижение напряжения горения магнетронного разряда не более, чем на 5 %, обусловленное поступлением ионов из плазмы несамостоятельного разряда.

2. Активация реакционной среды (Ar/N_2) в несамостоятельном разряде, поддерживаемом эмиссией плазменного катода, в отличие от воздействия на инертный газ (Ar), приводит к значительным изменениям условий магнетронного распыления (Ti), проявляющимся в снижении величины потока N_2 , при котором происходит переход в режим распыления нитридной мишени. Эффект обусловлен повышением степени диссоциации N_2 (в 2,5-4 раза при токах эмиссии плазменного катода до 4 А) с соответствующим увеличением концентрации атомарного азота, характеризующегося повышенной химической активностью.

3. На основе модели Берга для реакционного магнетронного распыления построена модифицированная модель, учитывающая влияние степень диссоциации реакционного газа на условия магнетронного распыления металлической мишени. Получено соотношение для потока реакционного газа (N_2), при котором происходит переход в режим распыления мишени (Ti), полностью закрытой слоем бинарного соединения.

4. Использование плазменного катода с сеточной стабилизацией совместно с магнетронной распылительной системой обеспечивает увеличение концентрации азота в TiN покрытиях и уменьшение среднего размера кристаллитов, что позволяет получать покрытия с повышенной ($\sim 35 \text{ ГПа}$) твердостью при пониженных потоках N_2 . Увеличение тока эмиссии плазменного катода, сопровождающегося ростом плотности тока ионного сопровождения и концентрации атомарного азота в реакционном объеме, обуславливает преимущественную

ориентацию кристаллитов (220), доминирующим фактором для роста которой является повышенная концентрация атомарного азота.

5. Активация $\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$ среды в несамостоятельном разряде, поддерживаемом эмиссией плазменного катода, при энергии первичных электронов ~ 100 эВ обеспечивает увеличение скорости роста нанокompозитных TiC/a-C:H покрытий, осаждаемых в условиях магнетронного распыления Ti , при увеличении потока C_2H_2 (в диапазоне до $14 \text{ см}^3/\text{мин}$). С увеличением тока эмиссии электронов в интервале 0-1 А значительно возрастает интенсивность плазмохимических процессов, обеспечивающих разложение C_2H_2 на легкие радикалы, в результате чего доля С в покрытиях возрастает, а величина потока C_2H_2 , при которой обеспечивается оптимальная концентрация Ti ($\sim 35\text{-}40$ ат. %) и достигается наибольшая твердость покрытий, снижается. Наибольшая твердость TiC/a-C:H покрытий ~ 30 ГПа была достигнута при потоке C_2H_2 $2 \text{ см}^3/\text{мин}$, токе эмиссии плазменного катода 1 А и напряжении смещения образцов 200 В.

ГЛАВА 5. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ИЗ $Mn-Co$ ШПИНЕЛИ, ОСАЖДАЕМЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ В Ar/O_2 ПЛАЗМЕ НЕСАМОСТОЯТЕЛЬНОГО РАЗРЯДА, ПОДДЕРЖИВАЕМОГО ЭМИССИЕЙ ПЛАЗМЕННОГО КАТОДА

В твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) для соединения топливных ячеек и разделения топлива и окислителя используются токовые коллекторы (ТК). Снижение рабочей температуры ТОТЭ до 800 °С позволило использовать стальные ТК, которые имеют существенно меньшую стоимость, проще в изготовлении и надёжнее в эксплуатации по сравнению с керамическими ТК. На сегодняшний день наиболее перспективными материалами ТК являются жаропрочные ферритные стали с содержанием хрома 16 и более вес. % [279]. Однако, даже специально разработанные для использования в ТОТЭ стали, такие как Crofer 22 APU, не обеспечивают достаточный ресурс ТК. Интенсивный рост слоя оксида хрома на поверхности ТК в условиях работы ТОТЭ (окислительная атмосфера, температура 650-850 °С) приводит к тому, что электрическое сопротивление ТК возрастает до критической величины за несколько тысяч часов. Кроме того, испарение хрома из стали с последующим формированием и осаждением летучих соединений в области контакта катода и электролита приводит к снижению скорости протекания электрохимической реакции и резкому ухудшению характеристик ТОТЭ. Эффективным путём решения проблемы является использование стойких к высокотемпературному окислению проводящих покрытий. Наиболее перспективны шпинельные покрытия, эффективно препятствующие диффузии хрома и существенно замедляющие высокотемпературное окисление [280, 281]. По совокупности характеристик (коэффициент линейного теплового расширения, проводимость) наибольший интерес представляют шпинели $(Mn,Co)_3O_4$. В применяемых на сегодняшний день методах шпинельные покрытия получают путём высокотемпературного окисления металлических покрытий, либо за счёт распыления керамических мишеней или использования растворов сложного состава [282]. Для достижения необходимых параметров таких покрытий, как правило, требуется увеличение их толщины, проведение дополнительных операций, таких как компактирование и спекание, использование подслоёв, выполняющих роль диффузионного барьера между покрытием и сталью и, как правило, снижающих проводимость покрытий. Для получения стабильных покрытий с высокими функциональными характеристиками в замкнутом технологическом цикле целесообразно использовать вакуумно-плазменные методы синтеза. Вместе с тем решение проблемы требует комплексного подхода, обеспечивающего выполнение жестких требований, предъявляемых к ТК, среди которых: 1) высокая электропроводность и приемлемый уровень удельного

поверхностного сопротивления, величина которого не превышает $0,1 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ при работе не менее 40 000 ч.; 2) непроницаемость для кислорода и водорода; 3) коэффициент теплового расширения материала ТК, защитного покрытия, а также электролита имеют близкие значения $\sim 10,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ [283]. Настоящая глава посвящена исследованиям, направленным на получение Mn-Co-O покрытий методом магнетронного распыления с ионным сопровождением в плазме разряда низкого давления, оптимизации условий осаждения покрытий, определению их свойств и улучшению характеристик ТК.

5.1. Методика и техника эксперимента

Покрытия наносились методом импульсного (50 кГц, 10 мкс) магнетронного распыления металлических многокомпонентных мишеней. Эксперименты проводили на оригинальной установке, схема которой показана на рисунке 5.1. В установке были реализованы два способа ионного сопровождения и активации газовой среды: в одном случае были использованы ионные источники холловского типа, во втором – для генерации плазмы в объеме рабочей камеры был использован источник широкого (80 см^2) пучка низкоэнергетических электронов. Шесть плоских магнетронов 1 с диаметром мишеней 40 мм и два ионных источника холловского типа 2 были установлены на боковой поверхности рабочей камеры 3, имевшей диаметр 180 мм и высоту 270 мм. Газоразрядные устройства размещены в два ряда. При расстоянии между центрами магнетронов 80 мм и расстоянии от поверхности распыляемой мишени до образцов 40 мм неравномерность распределения толщины осаждаемых покрытий на поверхности подложек не превышает 10 %. В конструкцию установки дополнительно введен эмиттер электронов 4 с холодным полым катодом, который обеспечивал регулируемое поступление электронов в анодную область холловских источников и компенсацию пространственного заряда потока ионов. Известно, что ионные источники холловского типа имеют ограниченную зону, в пределах которой обеспечивается высокая плотность ионного тока [284]. По результатам зондовых измерений определено, что плотность ионного тока на поверхности образцов составляет 9 mA/cm^2 на расстоянии 40 мм от торца источника, при увеличении расстояния до 100 мм плотность ионного тока снижалась до $0,5 \text{ mA/cm}^2$, соответствующие отношения плотностей тока ионов к потоку нейтральных атомов j_i/j_a на поверхности осаждаемого покрытия составили 15 и 0,8.

Электронный источник на основе разряда с холодным полым катодом 5 размещался на верхней крышке рабочей камеры. Инжекция широкого пучка низкоэнергетических электронов в рабочую камеру обеспечивала генерацию пространственно однородной плазмы в объеме камеры. Способность источника электронов устойчиво функционировать в широком диапазоне

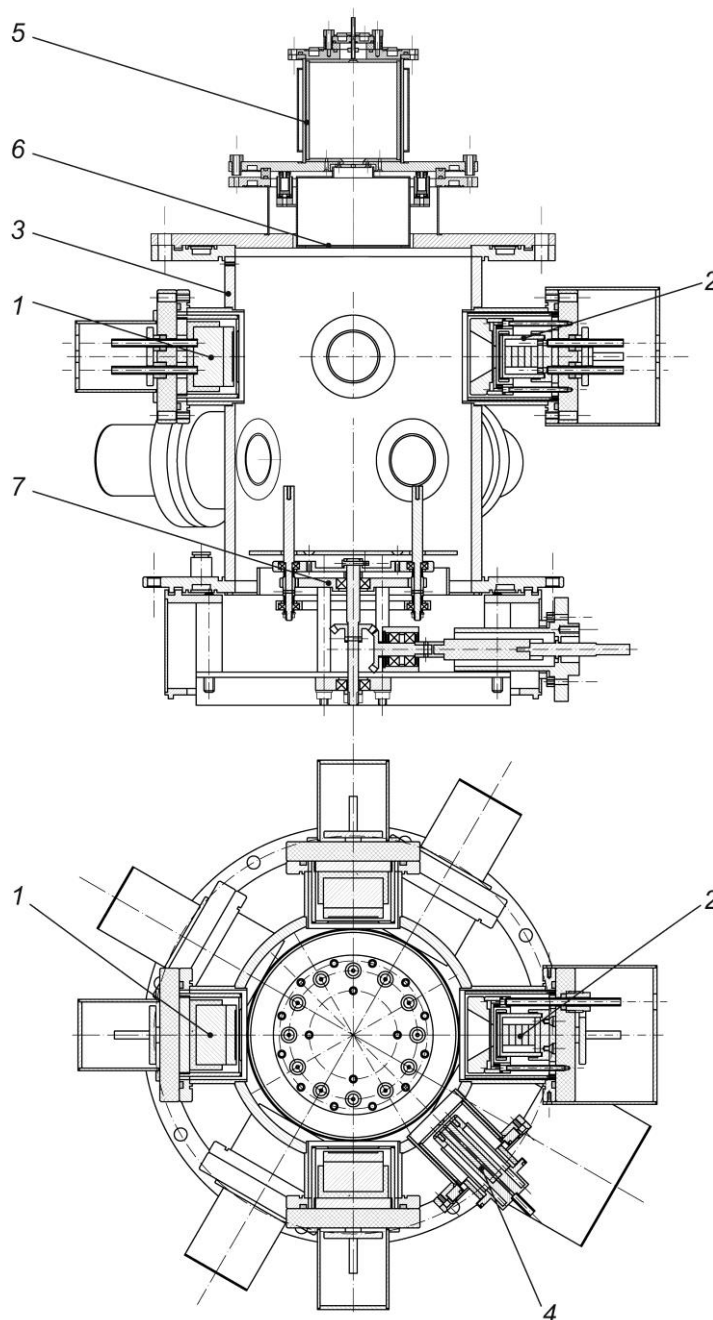


Рисунок 5.1 - Схема установки для осаждения покрытий. 1 – плоские магнетроны, 2 – ионные источники холловского типа, 3 – вакуумная камера, 4 – эмиттер электронов, 5 – электронный источник с холодным полым катодом, 6 – сетка, 7 - манипулятор

изменения тока пучка и давления кислородсодержащих газовых смесей является одним из основных факторов, обеспечивающих получение требуемых свойств покрытий. Энергию электронов (~ 100 эВ), инжектируемых в рабочую камеру, соответствовала разности потенциалов между сеткой 6 и стенками камеры. Ток эмиссии электронов достигал 3 А, что обеспечивало

отношение плотностей тока ионов к потоку нейтральных атомов j_i/j_a на поверхности осаждаемого покрытия вплоть до 4.

Для перемещения образцов вокруг собственной оси и оси установки использован манипулятор 7 с планетарным механизмом передачи. Манипулятор был электрически изолирован от вакуумной камеры, что позволяет задавать потенциал образцов относительно заземленной камеры.

Распыляемые мишени магнетронов были изготовлены из металлических порошков Co, Mn и оксида иттрия (Y_2O_3). В качестве исходных материалов использовались электролитический порошок ПК-1У (производитель АО "Уральский Электрохимический Комбинат") с размером частиц не более 71 мкм и содержанием Co не менее 99,66 вес. %; электролитический марганец Мг-99 (ЗАО "Объединенные Ферросплавы") в виде пластин со сторонами ~10-20 мм и толщиной ~1 мм, массовая доля Mn в котором составляла не менее 99,87%; порошок Y_2O_3 (производитель Inframat Advanced Materials, США) с размером частиц не более 200 мкм и чистотой 99,995 вес. %. Исходные материалы измельчались в высокоэнергетической планетарной мельнице МПП-1 до частиц размером 0,2 – 1 мкм. Затем готовились композиционные смеси порошков, в которых атомное соотношение элементов было следующим: Mn:Co:Y=1:2:x, (где $x = 0; 0,1; 0,01; 0,001$). Для повышения гомогенности порошки перемешивались в сухом виде в смесителе типа «пьяная бочка», а затем в планетарной мельнице в среде этилового спирта. Гомогенизированную смесь высушивали и формовали в виде дисков диаметром 40 мм и толщиной 2 мм в жёсткой пресс-форме с разъёмной матрицей. Диски спекались в вакуумной печи при температуре 1200 °C в течение 2 ч. Контроль состава полученных таким образом мишеней проводился на электронном микроскопе Philips SEM 515, оснащённом рентгеновским микроанализатором EDAX ECON IV. После установки в магнетроны мишени подвергались тренировке в течение 20 мин до выхода на равновесный режим распыления, при котором соотношение компонентов в потоке распылённых атомов соответствует составу мишени.

Подложки в форме пластин с размерами 15 x 40 мм или дисков диаметром 15 мм и толщиной 2 мм изготавливались из сталей AISI430 и Crofer 22 APU (ThyssenKrupp VDM). Состав сталей приведён в таблице 5.1. Поверхность образцов шлифовали набором наждачных бумаг с шероховатостью: 600, 800, 1000, 1200-grit. Затем образцы в течение 20 мин очищали ацетоном в ультразвуковой ванне.

Перед нанесением покрытий проводили ионную очистку поверхности образцов при давлении 0,27 Па. Между образцами и стенками камеры прикладывалось импульсное (50 кГц, 10 мкс) напряжение с амплитудой 1 кВ, ускоряющее ионы. В режиме нанесения покрытий энергия ионов снижалась до нескольких десятков эВ. Скорость нанесения покрытий составляла 2 мкм/ч.

Таблица 5.1 - Элементный состав сталей (вес. %)

Марка стали	Fe	Cr	Mn	Ti	RE	Al	Si	C	P	S
Crofer 22 APU	осн.	22	0,8	0,08	0,06 La	>0,5	0,03	0,01	0,016	0,002
AISI430	осн.	17	0,5	-	-	-	>1	0,12	0,04	0,04

Рабочий газ Ar напускали в электронный источник, O₂ подавали непосредственно в рабочую камеру. Соотношение потоков Ar и O₂ составляло 3,5:1. Поток каждого из газов задавался независимо электронными регуляторами Bronkhorst High-Tech Ex-Flow с точностью до 0,01 мл/мин. Полное давление газовой смеси в камере составляло ~0,3 Па.

Рентгенофазовый анализ покрытий проводился на дифрактометре D8 DISCOVER в CuK α излучении с графитовым монохроматором. Периоды решеток основных фаз определялись по всем рефлексам методом экстраполяции с погрешностью 0,0005 – 0,001 нм. При определении среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР) по методу Шеррера в качестве эталона использовался крупнозернистый образец Fe₃O₄.

Микроструктуру покрытий изучали с помощью растрового электронного микроскопа LEO 982 с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором Rontec при ускоряющем напряжении 20-30 кВ. Распределение элементов по сечению образцов определяли с использованием растрового электронного микроскопа Jeol JSM 6490 LV в режиме обратно рассеянных электронов для получения ориентационного и химического контраста.

Гравиметрические измерения проводили в режиме термоциклирования. Исследуемые образцы помещали в печь, нагревали до температуры 800 °С со скоростью 1 °С/мин, выдерживали в течение 72 ч при нормальных условиях в воздухе и охлаждали до комнатной температуры. После измерения привеса образцов цикл повторялся.

Исследования динамики изменения удельного поверхностного сопротивления ТК с защитными покрытиями проводились в измерительной ячейке, имитирующей сборку катод-ТК ТОТЭ. В качестве катода использовались диски диаметром 12,5 мм и толщиной 1,5 мм, спрессованные из порошка La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ (LMS) и спеченные при температуре 1200 °С. С обеих сторон на катоды наносился слой контактной пасты, состоящей из 97 вес. % порошка LSM и 3 вес. % полимерной связки из поливинилбутирала, в качестве растворителя использовался этиловый спирт. До высыхания контактной пасты с обеих сторон катода устанавливались токовые коллекторы с покрытием. К сборке прикладывалась постоянная нагрузка 10 Па. Измерения проводились на воздухе при температуре 800 °С. Через ячейку пропускали ток

плотностью $0,5 \text{ А/см}^2$ с помощью источника постоянного тока НУ3005D (Mastech), уровень пульсаций которого не превышает 3 мА. Падение напряжения на ячейке измерялось в автоматическом режиме с помощью АЦП ЛА-2USB-14 (Сертификат RU.C.34.010.A №31913).

5.2. Получение Mn-Co-O покрытий магнетронным распылением с ионным сопровождением

Эффект активации газовой среды и ионного сопровождения исследован в серии экспериментов. Синтез шпинельных покрытий осуществлялся двумя способами: 1) осаждением металлических Mn-Co покрытий с последующим высокотемпературным отжигом, 2) реакционным магнетронным распылением композитных металлических мишеней и осаждением покрытий в Ar-O₂ плазме разряда низкого давления.

Отжиг металлических покрытий проводили в атмосфере воздуха при температуре 800 °С в течение 72 ч. По результатам рентгенофазового анализа (рисунок 5.2) определено, что после отжига образуется однофазный твердый раствор со структурой кубической шпинели, период решетки которой составляет 0,8373 нм, а средний размер ОКР 200 нм. Период решетки MnCo₂O₄ шпинели, полученной после отжига, существенно превышает табулированную величину ($0,8269 \pm 0,0003 \text{ нм}$ [285]). Согласно [286], соотношение концентраций Co и Mn, при котором обеспечивается формирование однофазного твердого раствора Co_{3-x}Mn_xO₄ со структурой кубической шпинели, ограничено значениями $x = 0 - 1,2$, причем с уменьшением концентрации

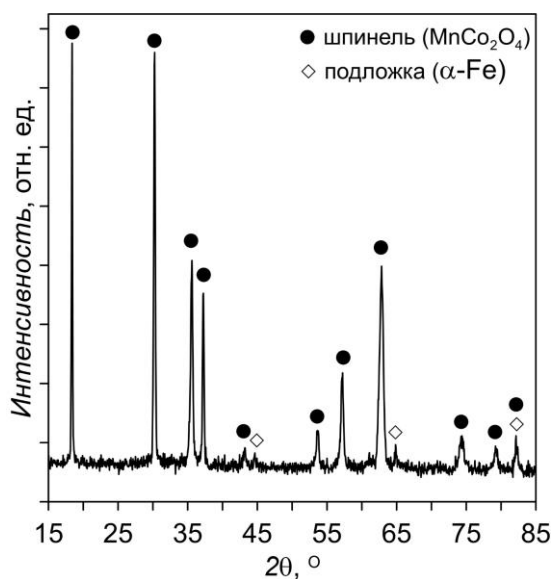


Рисунок 5.2 - Дифрактограмма образца с MnCo₂O₄ покрытием, полученным в режиме распыления металлических мишеней в среде Ar с последующим отжигом при 800 °С на воздухе

Со в этом диапазоне параметр решетки возрастает с 0,8083 до 0,8316 нм. Значения периода решетки в исследованном покрытии существенно превышают верхний предел, соответствующий области гомогенности кубической $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ шпинели, что указывает на влияние дополнительного фактора (помимо повышенной концентрации Со) на структурно-фазовое состояние. Наиболее вероятным фактором, приводящим к значительному увеличению периода решетки, является затрудненная диффузия кислорода вглубь газоплотного покрытия во время окислительного отжига. Термодинамические процессы в объеме такого покрытия протекают в условиях низкого парциального давления кислорода [287], в результате чего формируется структура с большим периодом решетки [288].

На рисунке 5.3 приведено изображение поперечного сечения металлического Мп-Со покрытия после высокотемпературного окислительного отжига. Для исследованного образца характерно наличие двух областей, существенно отличающихся структурой и элементарным составом. Верхняя область (на рисунке 5.3 находится справа) имеет толщину ~5 мкм, примерно соответствующую толщине покрытия до отжига, плотную структуру с небольшим количеством изолированных пор с размерами 0,2-1 мкм. За время отжига между металлическим покрытием и сталью интенсивно протекала взаимная диффузия, что привело к образованию большого количества пор Киркендалла [289] на границе. В точках, отмеченных на рисунке 5.3, был проведен анализ элементного состава, результаты которого представлены в таблице 5.2. Установлено, что пористый подслои, состоит из структур, одни из которых обогащены

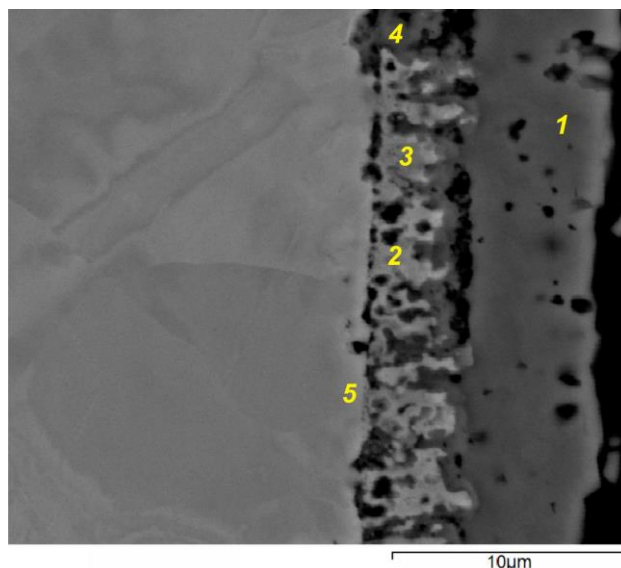


Рисунок 5.3 - Изображение поперечного сечения (шлифа) MnCo_2O_4 покрытия, полученного в режиме распыления металлических мишеней в среде Ar с последующим отжигом при 800 °С на воздухе. Цифрами обозначены точки, в которых проводился анализ элементного состава.

материалом подложки - Fe (~17-22 ат. %, точки 2 и 3), другие материалом покрытия – Mn, Co (~8 и 11 ат. %, соответственно, точка 4). Содержание Cr в подслое составляет ~23-25 ат. %, а O - ~47-49 ат. %. За время отжига отношение концентраций Co и Mn в покрытии (точка 1) уменьшилось с 2 до 0,9, тогда как концентрация Fe и Cr в покрытии достигла 5,66 и 0,38 ат. %, соответственно.

Таблица 5.2 - Элементный состав (ат. %) в точках, показанных на рисунке 5.3

№ точки	O	Cr	Fe	Co	Mn
1	57,11	0,38	5,66	17,46	19,40
2	47,87	22,99	22,49	3,95	2,7
3	49,25	24,87	17,37	5,42	3,1
4	48,11	23,3	6,49	10,72	8,13
5	27,15	23,24	38,44	2,16	4,01

Пониженное содержание Co в покрытии обусловлено его диффузией в сталь. На контрастных изображениях (рисунок 5.4), полученных в режиме обратно рассеянных электронов, видно, что Mn однородно распределен в покрытии и не проникает в подложку, тогда как Co обнаруживается в подложке на глубине вплоть до 45 мкм. В приповерхностном слое стали (рисунок 5.3, точка 5) содержание Co достигало ~7,16 ат. %.

Сопоставляя результаты измерений, можно сделать вывод, что синтез шпинельного $MnCo_2O_4$ покрытия посредством высокотемпературного отжига металлического Mn-Co покрытия, осажденного магнетронным распылением, не обеспечивает сохранение катионного

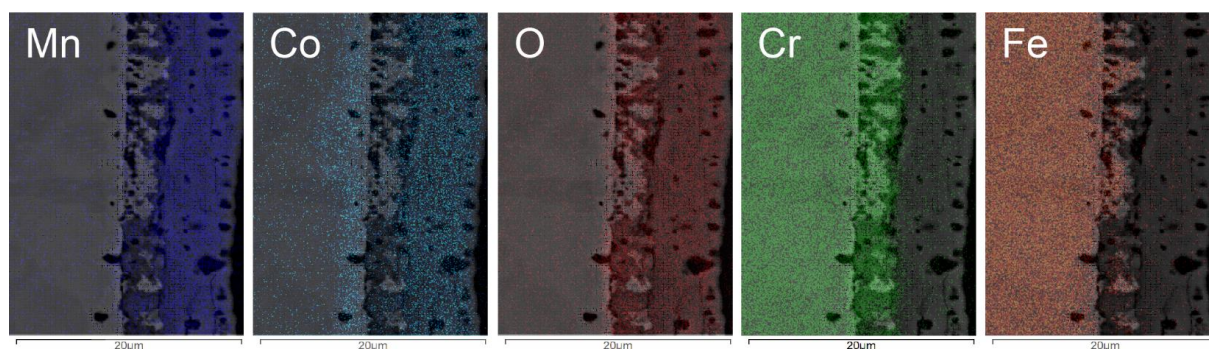


Рисунок 5.4 - Изображения поперечного сечения с картами распределения элементов в поперечном сечении $MnCo_2O_4$ покрытия, полученного в режиме распыления металлических мишеней в среде Ar с последующим отжигом при 800 °C на воздухе

состава шпинели и стабильного интерфейса. Наряду с процессом формирования шпинели за время отжига происходит интенсивная диффузия Co из покрытия в сталь. В результате уменьшения концентрации Co в покрытии и диффузии Fe и Cr из стали формируется твердый раствор со структурой кубической шпинели и катионным составом: Co – 17,46; Mn – 19,4; Fe – 5,66; Cr – 0,38 ат. %. Существенное различие коэффициентов взаимной диффузии Co, поступающего из покрытия в сталь, и Fe, Cr, движущихся в обратном направлении, вызывает эффект Киркендалла-Френкеля [289] и приводит к образованию на границе сталь-покрытие протяженного слоя с большим количеством микропор.

Необходимо отметить, что изменения структуры и элементного состава, наблюдаемые в условиях проведенного эксперимента, нехарактерны для шпинельных покрытий, получаемых, например, методом электролитического осаждения Mn и Co [290] или нанесения суспензии [291] с последующим окислением на воздухе. В образцах, синтезированных указанными способами, не наблюдается диффузия Co в стальную подложку и формирование пористого интерфейса. На всех этапах подготовки образцов на поверхности стальных подложек присутствует слой оксида хрома, полное удаление которого перед осаждением покрытия принципиально невозможно при использовании указанных методов.

Состояние поверхности стальных ТК в значительной степени влияет на состав и структуру металлических покрытий, подвергаемых высокотемпературному окислению. В проведенном в настоящем исследовании покрытиях осаждали непосредственно на металл, с поверхности которого оксидный слой был удален ионным распылением. Изменения элементного состава металлических Mn-Co покрытий в процессе окислительного отжига наблюдались также в работе [292]. Покрытия наносили методом магнетронного совместного распыления однокомпонентных мишеней на подложки из ферритной стали с содержанием Cr 22 вес. %. В том случае, когда подложки подвергались предварительному окислению, обеспечивающему формирование слоя Cr_2O_3 толщиной ~1 мкм, соотношение Co:Mn в покрытии при долговременных (до 500 ч) высокотемпературных (800 °C) испытаниях сохранялось, тогда как концентрация Co в покрытиях, нанесенных на подложки без оксидного слоя, уменьшалась, а концентрация Mn сохранялась на исходном уровне. Очевидно, что наблюдаемое изменение структуры и элементного состава металлических покрытий в процессе высокотемпературного окисления в полученных в настоящей работе покрытиях является следствием отсутствия диффузионного барьера между покрытием и стальной подложкой. Вместе с тем, использование Cr_2O_3 в качестве барьерного слоя, как это было сделано в работе [292], повышает сопротивление ТК и, соответственно, потери мощности ТОТЭ. Проводимость Cr_2O_3 при температуре 800 °C имеет значения 10^{-3} - 10^{-2} См/см [293]. Удельное поверхностное сопротивление барьерного слоя Cr_2O_3

при начальной толщине 1 мкм составит ~10 % от предельно допустимого значения для ТК (не более 100 мОм*см² [294]), что значительно сокращает ресурс ТОТЭ (не менее, чем на ~4000 ч). Кроме того, поскольку рабочая температура ТК (800 °C) выше температуры рекристаллизации Cr₂O₃ (330-375 °C [295]), высокотемпературная выдержка сопровождается не только общим увеличением толщины оксидного слоя, но и ростом зерен, что повышает уровень внутренних напряжений и приводит к нарушению адгезионного соединения с подложкой. Для формирования плотного, устойчивого к разрушению барьерного слоя из Cr₂O₃ необходимы дополнительные операции по подготовке подложек, включающие пескоструйную обработку, длительные восстановительный и окислительный отжиги [296].

Наиболее рациональным подходом к получению стабильных шпинельных покрытий на стальных ТК, обладающих низким удельным поверхностным сопротивлением, представляется синтез шпинельной фазы непосредственно в процессе осаждения покрытий. Такой подход был реализован в магнетронной распылительной системе, включающей три планарных магнетрона с мишенями диаметром 40 мм [68, 297]. Для активации реакционного газа и повышения интенсивности ионного сопровождения при нанесении Mn-Co-O покрытий на образцы из ферритной стали применялся торцевой источник ионов холловского типа. Использование ионного источника совместно с магнетронной распылительной системой позволило сохранить высокую скорость формирования покрытий в условиях реакционного магнетронного распыления в среде Ar-O₂, для которого характерно образование на поверхности мишени оксидного слоя с низким коэффициентом распыления. Кроме того, способ позволил исключить из технологического цикла процедуру высокотемпературного отжига, поскольку формирование шпинельного покрытия требуемого состава происходило уже в процессе его нанесения. При всех достоинствах указанного способа площадь образцов, на которой могло быть сформировано однородное по толщине покрытие была ограничена несколькими см².

Для получения покрытий магнетронным распылением с ионным сопровождением была разработана установка, отличающаяся от описанной в [68] возможностью осаждения покрытий на партию из двенадцати ТК с увеличенным до 120 мм линейным размером. В установке были реализованы два способа ионного сопровождения и активации газовой среды: в одном случае были использованы ионные источники холловского типа, во втором – для генерации плазмы в объеме рабочей камеры был использован источник широкого (80 см²) пучка низкоэнергетических электронов. Описание усовершенствованной установки приведено в разделе 5.1.

Распылением Mn-Co мишеней в Ar/O₂ смеси были получены покрытия в условиях работы ионных источников холловского типа (режим 1) и в несамостоятельном разряде,

поддерживаемом эмиссией плазменного катода с сеточной стабилизацией (режим 2). На рисунке 5.5 представлены результаты рентгенофазового анализа покрытий, полученных в реакционном режиме магнетронного распыления с ионным сопровождением без последующего окислительного отжига. Покрытия, синтезированные как в режиме 1, так и в режиме 2 представляют собой однофазный твердый раствор Mn-Co-O со структурой кубической шпинели. Периоды решетки шпинелей составили $0,827 \pm 0,005$ нм (режим 1) и $0,823 \pm 0,005$ нм (режим 2), что близко к значению для образцов, синтезированных в равновесных условиях $0,8269 \pm 0,0003$ нм [285]. Таким образом, активация рабочего газа как при использовании холловских ионных источников, так и в плазме несамостоятельного разряда обеспечивает формирование однофазных шпинельных покрытий в процессе их осаждения.

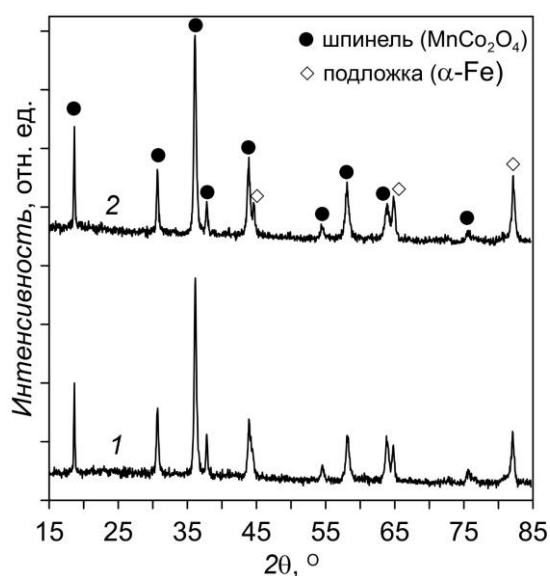


Рисунок 5.5 - Дифрактограммы образцов с MnCo_2O_4 покрытиями, полученных реакционным магнетронным распылением с ионным сопровождением, обеспечиваемым ионными источниками холловского типа (1) и в плазме несамостоятельного разряда с плазменным катодом с сеточной стабилизацией (2)

Существенные различия между покрытия проявляются в их микроструктуре. На рисунке 5.6 приведены изображения хрупкого скола полученных покрытий. Покрытия, осаждавшиеся в режиме 1 (рисунок 5.6а) состоят из конусообразных кристаллитов, поперечные размеры вершин которых достигают 2 мкм. По границам кристаллитов можно выделить сквозные каналы, пролегающие от поверхности покрытия до подложки. В терминах диаграммы Торнтона микроструктура покрытий соответствует зоне 1 [96].

Покрытия, осаждавшиеся в плазме несамостоятельного разряда с плазменным катодом с сеточной стабилизацией, имеют плотную столбчатую структуру (рисунок 5.6б), соответствующую зоне Т диаграммы Торнтона [96]. Для количественной оценки была

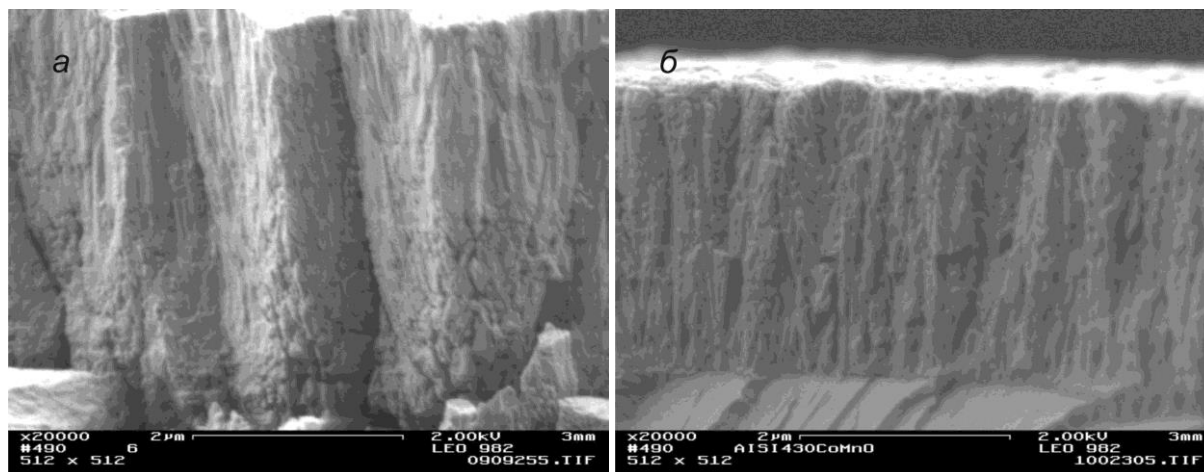


Рисунок 5.6 - Изображение поперечного сечения (хрупкий скол) образцов, полученных реакционным магнетронным распылением с ионным сопровождением, обеспечиваемым ионными источниками холловского типа (а) и в плазме несамостоятельного разряда с плазменным катодом с сеточной стабилизацией (б)

определена плотность покрытий по величине привеса образцов. Установлено, что покрытия, синтезированные в режиме 1, имеют плотность $\sim 2,91 \text{ г/см}^3$, что составляет $\sim 50 \%$ от плотности монокристаллического материала ($5,80 \text{ г/см}^3$ [298]). Плотность покрытий, осаждавшихся в режиме 2 составляет $5,04 \text{ г/см}^3$, а оценочное значение пористости не превышает 14% .

Были проведены испытания образцов с покрытиями, синтезированных в обоих режимах, при рабочей температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$. После 72 ч выдержки в воздухе сделаны хрупкие сколы образцов, изображения которых приведены на рисунке 5.7. Высокая начальная пористость образцов, полученных в режиме 1, привела к образованию структуры с большим количеством сквозных пор, неоднородным рельефом поверхности покрытия, а также формированию плотного слоя оксида хрома толщиной $\sim 1\text{-}2 \text{ мкм}$ на границе покрытие-подложка (рисунок 5.7а). В покрытиях, полученных в плазме несамостоятельного разряда с плазменным катодом, наблюдается небольшое количество изолированных пор, размеры которых не превышают $0,1 \text{ мкм}$, и обеспечивается сохранение плотной микроструктуры (рисунок 5.7б).

Был проведен анализ распределения элементов в покрытии и приповерхностном слое образцов, синтезированных в несамостоятельном разряде с плазменным катодом и отожжённых при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 72 ч. Результаты анализа представлены на рисунке 5.8. В отличие от образцов, полученных при отжиге металлических покрытий, соотношение концентраций Co и Mn соответствует их соотношению в объеме распыляемых мишеней (Co:Mn = 2:1). Кобальт однородно распределен по толщине покрытия и отсутствует в приповерхностном слое стали. Между покрытием и сталью сформировался слой толщиной $0,2 \text{ мкм}$, содержащий

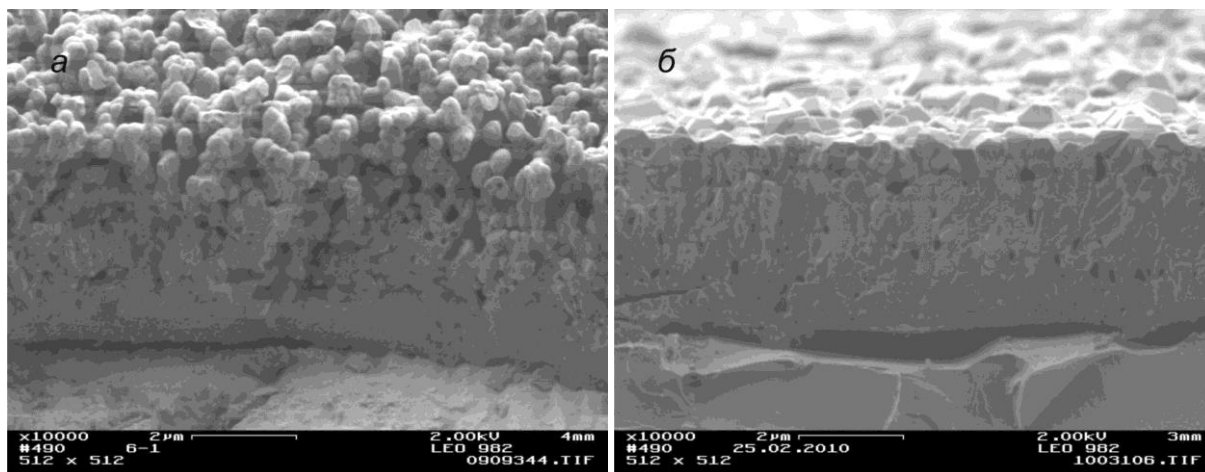


Рисунок 5.7 - Изображение поперечного сечения (хрупкий скол) образцов, осаждавшихся реакционным магнетронным распылением с ионным сопровождением, обеспечиваемым ионными источниками холловского типа (а) и в плазме несамостоятельного разряда с плазменным катодом с сеточной стабилизацией (б), после температурных испытаний (800 °С, 72 ч).

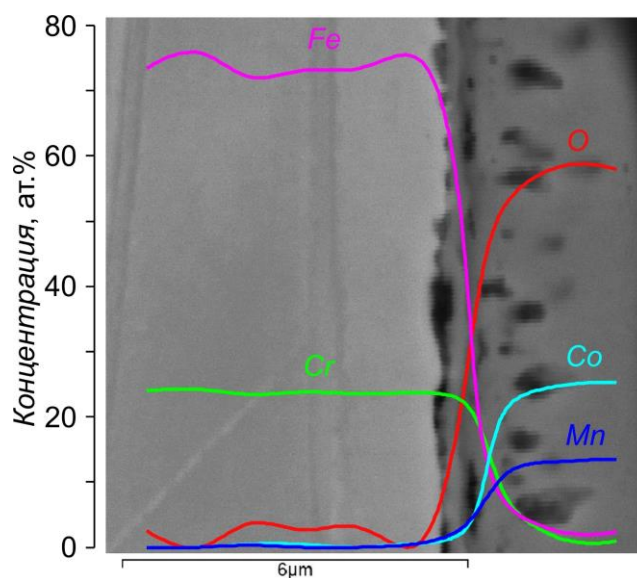


Рисунок 5.8 - Изображение поперечного сечения и профили распределения элементов образцов Crofer 22 APU с Mn-Co-O покрытиями после температурных испытаний (800 °С, 72 ч).

22,6 ат. % Cr и 1,3 ат. % Si. Недостаток кислорода в слое (20,4 ат. %) не позволяет идентифицировать его, как оксид хрома Cr_2O_3 .

Результаты исследований позволяют сделать вывод, что использование источника широкого пучка низкоэнергетических электронов, обеспечивающего генерацию Ar-O_2 плазмы в объеме рабочей камеры, позволило создать условия для формирования однофазной кубической шпинели в процессе осаждения покрытий магнетронным распылением, сохранить стабильность

состава покрытий в процессе выдержки при 800 °С (72 ч) без использования дополнительных барьерных слоев между покрытием и сталью, при этом ионное сопровождение, реализуемое в условиях генерации плазмы пучком низкоэнергетических электронов, обеспечивает равномерное воздействие на партию образцов общей площадью $\sim 10^3$ см² и формирование плотной микроструктуры шпинельного покрытия стехиометрического состава. При использовании торцевых холловских источников обеспечивается синтез однофазной шпинели, однако, не формируется плотная микроструктура покрытий, осаждаемых на партию образцов общей площадью ~ 50 см², ввиду неоднородного распределения плотности тока в ионном пучке.

5.3. Влияние объемного легирования иттрием на структуру покрытий из Mn-Co шпинели и скорость окисления стали

Снижение скорости роста оксидного слоя, формирующегося на поверхности стального ТК в процессе высокотемпературного окисления и характеризующегося высоким электрическим сопротивлением, является первоочередной задачей при разработке эффективных ТК для ТОТЭ. Известно, что объемное легирование редкоземельными элементами сталей, на поверхности которых образуется Cr₂O₃, приводит к изменению механизма роста оксидного слоя [282], в результате чего существенно снижается скорость роста и рекристаллизации оксида [279, 299], повышает прочность адгезионного соединения слоя с основой [300]. Вместе с тем, даже применение специально разработанных в качестве материала ТК сталей, таких как Crofer 22 APU с добавкой La [301], не устраняет проблему роста оксидного слоя и поступления летучих соединений хрома в электролит и в этой связи не обеспечивает ресурс ТК более 1000 ч. Улучшение барьерных свойств стойких к высокотемпературному окислению покрытий из Mn-Co шпинели также может быть достигнуто введением в их состав редкоземельных элементов. Легирование шпинельного покрытия состава Mn_{1,5}Co_{1,5}O₄ церием улучшило адгезию оксидного слоя Cr₂O₃ к ферритной стали Т 411 (17,6 вес. % Cr, 0,33 % Mn, 0,47 % Si, 0,46 % Nb) и снизило величину удельного поверхностного сопротивления ТК с 10 до 7 мОм·см² (при испытаниях до 1000 ч) [302]. В работе [303] было показано, что покрытия из Mn-Co шпинели с добавкой 1-3 ат. % Y также обладают низким поверхностным сопротивлением. Покрытия, исследованные в указанных работах, были получены нанесением суспензии, время испытаний не превышало 1000 ч, а в качестве контактного материала вместо использующихся в ТОТЭ катодов применялась Pt, что не позволяет оценить характеристики ТК с покрытиями в условиях работы ТОТЭ и оставляет открытым вопрос об влиянии добавки редкоземельных элементов на характеристики ТК с барьерными электропроводящими шпинельными покрытиями.

В настоящей работе покрытия из Mn-Co шпинели с добавкой Y были получены методом реакционного магнетронного распыления в плазме несамостоятельного разряда, поддерживаемого эмиссией плазменного катода с сеточной стабилизацией. Были подготовлены и исследованы покрытия, отличающиеся соотношением элементов Mn:Co:Y: 1) 2:1:0,1 (состав покрытия далее будет обозначаться, как MYCO_1); 2) 2:1:0,01 (MYCO_01); 3) 2:1:0,001 (MYCO_001); 4) без добавки Y (MCO). Толщина всех покрытий составляла 5 мкм. Для каждого состава было получено по 5 образцов для исследований динамики окисления и по 4 образца для измерений удельного поверхностного сопротивления.

Согласно теории Вагнера [304], динамика окисления поверхности металла, обусловленная диффузией катионов и анионов через слой оксида, может быть описана параболическим законом:

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^2 = k_g t, \quad (5.1)$$

где ΔW – прирост массы образца при окислении, A – площадь поверхности образцов, t – время окисления, k_g – константа параболического роста, характеризующая скорость окисления материала. Зависимости удельного привеса образцов от времени окисления приведены на рисунке 5.9. Из представленных зависимостей видно, что привес образцов из стали AISI 430 и Crofer 22 APU с MCO покрытием меньше привеса образцов без покрытия примерно 1,5 и 2 раза, соответственно. Увеличение содержания Y в покрытиях приводит к уменьшению привеса образцов в 2,4 (AISI 430) и 1,6 раза (Crofer 22 APU), по сравнению с образцами с MCO покрытием. Для образцов из стали Crofer 22 APU влияние добавки Y в покрытие становится заметным только после ~200 ч испытаний. После ~280 ч на поверхности образцов как Crofer 22 APU, так и AISI

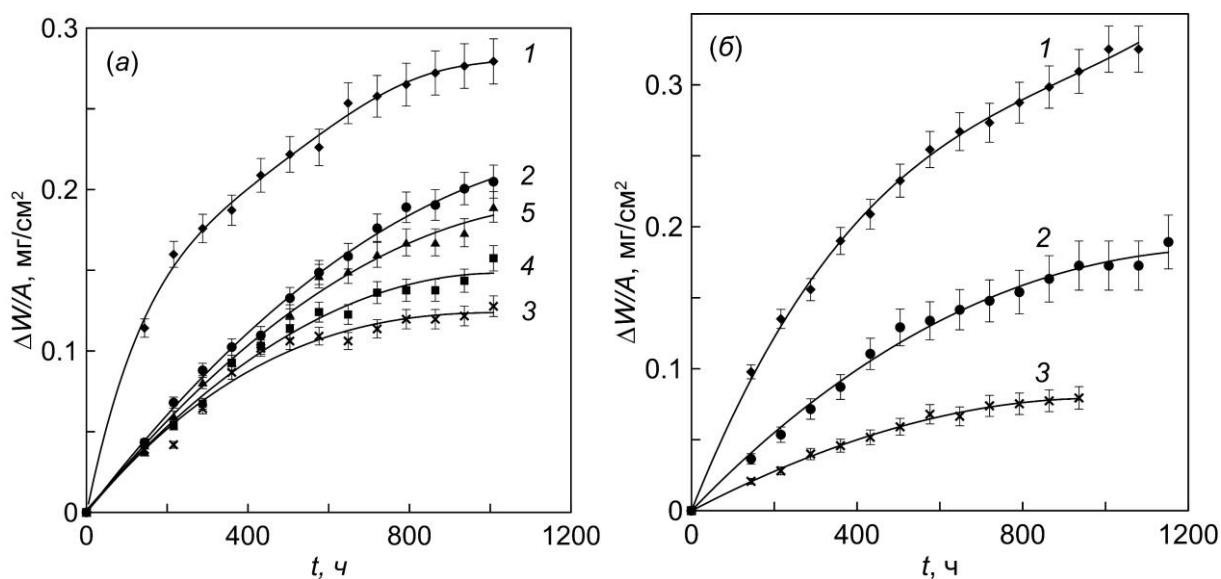


Рисунок 5.9 - Зависимости удельного привеса образцов Crofer 22 APU (a) и AISI430 (б) от времени термоциклирования (800 °С, 72 ч). Тип покрытия: 1 – без покрытия, 2 - MCO, 3 - MYCO_1, 4 - MYCO_01, 5 - MYCO_001.

430 без покрытия наблюдаются отслоения оксидного слоя, что проявляется в отклонении скорости роста удельного привеса от параболического закона (5.1). Изменение массы образцов с покрытиями подчинялось параболическому закону роста при полной продолжительности испытаний.

По результатам измерений были определены константы k_g , значения которых представлены в таблице 5.3. Для образцов без покрытия величину k_g определяли на начальном

Таблица 5.3 - Значения констант параболического роста для исследованных образцов.

Сталь	Покрытие	$k_g, \text{г}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с})$	k_{g0}/k_g
Crofer 22 APU	-	$5,6 \cdot 10^{-14}$	1
	МСО	$1,3 \cdot 10^{-14}$	4,3
	MYCO_1	$6,5 \cdot 10^{-15}$	8,6
	MYCO_01	$8,3 \cdot 10^{-15}$	6,7
	MYCO_001	$1,1 \cdot 10^{-14}$	5,1
AISI430	-	$6,4 \cdot 10^{-14}$	1
	МСО	$9,3 \cdot 10^{-15}$	6,9
	MYCO_1	$2,3 \cdot 10^{-15}$	27,8

участке зависимостей. Расчетные значения k_{g0} для образцов без покрытия составили $5,6 \cdot 10^{-14} \text{ г}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с})$ (для Crofer 22 APU) и $6,4 \cdot 10^{-14} \text{ г}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с})$ (для AISI 430). При использовании МСО покрытия величина k_{g1} образцов Crofer 22 APU снизилась в 4,3 раза и составила $1,3 \cdot 10^{-14} \text{ г}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с})$, что близко к значению $1,5 \cdot 10^{-14} \text{ г}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с})$, определенному в работе [305] для образцов с МСО покрытием, нанесенным в виде суспензии. Константа роста k_{g1} образцов из AISI 430 с МСО покрытием снизилась в 6,9 раз по сравнению с образцами без покрытия и составила $9,3 \cdot 10^{-15} \text{ г}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с})$.

MYCO_1 покрытие снизило скорость роста оксидного слоя k_{g2} на сталях Crofer 22 APU и AISI 430 до $6,5 \cdot 10^{-15}$ и $2,3 \cdot 10^{-15} \text{ г}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с})$, соответственно. При этом относительное изменение скорости роста оксидного слоя, оцениваемое как отношение k_{g0}/k_{g2} , для образцов Crofer 22 APU оказалось значительно меньше (8,6), чем для образцов AISI 430 (27,8). Необходимо отметить, что относительные изменения скорости роста оксидного слоя для этих сталей с МСО покрытием k_{g0}/k_{g1} мало отличаются (4,3 и 6,9). Такой характер изменения при наличии Y в покрытие обусловлен различием в составе используемых сталей (таблица 5.1), в частности в содержании

редкоземельных элементов и примеси Si. Проведенный в работе [306] анализ характера окисления образцов Crofer 22 APU, отличающихся по составу, показал, что наименьшей скоростью окисления обладают образцы с пониженным содержанием Si. Причиной такого эффекта авторы работы называют образование подслоя, содержащего SiO_2 , между оксидным слоем Cr_2O_3 и сталью. Наличие промежуточного слоя способствовало диффузии Cr и образованию крупных кристаллитов на поверхности образцов. С увеличением концентрации Si скорость роста оксидного слоя повышалась, как за счет роста Cr_2O_3 , так и за счет промежуточного слоя. Обработка поверхности образцов церием предотвращала формирование подслоя SiO_2 . Известно, что подслоем, обогащенным Si, формируется и на стали AISI430 при высокотемпературном окислении, а также в образцах с MCO покрытием [307]. Из результатов исследований и литературных данных можно сделать вывод, что добавка иттрия в шпинельное покрытие, наносимое на сталь с повышенным содержанием примесей Si (AISI430), приводит к значительному снижению скорости окисления, поскольку препятствует образованию подслоя, обогащенного Si, тогда как для Crofer 22 APU, в состав которого входит редкоземельный элемент и меньшее количество примеси Si, эффект проявляется в меньшей степени.

После завершения термических испытаний была исследована микроструктура покрытий. На рисунке 5.10 показаны изображения поперечного сечения покрытий, полученного хрупким сколом образцов. За время испытаний произошла рекристаллизация MCO покрытия (рисунок 5.10а), в результате которой размер зерен увеличился до 0,5 – 1 мм. Между покрытием и сталью сформировался оксидный слой толщиной 1,3-1,5 мкм. Расчетная величина толщины оксидного

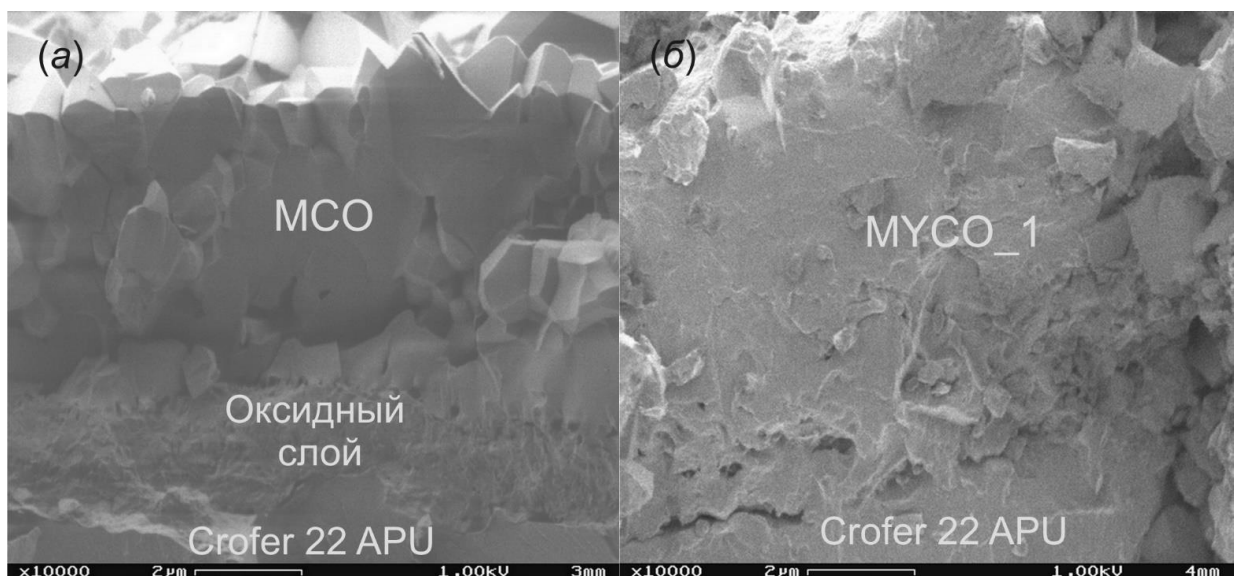


Рисунок 5.10 - Изображения поперечного сечения (хрупкий скол) образцов с MCO (а) и MYCO_1 (б) покрытиями после термоциклирования.

слоя, определенная с использованием измеренной константы роста слоя $k_g = 1,3 \cdot 10^{-14} \text{ г}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с})$ и соотношения [293]:

$$h^2 = \frac{k_g}{(\chi \rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3})^2} t, \quad (5.2)$$

где χ – весовая доля кислорода в оксиде ($\chi = 48/152$ для Cr_2O_3), $\rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ – плотность оксида ($5,23 \text{ г/см}^3$ [308]), составила 1,3 мкм и соответствует измеренному по результатам микроскопии значению.

Добавка иттрия приводит к существенным изменениям структуры покрытия (рисунок 5.106). В образцах MYCO_1 граница между оксидным слоем, сталью и покрытием размыта. На изображениях хрупкого скола MYCO_1 покрытия нельзя выделить четких границ между зернами. Отсутствие заметной рекристаллизации и четкого интерфейса в образцах с MYCO_1 покрытием обусловлено зернограницной сегрегацией редкоземельного металла, сдерживающей рост зерен шпинельной фазы и оксидного слоя. В ряде работ [300, 309-311] отмечалось, что допирование поверхностного слоя хромистых сталей редкоземельными металлами сдерживает рост зерен в формирующемся оксидном слое. Сегрегация частиц редкоземельного металла на границах зерен существенно ограничивает диффузионные процессы, что именуют «solute-drag» эффектом. Результирующее снижение скорости диффузии катионов хрома и изменение механизма роста оксидного слоя приводят к уменьшению скорости окисления стали и улучшению адгезии оксидного слоя. Наблюдаемые в выполненных в настоящей работе исследованиях изменения скорости окисления стали со шпинельными покрытиями, допированными иттрием, и микроструктуры покрытия, также вызваны «solute-drag» эффектом.

Результаты проведенных исследований показывают, что добавка иттрия в покрытие из Mn-Co шпинели, нанесенное методом магнетронного распыления с ионным сопровождением, многократно снижает скорость окисления стали и препятствует рекристаллизации покрытия, в результате чего плотная микроструктура покрытия с субмикронными размерами зерен и адгезионная прочность интерфейса сохраняются при выдержке в окислительной среде при 800 °С.

5.4. Удельное поверхностное сопротивление стальных токовых коллекторов с покрытием из Mn-Co шпинели, допированной иттрием

Рост слоя Cr_2O_3 на поверхности ТК ТОТЭ сопровождается увеличением контактного сопротивления между коллектором и катодом, что приводит к значительным снижениям мощности ТОТЭ. Критическая величина удельного поверхностного сопротивления равная $0,1 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ не должна быть превышена при работе ТК в окислительной среде при температуре 800

°C в течение не менее 40 тыс. ч. [283]. Связь удельного поверхностного сопротивления (R_{ASR}), константы скорости окисления и времени экспозиции ТК (t) может быть описана соотношением [312]:

$$R_{ASR} = 2 \frac{M_{Cr_2O_3} \sqrt{k_g t}}{3 M_O \rho_{Cr_2O_3} \sigma}, \quad (5.3)$$

где $M_{Cr_2O_3}$ и M_O – молярные массы Cr_2O_3 и O, соответственно; σ – проводимость слоя Cr_2O_3 . По оценкам величина R_{ASR} слоя Cr_2O_3 , растущего с измеренной в экспериментах скоростью (таблица 5.3), должна составлять не более 80 мОм·см² после 10000 ч для ТК с МСО покрытиями и 6 мОм·см² для ТК с MYCO_1 покрытиями. Из расчетов следует, что ТК с покрытием из Мп-Со шпинели, допированной иттрием, потенциально обладают повышенным ресурсом и приемлемым уровнем электрического сопротивления. Вместе с тем соотношение (5.3) может быть использовано только для грубой оценки ресурса и величины R_{ASR} , поскольку не учитывает ряд факторов, среди которых изменение микроструктуры и элементного состава покрытий в результате диффузионных процессов. Для получения точной информации о величине и динамике изменения R_{ASR} были проведены долговременные испытания ТК в измерительной ячейке, имитирующей работу ТК в составе ТОТЭ при изотермической выдержке 800 °C с плотностью тока 0,5 А/см².

На рисунке 5.11 показаны временные зависимости R_{ASR} ТК с различными покрытиями. Величина R_{ASR} образцов Crofer 22 APU с МСО покрытием монотонно снижается с 11 до 6

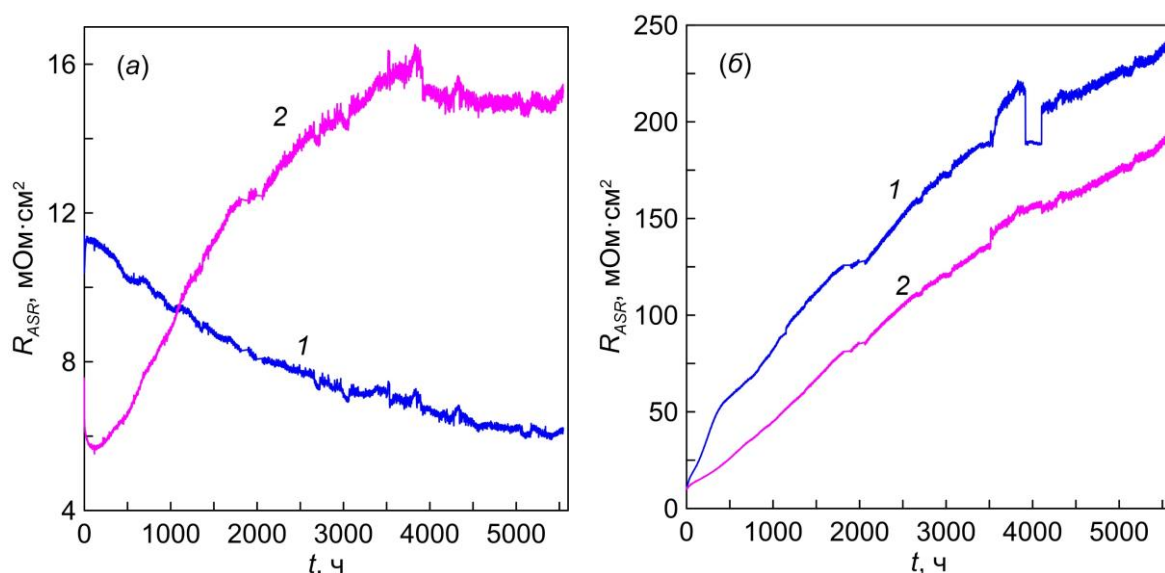


Рисунок 5.11 - Зависимости удельного поверхностного сопротивления образцов Crofer 22 APU (a) и AISI430 (б) с МСО (1) и MYCO_1 (2) покрытиями от времени испытаний при 800 °C

мОм·см² за 5000 ч. R_{ASR} с MYCO_1 покрытием меняется немонотонно: уменьшается с 7,5 до 5,8 мОм·см² за первые 200 ч испытаний, затем возрастает до 16 мОм·см² за 3800 ч. После вынужденного перерыва в работе измерительной ячейки при 3900 ч уровень R_{ASR} образцов с MYCO_1 покрытием снизился на 0,5 мОм·см² и стабилизировался. R_{ASR} образцов из стали AISI430 монотонно возрастало с 11 до 100 мОм·см² за 1300 ч при использовании MCO покрытия и за 2400 ч при использовании MYCO_1 покрытия. Величина R_{ASR} образцов с MYCO_1 покрытием оказалась в среднем меньше на 30 %, чем у образцов с MCO покрытием.

Изменение R_{ASR} ТК из ферритных сталей с защитными покрытиями может быть обусловлено несколькими причинами. Во-первых, к увеличению R_{ASR} приводит рост слоя между покрытием и сталью, который состоит из оксидов с низкой проводимостью - Cr₂O₃ и SiO₂ [293, 313]. При достижении значительной толщины подслоя могут происходить отслоения покрытия, вызывающие ухудшение электрического контакта ТК с катодом. Во-вторых, R_{ASR} может изменяться в результате изменения элементного состава покрытия, приповерхностных слоев стали и катода, обусловленного диффузией элементов [68, 291]. В-третьих, изменение R_{ASR} может быть вызвано улучшением электрического контакта при спекании контактного материала между ТК и катодом [314] или его ухудшением при формировании грубого и пористого рельефа контактной поверхности в результате рекристаллизации покрытия [315]. Различный характер изменения R_{ASR} для образцов из сталей Crofer 22 APU и AISI430 указывает на различие в доминирующих факторах, влияющих на величину и динамику изменения R_{ASR} . Если увеличение R_{ASR} образцов из AISI430 до критических значений ~100 Ом·см² за относительно короткое время может быть объяснено ростом оксидного слоя, обогащенного Cr и Si, то снижение R_{ASR} образцов из Crofer 22 APU, очевидно связано с изменением распределения элементов в структуре сталь/оксидный слой/покрытие/катод. По оценкам, выполненным с использованием соотношения (5.3), величина R_{ASR} слоя Cr₂O₃ на образцах Crofer 22 APU с MCO покрытием должна превысить 40 мОм·см² за время проведенных испытаний. Это явно противоречит экспериментально полученному результату и свидетельствует о том, что между покрытием и сталью формируется структура с большей проводимостью, нежели Cr₂O₃. В работах [305, 316] отмечается, что между MCO покрытием и сталью Crofer 22 APU во время окисления при температуре 800 °C формируется структура, состоящая из слоя Cr₂O₃ и Cr-модифицированной шпинели, которая обладает большей проводимостью, затрудняет дальнейшую диффузию кислорода и рост Cr₂O₃. Результаты элементного анализа, которые будут приведены ниже, подтверждают существенные изменения состава оксидного слоя Cr₂O₃ в полученных образцах.

При длительных испытаниях ТК из Crofer 22 APU с MCO покрытиями в контакте с LSM катодом меняется не только состав слоя между покрытием и сталью, но и состав самого

покрытия. На рисунке 5.12а показан поперечный шлиф ТК с МСО покрытием и результаты измерений распределения элементов в структуре после длительных высокотемпературных испытаний. Исходная толщина покрытия 5 мкм существенно не изменилась, в образцах сформировался подслоя примерно такой же толщины, что и основное покрытие. Несмотря на относительно большую толщину оксидного слоя интерфейс между покрытием и оксидным слоем, оксидным слоем и сталью сохраняет адгезионную прочность. По результатам элементного анализа (рисунок 5.12б) определено, что соотношение элементов Co:Mn в покрытии за время испытаний снизилось с 2 до 0,5, при этом содержание Mn в покрытии возросло с 14 до 21 ат. %, а содержание Co снизилось с 29 до 11,5 ат. %. В слое контактной пасты из $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ между ТК с покрытием и катодом содержание Mn уменьшилось на 5 ат. %, а содержание Co возросло до 9 ат. %. Концентрация Cr в приповерхностном слое покрытия не превышала 0,3 ат. %. Подслоя, сформировавшийся между покрытием и сталью, имел следующий состав: Mn – 2,6; Co – 0,17; Fe – 0,51 и Cr – 28,9; O – 67,6 ат. %.

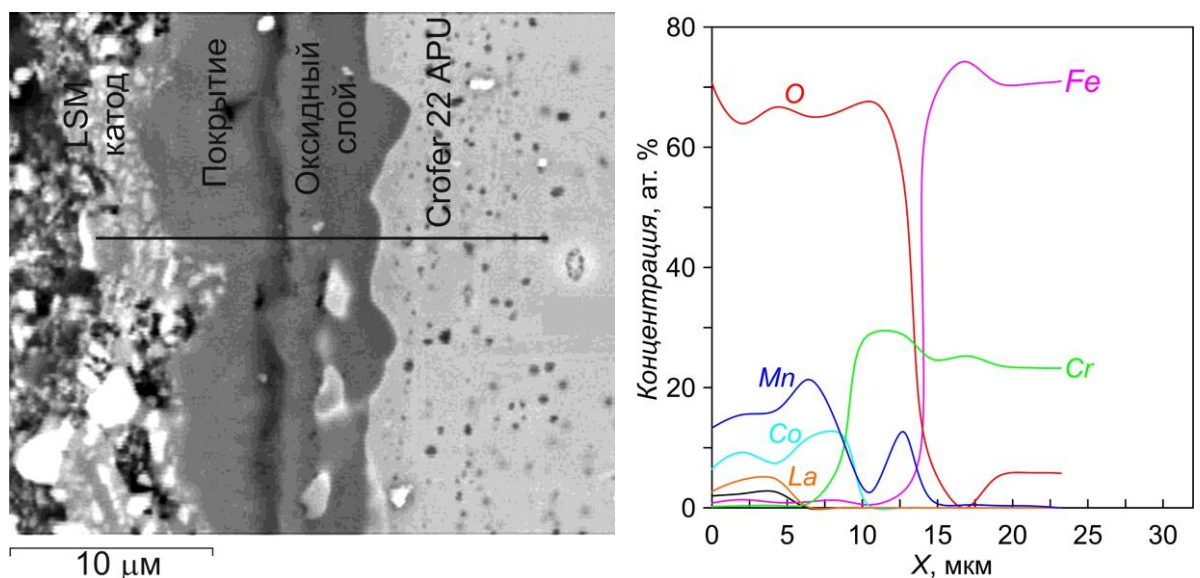


Рисунок 5.12 - Изображение поперечного сечения (шлиф) и распределение элементов в образце Crofer 22 APU с МСО покрытиями, прошедшего длительные (~5000 ч) термические (800 °C) испытания. Элементный анализ проводился вдоль линии, показанной на изображении слева

Уменьшение соотношения Co:Mn в покрытии приводит к превращению кубической шпинели в смесь кубической и тетрагональной структур, проводимость которой максимальна при соотношении Co:Mn = 1 [317]. Результаты измерений позволяют сделать вывод, что R_{ASR} ТК из Crofer 22 APU с МСО покрытием снижается, благодаря изменению состава шпинели и подслоя за счет взаимной диффузии элементов и формированию структуры с большей проводимостью.

Изменение элементного состава покрытия может быть обусловлено диффузией Mn из материала контактного слоя в покрытие и диффузией Co в обратном направлении. Однако даже четырехкратное изменение соотношения концентраций Co и Mn не приводит к росту величины R_{ASR} и не влияет на способность покрытия толщиной 5 мкм эффективно блокировать диффузию Cr в материал катода.

Следует обратить внимание на различие в характере поведения временных зависимостей R_{ASR} для образцов из Crofer 22 APU с MCO и MYCO_1 покрытиями. Несмотря на то, что скорость окисления стали при использовании MYCO_1 покрытия меньше, образцы имеют большие значения R_{ASR} после 1000 ч. Измерения R_{ASR} ТК из Crofer 22 APU с покрытием состава $Mn_{0,9}Y_{0,1}Co_2O_4$ в тех же условиях, что и в проведенных в настоящей работе экспериментах, были выполнены в [303]. Покрытия наносили золь-гель методом, в качестве контактного материала в измерениях R_{ASR} использовали Ag пасту. При общей продолжительности испытаний 538 ч значения R_{ASR} составили 4 мОм·см². В том же временном интервале в наших экспериментах величина R_{ASR} составляет 6 мОм·см² и существенно не меняется (рисунок 5.11а кривая 2). Долговременные (5000 ч) испытания ТК с MYCO_1 покрытием, проведенные в настоящей работе, позволили выявить значительное увеличение R_{ASR} (до 15 мОм·см²).

Для выявления причин роста R_{ASR} при долговременной изотермической выдержке был проведен элементный анализ образцов после испытаний. На рисунке 5.13 показан поперечный шлиф образцов с профилем распределения концентрации элементов. На границе покрытия со

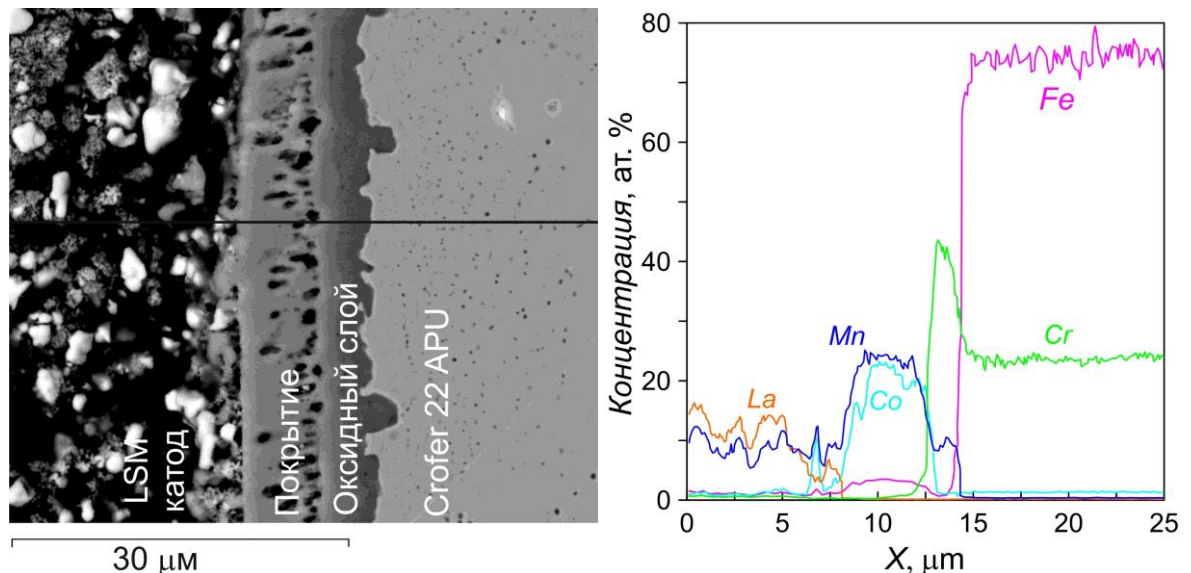


Рисунок 5.13 - Изображение поперечного сечения (шлиф) и распределение элементов в образце Crofer 22 APU с MYCO_1 покрытиями, прошедшего длительные (~5000 ч) термические (800 °C) испытания. Элементный анализ проводился вдоль линии, показанной на изображении слева.

сталью сформировался оксидный подслоя, содержащий 41 – 44 ат. % Cr и 6 – 12 ат. % Mn. Слой условно можно разделить на две области: в примыкающей к стали области содержание Fe уменьшается от 16 до 0 ат. % в направлении от стали к покрытию, область со стороны границы слоя с покрытием, характеризуется наличием ~20 ат. % Co. Толщина подслоя составляла ~4,9 мкм. На границе с покрытием присутствует большое количество закрытых пор размером ~1 мкм. За время испытаний состав МУСО_1 покрытия существенно изменился. Содержание Mn возросло с 14 до 23 ат. %, содержание Co уменьшилось с 28 до 23 ат. %. В покрытии обнаружено Fe, его среднее содержание составило 3,5 ат. %. Содержание Cr в покрытиях не превышало 0,6 ат. %.

Из результатов измерений R_{ASR} и элементного анализа следует, что изменение R_{ASR} в образцах с МСУО_1 покрытием связано с протеканием следующих процессов: 1) изменение состава покрытия в результате диффузии Mn из катода в покрытие, диффузия Cr и Fe из стали в покрытие; 2) рост подслоя между покрытием и сталью, включающего оксиды Cr и Fe; 3) диффузия Mn и Co из покрытия в подслоя. Первый процесс (диффузия элементов на границе покрытие-подслоя, покрытие-катод) приводит к изменению состава катионов шпинели, в результате которого её проводимость может, как повышаться, так и понижаться. Согласно [317], с увеличением содержания Mn, при котором соотношение Mn:Co изменяется с 0,5 до 1, проводимость шпинели возрастает в два раза. Также известно, что увеличение содержания Fe в покрытии из Mn-Co шпинели на 1,4 ат. % приводит к снижению R_{ASR} на ~8 мОм·см² при продолжительности испытаний 1000 ч [314]. Дальнейшее увеличение содержания Fe до 3,6 ат. % приводит к снижению проводимости шпинели, в результате чего R_{ASR} возрастает на 2 мОм·см² по сравнению с покрытиями, содержащими 1,4 ат. % Fe. В исследованных в настоящей работе покрытиях с добавкой Y содержание Fe за 5000 ч испытаний возросло до 3,5 ат. %, что объясняет наблюдаемый рост R_{ASR} (рисунок 5.11). Относительно низкое содержание Fe в МСО покрытии и увеличение содержания Mn обуславливают снижение R_{ASR} за всё время испытаний.

Как и в случае с МСО покрытиями, для образцов МУСО_1 характерно образование плотного адгезионно прочного подслоя, проводимость которого, по оценкам, составила ~2,8·10⁻² См/см, что несколько ниже, чем в МСО образцах (~4,8·10⁻² См/см), и тем не менее на порядок величины больше проводимости Cr₂O₃. Причиной повышенной проводимости является легирование подслоя марганцем и кобальтом, поступающих из покрытия и формирование фазы шпинели. Известно, что оксидный слой, формирующийся на поверхности ферритных хромистых сталей, включает две основные фазы – Cr₂O₃ и шпинель (Mn,Cr)₃O₄, проводимость которой в несколько раз выше проводимости оксида хрома [318]. Причём с увеличением содержания Mn в шпинели её проводимость увеличивается [319]. Внедрение Co, как было показано в работе [320],

приводит к снижению сопротивления слоя $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ в ~ 3 раза. На образцах с MYCO_1 покрытием протяжённость слоя, легированного кобальтом, меньше толщины подслоя более, чем вдвое, тогда на образцах с MCO ее величина сопоставима с протяженностью подслоя. Как следствие, средняя проводимость подслоя в MYCO_1 образцах на ~ 43 % ниже, чем на образцах с MCO покрытием.

Таким образом, по результатам исследований показано, что объемное допирование иттрием ($\sim 0,1$ - $1,4$ ат. %) покрытий из Mn-Co шпинели, осаждаемых методом реакционного магнетронного распыления на поверхность стальных (Crofer 22 APU) ТК ТОТЭ, снижает на порядок величины скорость высокотемпературного окисления и начальные значения удельного поверхностного сопротивления R_{ASR} вдвое (до $5,8 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$). Вместе с тем, такая модификация усиливает диффузию Fe в покрытие из стали при изотермическом (800°C) окислении, что приводит к формированию структуры за время ~ 5000 ч, характеризующейся пониженными (по сравнению с покрытием без добавки иттрия) значениями проводимостей оксидного слоя на границе покрытие-сталь и Mn-Co шпинели с измененным катионным составом.

5.5. Свойства покрытий из Mn-Co шпинели со слоями, допированными иттрием

Усиление диффузии Fe из стальных ТК ТОТЭ в объемно допированных иттрием покрытиях из Mn-Co шпинели приводит к увеличению R_{ASR} при долговременной работе. Вместе с тем эффект значительного снижения скорости роста оксидного слоя на поверхности ТК, характеризующегося низкой проводимостью, и большая стабильность в отношении сохранения исходного соотношения концентраций Co:Mn в покрытии поднимает вопрос о возможности сочетания достоинств нелегированных шпинельных покрытий и покрытий с оптимальной добавкой иттрия. Решением проблемы является использование двухслойной структуры, в которой тонкий ($\sim 0,5$ мкм) нижний слой, допированный иттрием, снижает скорость роста, улучшает адгезию оксидного слоя со сталью и препятствует возникновению дефицита Co в покрытии, а более толстый (~ 10 мкм) верхний слой не допускает диффузию Fe к поверхности покрытия и обеспечивает низкую величину R_{ASR} при длительной работе ТК.

Такие двухслойные покрытия были получены на стальных Crofer 22 APU ТК методом реакционного магнетронного распыления композитных металлических мишеней в Ar/O_2 плазме несамостоятельного разряда, поддерживаемого эмиссией плазменного катода с сеточной стабилизацией. Соотношение элементов Co:Mn:Y в подслое составляло $2:1:x$, где $x = 0,1; 0,01; 0,001$; что соответствует атомарной концентрации Y $1,4; 0,14; 0,014$ ат. %, далее покрытия будут сокращенно обозначаться как MYCO2_1, MYCO2_01 и MYCO2_001, соответственно.

Для оценки динамики изменения R_{ASR} ТК с исследуемыми покрытиями были проведены длительные (5000 ч) испытания в измерительной ячейке, имитирующую работу ТК в условиях ТОТЭ. Результаты измерений показаны на рисунке 5.14. Помимо временных зависимостей величины R_{ASR} образцов с двухслойными покрытиями разного состава, для сравнения приведена зависимость для образца Crofer 22 APU без защитного покрытия. R_{ASR} ТК без покрытия имеет самые низкие значения (4 мОм·см²) в начальный момент времени. В первые 2000 ч R_{ASR} образцов монотонно возрастает до 10 мОм·см². При дальнейшем увеличении времени испытаний наблюдаются спонтанные скачки R_{ASR} до значений более 30 мОм·см², что вызвано ростом и последующим отслоением термически выросшего на поверхности ТК оксидного слоя, которое приводит к нарушению электрического контакта ТК и катода.

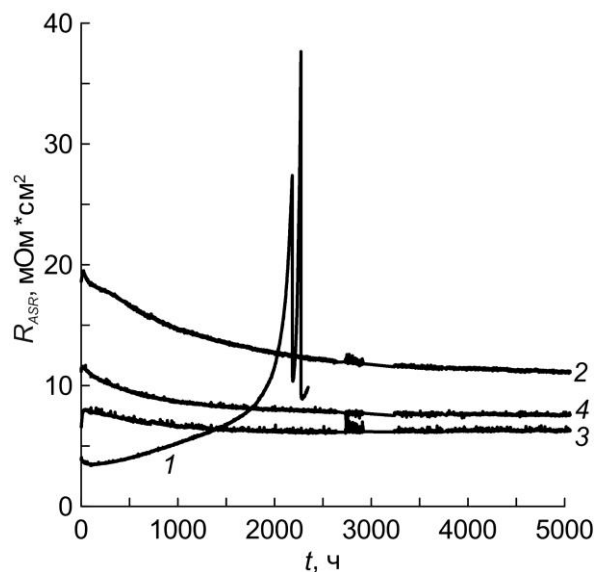


Рисунок 5.14 - Зависимости удельного поверхностного сопротивления образцов Crofer 22 APU без покрытия (1) и с двухслойными покрытиями MYCO2_1 (2), MYCO2_01 (3), MYCO2_001 (4) от времени испытаний при 800 °С

R_{ASR} образцов с MYCO2_1, MYCO2_01 и MYCO2_001 монотонно снижается с 19; 8 и 11 мОм·см² до 11; 6 и 8 мОм·см², соответственно, в течение 5000 ч испытаний. Наиболее существенно снижение R_{ASR} на 22 – 34 % происходит за первые 2000 ч испытаний. Минимальными значениями R_{ASR} $6 \pm 0,2$ мОм·см² характеризуются образцы с покрытием MYCO2_01, причем после 1800 ч испытаний величина R_{ASR} стабилизируется на постоянном уровне. Необходимо отметить, что стабильный низкий уровень R_{ASR} образцов с MYCO2_01 покрытием достигается значительно быстрее, чем у образцов с MCO покрытием (рисунок 5.11), для которых величина $R_{ASR} \sim 6$ мОм·см² достигается за ~ 5000 ч.

Анализ элементного состава образцов проводился на хрупких сколах. На рисунке 5.15 показано изображение хрупкого скола. Между сталью и покрытием можно выделить подслоя, имеющий плотный контакт как с подложкой, так и покрытием. Толщина подслоя в образцах MYCO2_1 и MYCO2_01 составила ~0,5 мкм, в образцах MYCO2_01 она достигает ~1 мкм. Содержание Cr в подслое образцов MYCO2_1 составило 1,8 ат. %, MYCO2_01 – 5,6 ат. %, MYCO2_001 – 31,4 ат. %. В образцах MYCO2_1 и MYCO2_01 подслоя обогащён Mn до 14,4 и 15,8 ат. %, соответственно, тогда как в подслое образцов MYCO2_001 содержание Mn не превышало 1,8 ат. %. По результатам элементного анализа установлено, что при содержании иттрия в нижнем барьерном слое на поверхности стали ~0,014 ат. % формируется оксидный слой, состоящий преимущественно из Cr_2O_3 , увеличение содержания Y на порядок величины обеспечивает формирования слоя обогащенной Mn шпинели $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$, проводимость которой на порядок величины превышает проводимость Cr_2O_3 [318].

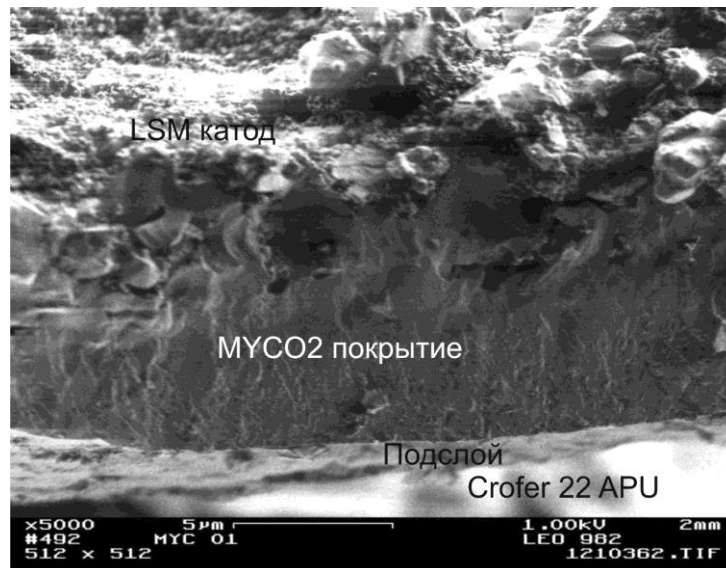


Рисунок 5.15 - Изображение поперечного сечения (хрупкий скол) образцов Crofer 22 APU с MYCO2_01 покрытиями после длительных (5000 ч) высокотемпературных (800 °C) испытаний.

Различие в элементном составе оксидного подслоя $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ позволяет объяснить повышенные значения R_{ASR} ($8 \text{ мОм} \cdot \text{см}^2$) образцов с наименьшим содержанием Y (0,014 ат. %) в нижнем слое (MYCO2_001) по сравнению с образцами MYCO2_01 (0,14 ат. %), вместе с тем рост R_{ASR} до $11 \text{ мОм} \cdot \text{см}^2$ при увеличении Y в нижнем слое до 1,4 ат. % (образцы MYCO2_1) указывает на изменение катионного состава Mn-Co шпинели верхнего слоя. Установлено, что содержание Fe в верхнем слое образцов MYCO2_1 за время испытаний возросло до 4,5 ат. %. Таким образом, как и в случае с объемно допированными покрытиями MYCO_1, рассмотренными в разделе 5.4,

наблюдается существенная диффузия Fe из стали в покрытие, в результате которой содержание Fe повышается до значений, превышающим оптимальную величину ($\sim 1,4$ ат. %), при превышении которой проводимость Mn-Co шпинели снижается [314].

Содержание Co в покрытиях MYCO2_1, MYCO2_01 снизилось слабо ($\sim 0,5$ и $1,5$ ат. %), тогда как нижний слой с добавкой Y $0,014$ ат. % (образцы MYCO2_001) не обеспечил эффективный барьер, и содержание Co в верхнем слое покрытия снижалось до 18 ат. %, а в приповерхностном слое стали возрастало до 3 ат. %, причем глубина, на которой обнаруживается Co в стали составила более 10 мкм.

Сопоставляя результаты измерений R_{ASR} и элементного анализа, можно сделать следующий вывод. Использование двухслойного покрытия, включающего нижний слой $MnCo_2O_4$, допированный $\sim 0,1$ ат. % Y и верхний слой шпинели без добавки Y, обеспечивает эффективный диффузионный барьер, препятствующий миграции Cr из стали в покрытие и Co в обратном направлении, и величину R_{ASR} ТК из Crofer 22 APU ~ 6 мОм·см² в течение не менее 5000 ч при температуре 800 °C. Указанное содержание Y в барьерном слое является оптимальным, увеличение добавки Y на порядок величины (до $1,4$ ат. %) существенно усиливает диффузию Fe, что приводит к росту величины R_{ASR} до 11 мОм·см², а при пониженной на порядок величины (до $\sim 0,01$ ат. %) концентрации допанта между покрытием и сталью формируется протяженный (~ 1 мкм) подслой, состоящий преимущественно из Cr_2O_3 , что приводит к росту величины R_{ASR} до 8 мОм·см². Оценивая динамику изменения R_{ASR} можно отметить, что ТК из стали Crofer 22 APU с исследованными защитными покрытиями способны обеспечить величину R_{ASR} менее 100 мОм·см² при работе до 40000 ч, что отвечает предъявляемым требованиям [283].

5.6. Выводы

1. Формирование шпинельного $MnCo_2O_4$ покрытия посредством высокотемпературного отжига металлического Mn-Co покрытия, осажденного магнетронным распылением с ионным сопровождением на токовые коллекторы (ТК) твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ), изготовленные из ферритных хромистых (Cr более 16 вес. %) сталей, не обеспечивает сохранение катионного состава шпинели и стабильного интерфейса, поскольку наряду с процессом синтеза шпинельной фазы происходит интенсивная диффузия Co из покрытия в сталь и диффузия Fe и Cr в обратном направлении, что приводит к уменьшению концентрации Co вдвое, росту концентрации Fe в покрытии до ~ 6 ат. %, и образованию на границе сталь-покрытие протяженного слоя с большим количеством пор.

2. Использование несамостоятельного разряда, поддерживаемого эмиссией плазменного катода с сеточной стабилизацией, который обеспечивает генерацию Ag-O₂ плазмы в объеме рабочей камеры, позволяет создать условия для синтеза однофазной кубической MnCo₂O₄ шпинели в процессе осаждения покрытий реакционным магнетронным распылением металлов на партию образцов общей площадью $\sim 10^3$ см², при этом формирование плотных покрытий с пористостью не более 14 % обеспечивается при соотношении плотности ионного тока и потока нейтралов ~ 4 .

3. Добавка иттрия (до 1,4 ат. %) в покрытие, осаждаемое методом реакционного магнетронного распыления с ионным сопровождением на ТК из сталей Crofer 22 APU и AISI430, снижает скорость окисления образцов в $\sim 8,6$ и $27,8$ раза, соответственно, по сравнению с ТК с легированными покрытиями, препятствует рекристаллизации покрытия, что обеспечивает плотную микроструктуру покрытия с субмикронными размерами зерен при выдержке в окислительной среде при 800 °С.

4. Объемное допирование иттрием (0,14 ат. %) MnCo₂O₄ покрытий, осаждаемых методом реакционного магнетронного распыления на поверхность ТК из стали Crofer 22 APU, снижает начальные значения удельного поверхностного сопротивления (R_{ASR}) вдвое (до 5,8 мОм·см²), но при изотермическом (800 °С) окислении в течение ~ 5000 ч приводит к формированию структуры, характеризующейся повышенными (~ 15 мОм·см²) значениями R_{ASR} , вследствие диффузии Fe в покрытие.

5. Использование двухслойного покрытия, включающего нижний слой MnCo₂O₄, допированный Y, и верхний слой шпинели без добавки Y, обеспечивает эффективный диффузионный барьер, препятствующий миграции Cr из стали к поверхности покрытия и Co в обратном направлении, и величину R_{ASR} ТК из Crofer 22 APU ~ 6 мОм·см² в течение не менее 5000 ч при температуре 800 °С. Оптимальное содержание Y в барьерном слое составляет $\sim 0,1$ ат. %, увеличение добавки Y на порядок величины (до 1,4 ат. %) существенно усиливает диффузию Fe, что приводит к росту величины R_{ASR} до 11 мОм·см², при пониженной на порядок величины ($\sim 0,01$ ат. %) концентрации допанта между покрытием и сталью формируется протяженный (~ 1 мкм) подслой, состоящий преимущественно из Cr₂O₃, что приводит к росту величины R_{ASR} до 8 мОм·см².

ГЛАВА 6. ПРИМЕНЕНИЕ РАЗРЯДА С САМОНАКАЛИВАЕМЫМ ПОЛЫМ КАТОДОМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ С ИНТЕНСИВНЫМ ИОННЫМ СОПРОВОЖДЕНИЕМ

Результаты экспериментов, представленные в предшествующих главах, показали, что использование плазменного катода с сеточной стабилизацией совместно с магнетронной распылительной системой, позволяет эффективно регулировать условия формирования покрытий. Устойчивая эмиссия электронов в объем камеры осаждения покрытий, достигаемая увеличением площади эмиттера и использованием крупноструктурных сетчатых электродов, обеспечивается в широком диапазоне давлений газов. Вместе с тем, использование тлеющего разряда с холодным полым катодом ограничивает ток эмиссии на уровне нескольких ампер из-за перехода разряда в дуговую форму с катодным пятном, что не позволяет обеспечивать высокое отношение плотностей ионного тока (несколько мА/см^2) и потока нейтральных частиц на поверхности осаждаемого покрытия, не снижая скорости роста покрытия. Расширение возможностей рассматриваемой системы синтеза покрытий может быть достигнуто использованием сильноточного разряда с самонакаливаемым полым катодом (СПК), высокая энергетическая эффективность которого обеспечивается термоэлектронной эмиссией с поверхности электрода, разогреваемого до высоких температур в плазме собственного разряда [14]. В настоящей главе представлены результаты экспериментов, направленных на повышение ресурса и интеграцию СПК в устройство для нанесения покрытий магнетронным распылением в плазме несамостоятельного разряда, поддерживаемого эмиссией плазменного катода, реализацию интенсивного ионного сопровождения и исследованию его влияния на свойства осаждаемых покрытий.

6.1. Самонакаливаемый полый катод из компактированного порошка нитрида титана

Использование СПК в составе устройства для получения покрытий требует решения задачи повышения ресурса катода в том числе и при работе в химически активных газах, таких как кислород. Для решения задачи предложено создавать трубчатые толстостенные (2,5 мм) катоды с увеличенным диаметром магнито-импульсным прессованием порошка нитрида титана с последующим спеканием в плазме сильноточного разряда.

Исходными материалами для изготовления трубчатых компактов были крупнокристаллический порошок нитрида титана (ТУ 6-09-112-75, производитель ЗАО «Вектон») зернистостью до 100 мкм и порошок металлического титана зернистостью до 50 мкм,

полученный сухим помолом титанового проката (ГОСТ 17746-79) в шаровой мельнице со стальными шарами. На основе этих компонентов была подготовлена смесь, включающая основу из TiN и пластифицирующие агенты: 10 вес. % Ti и 2 вес. % поливинилбутирала (ПВБ). Композитный порошок готовили в виде суспензии на основе изопропанола с последующей сушкой. Полученный агломерат перемалывали в шаровой мельнице стальными шарами и просеивали. Для создания трубчатых компактов использовали фракцию размером до 40 мкм. Частицы композитного порошка имели неправильную форму осколков с четкими гранями (рисунок 6.1), которая не менялась в процессе приготовления композита.

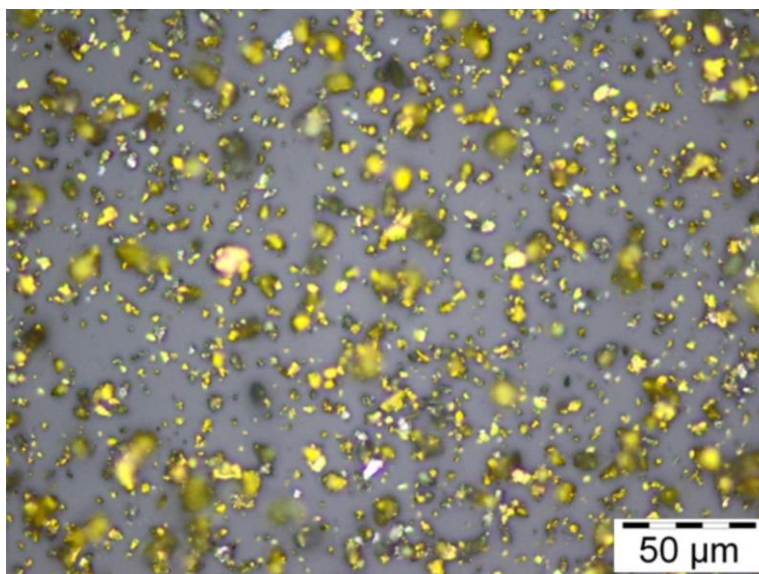


Рисунок 6.1 - Изображение частиц композитной порошковой смеси TiN, 10 вес. % Ti, 2 вес. % ПВБ.

Трубчатые заготовки из композитного порошка формировали методом магнитно-импульсного прессования [321], заключающемся в радиальном сжатии металлической цилиндрической оболочки в импульсном магнитном поле индуктора. Стальной спиральный индуктор с диаметром канала 22,5 мм был подключен к генератору импульсных токов на основе емкостного накопителя энергии PCG-135 (425 мкФ, 25 кВ). В канал индуктора устанавливали пресс-форму со слоем композиционного порошка, размещенного между внешней медной оболочкой и расположенным соосно формообразующим стержнем из закаленной стали.

Пресс-форму герметизировали и откачивали до остаточного давления ~5 Па, которое поддерживалось на протяжении всего процесса прессования. Амплитуда магнитного поля в процессе прессования достигала 25 Тл, что обеспечивало давление на проводник 0,25 ГПа. При этом давление прессования, обусловленное инерционными эффектами – плавным разгоном и быстрым торможением медной оболочки, как правило, в 2-3 раза превышало давление магнитного поля. После прессования трубчатые компакты извлекали из пресс-формы и отжигали

в вакуумной печи в потоке N_2 в течение 1 ч при давлении 2,7 Па и температуре 600 °С для термолиза ПВБ и удаления его продуктов из объема. На рисунке 6.2 представлены фотографии полученных компактов до испытаний в качестве СПК.



Рисунок 6.2 - Внешний вид трубчатых компактов

Была измерена плотность и пористость компактных образцов. Измерения проводили гидростатическим взвешиванием, плотность образцов определяли по результатам взвешивания в воздухе и воде. Для взвешивания в воде поверхность образца покрывали тонким водонепроницаемым слоем нитроцеллюлозы. Относительная погрешность измерений плотности не превышала 1 %. Относительную пористость определяли по результатам измерений массы воды, поглощенной образцом. Насыщение образца проводили в вакуумной камере с напуском воды, удаление воды осуществляли последующим кипячением. Относительная погрешность измерений открытой пористости не превышала 4 %.

По результатам измерений определено, что расчетная плотность компактов составляла $3,59 \pm 0,09$ г/см³. Пористость компакта, оцененная из теоретической плотности композита 0,9TiN-0,1Ti – 5,06 г/см³ в предположении отсутствия закрытых пор, составила $27,5 \pm 2,5$ %. Расчётные значения хорошо согласуются с результатами гидростатического взвешивания составлявшим $3,56$ г/см³ (плотность) и 29,6 % (пористость).

Испытания трубчатых компактов в качестве СПК проводили в газоразрядной системе, схема которой показана на рисунке 6.3. Трубчатый компакт 1 с внутренним диаметром 6 мм, внешним 11 мм и высотой 70 мм, размещали внутри корпуса 2, имеющего водяное охлаждение. Испытуемый образец был термоизолирован от других элементов системы и выполнял роль полого катода. Полый анод 3, устанавливаемый напротив выходной апертуры полого катода,

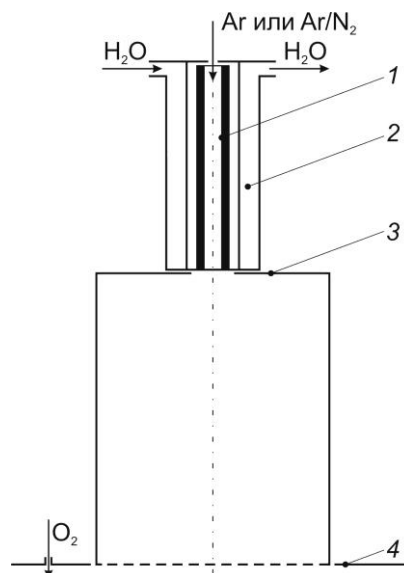


Рисунок 6.3 - Схема газоразрядной системы. 1 – СПК, 2 – водоохлаждаемый корпус, 3 – полый анод, 4 – фланец вакуумной камеры.

имел диаметр 80 мм и высоту 100 мм. На торце полого анода размещалась сетка с ячейками 1,2x1,2 мм.

Испытания СПК проводили в двух газовых смесях. Ar/N₂ смесь подавали в катодную полость, соотношение потоков газов составляло 28/5 см³/мин. При работе со смесью Ar/O₂ поток Ar подавали через катодную полость со скоростью 30 см³/мин, а поток O₂, регулируемый в диапазоне 7 – 30 см³/мин, напускали непосредственно в вакуумную камеру 4. Давление газовой смеси в вакуумной камере составляло 0,2 - 0,5 Па.

Выход на рабочий режим СПК осуществлялся зажиганием тлеющего разряда с постоянным током 4 А. Напряжение горения разряда составляло ~500 В. На рисунке 6.4 приведена вольт-амперная характеристика разряда с СПК при работе в Ar/N₂ смеси. Слаботочный разряд разогревает внутреннюю поверхности полого катода до температур (~1800 – 2000 °С), что обеспечивает смену основного механизма генерации первичных электронов со вторичной ионно-электронной на термоэлектронную эмиссию. Напряжение горения разряда при этом снижалось до 100 В. С увеличением тока разряда до 45 А напряжение горения разряда монотонно уменьшается до ~25 В. Компакт из порошка TiN обеспечивал стабильный переход в режим с термоэлектронной эмиссией, что позволило эффективно его использовать в качестве СПК.

Испытания компактированного СПК проводили в циклическом режиме с временными интервалами от 0,5 до 6 ч. В каждом цикле измеряли изменение массы катода. Зависимости изменения массы СПК от перенесенного электрического заряда приведены на рисунке 6.5. Общее время работы СПК на момент окончания испытаний составило ~70 ч. На начальном этапе (на

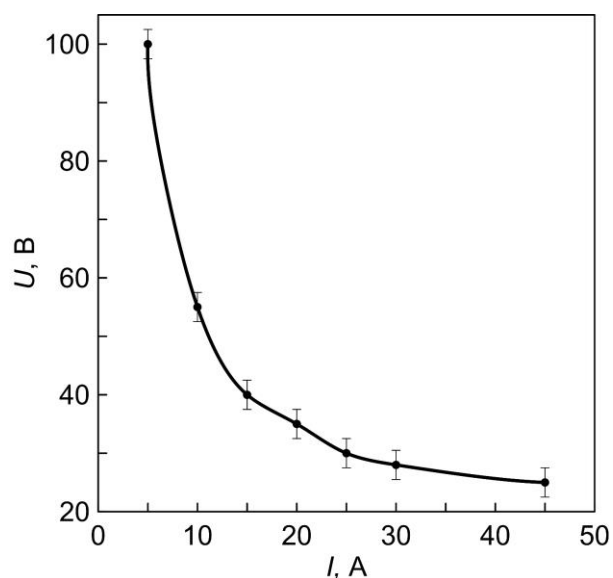


Рисунок 6.4 - Вольтамперная характеристика СПК из компактированного TiN при работе в непрерывном режиме в Ar/N₂ смеси.

рисунке 6.5 показан пунктирной линией) при величине заряда менее $3,6 \cdot 10^5$ Кл наблюдается увеличение массы образца, вызванное превращением металлического Ti, входящего в состав композита, в TiN. Величина привеса образца на этом этапе соответствует полному переходу 10 % добавки Ti в TiN стехиометрического состава.

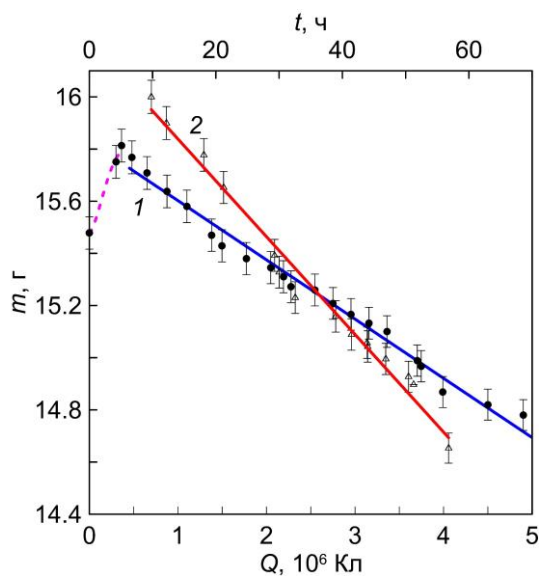


Рисунок 6.5 - Зависимости массы СПК от перенесенного заряда при работе в смесях Ar/N₂ (1) и Ar/O₂ (2)

Процесс диффузии азота в объем Ti через нитридный слой можно описать параболическим законом (5.1). Константа k_g скорости образования нитридного слоя, оценённая по результатам испытаний СПК из порошкового компакта, составила $1,8 \cdot 10^{-8}$ г²/(см⁴·с).

Измеренная величина в несколько раз ниже значений, приводимых в литературе [148], что может быть связано с ограниченным доступом азота в объем компакта.

Было исследовано структурно-фазовое состояние образца СПК методом РФА с помощью дифрактометра XPert PRO (PANalitical) в $\text{CuK}\alpha$ излучении. На рисунке 6.6 приведены дифрактограммы компакта после отжига в вакууме при температуре 600 °С и после циклических испытаний в качестве СПК общей продолжительностью 70 ч. Из полученных данных следует, что исходный компакт состоит из кристаллитов TiN с ГЦК решеткой и α -Ti, положение и интенсивность дифракционных рефлексов которых соответствует эталонным значениям [255, 322]. Средний размер областей когерентного рассеяния составил 85 для TiN и 25 нм для Ti. На дифрактограмме образца СПК, прошедшего циклические испытания, линии α -Ti отсутствуют. Кристаллиты TiN имеют параметр решетки 0,424 нм, соответствующий бездефектным образцам, синтезированным в равновесных условиях [255]. Средний размер кристаллитов за время

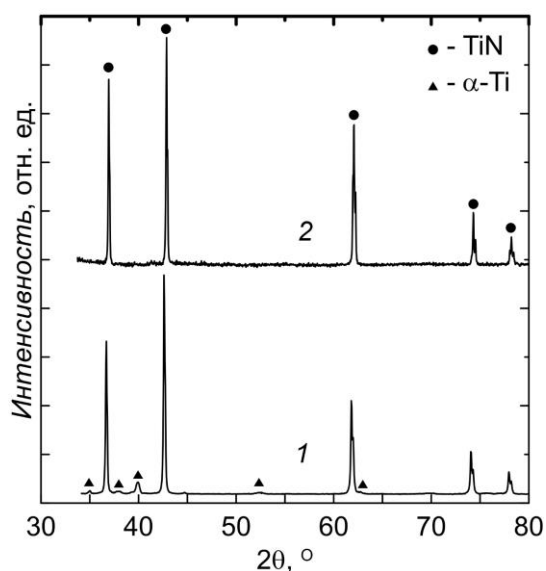


Рисунок 6.6 - Дифрактограммы образцов СПК до (1) и после (2) циклических испытаний в Ar/N_2 смеси.

испытаний увеличился до 115 нм в результате высокотемпературной рекристаллизации. Таким образом, из результатов РФА следует, что в процессе работы компакта в качестве СПК в потоке Ar/N_2 происходит гомогенизация его состава и формирование структуры, состоящей из кристаллитов TiN стехиометрического состава.

При длительной работе СПК (переносе заряда свыше $3,6 \cdot 10^5$ Кл) его масса начинает снижаться (см. рисунок 6.5). Эрозия внутренней поверхности СПК при горении разряда происходит со скоростью $2,3 \cdot 10^{-7}$ г/Кл независимо от величины тока разряда. Измеренное значение сопоставимо с величиной скорости эрозии СПК, изготовленного методом азотирования титановой трубки в разряде [149]. При сопоставимых значениях скорости эрозии катод,

полученный прессованием TiN, обладает более высоким ресурсом за счет увеличения толщины стенки с 1 до 2,5 мм. Прессованный СПК, в отличие от катода из азотированного титана, не требует длительной тренировки в потоке N_2 , обеспечивающей формирование термостойкого нитрида титана по всей толщине стенки катода.

Расчетное время работы СПК с внутренним диаметром 6 мм, за которое произойдет эрозия на глубину 1 мм при токе разряда 10 А, составляет ~500 ч. Оценка проведена в предположении, что эрозия катода происходит в пределах активной зоны площадью $3,5 \text{ см}^2$. Положение активной зоны можно контролировать полем постоянного кольцевого магнита, установленного с внешней стороны водоохлаждаемого корпуса катодного узла (см. рисунок 6.3). Эксперименты показали, что изменением положения постоянного магнита с индукцией 20 мТл обеспечивается однородная выработка катода по длине, в результате чего ресурс может быть увеличен в ~5 раз и более. При увеличении диаметра катода и допустимой степени износа ресурс катода может быть кратно повышен. Следует отметить, что в среде Ag скорость эрозии полых катодов, изготовленных из чистых тугоплавких металлов, например, тантала [323], близка к полученным в настоящей работе ($\sim 10^{-7} \text{ г/Кл}$).

По завершении циклических испытаний была исследована структура СПК. На рисунке 6.7а показано изображение поперечного сечения образцов. За время испытаний с внутренней стороны поверхности трубчатого катода сформировался плотный слой TiN толщиной ~0,1 мм. В объеме СПК присутствуют закрытые поры с линейными размерами от единиц до десятков мкм.

Для исходного компакта (рисунок 6.7б) характерна структура с неоднородными по размерам кристаллитами во всем поперечном сечении. Можно сделать вывод, что в процессе работы прессованного катода в качестве СПК при характерных температурах его рабочей поверхности 2000-2200 °С происходит спекание порошкового компакта, что позволяет

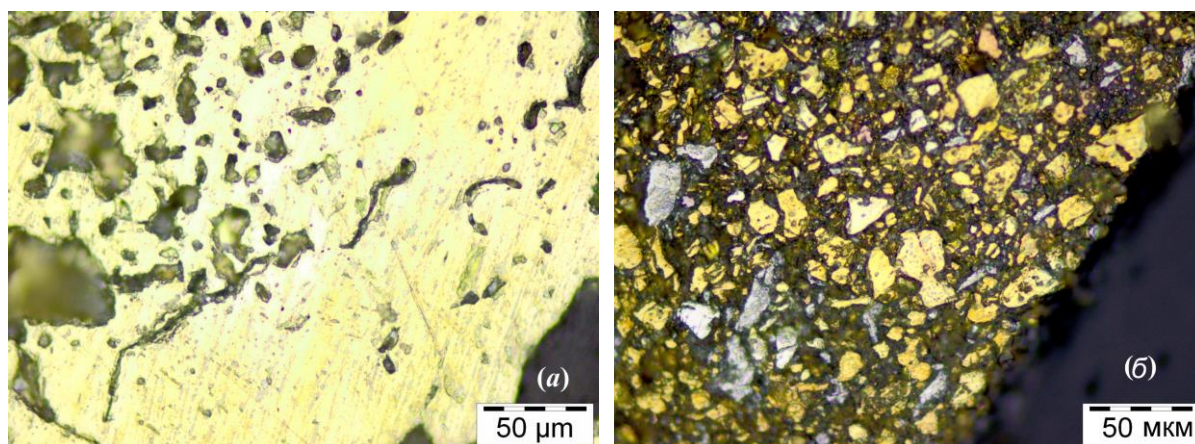


Рисунок 6.7. Изображения поперечного сечения (шлифа) образцов СПК после циклических испытаний (а) и трубчатого компакта, не подвергнутого испытаниям (б).

формировать массивные катоды из TiN с увеличенной толщиной стенки и повышенным ресурсом работы.

Исследуемый СПК был испытан при совместной работе с магнетронной распылительной системой в условиях реакционного нанесения оксидных покрытий. СПК стабильно работал при парциальном давлении O_2 в рабочей камере вплоть до 0,5 Па. Продолжительность технологических циклов составляла от 2 до 6 ч. Результаты ресурсных испытаний СНК из TiN при работе в среде Ar/O_2 представлены на рисунке 6.5. Установлено, что скорость эрозии СПК по сравнению с режимом работы в Ar/N_2 смеси возросла в 1,6 раза и достигла $3,6 \cdot 10^{-7}$ г/Кл.

Согласно [148], интенсивное окисление TiN начинается при температуре свыше 700 °С, а при температурах выше 1900 °С, характерных для рабочего диапазона испытанного СПК, соединения титана с кислородом переходят в жидкую фазу [324]. Очевидно, что причиной увеличения скорости эрозии СПК из TiN при работе в Ar/O_2 смеси является образование и испарение оксида титана, однако скорость этого процесса в условиях эксперимента относительно невелика. Известно, что ресурс металлических термоэмиссионных катодов значительно снижается при парциальном давлении кислорода более 10^{-5} Па [144]. Отравление катодов на основе боридов металлов (например, LaB_6) в присутствии как кислорода, так и азота приводит к многократному уменьшению эмиссионного тока [325].

Осциллограммы тока и напряжения горения разряда в сильноточном импульсно-периодическом режиме показаны на рисунке 6.8. Разряд устойчиво поддерживается в широком диапазоне изменения частоты генерации (1-1000 Гц) и длительности импульсов (10-1000 мкс) при условии, что температура поверхности катода во время паузы не уменьшается ниже минимального уровня, обеспечивающего стартовый ток термоэлектронной эмиссии при подаче импульсов напряжения на разрядный промежуток. Величина стартового тока определяется условиями перехода разряда в низковольтный режим горения, поддерживаемый термоэлектронной эмиссией катода, и составляла в условиях эксперимента ~4 А, а минимальная необходимая температура поверхности катода ~1700 °С. При частоте генерации 200 Гц и

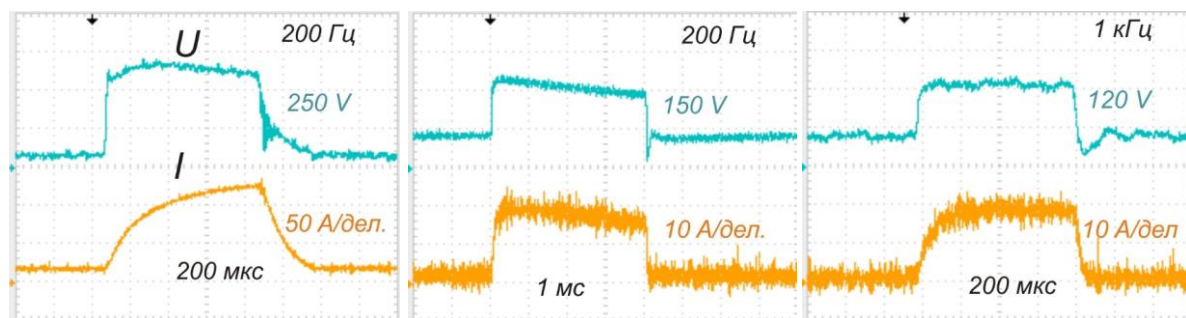


Рисунок 6.8 - Осциллограммы тока (I) и напряжения горения разряда (U) с СПК из прессованного TiN.

длительности импульсов 200 мкс достигается импульсный ток 100 А, напряжение горения разряда при этом составляет 240 В.

Обобщая результаты испытаний можно отметить, что при работе трубчатых компактов из нитрида титана, изготовленных методом магнитно-импульсного прессования порошка, в режиме СПК обеспечивается их спекание по всей толщине стенки и формирование механически прочных массивных катодов с повышенным ресурсом работы. Такие катоды стабильно работают в непрерывном режиме при токах разряда в несколько десятков А, напряжении горения разряда менее 100 В и в импульсно-периодическом режиме в широком диапазоне изменения частоты повторения (10 – 1000 Гц) и длительности импульсов (10-1000 мкс), амплитуде тока до 100 А. Полученные и исследованные СПК из нитрида титана способны устойчиво функционировать в потоке Ar при высоком (вплоть до 0,5 Па) парциальном давлении O_2 в анодной области разряда. Скорость эрозии катодов составляет $2,3 \cdot 10^{-7}$ и $3,7 \cdot 10^{-7}$ г/Кл при работе в Ar/N₂ и Ar/O₂ газовых смесях, соответственно, что обеспечивает ресурс не менее 500 и 300 ч при глубине эрозии до 1 мм и токе разряда 10 А. Ресурс может быть кратно увеличен увеличением толщины стенки.

6.2. Получение нанокompозитных TiAlSiN покрытий реакционным магнетронным распылением в условиях сильноточного ионного сопровождения

Разработанные СПК в составе гибридного устройства с магнетронной распылительной системой и генератора плазмы на основе несамостоятельного разряда, поддерживаемого эмиссией плазменного катода, были использованы в экспериментах для реализации сильноточного ионного сопровождения процесса осаждения TiAlSiN покрытий. Интерес к композитным покрытиям на основе TiAlSiN обусловлен улучшенными, по сравнению с TiN, характеристиками, обеспечивающими не только повышение устойчивости поверхности защищаемых изделий к механическому воздействию, но и расширение диапазона термической стабильности вплоть до 1200 °C [326]. Твердость покрытий из TiAlSiN, составляющая более 40 ГПа, достигается твердофазным упрочнением TiN при введении в состав Al [327] и формированием структуры, в которой рост и зернограничное скольжение наноразмерных кристаллитов Ti(Al)N сдерживается матрицей аморфного Si₃N₄ [328]. Комплексный эффект достигается выделением оксида Al₂O₃ и образованием на поверхности стойкого к высокотемпературному окислению слоя [329]. Максимальные значения твердости покрытий обеспечиваются при оптимальной наноструктуре с наименьшим размером зерен, ограниченным снизу (от единиц до ~10 нм) обратным эффектом Холла-Петча [330], и толщиной аморфной матрицы между зернами в несколько атомных слоев [226]. Как правило, такие условия задают

выбором оптимальной концентрации элементов, входящих в состав аморфной матрицы. Вместе с тем, формирование наноструктуры, обеспечиваемое разделением кристаллической и аморфной фаз по спинодальному механизму [331], требует достаточно высокой миграционной подвижности адсорбируемых атомов, для чего повышают температуру подложек до 500 °C и выше [332]. Синтез покрытий реакционным магнетронным распылением в условиях ионного сопровождения позволяет снизить рабочую температуру вплоть до 350 °C [333]. Ранее для реализации ионного сопровождения в таких устройствах использовалось несбалансированное магнитное поле, которое усиливали в области подложек электромагнитом, устанавливаемым в промежутке между магнетроном и подложками [211]. Из-за ограниченной возможности увеличения плотности ионного тока, которая не превышает 1,8 мА/см², величину энергии, приходящейся на один атом покрытия повышают напряжением смещения образцов, при этом наблюдается значительный рост сжимающих напряжений в покрытиях (вплоть до 8 ГПа). Последующий отжиг покрытий устраняет внутренние напряжения и при этом, как правило, приводит к снижению твердости покрытий [331, 334]. Ввиду сильной зависимости внутренних напряжений, индуцируемых в покрытиях ионной бомбардировкой, от энергии ионов [26] рациональным представляется достижение необходимого уровня энергии, приходящейся на один атом покрытия, увеличением плотности тока и ограничение энергии ионов на низком уровне.

Для получения TiAlSiN покрытий в условиях сильноточного ионного сопровождения было использовано устройство, подобное, описанному в разделе 5.1. Основной отличительной особенностью являлось использование разряда с СПК из TiN вместо разряда с холодным полым катодом. Электронный эмиттер 1 размещался на верхней крышке рабочей камеры 2, имевшей внутренний диаметр 340 мм (рисунок 6.9). Эмиссионную поверхность плазменного катода стабилизировали с помощью сетки 3, установленной на торце полого анода 4, имевшем внутренний диаметр 100 мм. Между сеткой и заземленной рабочей камерой прикладывалось ускоряющее напряжение 100 В. Инжекция электронов обеспечивала генерацию плазмы в объеме рабочей камеры.

На рисунке 6.10 приведена зависимость плотности ионного тока насыщения из плазмы от тока эмиссии плазменного катода. Плотность ионного тока возрастает пропорционально току эмиссии электронов и регулируется в широком диапазоне значений от 1,8 до 9 мА/см² (при токах эмиссии электронов 5- 30 А).

Покрытия формировали с помощью магнетронной распылительной системы, включавшей четыре планарных магнетрона 5, которые размещали на боковой поверхности рабочей камеры. Использовали однокомпонентные распыляемые мишени Ti (BT1-0, 98,61 - 99,7 %), Al (A999, 99,9 %, ООО «Лигамет»), Si (99,999 %, ООО «Лигамет») диаметром 80 мм. Магнетроны работали в

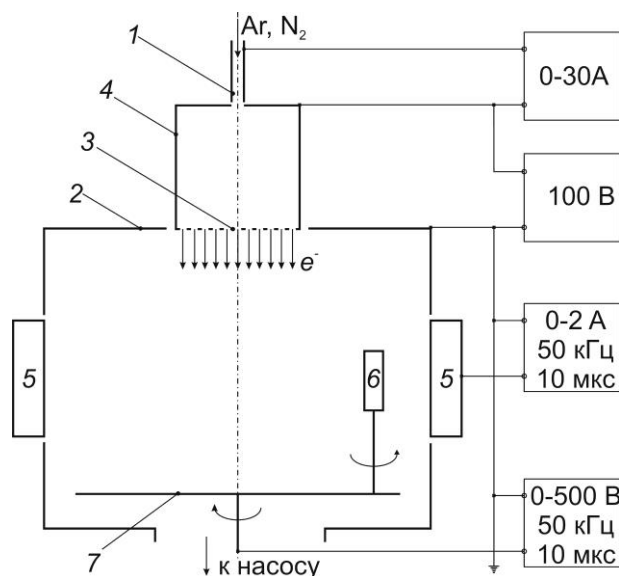


Рисунок 6.9 - Схема установки для нанесения покрытий. 1 – самонакаливаемый полый катод, 2 – вакуумная камера, 3 – сетка, 4 – полый анод, 5 – планарные магнетроны, 6 – образцы, 7 – манипулятор.

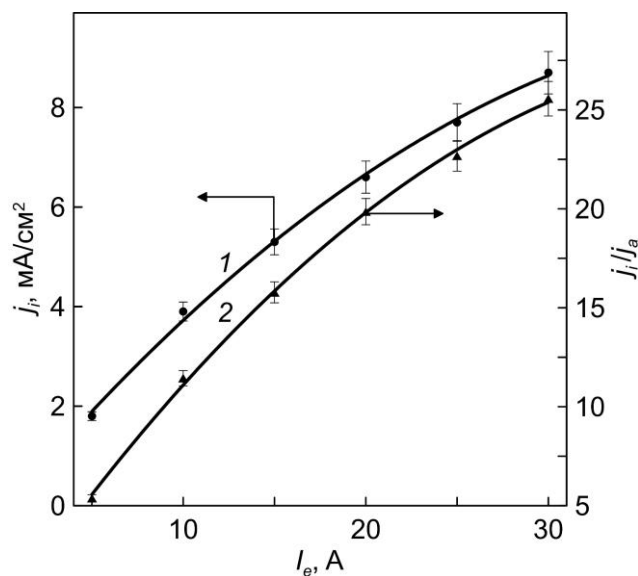


Рисунок 6.10 - Зависимости плотности ионного тока и отношения плотности ионного тока к потоку нейтралов на поверхности осаждаемого TiAlSiN покрытия от тока эмиссии плазменного катода.

импульсно-периодическом режиме с частотой 50 кГц и длительностью импульсов разряда 10 мкс. Покрытия наносили на полированные подложки из стали AISI430 и твердого сплава T15K6. Подложки 6 размещали на манипуляторе 7 с планетарной системой вращения. Перед нанесением покрытий поверхность подложек очищали бомбардировкой ионами Ar с плотностью тока 1,8 мА/см² и энергией ~500 эВ. После ионной очистки на поверхность подложек наносили подслои титана толщиной 100 нм. Покрытия осаждали в газовой смеси Ar и N₂, полное давление которой

составляло 0,2 Па. Напряжение смещения образцов в процессе осаждения композитного покрытия составляло -60 В.

Элементный состав покрытий регулировали изменением тока магнетронов с Si (I_{Si}) и Al (I_{Al}) мишенями, ток магнетронов с Ti мишенями оставался неизменным и составлял 2 А. В диапазоне изменения токов I_{Si} : 0,5 – 1,3 А, I_{Al} : 2,2 – 2,8 А и потока N_2 : 10 – 18 см³/мин были получены покрытия и определена их твердость. Измерения твердости проводили на динамическом ультрамикротвердомере DUN-211/211S (Shimadzu) с нагрузкой на индентор до 50 мН, твердость определялась методом Оливера-Фарра [247]. Элементный состав покрытия определяли с помощью системы микроанализа Aztec Energy Advanced, оснащенной энергодисперсионным безазотным рентгеновским спектрометром Aztec X-MAX80 (EDS) на сканирующем электронном микроскопе LEO 982 (Oxford Instruments.). Результаты измерений представлены на рисунке 6.11.

Наиболее существенное влияние на твердость покрытий оказывает изменение содержания Si. С увеличением тока магнетрона I_{Si} от 0,5 до 1,25 А содержания Si возрастает с 3 до ~10 ат. %, при этом величина твердости покрытий немонотонно изменяется в диапазоне от 13 до 41 ГПа, причем наибольшая твердость достигается при содержании Si ~5 ат. %. Изменение содержания Al в покрытиях в диапазоне значений 11 – 19 ат. % сопровождается изменением твердости покрытий не более, чем на 4 ГПа. Оптимальная величина потока N_2 , при которой были получены покрытия с наибольшей твердостью составила 12 см³/мин. По результатам анализа был определен режим работы магнетронной распылительной системы, обеспечивающий достижение

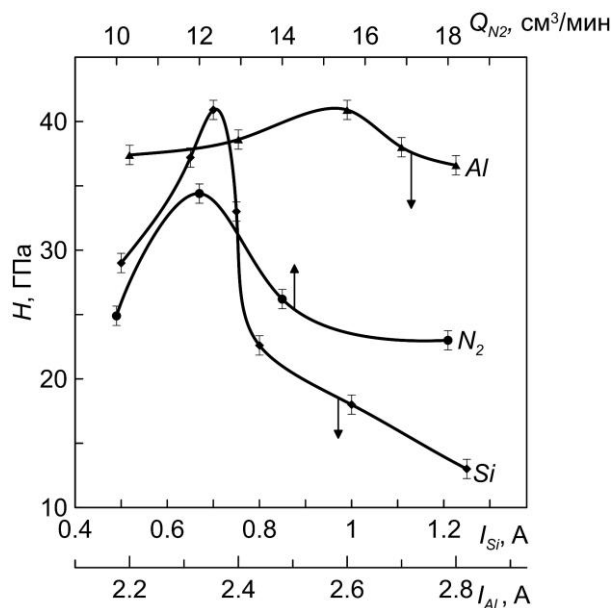


Рисунок 6.11 - Зависимости твердости TiAlSiN покрытий в функции тока разряда магнетронов с Al и Si мишенями и потока N_2

наибольшей твердости покрытий 41 ГПа, оптимальное содержание элементов в покрытиях составляло: Si – 5 ат. %, Al – 15 ат. %, Ti – 27 ат. %.

Следует отметить, что оптимальный химический состав TiAlSiN покрытий был достаточным условием для достижения высокой твердости, тогда как необходимое условие определялось плотностью тока ионного сопровождения. На рисунке 6.12 приведены зависимости твердости и модуля Юнга (E) покрытий, полученных при различных значениях тока эмиссии плазменного катода (плотности ионного тока). Твердость покрытий возрастает с 29 до 43 ГПа при увеличении тока эмиссии электронов с 5 до 20 А, отношение плотности тока ионов к потоку нейтральных частиц на поверхности осаждаемого покрытия j_i/j_a при этом повышалось от 5 до 20 (см. рисунок 6.10). Величина модуля Юнга в максимуме зависимости составляла 554 ГПа. Увеличение тока эмиссии плазменного катода свыше 20 А сопровождается снижением твердости и модуля Юнга до 36 и 480 ГПа, соответственно.

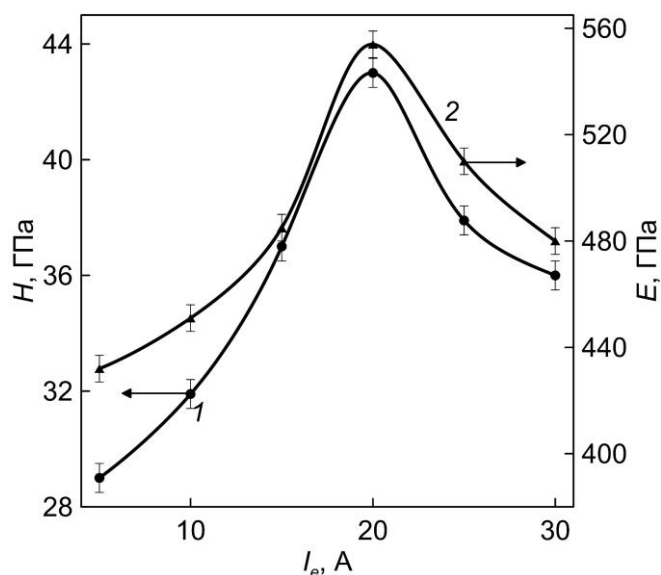


Рисунок 6.12 - Зависимости твердости и модуля Юнга TiAlSiN покрытий от тока эмиссии плазменного катода.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что основной фазой полученных покрытий является Ti(Al)N с ГЦК-решеткой типа NaCl. На дифрактограммах образцов (рисунок 6.13) фазе Ti(Al)N соответствуют пики (111) при $2\theta \sim 36,7^\circ$, (200) ($2\theta \sim 42,6^\circ$) и (220) ($2\theta \sim 61,8^\circ$). В покрытиях обнаруживается фаза AlN, широкие линии которой наблюдаются при $2\theta \sim 33,2^\circ$ (100); 36° (002) и $37,9^\circ$ (101). Интенсивность линий фазы AlN значительно меньше интенсивности линий основной фазы и убывает с увеличением тока эмиссии плазменного катода. На дифрактограммах присутствует также линия подложки при $2\theta \sim 44,7^\circ$, представляющей собой сталь на основе Fe с ОЦК-решеткой.

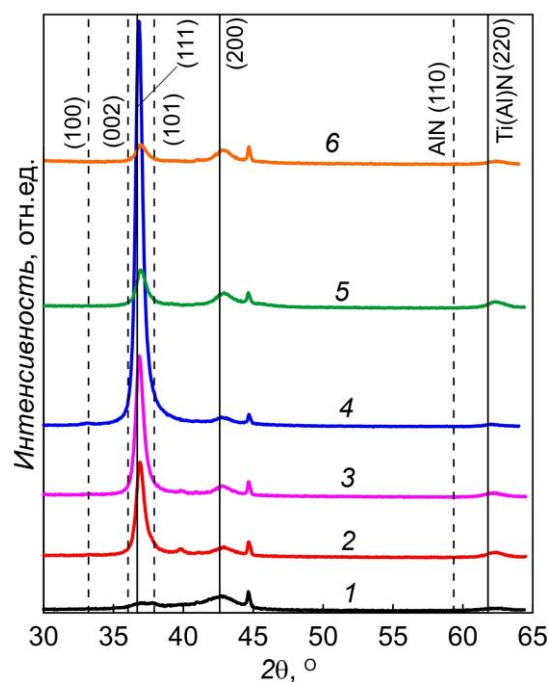


Рисунок 6.13 - Дифрактограммы TiAlSiN покрытий, полученных при токе эмиссии плазменного катода 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 25 (5), 30 (6) А.

Увеличение тока эмиссии плазменного катода сопровождается существенными изменениями параметров основной фазы покрытий. В таблице 6.1 приведены значения текстурных коэффициентов, среднего размера ОКР и отношение максимального отклонения Δd параметра решетки к его среднему значению d_0 , характеризующего микронапряжения. При токе

Таблица 6.1 - Значения текстурных коэффициентов, среднего размера ОКР, относительной микродеформации решетки $\Delta d/d_0$ Ti(Al)N фазы в покрытиях, полученных при различных токах эмиссии плазменного катода (I_e) и отношении плотности тока ионов и потока атомов (j_i/j_a)

I_e , А	TK ₁₁₁	TK ₂₀₀	TK ₂₂₀	ОКР, нм	$\Delta d/d_0$, %	j_i/j_a
5	1,27	2,05	0,074	4,5	0,85	5
10	1,88	0,58	0,47	13	0,95	11
15	2,23	0,31	0,028	15	0,97	16
20	2,34	0,13	0,07	15,6	1,17	20
25	1,43	0,8	0,76	10	0,8	23
30	1,24	1,14	0,69	10	0,3	25

эмиссии электронов 5 А ($j_i/j_a = 5$) кристаллиты Ti(Al)N имеют преимущественную ориентацию (200). Текстура (200) достигает значений 2,05 и значительно превышает коэффициент текстур (111) (1,27) и (220) (0,074). С увеличением тока эмиссии электронов до 20 А, обеспечивающего 4-х кратное увеличение интенсивности ионного сопровождения ($j_i/j_a = 20$), значительно усиливается текстура (111) и возрастает относительная микродеформация кристаллической решетки $\Delta d/d_0$ с 0,85 до 1,17 %. Вместе с этим наблюдается увеличение размера кристаллитов с 4,5 до 15,6 нм. При дальнейшем увеличении тока эмиссии электронов интенсивность линий (111) резко снижается, уменьшается размер кристаллитов до 10 нм и величина $\Delta d/d_0$ вплоть до 0,3, наблюдается усиление текстуры (200).

Существенное влияние величины j_i/j_a на параметры кристаллитов TiN, структура которых аналогична структуре ГЦК-фазы Ti(Al)N, наблюдалось в работе [335]. Было показано, что при отношении j_i/j_a , равном 1 и 14, TiN покрытия имели текстуру (111) и (200), соответственно. В структуре с тремя слоями, осаждавшихся при различном отношении j_i/j_a (1-14-1 и 14-1-14), верхний слой имел ту же текстуру, как и в однослойном покрытии, т.е. наследование текстуры нижнего слоя не наблюдалось, и ее характер определялся, главным образом, отношением потоков частиц j_i/j_a . В отличие от [335], в представленных в настоящей работе экспериментах при повышении величины j_i/j_a выше 5, покрытия имеют текстуру (111). Возникновение преимущественной ориентации кристаллитов в покрытии обусловлено неравновесными условиями их роста и определяется отношением вкладов поверхностной энергии и энергии упругой деформации в полную свободную энергию формирующихся кристаллитов. Синтезируемая структура стремится к минимуму свободной энергии, причем, если вклад поверхностной энергии доминирует, кристаллиты с ГЦК-решеткой будут иметь преимущественную ориентацию (200), характеризующуюся минимальной поверхностной энергией [336]. Рост внутренних напряжений, сопровождающийся увеличением энергии упругой деформации, способствует формированию текстуры (111), имеющей минимальный модуль упругости [336].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при интенсивной ($j_i/j_a > 5$) бомбардировке ионами с энергией ~60 эВ растущего TiAlSiN покрытия доминирующим фактором изменения текстуры становится изменение внутренних напряжений в покрытиях. Немонотонный характер зависимости текстурных коэффициентов от отношения j_i/j_a указывает на то, что существует величина j_i/j_a , при превышении которой создаются условия для снижения уровня индуцированных ионной бомбардировкой напряжений в покрытиях. Вместе с тем, изменение внутренних напряжений оказывает влияние и на твердость покрытий. Сопоставляя результаты рентгенофазового анализа и измерений твердости покрытий, можно сделать вывод,

что уменьшение твердости, наблюдаемое при токе эмиссии плазменного катода выше 20 А, происходит в результате снижения сжимающих напряжений в покрытиях. Если предположить, что напряжения σ , действующие в плоскости покрытия, распределены однородно и деформация кристаллической решетки происходит только под действием внутренних напряжений, их величина может быть оценена из соотношения [337]:

$$\sigma = \frac{E}{2\nu} \frac{\Delta d}{d_0}, \quad (6.1)$$

где ν – коэффициент Пуассона материала покрытия. Для покрытий, полученных при токе эмиссии плазменного катода 5 А, величина внутренних напряжений, оцененных из соотношения (6.1) с использованием экспериментально определённых данных, составила 3,5 ГПа. Максимальное значение внутренних напряжений достигается при токе эмиссии электронов 20 А и составляет 7,2 ГПа. С увеличением тока эмиссии электронов до 30 А величина σ снижается до 1,6 ГПа.

Снижение величины σ примерно соответствует относительному изменению твердости покрытий на ~6 ГПа при увеличении тока эмиссии плазменного катода с 20 до 30 А (см. рисунок 6.12). Вместе с тем, из полученных результатов также следует, что рост твердости с увеличением тока эмиссии электронов в диапазоне до 20 А не может быть обеспечен только ростом сжимающих напряжений, а обусловлен комплексным изменением, включающем также увеличение доли Al, участвующего в твердофазном упрочнении кристаллитов TiN, и подавлении формирования отдельной фазы AlN. В этой связи представляет интерес реализация условий, в которых уровень внутренних напряжений сохраняется относительно низким или обеспечивается их релаксация и в тоже время достигается значительный эффект от твердофазного упрочнения алюминием TiN и спинодальной сегрегации фаз. С этой целью может быть использован импульсно-периодический режим с относительно низким средним током эмиссии плазменного катода (плотностью ионного тока) и периодом генерации импульсов тока, сопоставимым с временем формирования моноатомного слоя. Для оценки возможностей такого режима был проведен эксперимент, в котором эмиссия плазменного катода обеспечивалась в комбинированном режиме с наложением импульсов тока длительностью 200 мкс, частотой 250 Гц и амплитудой до 100 А на постоянную составляющую тока эмиссии. Увеличение среднего тока при повышении амплитуды компенсировалось снижением постоянной составляющей таким образом, чтобы средний ток сохранялся на уровне 7 А. Выбор величины параметра был обусловлен тем, что при данном уровне тока характерно образование фазы AlN в покрытиях, осаждавшихся в непрерывном режиме генерации (см. рисунок 6.13), использование комбинированного режима генерации позволит оценить изменение структурно-фазового состояния этой компоненты и установить корреляцию со свойствами покрытия.

На рисунке 6.14 приведена зависимость твердости покрытий, осаждавшихся в комбинированном режиме работы плазменного катода, от амплитуды тока эмиссии электронов. Установлено, что твердость покрытий возрастала на 10 ГПа при увеличении амплитуды тока эмиссии плазменного катода от 0 до 100 А, импульсная плотность ионного тока при этом повышалась с 0 до 60 мА/см².

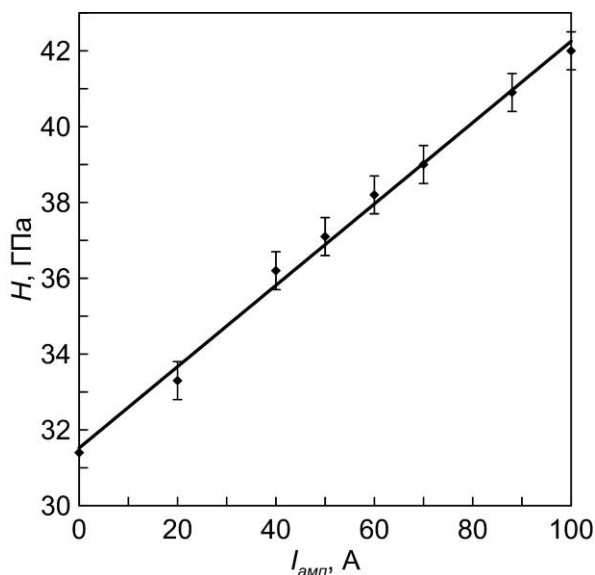


Рисунок 6.14 - Зависимость твердости TiAlSiN покрытий от амплитуды тока эмиссии плазменного катода. Средний ток 7 А.

На рисунке 6.15 приведены дифрактограммы образцов с TiAlSiN покрытием, осаждавшемся при различной амплитуде тока эмиссии плазменного катода. Основной фазой в покрытиях является твердый раствор Ti(Al)N с преимущественной ориентацией кристаллитов (200). Пик при $2\theta \sim 33,2^\circ$ соответствует фазе AlN с преимущественной ориентацией кристаллитов (100) [338]. Другие линии фазы (при $2\theta \sim 36,0^\circ$ и $37,9^\circ$) на дифрактограммах не наблюдаются из-за малой интенсивности и сильной текстуры фазы. Интегральная интенсивность пика AlN снижается с увеличением тока эмиссии плазменного катода до 100 А, что указывает на снижение доли фазы в покрытиях.

Средний размер ОКР образцов, полученных в режиме без модуляции тока эмиссии плазменного катода (амплитуда тока 0), составляет 5,9 нм (рисунок 6.16). При переходе в комбинированный режим эмиссии электронов средний размер ОКР снижается до 4,6 нм и слабо меняется в зависимости от амплитуды тока эмиссии. В режиме с постоянным током эмиссии плазменного катода параметр решетки основной фазы составляет 0,426 нм, что близко к значению для ГЦК-фазы TiN, синтезированной в равновесных условиях (0,424 нм) [255]. Для покрытий, осаждавшихся в комбинированном режиме, характерны существенно большие значения параметра решетки 0,428 – 0,43 нм.

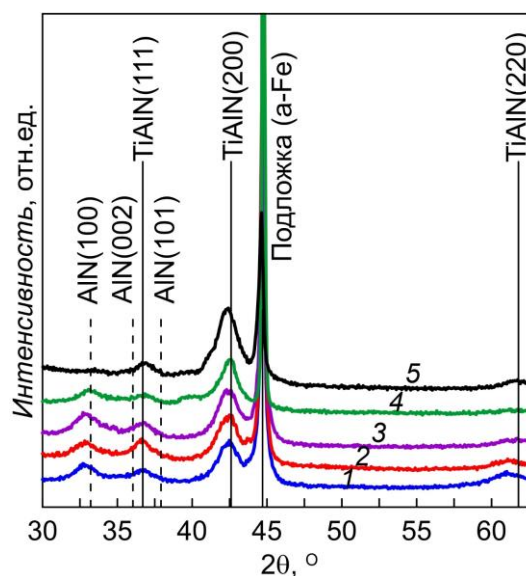


Рисунок 6.15 - Дифрактограммы TiAlSiN покрытий, полученных при амплитуде тока эмиссии плазменного катода 20 (1), 40 (2), 50 (3), 70 (4), 100 (5). Средний ток 7 А

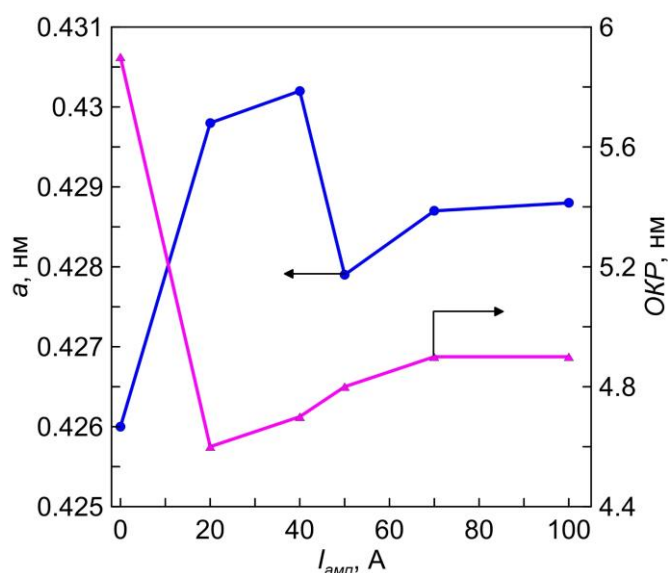


Рисунок 6.16 - Зависимости параметра решетки Ti(Al)N (a) и среднего размера ОКР от амплитуды тока эмиссии плазменного катода

Рост параметра решетки наблюдается при увеличении интенсивности ионного сопровождения и обусловлен повешением плотности дефектов кристаллической решетки и уровня микронапряжений [257, 339]. К числу факторов, вызывающих увеличение параметра решетки, также относится повышение концентрации Ag в покрытиях. Согласно [340], при достижении концентрации Ag в покрытии 2 ат. % параметр решетки TiN превышает величину 0,43 нм.

По результатам РФА установлено, что величина $\Delta d/d_0$ составляет $\sim 0,74$ % и слабо меняется в зависимости от амплитуды тока эмиссии плазменного катода. Уровень внутренних

напряжений, оценённый с использованием соотношения (6.1), составил ~ 4 ГПа. Элементный анализ покрытий показал, что концентрация Ag в них возрастает с 0,2 до 4 ат. % при увеличении амплитуды тока эмиссии электронов с 0 до 100 А. Можно сделать вывод, что существенное увеличение параметра решетки твердого раствора Ti(Al)N в покрытиях, синтезированных в комбинированном режиме, относительно эталонного значения связано с внедрением атомов Ag в покрытие.

Уменьшение параметра решетки основной фазы, наблюдаемое при увеличении амплитуды тока эмиссии плазменного катода свыше 40 А, обусловлено замещением титана преимущественно атомами Al, имеющих меньший радиус [341]. Известно, что твердый раствор $Ti_{1-x}Al_xN$ сохраняет кубическую сингонию при увеличении x вплоть до $\sim 0,6$ [342]. При большей концентрации Al в покрытиях может происходить распад структуры на кубический TiN и метастабильную фазу AlN. Увеличение концентрации Al до 20 ат. % сопровождается монотонным снижением параметра решетки на 0,91 % [341]. В условиях настоящего эксперимента величина концентрации Al в покрытиях не превышала 20 ат. % и не изменялась при увеличении амплитуды тока эмиссии плазменного катода. Значительное уменьшение параметра решетки Ti(Al)N, наблюдаемого в проведенном эксперименте с ростом амплитуды тока эмиссии электронов более 40 А и сохранении элементного состава покрытий, очевидно связано с увеличением доли Al, входящего в состав твердого раствора Ti(Al)N.

Обобщая результаты проведенных исследований, можно сделать вывод, что при осаждении TiAlSiN покрытий в условиях сильноточного ионного сопровождения ($j_i/j_a \sim 5 - 25$), обеспечиваемого генерацией плазмы широким пучком низкоэнергетических электронов, увеличение j_i/j_a приводит к существенным изменениям текстуры покрытий, обусловленных изменением уровня внутренних напряжений, причем существует величина j_i/j_a , превышение которой обеспечивает релаксацию внутренних напряжений (в условиях эксперимента: концентрация Al в покрытиях ~ 15 , Si – 5, Ti – 27 ат. %; давление газовой Ar/N₂ смеси 0,2 Па; составила ~ 20). Использование комбинированного режима, в котором на постоянную составляющую тока эмиссии плазменного катода накладываются импульсы тока (200 мкс, частотой 250 Гц) амплитудой до 100 А, позволяет повышать долю алюминия, обеспечивающего твердофазное упрочнение кристаллитов TiN, и подавлять синтез фазы AlN при постоянной средней величине $j_i/j_a \sim 6$, что обеспечивает повышение твердости TiAlSiN покрытий на ~ 10 ГПа при увеличении импульсной плотности ионного тока вплоть до 60 мА/см².

6.3. Получение BN покрытий реакционным магнетронным распылением в несамостоятельном разряде, поддерживаемом эмиссией плазменного катода

Сильноточное низкоэнергетическое ионное сопровождение, позволяющее создать условия для достижения требуемого структурно-фазового состояния при сохранении относительно низкого уровня внутренних напряжений, открывает возможности для синтеза ряда перспективных покрытий, в числе которых покрытия из нитрида бора (BN), обладающего уникальными свойствами. По величине твердости (достигает 70 ГПа [343]) и теплопроводности (13 Вт/(см·К) [344]) BN уступает только алмазу, но при этом превосходит последнего в сопротивлении высокотемпературному окислению, сохраняя стабильность вплоть до 1300° С [345] (для алмаза верхний предел ~600° С), химической инертности по отношению к расплавам Fe, Ni и Co [346], возможности образовывать полупроводники не только p-, но и n-типа [347], по ширине запрещенной зоны 6,3 эВ (для алмаза 5,5 эВ) [348]. BN имеет несколько полиморфных модификаций, из которых наибольший интерес представляет сверхтвердая кубическая фаза (с-BN), характеризующаяся sp^3 -гибридизацией. Синтез с-BN вакуумно-плазменными методами происходит в узком диапазоне изменения параметров ионного сопровождения [349]. В ряде методов, наиболее широко используемых для получения BN покрытий, относительно просто можно регулировать энергию ионов, тогда как диапазон регулировки отношения j_i/j_a ограничен сверху на уровне 3-4. При такой относительно низкой величине j_i/j_a достижение условий, обеспечивающих высокую долю с-BN в покрытиях, требует повышения энергии ионов до 300 В и более, которое вместе с тем приводит к росту внутренних напряжений в покрытии вплоть до 20 ГПа и не позволяет получать адгезионно прочные покрытия толщиной более ~300 нм [350].

В настоящем исследовании были проведены эксперименты, направленные на получение покрытий с преимущественным содержанием с-BN фазы при пониженном уровне внутренних напряжений методом магнетронного распыления с интенсивным ионным сопровождением. Синтез покрытий осуществлялся в установке, описанной в разделе 6.2 и схематично показанной на рисунке 6.9. При совместном использовании магнетронной распылительной системы и плазменного катода с сеточной стабилизацией обеспечивалась независимая регулировка плотностей потоков распылённых атомов и тока ионов, при этом отношение j_i/j_a можно было повышать вплоть до значений ~25. В качестве распыляемой мишени использовался диск диаметром 80 мм и толщиной 4 мм, изготовленный из В. Разряд магнетрона поддерживался в среднечастотном режиме с частотой повторения импульсов 50 кГц и длительностью 10 мкс.

Характеристики магнетронного разряда с В мишенью в значительной степени определяются температурной зависимостью электрического сопротивления В. Высокое электрическое сопротивление В при комнатной температуре ($\sim 10^6$ Ом·см [351]) ограничивает ток разряда. Разогрев мишени до ~ 600 °С, сопровождающийся снижением удельного электрического сопротивления до ~ 4 Ом·см позволяет эффективно распылять В в непрерывном режиме поддержания разряда магнетрона [352], что используется, например, в источниках пучков ионов В с магнетронной ячейкой [353, 354].

На рисунке 6.17 представлены результаты измерений установившихся значений напряжения горения разряда магнетрона с В мишенью. Вольтамперная характеристика разряда имеет немонотонный характер. Рост тока разряда с 0,1 до 0,5 А, сопровождающийся увеличением температуры мишени до 450 °С, приводит к снижению напряжения горения на 110 В. Согласно данным [351], удельное сопротивление В при этом снижается на $\sim 10^5$ Ом·см. При дальнейшем увеличении тока разряда удельное сопротивление не оказывает существенного влияния на величину напряжения горения разряда. Правая ветвь зависимости соответствует типичной вольтамперной характеристике магнетронного разряда [59], описываемой соотношением (4.1).

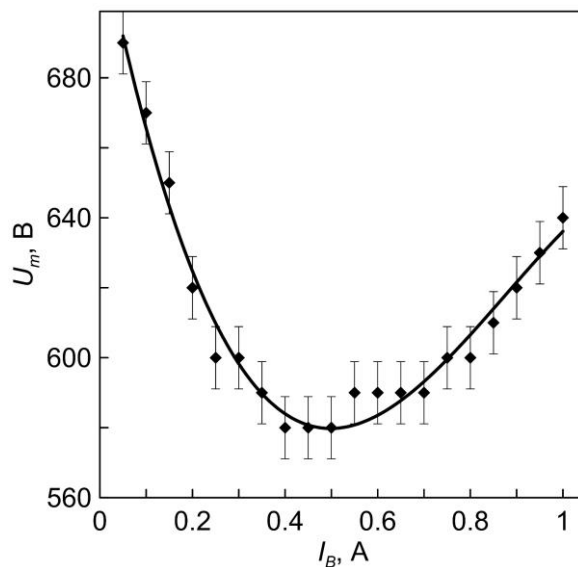


Рисунок 6.17 - Вольтамперная характеристика разряда магнетрона с В мишенью.

Осаждение BN покрытий проводили при токе разряда магнетрона 1 А, соответствующему режиму распыления мишени с высокой электрической проводимостью. Покрытия наносили на полированные подложки, изготовленные из кремния и стали марки AISI430. Перед установкой в камеру образцы очищали в ультразвуковой ванне в ацетоне. Камеру откачивали до 10^{-3} Па турбомолекулярным насосом. Ионную очистку поверхности образцов проводили в Ar плазме несамостоятельного разряда, поддерживаемого эмиссией плазменного катода. Импульсное напряжение смещения образцов в процессе ионной очистки составляло 500 В (50 кГц, 10 мкс),

плотность ионного тока – 2 мА/см². Покрyтия наносили в газовой смеси Ag и N₂ при потоках газов 30 и 7 см³/мин, соответственно, и полном давлении 0,1 Па. В процессе осаждения покрyтий напряжение смещения образцов составляло – 200 В. В широком диапазоне изменения тока эмиссии электронов (2-20 А) были получены BN покрyтия. Толщина полученных покрyтий составляла 1 мкм.

Методом ИК-фурье спектроскопии исследовано структурно-фазовое состояние покрyтий. Исползованный метод является одним из наиболее информативных способов определения фаз BN. Спектры нарушенного полного внутреннего отражения покрyтий регистрировали на спектрометре "Nicolet 6700" (Thermo electron corporation) с помощью приставки "Smart orbit" с алмазным кристаллом. Расчет интенсивностей пиков и площадей под кривой оптической плотности проводился по программе "Omnice".

На рисунке 6.18 приведены ИК спектры BN покрyтий, осаждавшихся на Si подложки. На всех спектрах присутствует сильный пик поглощения с волновым числом ~1080 см⁻¹, соответствующий поперечной оптической моде колебаний (TO) c-BN фазы [355]. Известно, что в бездефектных образцах TO пику c-BN соответствует волновое число 1054 см⁻¹ [356]. Наблюдаемое смещение пика в сторону больших значений волнового числа указывает на наличие внутренних напряжений в покрyтии, величина (σ_s) которых может быть оценена с использованием соотношения [357]:

$$\omega_{TO} = (1054,7 \pm 0,6) + (3,39 \pm 0,08)\sigma_s, \quad (6.1)$$

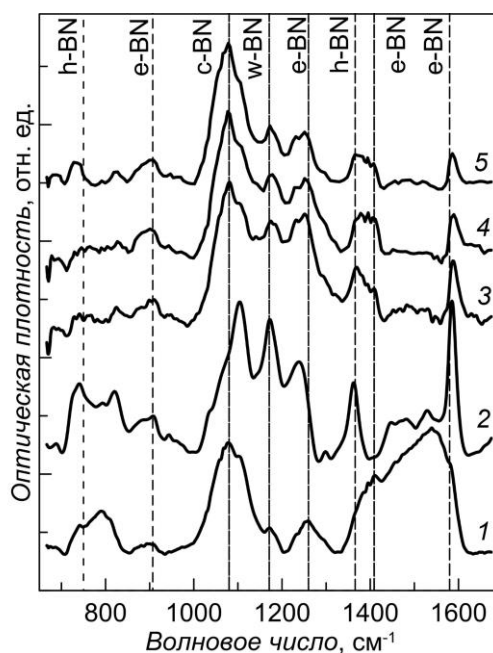


Рисунок 6.18. ИК спектры BN покрyтий, осаждавшихся при распылении В мишени. Ток эмиссии плазменного катода: 1 - 2; 2 - 5; 3 - 10; 4 - 15; 5 - 20 А

где $\omega_{\text{ТО}}$ – волновое число ТО пика с-BN в экспериментально измеренном спектре. По оценкам величина σ_s в полученных покрытиях принимает значение $\sim 7,5$ ГПа. Исключение составляют покрытия, которые были синтезированы при токе эмиссии электронов 5 А ($j_i/j_a \sim 3$), характеризуются величиной $\sigma_s \sim 16,5$ ГПа и наличием значительного количества дополнительных фаз.

Ухудшение условий образования sp^3 -связей сопровождается ростом гексагональной фазы (h-BN), имеющей графитоподобную sp^2 -гибридизацию. В ИК спектрах h-BN фазе соответствуют линии с волновыми числами 780 и 1370 см^{-1} [358]. Отношение интенсивностей линий h-BN и с-BN фаз позволяет оценить относительное содержание последней в покрытиях, используя выражение [359]:

$$n_{\text{с-BN}} = \frac{I_{1080}}{I_{1080} + I_{1370}}, \quad (6.2)$$

где I_{1080} , I_{1370} – интенсивности линий с-BN (1080 см^{-1}) и h-BN (1370 см^{-1}), соответственно. Необходимо отметить, что такая оценка не учитывает объемную долю других модификаций BN. Согласно результатам исследования [360], для многофазных BN покрытий толщиной от 0,5 до 2 мкм погрешность в определении объемной доли с-BN из отношения интенсивностей линий (6.2) составляет ~ 5 %. По данным ИК спектроскопии установлено, что с увеличением тока эмиссии электронов с 5 до 20 А, обеспечивающем повышение j_i/j_a с 3 до 24, доля с-BN фазы в полученных покрытиях возрастает с 0,67 до 0,83.

Помимо с-BN и h-BN фаз в покрытии присутствует фаза со структурой вюрцита (w-BN), которой соответствует в ИК спектрах линия с волновым числом 1171 см^{-1} , а также фуллереноподобная фаза (e-BN) с линиями 907, 1260, 1460 и 1580 см^{-1} [361]. Как правило, образование указанных фаз происходит в результате трансформации sp^2 -связей в структуре h-BN. Вюрцитная модификация BN включает только sp^3 -связи и отличается от кубической тем, что ячейка гексагональная, а одна из тетраэдрических связей вытянута вдоль направления [0001] [349]. Фаза e-BN впервые была обнаружена в порошке h-BN после воздействия на него высоких динамических нагрузок, достигаемых взрывным методом [362]. Синтез e-BN фазы наблюдался в покрытиях, получаемых ВЧ-магнетронным распылением h-BN мишени [361, 363]. Возникновение e-BN фазы связывают с распылением с поверхности мишени кластеров h-BN, их последующим взаимодействием с электронами в плазме, в результате которого кластеры поглощают энергию, достаточную для трансформации sp^2 - в sp^3 -связи [361], а на поверхности конденсации формируется структура с соотношением sp^2 - и sp^3 связей 1:1, соответствующая e-BN фазе [364]. В покрытиях, осаждаемых в условиях реакционного магнетронного распыления однокомпонентной В мишени в среднечастотном режиме, e-BN фаза обнаружена впервые. В отличие от синтеза покрытий ВЧ-магнетронным распылением h-BN мишени, появление и

последующая активация h-BN кластеров в плазме маловероятны. Наиболее вероятным представляется $sp^2 \rightarrow sp^3$ трансформация под действием ионной бомбардировки поверхности покрытия. С ростом тока эмиссии электронов, обеспечивающим увеличение j_i/j_a , интенсивность линий как e-BN, так и h-BN фаз снижается. Такой характер изменения согласуется результатами исследования [361], согласно которым увеличение количества энергии, передаваемой частицами плазмы атомам покрытия, способствует образованию большего числа sp^3 -связей. В условиях настоящего эксперимента синтеза e-BN фазы обеспечивается при относительно низкой величине $j_i/j_a \sim 2,4$, дальнейшее увеличение j_i/j_a способствует преимущественному формированию c-BN фазы, доля которой достигает 0,83.

Поскольку повышенная доля sp^3 -связей может быть обеспечена активацией h-BN кластеров в плазме, представляет интерес исследование условий магнетронного распыления h-BN мишени в плазме несамостоятельного разряда, поддерживаемого эмиссией плазменного катода. Эксперименты проводились с использованием h-BN мишени диаметром 80 мм и толщиной 2 мм, распыляемой в ВЧ-режиме магнетронного разряда. На рисунке 6.19 представлены ИК спектры полученных покрытий. В диапазоне токов эмиссии плазменного катода 2-8 А, в пределах которого величина j_i/j_a регулировалась от $\sim 2,4$ до 14, были получены покрытия с основной фазой h-BN. С увеличением j_i/j_a рост h-BN фазы подавляется, что проявляется в снижении интенсивность линий в ИК спектрах. Формирование c-BN в покрытиях наблюдается при увеличении тока эмиссии плазменного катода до 8 А. Относительное содержание c-BN достигает максимума 0,58 при токе эмиссии 12 А и значительно снижается (до 0,05) при дальнейшем увеличении тока. Особенностью полученной серии покрытий является

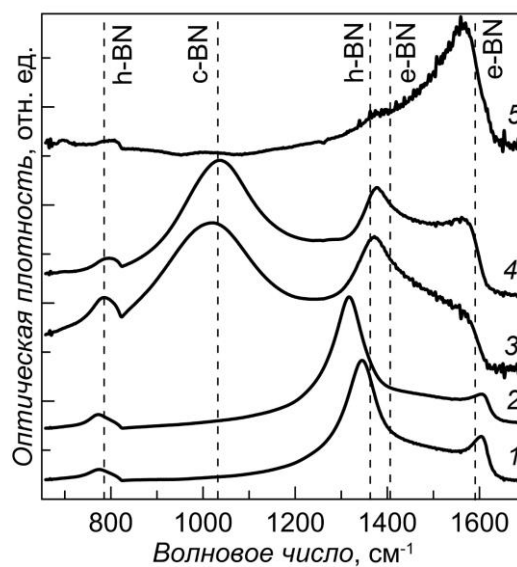


Рисунок 6.19. ИК спектры BN покрытий, осаждавшихся при распылении BN мишени. Ток эмиссии плазменного катода: 1 - 0; 2 - 6; 3 - 10; 4 - 12; 5 - 14 А

монотонный рост доли e-BN фазы при увеличении тока эмиссии плазменного катода. Наиболее интенсивной линии фазы в ИК спектрах (рисунок 6.19) соответствует волновое число 1580 см^{-1} . Отмеченная особенность обусловлена увеличением частоты взаимодействия электронов плазмы несамостоятельного разряда с распыленными h-BN кластерами и их активации, сопровождающимся $sp^2 \rightarrow sp^3$ трансформацией. Вместе с тем усиление $sp^2 \rightarrow sp^3$ трансформации в рассматриваемых условиях не оказало решающего влияния на долю кубической фазы, диапазон устойчивого роста которой ограничен значениями $j_i/j_a \sim 14 - 21$.

Существует несколько моделей формирования c-BN фазы в покрытиях, основанных на рассмотрении статических и динамических напряжений, субплантации частиц, локального отжига и преимущественного распыления [349, 365]. Общий вывод из результатов моделирования заключается в том, что нуклеация и стабильный рост c-BN не происходит непосредственно на поверхности подложки, синтезу фазы предшествует образование аморфного слоя, а затем слоя текстурированной h-BN. Диапазоны рабочих параметров (температура подложки, параметры ионного потока), в пределах которых обеспечивается нуклеация c-BN и стабильный рост фазы отличаются, причем для нуклеации требуются более высокие значения параметров. Резкое снижение концентрации c-BN фазы при повышенных значениях j_i/j_a объясняется рядом причин: разрушением структуры c-BN при интенсивном ионном воздействии, нарушении стехиометрии нитрида в результате преимущественного распыления азота, тотальным распылением c-BN и усилением вклада подслоя в общую картину структурно-фазового состояния. Наличие фактора, обусловленного синтезом e-BN фазы, ранее не рассматривалось. Сопоставляя модельные расчеты [349, 365], обобщение известных экспериментальных данных [366] и полученные в настоящем исследовании результаты, можно отметить, следующее. Наличие e-BN фазы, характеризующейся соотношением sp^2 - и sp^3 -связей 1:1, не оказывает положительного эффекта на нуклеацию c-BN фазы с sp^3 -гибридизацией, напротив, при повышенной концентрации e-BN фазы, достигаемой активацией кластеров h-BN в плазме, для нуклеации c-BN требуются большие значения j_i/j_a . В условиях осаждения покрытий, способствующих формированию e-BN фазы (распыление h-BN мишени и последующая активация распыленных кластеров в плазме) верхний предел диапазона изменения j_i/j_a , в котором обеспечивается стабильный рост c-BN, смещается в сторону меньших значений. Конкурирующий характер трансформация h-BN фазы в c-BN или e-BN не позволяет достигать высоких концентраций кубической фазы в покрытиях, осаждаемых ВЧ-магнетронным распылением h-BN мишеней в плазме несамостоятельного разряда, поддерживаемого эмиссией плазменного катода, при сопоставимой с режимом распыления В мишени величине j_i/j_a . Таким образом, для получения покрытий с высоким содержанием c-BN фазы магнетронным

распылением предпочтительным представляется использование одноэлементной В мишени, способствующее гетерогенному синтезу фазы в результате $sp^2 \rightarrow sp^3$ трансформации гексагональной фазы. Высокие значений доли c-BN ($\sim 0,8$) при пониженном уровне внутренних напряжений ($\sim 7,5$ ГПа) достигаются повышением величины j_i/j_a до 24, обеспечиваемым генерацией плазмы в несамостоятельном разряде с плазменным катодом.

6.4. Выводы

1. Работа трубчатых компактов из нитрида титана, изготовленных методом магнитно-импульсного прессования порошка, в режиме СПК сопровождается спеканием по всей толщине стенки и формированием механически прочных массивных катодов с повышенным ресурсом работы. СПК из компактированного нитрида титана устойчиво функционируют при токах разряда в несколько десятков А, напряжении горения разряда менее 100 В, в потоке Ar (Ar/N₂) при высоком (вплоть до 0,5 Па) парциальном давлении O₂ в анодной области разряда, при этом скорость эрозии катодов составляет $2,3 \cdot 10^{-7}$ и $3,7 \cdot 10^{-7}$ г/Кл при работе в Ar/N₂ и Ar/O₂ газовых смесях, соответственно, что обеспечивает ресурс не менее 500 и 300 ч при глубине эрозии до 1 мм и токе разряда 10 А.

2. Методом магнетронного распыления однокомпонентных мишеней в условиях ионного сопровождения при отношении плотности ионного тока к плотности потока нейтралов $j_i/j_a \sim 5 - 25$, обеспечиваемого генерацией плазмы в несамостоятельном разряде с плазменным катодом, получены нанокompозитные TiAlSiN покрытия. Показано, что увеличение j_i/j_a приводит к существенным изменениям преимущественной ориентации кристаллитов в покрытии, обусловленных изменением уровня внутренних напряжений, причем существует величина j_i/j_a , превышение которой обеспечивает релаксацию внутренних напряжений (при концентрации Al в покрытиях ~ 15 , Si – 5, Ti – 27 ат. %; давление газовой Ar/N₂ смеси 0,2 Па; такая величина составляет ~ 20). Использование комбинированного режима, в котором на постоянную составляющую тока эмиссии плазменного катода накладываются импульсы тока (200 мкс, частотой 250 Гц) амплитудой до 100 А, позволяет повышать долю алюминия, обеспечивающего твердофазное упрочнение кристаллитов TiN, и подавлять синтез фазы AlN при постоянной средней величине $j_i/j_a \sim 6$, что обеспечивает повышение твердости TiAlSiN покрытий на ~ 10 ГПа при увеличении импульсной плотности ионного тока вплоть до 60 мА/см².

3. Для получения покрытий с высоким содержанием c-BN фазы магнетронным распылением предпочтительным является использование одноэлементной В мишени, способствующее гетерогенному синтезу фазы в результате $sp^2 \rightarrow sp^3$ трансформации

гексагональной фазы. В условиях ВЧ магнетронного распыления h-BN мишени и активации распыленных кластеров в плазме несамостоятельного разряда, поддерживаемого эмиссией плазменного катода, конкурирующий характер трансформация h-BN фазы в c-BN или e-BN не позволяет достигать высоких концентраций кубической фазы в покрытиях. Высокие значения доли c-BN (~0,8) при пониженном уровне внутренних напряжений (~7,5 ГПа) достигаются повышением величины j_i/j_a до 24, обеспечиваемым генерацией плазмы в несамостоятельном разряде с плазменным катодом.

ГЛАВА 7. ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ СИНТЕЗ ПОКРЫТИЙ АНОДНЫМ ИСПАРЕНИЕМ В РАЗРЯДЕ С САМОНАКАЛИВАЕМЫМ ПОЛЫМ КАТОДОМ

В предшествующей главе показано, что гибридная система для осаждения покрытий, в которой совместно с источником потока нейтральных частиц используется генератор плазмы на основе разряда с самонакаливаемым полым катодом (СПК), обеспечивает сильноточное ионное сопровождение. Однако метод генерации потока нейтральных частиц ионным распылением твердотельных мишеней накладывает ограничения на скорость осаждения покрытий. Реакционные процессы на поверхности распыляемой мишени, сопровождающиеся образованием соединений с низким коэффициентом распыления, снижают скорость синтеза покрытий на порядок величины. Результаты исследований, приведённые в главе 4, свидетельствуют о том, что активация реакционного газа пучком низкоэнергетических электронов позволяет снизить необходимое для формирования стехиометрических соединений давление, однако такой подход не устраняет кардинально ограничение магнетронных распылительных систем в отношении скорости роста покрытий. Эффективное использование высокоскоростных методов, основанных на электронно-лучевом и катодном дуговом испарении, требует сложных технических решений, обеспечивающих формирование и транспортировку сфокусированного электронного пучка при соответствующей защите от ионизирующего излучения, фильтрацию капельной фракции, а в ряде применений и ионного потока, имеющего широкое энергетическое распределение. В настоящей главе представлен альтернативный подход к реализации высокоскоростного осаждения покрытий, основанный на анодном термическом испарении в разряде с СПК. При таком подходе может быть достигнута высокая плотность мощности, подводимой к аноду потоком электронов, сформирована плотная плазма в среде реакционного газа и обеспечена высокая плотность ионного тока при высокоскоростном осаждении покрытий, причем без использования дополнительных автономных устройств. Для реализации потенциальных возможностей такого подхода проведено комплексное исследование, включающее экспериментальное изучение условий генерации плазмы при анодном испарении в дуге низкого давления, диссоциации реакционного газа, осаждения покрытий из оксида алюминия и влияния параметров процесса на структурно-фазовое состояние и свойства покрытий. Выбор оксидных покрытий в качестве объекта исследований обусловлен их широчайшим применением в различных областях науки и техники, сложностью высокоскоростного низкотемпературного синтеза, связанной с полиморфизмом этих соединений.

7.1. Газоразрядная система для получения покрытий анодным испарением в разряде с самонакаливаемым полым катодом

Для формирования потока частиц, осаждаемых на подложках, использован разряд с СПК и анодом-тиглем, в который помещается испаряемый металл. Анод разогревается потоком электронов, поступающих из плазмы разряда, до температур при которых достигаются высокие значения давления паров, что обеспечивает высокие скорости роста покрытий. Для получения высококачественных покрытий необходимо обеспечить соответствующий по интенсивности поток ионов на поверхность роста. С этой целью в газоразрядную систему введен дополнительный анод, переключением части электронного тока на который регулируется концентрация плазмы в разрядном промежутке. Ток в цепи тигля и анода системы ионизации регулируется независимо, что позволяет управлять скоростью испарения металла и плотностью ионного тока.

Экспериментальные исследования, направленные на реализацию метода, были проведены с использованием устройства, схема которого показана на рисунке 7.1. Электродная система

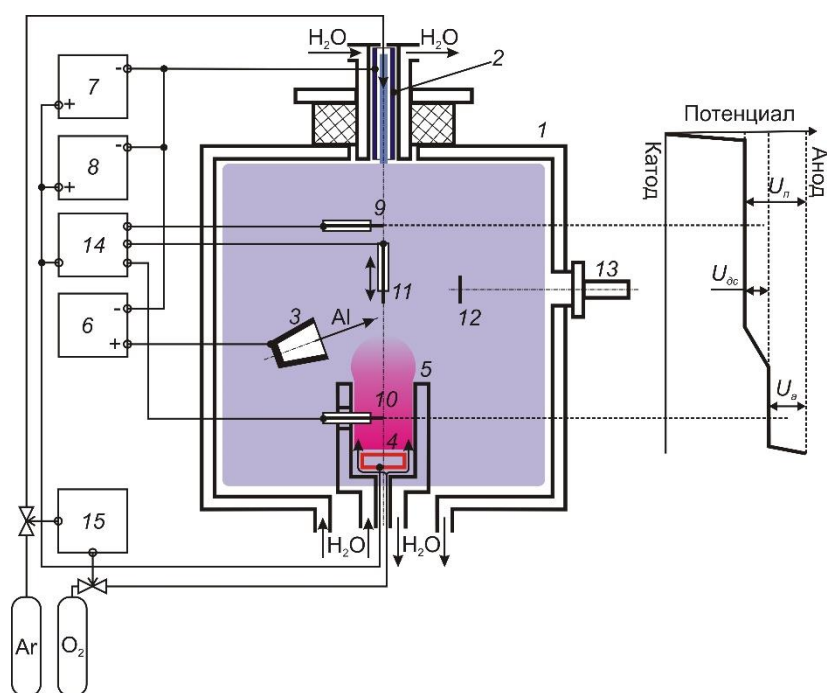


Рисунок 7.1. Схема экспериментального стенда для получения покрытий анодным испарением в дуге низкого давления. 1 – вакуумная камера; 2 – самонакаливаемый полый катод (СПК); 3 – тигель; 4 – анод; 5 – экран; 6 – блоки питания тигля; 7, 8 – блоки питания разряда между СПК и анодом; 9 – 11 – ленгмюровские зонды; 12 – каталитический зонд (/держатель образцов); 13 – пирометр; 14 – блок зондовой диагностики; 15 – регулятор потока газов.

устройства размещалась внутри цилиндрической камеры 1, изготовленной из нержавеющей стали и имевшей диаметр 500 мм. На камере был размещен катодный узел с СПК. Трубчатый СПК 2 с внутренним диаметром 12 мм и длиной 100 мм был изготовлен из нитрида титана по методике, описанной в разделе 6.1. Термоизолированный тигель 3 с диаметром полости 12 мм был изготовлен из графита марки МГ-1. В тигель помещались гранулы Al класса «ЧДА». На расстоянии 200 мм от СПК был установлен дополнительный анод системы ионизации 4, изготовленный из нержавеющей стали и имевший водяное охлаждение. Плоский анод с малой площадью поверхности помещался внутрь имеющего плавающего потенциал цилиндрического экранирующего электрода 5, через полость которого в разрядный промежуток подавался реакционный газ (кислород). Выбор конфигурации анода был сделан по результатам исследований, представленных далее в разделе 7.3. Ток разряда регулировался в диапазоне 2-70 А (в отдельных экспериментах повышался до 120 А) и распределялся между тиглем и анодом системы ионизации с помощью независимых стабилизаторов тока 6 и 7 непрерывного действия. В исследованиях условий формирования потоков частиц в анодной области разряд поддерживался также в импульсно-периодическом режиме с помощью источника питания 8, включенного параллельно с блоком 7. Сочетание используемых значений амплитуды импульсного тока (10-160 А), длительности (10^2 - 10^3 мкс) и частоты повторения импульсов (10^2 - 10^3 Гц) ограничивалось мощностью источника питания (6,5 кВт).

Величину потока O_2 регулировали в широком диапазоне значений, верхний предел которого достигал 150 см³/мин. Аргон напускался в полость СНП со скоростью 30 см³/мин. Рабочее давление в системе нанесения покрытий определялось минимальным потоком Ag через катодную полость, при которой поддерживается стабильное горение разряда с заданным током, а также потоком O_2 , при котором обеспечивался стехиометрический состав покрытия при заданной скорости роста покрытия. Вакуум в рабочей камере обеспечивался турбомолекулярным насосом со скоростью откачки 500 л/с. Предельное давление составляло 10^{-3} Па, рабочее давление при проведении экспериментов находилось в диапазоне 0,2 – 0,8 Па.

Для измерения параметров плазмы использовались ленгмюровские зонды 9 -11 длиной 5 мм, изготовленные из вольфрамовой проволоки диаметром 0,6 мм длиной 5 мм. Зондом 9, расположенным на расстоянии 15 см от входной апертуры экранирующего электрода 5, определяли электронную температуру в столбе разряда и потенциал плазмы относительно анода (U_n). Зонд 10, установленный в полости экранирующего электрода 5, использовался для определения величины анодного падения потенциала (U_a). Продольное распределение потенциала в анодной области разряда измеряли с подвижным зондом 11, перемещавшимся вдоль оси газоразрядной системы и приближавшимся к аноду 4 на расстояние до 1 см от его

поверхности. Диаграмма, объясняющая предполагаемое распределение потенциала показана на рисунке 7.1.

Зондовая характеристика плазмы разряда определялась подачей на зонд переменного напряжения и регулируемого напряжения смещения, запись токового сигнала с зонда производилась на электронный самописец Hioki 8835 с временным разрешением 0,1 с или осциллограф Tektronix TPS 2024 с полосой пропускания 200 МГц. Потенциал плазмы определяли в точке максимума первой производной зондовой характеристики, электронная температура определяли по углу наклона полулогарифмических характеристик зонда в области линейности первой производной. При зондировании плазмы импульсно-периодического разряда потенциал зонда относительно анода задавали импульсным источником питания с частотой 1 кГц. Импульсы напряжения, подававшиеся на зонд синхронно с импульсами тока разряда, имели прямоугольную форму с резким фронтом и участком спада напряжения длительностью ~10 мкс. Зондовую характеристику определяли на участке спада потенциала. Регулировкой длительности импульса зондового напряжения в диапазоне от 5 до 200 мкс с шагом 10 мкс задавали участок импульса тока разряда, на котором проводили зондовую диагностику плазмы.

Состав плазмы исследовали методом оптической эмиссионной спектроскопии с использованием спектрометра OceanOptic HR400. Степень диссоциации O_2 определяли методом каталитического зонда, основанном на измерении мощности, выделяющейся на поверхности зонда в результате рекомбинации атомов кислорода [367]. Каталитический зонд 12 диаметром 10 мм был изготовлен из никелевой (чистота 99,9 %) фольги толщиной 0,2 мм. Измерения проводили в области, в которой в дальнейшем располагался держатель образцов, использующийся при нанесении покрытий. Температуру каталитического зонда измеряли с помощью инфракрасного пирометра Имрас IP 40 13 в спектральном диапазоне 2-2,8 мкм. Разрешение пирометра составляло 0,1 °С, диаметр области измерения не превышал 1,3 мм. Показания пирометра были откалиброваны с помощью хромель-алюмелевой термопары с тем, чтобы учесть отклонение от истинных значений, вызванных поглощением сигнала на окне вакуумной камеры и отличием излучательной способности поверхности зонда от единицы. Перед проведением измерений поверхность зонда очищали ионной бомбардировкой и активировали в кислородной плазме разряда с током 30 А. Классический подход к применению каталитического зонда не допускает измерений в плотной плазме ввиду значительного вклада дополнительных факторов, не связанных с гетерогенной рекомбинацией кислорода, а обусловленных нагревом под действием заряженных частиц плазмы и излучением. Метод был адаптирован для выполнения задач настоящего исследования. Подробное описание методики и обоснование ее применимости представлены в разделе 7.2

В экспериментах по получению покрытий использовали подложки из стали 12Х18Н10Т и кремния. Подложки устанавливали на плоский держатель площадью 40х70 мм², расположенный на расстоянии 60 мм от тигля. К держателю образцов прикладывалось импульсное напряжение смещения (50 кГц, 10 мкс). С тыльной стороны держателя образцов был установлен нагреватель, тепловое излучение которого обеспечивало регулируемый нагрев образцов, размещенных на держателе, вплоть до 800 °С. Температура тигля и держателя образцов измерялась хромель-алюмелевыми термопарами. Между тиглем и держателем образцов размещалась подвижная заслонка, отсекающая поток частиц на этапе разогрева тигля.

Увеличение тока в цепи тигля в диапазоне 3,5-6 А обеспечивало нагрев испарителя от ~950 до 1250 °С и сопровождалось появлением в спектрах оптической эмиссии плазмы линии с длиной волны 396,2 нм, соответствующей нейтральным атомам Al. По результатам измерений была получена зависимость интенсивности линии AlI от температуры тигля (рисунок 7.2) и установлено, что зависимость согласуется с функцией давления Al пара (p) от температуры (T) [368]:

$$\lg p = 9,2776 - \frac{16540}{T}. \quad (7.1)$$

Скорость испарения Al, определенная из уравнения Герца-Кнудсена:

$$V_e \sim \sqrt{\frac{M}{T}} p, \quad (7.2)$$

(где M – молярная испаряемого материала), в рабочем диапазоне температур составляла $(1,2 - 16) \cdot 10^{-4}$ г/(см²·с). Величина плотности потока частиц, генерируемого испарителем в таких условиях достигает 10^{19} (см²·с)⁻¹, что на несколько порядков величины превосходит значения,

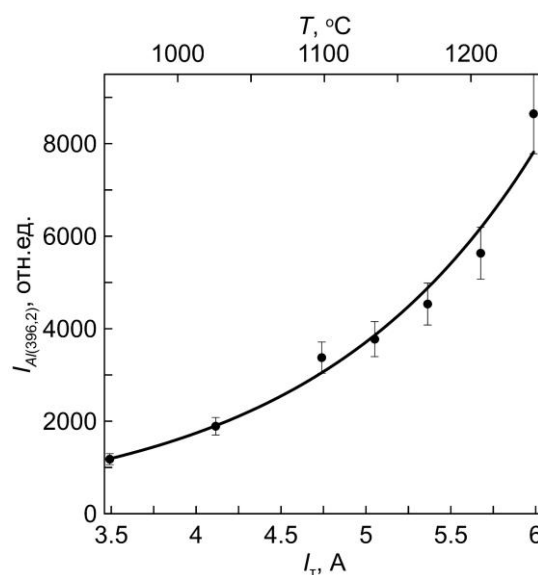


Рисунок 7.2. Зависимость интенсивности линии оптической эмиссии плазмы AlI (396,2 нм) от тока (температуры) тигля.

характерные для магнетронных распылительных систем и обеспечивает скорость реакционного осаждения покрытий до 6 мкм/ч.

7.2. Применение каталитического зонда для измерений степени диссоциации реакционного газа в плазме сильноточного разряда

Выбор и оценка условий осаждения покрытий требует учета не только параметров ионного потока, скорости роста покрытия, давления реакционного газа, но и факторов, обусловленных генерацией активных частиц в газовой фазе и их взаимодействием как с обрабатываемыми подложками, так и с элементами устройства. Важную роль в плазмохимических процессах, протекающих в среде молекулярных газов, играют атомарные частицы, образующиеся в результате диссоциации [369]. Как было показано в главе 4, изменение состава рабочей химически активной среды, вызванного воздействием ускоренными электронами, оказывает значительное влияние на условия формирования покрытий и их структурно-фазовое состояние. В этой связи высокую важность имеет также вопрос измерения степени диссоциации газа. Выбор метода каталитического зонда, как инструмента для определения степени диссоциации O_2 в рамках настоящего исследования, обусловлен отсутствием принципиальных ограничений, характерных для ряда наиболее широко используемых методик, и относительной простотой технической реализации. Интенсивное разложение маркера NO электронным ударом в плазме разряда, не позволяет применять в исследуемых условиях метод титриметрического анализа [370]. Для применения высокочувствительного метода оптической адсорбции [371] с целью определения концентрации атомарного кислорода, энергия возбужденных состояний которого относительно высока (~11 эВ), потребуется достаточно мощный лазер и оптически плотная среда. Метод масс-спектрометрии, традиционно применяемый для определения состава газовой среды в условиях высокого вакуума, [372] имеет значительные погрешности при больших давлениях газа даже при использовании дифференциальной откачки спектрометра.

Метод каталитического зонда обычно применяется для измерения степени диссоциации молекулярных газов за пределами активной зоны плазмохимических реакторов или в момент после выключения разряда (постсвечения). Однако для определения условий синтеза покрытий с достаточной точностью в исследуемой системе необходимы измерения непосредственно в плазме разряда, что является нетривиальной задачей, ввиду дополнительных факторов, вызывающих нагрев зонда. К числу таких факторов относятся релаксация возбужденных атомов и нейтрализация ионов, излучения из плазмы, выделение энергии ионов, ускоренных разностью

потенциалов между плазмой и изолированным зондом. Для решения указанной проблемы методика измерений каталитическим зондом была усовершенствована.

Стандартная процедура обработки результатов измерений каталитическим зондом заключается в определении скорости изменения температуры зонда dT/dt в момент отключения генератора частиц [373]. Диссипация тепловой мощности на зонде происходит со скоростью, пропорциональной dT/dt :

$$P_c = m_p c_p \left| \frac{dT}{dt} \right|, \quad (7.3)$$

где m_p – масса зонда, которая в эксперименте составляла $4,4 \cdot 10^{-2}$ г; c_p – удельная теплоемкость материала зонда. В расчетах использовались значения c_p никеля, определенные в [374], с учетом температурной зависимости параметра. Мощность нагрева каталитического зонда описывается уравнением [375]:

$$P_{H_o} = j_o \gamma_p A \frac{W_d}{2}, \quad (7.4)$$

где $j_o = n_o v / 4$ – плотность потока атомарных частиц с концентрацией n_o и средней скоростью v , γ_p – коэффициент рекомбинации, A – площадь поверхности зонда, W_d – энергия диссоциации молекулы O_2 (5,12 эВ [376]). Величина γ_p для атомарного кислорода на окисленной поверхности никеля составляет 0,27 [375]. Средняя тепловая скорость частиц была определена как:

$$v = \sqrt{\frac{8eT_g}{\pi m_o}}, \quad (7.5)$$

где T_g – температура газа, m_o – масса частиц.

При установившейся температуре скорость нагрева и охлаждения зонда равны ($P_c = P_{H_o}$), что позволяет из соотношений (7.3) и (7.4), определить концентрацию атомарного кислорода:

$$n_o = \frac{8P_{H_o}}{vW_d\gamma_p A}. \quad (7.6)$$

Степень диссоциации O_2 равна отношению [377]:

$$\alpha_D = \frac{n_o k T_g}{2p_{O_2}}, \quad (7.7)$$

где p_{O_2} – парциальное давление O_2 .

В таком подходе единственным источником нагрева зонда рассматривается гетерогенная рекомбинация атомарного кислорода, а наличие дополнительных факторов, обусловленных действием частиц плазмы и излучения, не учитывается, что не позволяет проводить корректную оценку n_o . Влияние последних факторов приводит к увеличению мощности нагрева зонда на величину ΔP_H . Определение концентрации атомарного кислорода непосредственно в плазме разряда требует выделение доли P_{H_o} из суперпозиции:

$$P_H = P_{H_o} + \Delta P_H. \quad (7.8)$$

Были использованы два способа для выделения вклада добавки кислорода в Ar/O_2 смесь и определения ее влияния на тепловой режим зонда. В основе первого лежит алгоритм обработки результатов, который основан на допущении, что величина добавки P_{H_0} пропорциональна давлению реакционного газа и обусловлена только дополнительным каналом потерь энергии электронов в разряде вследствие диссоциации молекулярного кислорода, другие составляющие энергетического баланса при этом существенно не меняются. Алгоритм состоит в том, что для заданного тока разряда при максимальной величине потока кислорода Q_{O_2} ($150 \text{ см}^3/\text{мин}$ в условиях эксперимента) определяют величину P_{H} , соответствующую совокупному нагреву плазмой разряда и тепловыделением реакции рекомбинации атомарного кислорода. Затем при изменении Q_{O_2} в сторону меньших значений получают зависимость P_{H} от потока O_2 . Экстраполяцией полученной зависимости до нулевого значения O_2 определяют вклад ΔP_{H} , обусловленный факторами, не связанными с наличием кислорода в плазме разряда. Из разницы значений P_{H} и ΔP_{H} можно определить величину мощности тепловыделения на поверхности зонда в результате гетерогенной рекомбинации кислорода P_{H_0} и соответствующую ей концентрацию атомарного кислорода, согласно (7.6).

Второй способ основан на использовании дополнительного зонда, характеризующегося крайне низкой активностью в отношении атомарного кислорода. В качестве материала такого зонда может быть использован ниобий, коэффициент рекомбинации кислорода для которого составляет менее 0,02 при парциальном давлении O_2 ниже 50 Па [378]. Одновременное измерение температур зондов позволяют определить величину P_{H} по показаниям каталитического (Ni) датчика, выделить добавку ΔP_{H} с помощью инертного (Nb) зонда, а из разницы их значений определить P_{H_0} и, соответственно, величину p_0 в одном эксперименте без необходимости изменения рабочих параметров.

На рисунке 7.3 показана типичная температурная характеристика зонда в процессе его охлаждения после выключения разряда. Скорость охлаждения зонда определяется его теплофизическими свойствами, мощностью нагрева и условиями охлаждения. Изменение потока O_2 приводит лишь к смещению точки начала кривой охлаждения при изменении мощности, выделяемой на зонде, при этом дальнейший ход кривой не меняется. Это позволяет использовать одну кривую для определения производной dT/dt при различных значениях потока O_2 . Подобным образом величину dT/dt для различных значений мощности газового разряда по результатам измерения одной кривой охлаждения зонда, снятой при максимальной мощности, определяли в работе [377]. Изменение мощности индуктивного ВЧ разряда, поддерживаемого в трубчатом реакторе, описанном в [377], равно как и изменения потока O_2 в наших экспериментах

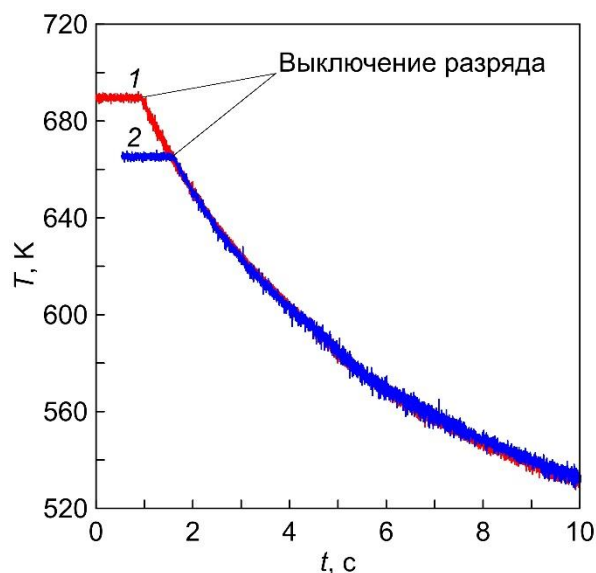


Рисунок 7.3 - Изменение температуры Ni зонда за время остывания после выключения разряда. Поток O_2 : 1 – 150, 2 – 30 cm^3/min .

не влияет на общий ход кривой охлаждения зонда, что позволяет определить универсальную аппаратную характеристику зонда, связывающую его температуру с величиной P_H .

Ход кривой охлаждения зонда определяется закономерностями процессов отвода тепла посредством теплопроводности, конвекции и излучения. Если изменение условий и параметров разряда не оказывает существенного влияния на теплопроводность, величину конвекционного потока частиц и излучательную способность поверхности зонда, то связь между скоростью охлаждения зонда и его текущей температурой однозначно определяется соотношением [379]:

$$\frac{dT}{dt} = a(T - T_0) + b(T^4 - T_0^4), \quad (7.9)$$

где a и b – константы, T_0 – базовая температура рабочей среды. Параметры a , b , T_0 можно определить из температурной характеристики зонда (рисунок 7.3), перестроенной в координатах dT/dt и T (рисунок 7.4). Таким образом, значения dT/dt и соответствующие им значения P_H могут быть определены в одном эксперименте без необходимости выключения разряда.

На рисунке 7.5 показаны зависимости P_H от потока O_2 для различных токов разряда. В широком диапазоне значений Q_{O_2} характер изменения зависимостей близок к линейному. Экстраполяцией полученных зависимостей до пересечения с осью P_H определены значения ΔP_H в отсутствие кислорода. Необходимо отметить, что получить значения ΔP_H прямыми измерениями в плазме разряда без подачи кислорода невозможно, так как для устойчивого горения сильноточного разряда на экранированный анод требуется поток газа через входную апертуру экранирующего электрода, минимальная величина которого пропорциональна току разряда.

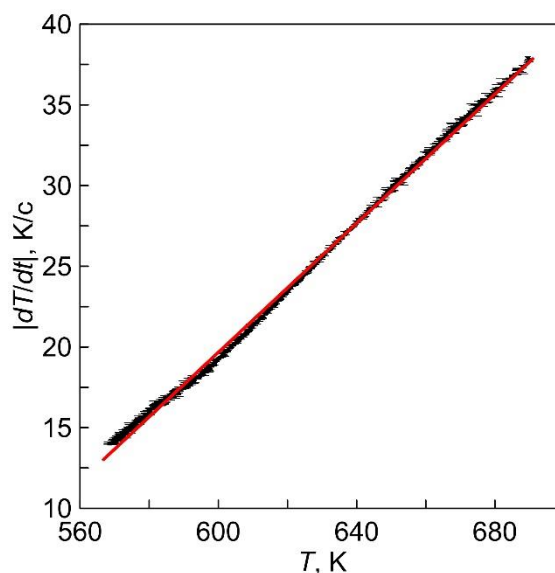


Рисунок 7.4 - Аппаратная характеристика Ni зонда

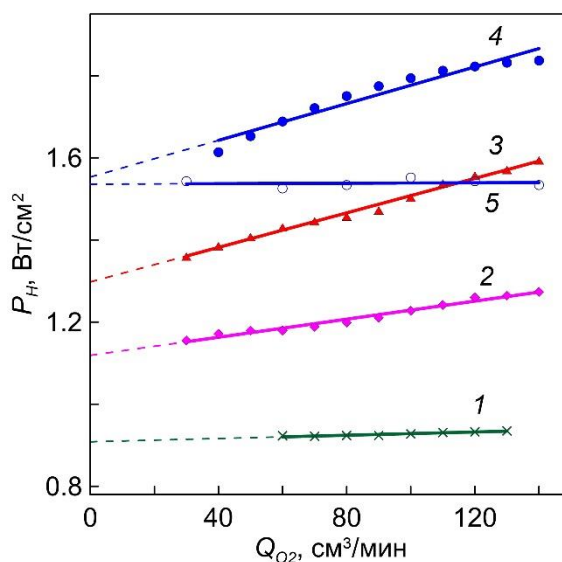


Рисунок 7.5 - Зависимости плотности полной мощности, выделяемой на Ni (1 – 4) и Nb (5) зондах. Ток разряда: 1 – 40; 2 – 50; 3 – 60; 4, 5 – 70 А.

Величина P_H для инертного Nb зонда не зависит от потока O_2 (рисунок 7.5 кривая 5) и приблизительно равно значению ΔP_H , полученному экстраполяцией зависимости для каталитического зонда. Таким образом, использованные методики выделения вклада гетерогенной рекомбинации кислорода в нагрев зонда в плазме разряда алгоритмической обработкой результатов измерений и комбинацией каталитического и инертного зондов эквивалентны друг другу. Значения ΔP_H , определенные по результатам измерений, приведены на рисунке 7.6. Величина ΔP_H линейно возрастает с током разряда.

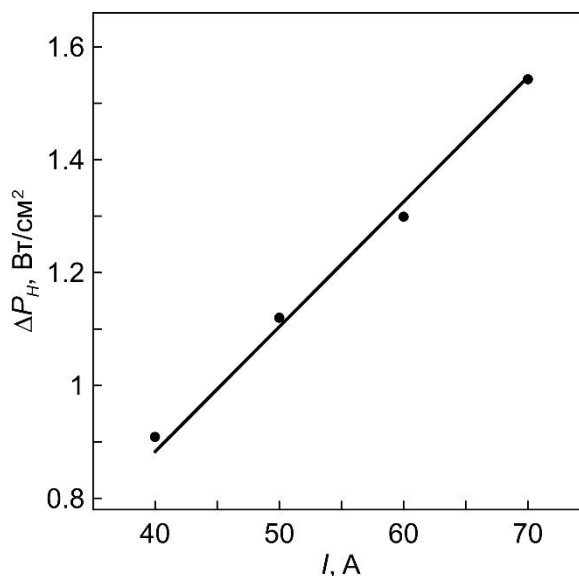


Рисунок 7.6 - Плотности мощности, выделяемой на зонде и обусловленной действием факторов, которые не связаны с рекомбинацией кислорода, в функции тока разряда.

Основное положение методики измерений, основанное на том, что только процесс диссоциации O_2 является дополнительным каналом потерь энергии электронов при введении O_2 в Ar/O_2 смесь, а его относительно небольшой вклад не нарушает общий энергетический баланс в плазме разряда, означает, что зависимости полной мощности P_H от потока O_2 и тока разряда в первом приближении могут быть описаны линейным уравнением:

$$P_H = k_1 I + k_2 I Q_{O_2}, \quad (7.10)$$

где k_1 и k_2 – коэффициенты пропорциональности, зависящие от вида функции распределения электронов по энергии и сечения взаимодействия частиц в плазме. Первое слагаемое в уравнении (7.10) определяется тепловым потоком из плазмы, не связанным с присутствием кислорода, второе слагаемое описывает вклад в тепловой поток процессов, обусловленных взаимодействием электронов и молекул кислорода, величина которого возрастает с Q_{O_2} и I (рисунок 7.5). Поскольку основным каналом потерь энергии электронов при таком взаимодействии является диссоциация O_2 электронным ударом [369, 380], использование линейного приближения справедливо при условии, что энергия электронов постоянна, а рост концентрации атомарного кислорода в исследованном диапазоне параметров не приводит к существенному снижению концентрации молекул кислорода. Постоянство тепловой мощности, выделяющейся на поверхности инертного (Nb) зонда при изменении Q_{O_2} (рисунок 7.5), экспериментально подтверждает предположение о том, что вклад $k_2 \cdot I \cdot Q_{O_2}$ в полную мощность нагрева обусловлен именно гетерогенной рекомбинацией атомарного кислорода. Наряду с гетерогенной рекомбинацией вклад в нагрев зонда может быть связан с излучением, возникающим в результате диссоциации O_2 . Согласно расчетам, в Ar/O_2 плазме тлеющего разряда ~10 % атомов кислорода

в основном состоянии $O(^3P)$ возникает в результате гашения метастабильных $O(^1D)$ атомов электронным ударом [369], в плазме ВЧ мощностью 500 Вт доля таких $O(^3P)$ атомов составляет 20-60 % и возрастает с уменьшением содержания O_2 в газовой смеси [381]. В условиях настоящего исследования об отсутствии систематической погрешности, обусловленной вкладом излучения возбужденных атомов кислорода в нагрев зонда, свидетельствует постоянство мощности, выделяющейся на инертном зонде при изменении потока O_2 .

7.3. Повышение плотности ионного тока и степени диссоциации реакционного газа в системе с анодным дуговым испарением

Сложность создания условий для высокоскоростного синтеза покрытий обусловлена как трудностью получения плотного потока осаждаемых частиц, так и необходимостью обеспечить требуемую энергию, приходящуюся на одну частицу, при которой достигается достаточная миграционная подвижность и, как следствие, формирование плотной микроструктуры и необходимого структурно-фазового состояния. Увеличение скорости осаждения покрытий должно сопровождаться пропорциональным повышением интенсивности ионного сопровождения. С целью увеличения концентрации ионов в разрядном промежутке и интенсивности плазмохимических процессов с участием реакционного газа целесообразным представляется использование электродной конфигурации, в которой частота взаимодействия электронов с газом повышается принудительным совмещением потоков частиц и увеличением энергии электронов в анодной области. Условия генерации ионов устанавливаются самосогласованным образом, обеспечивающим соотношение между плотностями потоков электронов на анод и ионов в обратном направлении, которое описывается соотношением Ленгмюра (2.4). При затрудненном замыкании тока электронов на анод, обусловленного высокой плотностью потока, низкой частотой генерации ионов или повышенной скоростью их потерь, выполнение условия (2.4) обеспечивается возникновением области с повышенной напряженностью электрического поля, в которой электроны приобретают дополнительную направленную скорость. Увеличение энергии электронов выше значений, характерных для электронной температуры плазмы разряда низкого давления, способствует существенному увеличению частоты ионизации (и диссоциации при использовании молекулярных газов) газа. Возникновение скачков потенциала может быть достигнуто в контрагированном разряде за счет образования двойного электрического слоя в канале сужения [382] и формированием положительного анодного падения потенциала непосредственно вблизи поверхности анода малого размера [163]. Описанная идеология легла в основу разработанного анодного узла

системы ионизации. Плоский анод 4 (см. рисунок 7.1) с площадью поверхности $\sim 12 \text{ см}^2$ размещался внутри цилиндрического экрана 5, обеспечивающего пространственное сжатие потока электронов и направленное поступление реакционного газа в анодную область. Длина экрана составляла 70 мм, а внутренний диаметр 50 мм. Для оценки эффекта от использования экранированного анода были проведены эксперименты с двумя конфигурациями: экранированный анод и плоский анод диаметром 80 мм с открытой поверхностью.

На рисунке 7.7а приведены вольтамперные характеристики разряда с СПК в режиме горения разряда с открытым и экранированным анодами. После разогрева катода в плазме разряда с током 2 А происходит переход в режим термоэлектронной эмиссии, сопровождающийся снижением напряжения горения разряда на несколько сотен В. В режиме с открытым анодом при увеличении тока разряда с 2 до 30 А напряжение горения разряда монотонно убывает до 48 В. Качественное поведение вольтамперной характеристики разряда не зависит от конфигурации анода, однако в режиме с экранированным анодом величина напряжения горения разряда оказывается выше на 60-70 В. Зависимости напряжения горения разряда от потока O_2 в анодную область для разных конфигураций (рисунок 7.7б), напротив, имеют существенные отличия в характере изменения. С ростом потока O_2 в полость экранирующего электрода до $10 \text{ см}^3/\text{мин}$ напряжение горения разряда резко уменьшается со 130 до 90 В и слабо меняется при дальнейшем увеличении потока газа. В режиме с открытым анодом поток O_2 не оказывает существенного влияния на напряжение на разрядном промежутке, величина которого составляла 62-66 В.

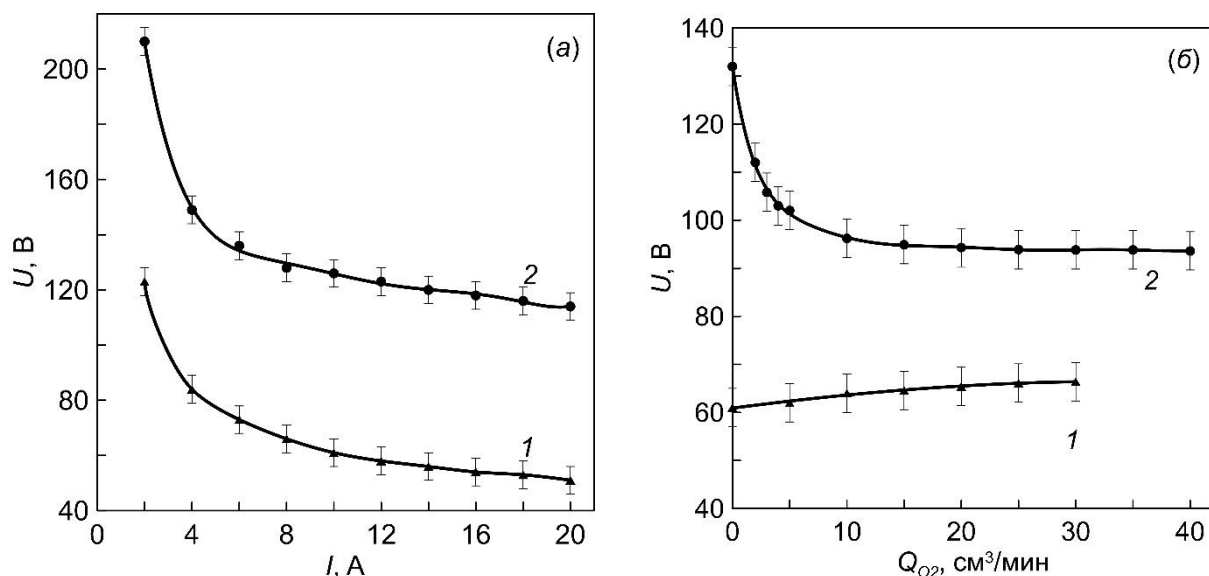


Рисунок 7.7 - Зависимости напряжения горения разряда от тока разряда (а) и потока O_2 (б) в режиме с плоским (1) и экранированным (2) анодом

Наблюдаемые отличия в характере изменения напряжения на разрядном промежутке обусловлены условиями замыкания тока электронов на анод. Плотность тока на анод через геометрически ограниченный канал превышает плотность хаотического электронного тока, что, как известно [163], приводит к возникновению положительного анодного падения потенциала. В этом случае наблюдается рост напряжения на разрядном промежутке. Ионизация газа в анодной области приводит к появлению обратного ионного потока и, как следствие, формированию двойного электрического слоя вблизи апертуры экранирующего электрода. На рисунке 7.8 показаны зависимости плотности ионного тока на плоский коллектор, расположенный напротив выходной апертуры экранирующего электрода, от тока разряда. С увеличением тока разряда плотность ионного тока линейно возрастает и при токе 20 А достигает 6 мА/см², что примерно в 2 раза больше значений плотности ионного тока насыщения, полученного в режиме с открытым анодом. Экспериментальные данные согласуются с результатами расчета плотности ионного тока, выполненными с использованием соотношения Ленгмюра (показаны штриховой линией) (2.4).

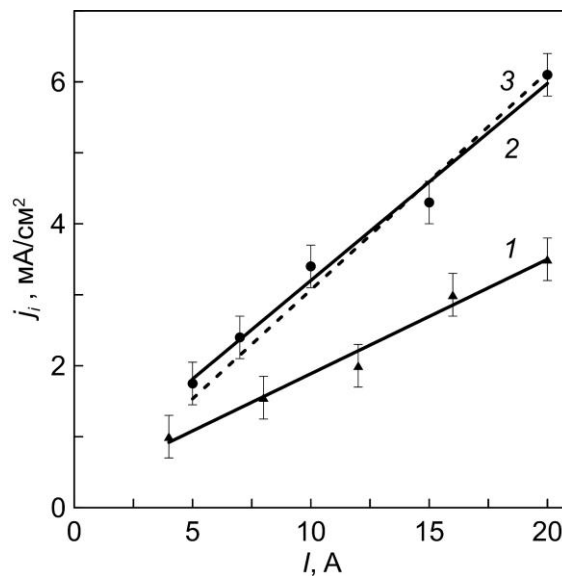


Рисунок 7.8 - Зависимости плотности ионного тока насыщения из плазмы разряда, поддерживаемого в режиме с открытым (1) и экранированным (2) анодом от тока разряда.

3 – результаты численного расчета, выполненного с использованием соотношения

Ленгмюра.

Выполнение условия Ленгмюра при заданной плотности тока электронов через апертуру экранирующего электрода обеспечивается достижением требуемых значений частоты ионизации газа $\nu_i \sim n\sigma_i(E_e)V_e(E_e)$ (где n – концентрация газа, $\sigma_i(E_e)$ – сечение ионизации газа электронным ударом в функции энергии электронов E_e , $V_e(E_e)$ – скорость электронов). С увеличением n в полости экранирующего электрода требуемые значения ν_i будут достигаться при меньшей

величине E_e , что обуславливает снижение полной разности потенциалов U_n между плазмой столба разряда и анодом (см. рисунок 7.1). На рисунке 7.9 показаны результаты зондовых измерений разности потенциалов U_n и расчетная зависимость частоты ионизации электронным ударом в функции потока газа, определённая при условии, что энергия электронов соответствует экспериментально измеренному значению ускоряющего напряжения U_n . Измерения проводились при токе разряда 10 А и давлении газа, регулируемого величиной потока через экранирующий электрод в диапазоне от 0,25 до 0,5 Па. В расчетах частоты ионизации использовались сечения, определенные в [383]. С увеличением потока газа напряжение U_n снижается с 68 до 35 В, причем зависимости U_n и ν_i коррелируют.

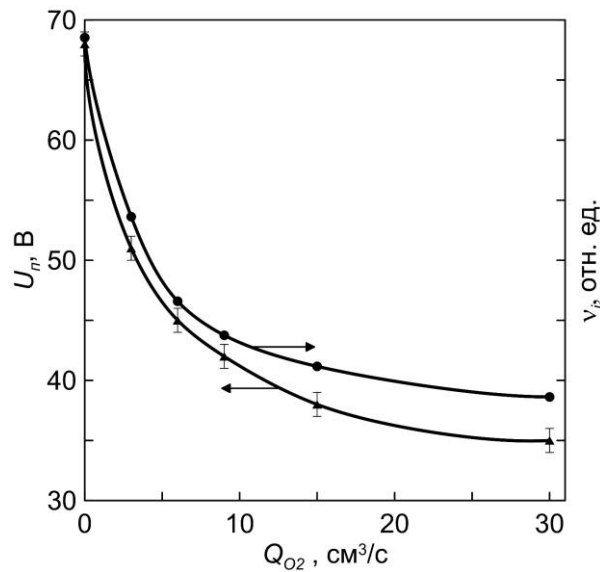


Рисунок 7.9 - Зависимости разности потенциалов между плазмой столба разряда и анодом и частоты ионизации газа в полости экранного электрода от потока газа

На рисунке 7.10 представлены результаты прямых измерений распределения потенциала в анодной области разряда, выполненные с помощью подвижного ленгмюровского зонда. Видно, что перед входной апертурой экранирующего электрода на расстояниях порядка диаметра этого электрода (50 мм) существует область резкого изменения потенциала плазмы, величина которого составляет ~20 В при токе разряда 20 А. Обозначенная область соответствует двойному слою пространственного заряда с напряжением U_{dc} (см. рисунок 7.1). Распределение потенциала за пределами двойного и принародного слоев платообразное. Зафиксировать величину анодного падения потенциала U_a подвижным зондом не представлялось возможным ввиду малых размеров слоя. Измерения U_a были выполнены с помощью неподвижного зонда, расположенного в области платообразного распределения потенциала вблизи анода.

Результаты измерений величины U_a , полной разности потенциалов между анодом и положительным столбом разряда U_n , а также электронной температуры плазмы разряда показаны

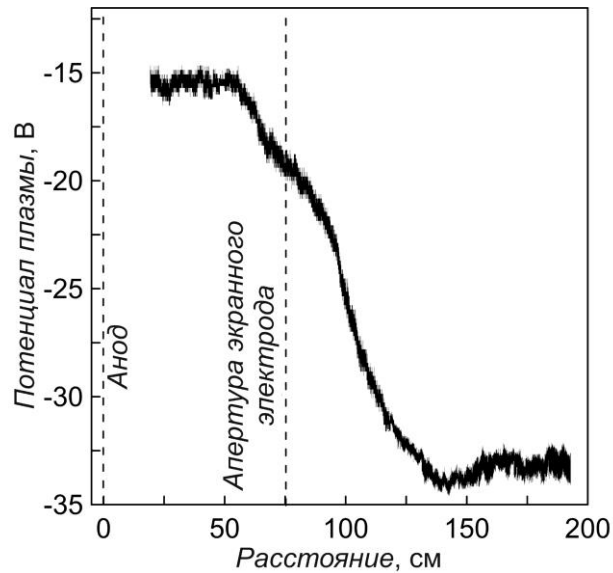


Рисунок 7.10 - Распределение потенциала в анодной области разряда

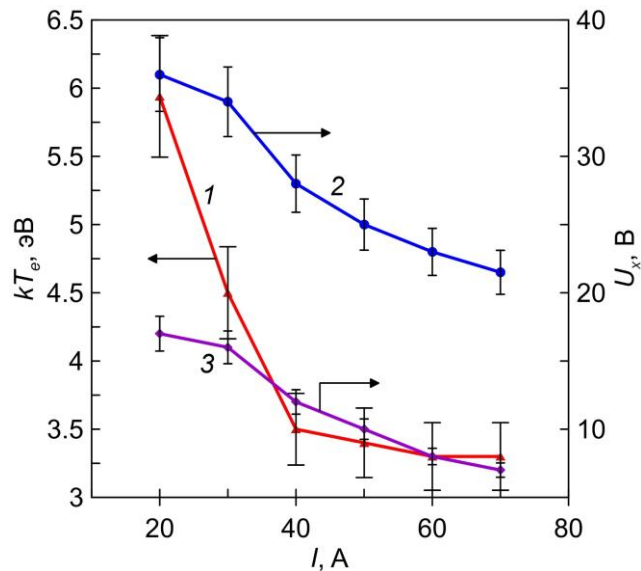


Рисунок 7.11 - Зависимости электронной температуры плазмы (1), разности потенциалов между положительным столбом разряда и анодом (2), анодного падения потенциала (3) от тока разряда

на рисунке 7.11. Доверительные интервалы на графиках были определены как среднеквадратическое отклонение результата пяти измерений. Величина положительного анодного падения потенциала уменьшается с ~17 до 7 В при увеличении тока разряда до с 20 до 70 А. Разница между U_n и U_a , соответствующая напряжению на двойном слое, уменьшается на 5 В с ростом тока разряда. Электронная температура плазмы снижается практически вдвое (с 6 до 3,5 А), что обусловлено уменьшением напряжения горения разряда СПК и смещением функции распределения электронов в плазме разряда в сторону меньших значений энергии [370].

Сопоставляя результаты измерения разности потенциалов и электронной температуры, можно отметить, что энергия электронов в области экранированного анода кратно превышает среднюю энергию частиц в плазме столба разряда.

Повышение энергии электронов наряду с увеличением частоты ионизации должно сопровождаться также ростом интенсивности диссоциации газа. Сечение процесса диссоциации кислорода прямым электронным ударом достигает максимальных значений при энергии электронов ~ 34 эВ [371], что сопоставимо с энергией электронов в области экранированного анода. На значительное количество атомарного кислорода в плазме разряда, поддерживаемого в режиме с экранированным анодом, указывает высокая интенсивность линий в спектре оптической эмиссии плазмы. Типичный спектр оптической эмиссии в диапазоне длин волн 300-1000 нм показан на рисунке 7.12. Наряду с линиями ArI и ArII высокую интенсивность имели линии атомарного кислорода с длиной волны 777,4 и 844,6 нм, которые соответствуют переходам в метастабильное состояние $3p^5P \rightarrow 3s^5S$ и $3p^3P \rightarrow 3s^3S$ с энергиями верхнего уровня 10,7 и 10,9 эВ, соответственно. Наибольший вклад в образование частиц в указанных состояниях вносит диссоциативное возбуждение прямым электронным ударом: $e + O_2 \rightarrow e + O^* + O$ [372, 373]. Линий молекулярного кислорода в нейтральном и ионизованном состоянии в спектрах оптической эмиссии плазмы не наблюдались. Интенсивность линий атомарных ионов OII (876-878 нм) была на два порядка величины ниже интенсивности нейтральных атомов OI (844,6 нм) и монотонно убывала с ростом тока разряда.

Полученные данные оптической спектроскопии согласуются с результатами работы [374], в которой было показано, что диссоциация молекул кислорода прямым электронным ударом

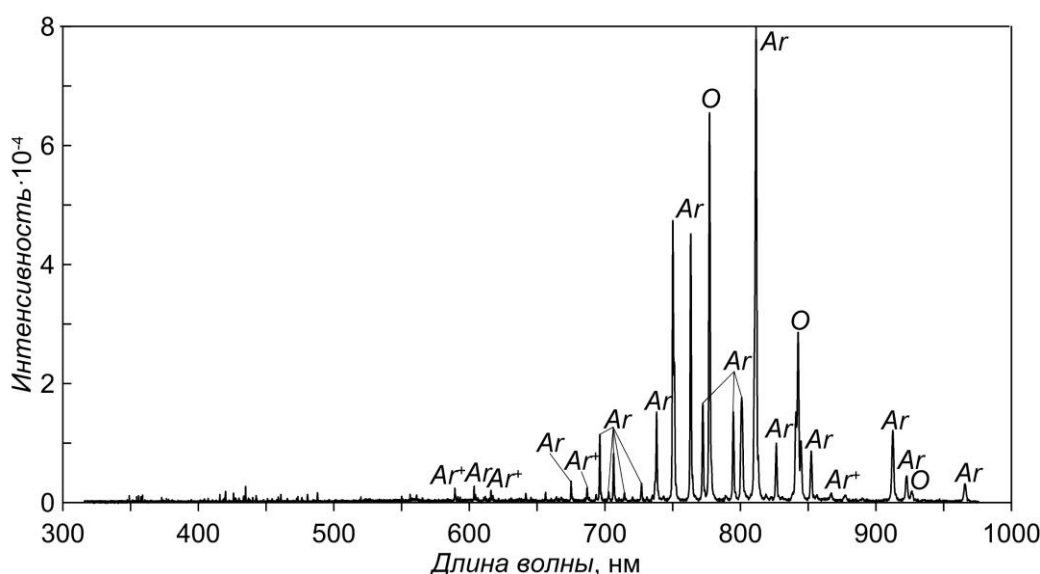


Рисунок 7.12 - Спектр оптической эмиссии Ar/O₂ плазмы разряда с СПК и экранированным анодом

является основным механизмом образования ОI как в плазме чистого кислорода, так и в Ar/O₂ плазме. Константа скорости диссоциации составляет $\sim 10^{-9}$ см³/с, что на два порядка величины выше константы реакции ионизации молекул $O_2 + e \rightarrow O_2^+ + 2e$ [374] и на несколько порядков больше константы ионизации атомов $O + e \rightarrow O^+ + e$ [384]. Отсутствие в спектрах линий, соответствующих молекулярному кислороду, обусловлено тем, что время диссоциации молекул значительно меньше ($\sim 0,05$ нс), чем время перехода из возбужденного состояния (~ 500 нс) [195].

Характер изменение концентрации атомарного кислорода в плазме может быть оценен по изменению отношения интенсивностей линии ОI (844,6 нм) и линии ArI (750,4 нм), наиболее часто используемой в актинометрических измерениях ввиду отсутствия вклада ступенчатых процессов в переход Ar в соответствующее состояние [238]. Из зависимости, показанной на рисунке 7.13 следует, что при постоянном давлении Ar концентрация атомарного кислорода монотонно возрастает с увеличением тока разряда до ~ 30 А и потока O₂ до 40 см³/мин. В режиме горения разряда с экранированным анодом концентрация атомарного кислорода в 1,3-1,7 раз выше, чем в режиме с открытым анодом, причем наиболее существенные отличия наблюдаются при повышенных потоках газа, что обусловлено уменьшением напряжения U_n и энергии электронов вплоть до значений, соответствующих максимуму сечения диссоциации кислорода электронным ударом, с ростом потока газа в анодную полость.

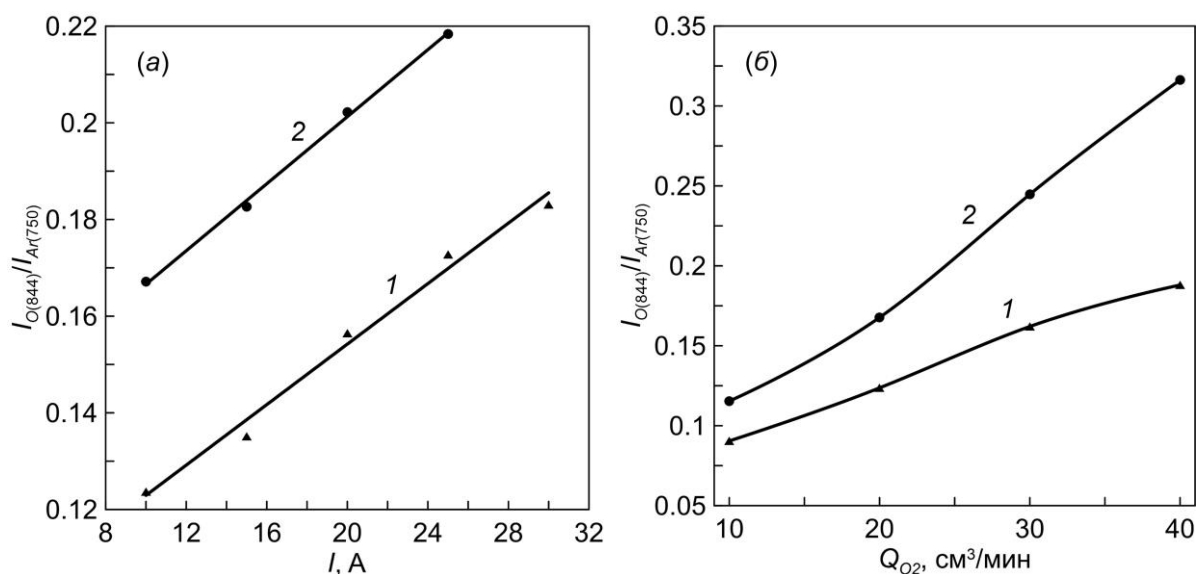


Рисунок 7.13 - Зависимости отношения интенсивностей линий оптической эмиссии ОI(844 нм) и ArI (750 нм) от тока разряда (а) и потока O₂ (б). Конфигурация анода: 1 – плоский открытый анод, 2 – экранированный анод

В широком диапазоне изменения тока разряда на экранированный анод были проведены измерения степени диссоциации O₂ с использованием каталитического зонда. Результаты измерений при потоке O₂ 140 см³/мин приведены на рисунке 7.14. Степень диссоциации O₂

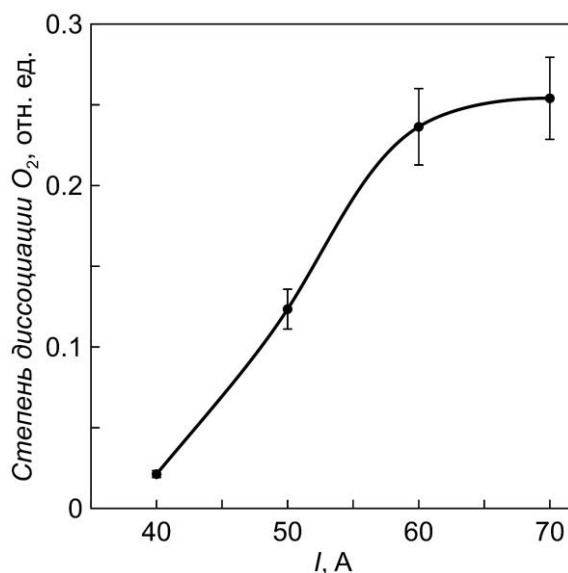


Рисунок 7.14 - Зависимости степени диссоциации O_2 от тока разряда с экранированным анодом. Поток O_2 140 см³/мин.

линейно возрастет с увеличением тока разряда до 60 А и достигает 0,25 и стремится к насыщению при токе свыше 60 А. Переход зависимости к насыщению объясняется снижением суммарного падения напряжения в анодной части разряда. Если падение напряжения на двойном слое на входе в сужение разрядного промежутка слабо зависит от величины тока разряда, то положительное анодное падение потенциала монотонно убывает с ростом тока (рисунок 7.11). Возможной причиной уменьшения анодного падения потенциала является рост частоты диссоциации молекул при увеличении тока разряда и результирующее повышение давления в полости экранирующего электрода. В этом случае требуемый для компенсации отрицательного заряда ионный ток обеспечивается при меньшем анодном падении, одновременно стабилизируется и частота процесса диссоциации молекул. Резкое изменение температуры электронов в столбе разряда, обусловленное снижением катодного падения в разряде с СПК при увеличении тока разряда, не оказывает существенного влияния на поведение зависимости степени диссоциации O_2 от тока. Константа скорости диссоциации O_2 электронным ударом в плазме разряда низкого давления в функции электронной температуры (T_e) была определена в работе [371]:

$$k_D = 1,41 \cdot 10^{-15} \cdot T_e^{0,22} \cdot \exp\left(-\frac{12,62}{T_e}\right) \left[\frac{m^3}{c}\right], \quad (7.11)$$

При двукратном увеличении тока разряда и соответствующем снижении электронной температуры, величина k_D , согласно (7.11), уменьшается в ~ 5 раз. Несмотря на это в условиях эксперимента наблюдается рост степени диссоциации O_2 , что указывает на доминирующее влияние процессов в анодной части разряда.

Дальнейшее развитие способа управления степенью диссоциации реакционного газа в исследуемой газоразрядной системе связано с использованием импульсно-периодического режима горения разряда, в котором интенсивность плазменных процессов в анодной области может регулироваться изменением параметров импульса тока. Сочетанием разряда постоянного тока и сильноточного импульсно-периодического разряда может быть обеспечено стабильное горение разряда с регулируемым средним током и достижение не только повышенной степени диссоциации газа, но и требуемой средней величины плотности тока ионного сопровождения в процессе осаждения покрытий. Амплитуда импульсного тока и величина падения потенциала в прианодной области в таких условиях определяют скорость генерации атомов кислорода, длительность импульса влияет на их максимально достижимую концентрацию, тогда как средняя концентрация атомов кислорода в разрядном промежутке будет зависеть от частоты повторения импульсов.

На рисунке 7.15 показаны осциллограммы тока и напряжения горения разряда при подаче на разрядный промежуток с постоянным током 70 А прямоугольных импульсов напряжения длительностью 100 мкс с частотой 1 кГц. Напряжение горения разряда резко возрастает на фронте до ~50 В и слабо меняется в течение импульса. Амплитуда тока разряда монотонно увеличивается в течение импульса.

В паузе между импульсами напряжение горения разряда снижается до ~30 В и при постоянном среднем токе 70 А практически не зависит от амплитуды импульсного тока, тогда как амплитудное напряжение возрастает с 75 до 100 В при увеличении амплитуды тока с 20 до

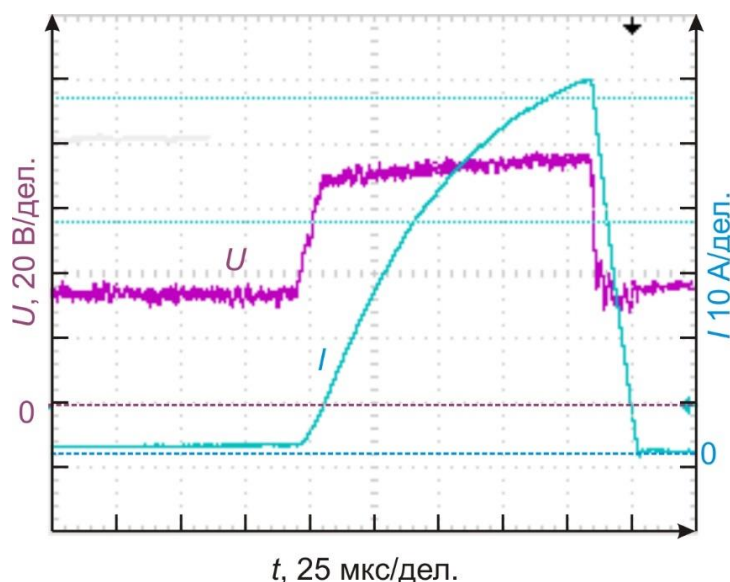


Рисунок 7.15 - Осциллограммы тока и напряжения горения разряда, поддерживаемого в комбинированном режиме с наложением на постоянную составляющую прямоугольных импульсов напряжения.

100 А (рисунок 7.16). Снижение напряжения в паузе обусловлено нагревом поверхности катода в течение импульса до температур, превышающих требуемую для эмиссии заданной величины тока электронов в режиме постоянного тока.

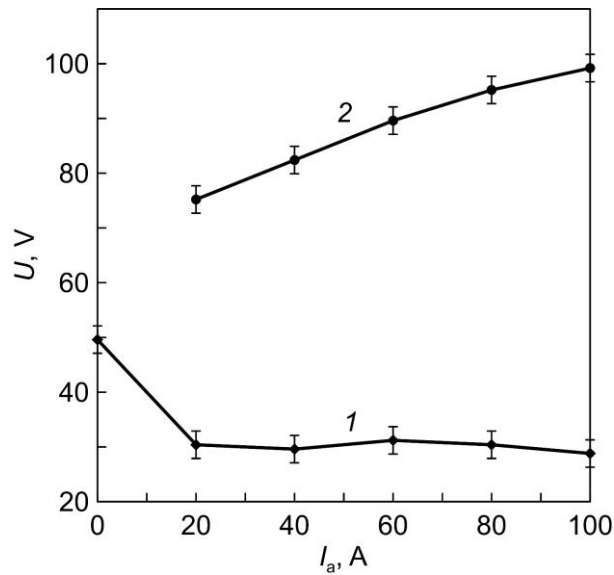


Рисунок 7.16 - Зависимости напряжения горения разряда в паузе (1) и во время импульсов тока (2) от амплитуды тока

Изменение разности потенциалов между плазмой положительного столба разряда и анодом в течение импульса тока разряда показано на рисунке 7.17. С увеличением тока до 90 А полная разность потенциалов U_n возрастает почти вдвое, достигая значений ~32 В, и начинает снижаться за несколько десятков мкс до окончания импульса. Значения U_n , измеренные в максимуме импульса тока возрастают с увеличением амплитуды (рисунок 7.18). Из сравнения

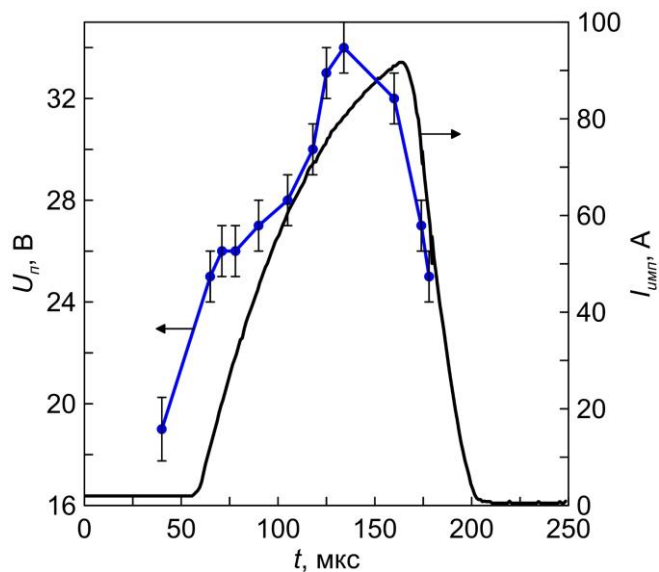


Рисунок 7.17 - Изменение разности потенциалов между положительным столбом разряда и анодом в течение импульса тока разряда

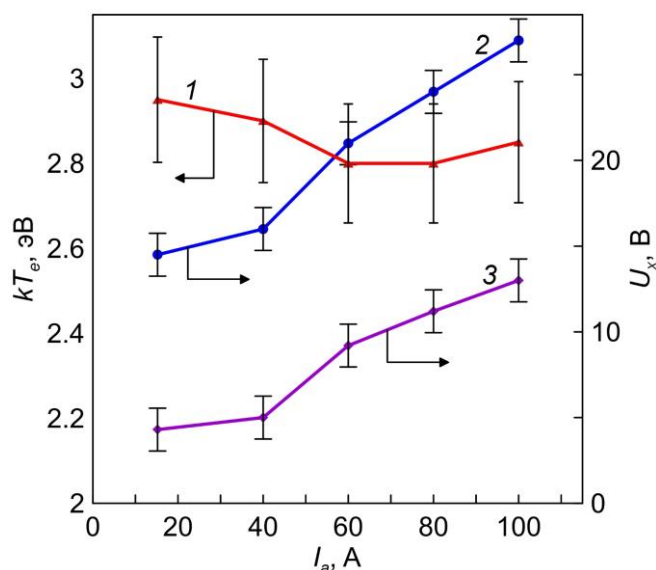


Рисунок 7.18 - Зависимости электронной температуры плазмы (1) разности потенциалов между положительным столбом разряда и анодом (2) и положительного анодного падения потенциала (3) от амплитуды тока разряда

зависимостей U_n и анодного падения потенциала U_a следует, что изменение падения потенциала на двойном слое (равном разности $U_n - U_a$) незначительно. Величина электронной температуры в столбе разряда также меняется незначительно и составляет ~ 3 эВ.

Существенный рост величины положительного анодного падения с током в импульсном режиме горения разряда обусловлен тем, что скачкообразный рост электронного тока требует столь же быстрого повышения частоты генерации ионов для компенсации отрицательного пространственного заряда в прианодной области. Изменение степени диссоциации O_2 в таких условиях отражает зависимость, показанная на рисунке 7.19 (кривая 1). Частота импульсов тока составляла 1 кГц, длительность 100 мкс, амплитуду тока повышали вплоть до 100 А, увеличение среднего тока разряда компенсировали снижением постоянной составляющей тока таким образом, чтобы средняя величина тока разряда составляла 70 А. Степень диссоциации O_2 монотонно возрастала на $\sim 0,1$ при увеличении доли импульсной составляющей тока разряда. Результаты эксперимента позволяют сделать вывод о том, влияние импульсного режима на величину степени диссоциации обусловлено существенным повышением положительного анодного падения потенциала на фронте импульса тока. Снижение импульсного падения напряжения в анодной области разряда до достижения максимума тока (рисунок 7.17) может быть объяснено ростом давления в прианодной области при повышении частоты диссоциации молекул.

Для определения характера влияния длительности и частоты повторения импульсов тока разряда на степень диссоциации O_2 были проведены измерения в диапазоне параметров 200-1000

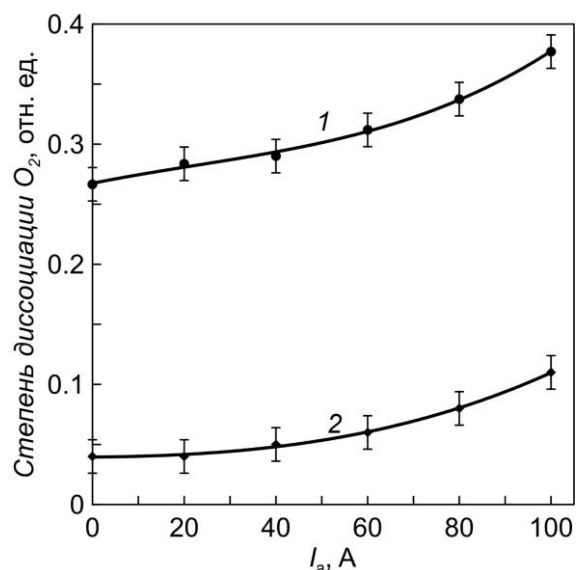


Рисунок 7.19 - Зависимости степени диссоциации O_2 от амплитуды тока разряда. Стенки вакуумной камеры покрыты слоем Al_2O_3 (1), в очищенном металлическом (Fe) состоянии (2)

мкс, 200-1000 Гц при постоянной средней величине импульсного тока 6 А. Постоянная составляющая тока разряда в эксперименте составляла 50 А, постоянство средней величины импульсного тока обеспечивалось регулировкой его амплитуды при изменении длительности и частоты повторения импульсов. Зависимости степени диссоциации O_2 от длительности и частоты повторения импульсов тока показаны на рисунке 7.20. Увеличение как частоты, так и длительности импульсов приводит к снижению степени диссоциации O_2 . Такое поведение

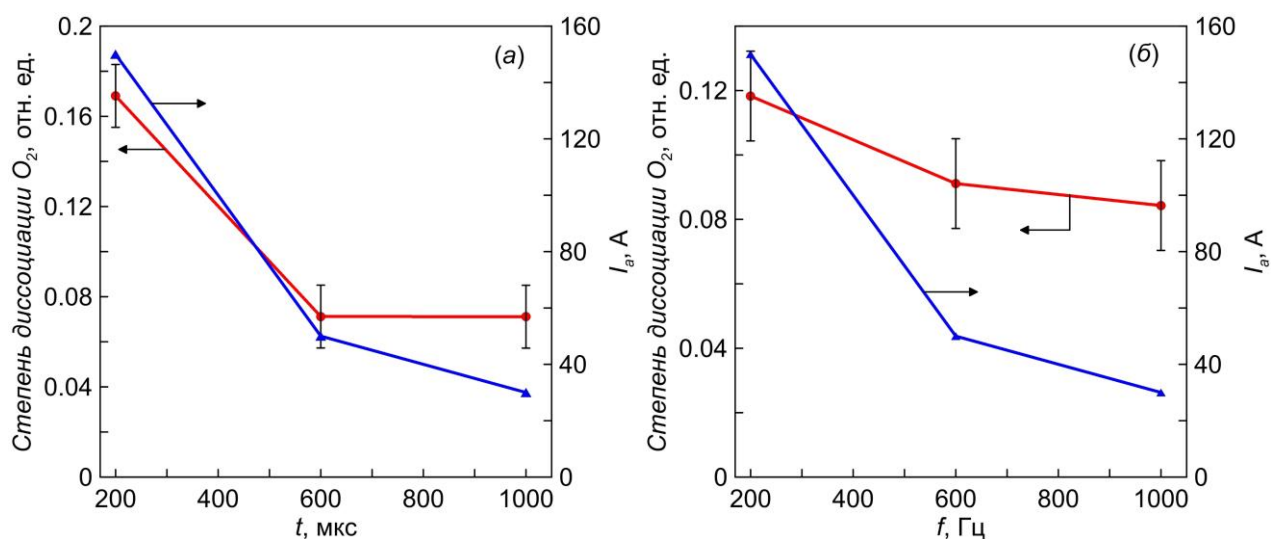


Рисунок 7.20 - Зависимости степени диссоциации O_2 и амплитуды тока разряда от длительности (а) и частоты повторения (б) импульсов. Постоянная составляющая тока разряда 50 А, средний импульсный ток разряда 6 А, частота повторения импульсов 200 Гц (а), длительность импульсов 200 мкс (б).

обусловлено снижением амплитудных значений тока разряда и указывает на то, что именно этот параметр является ключевым для достигаемых значений степени диссоциации O_2 , поскольку определяет величину анодного падения потенциала.

Важно отметить, что концентрация атомарного кислорода в реакционном объеме зависит не только от степени диссоциации молекул, но и от времени жизни атомов в объеме. Поскольку гомогенные процессы с участием нейтральных атомов и радикалов в плазме разряда низкого давления протекают с очень низкой скоростью [377], в рассматриваемой системе основным каналом потерь частиц является диффузия к стенкам камеры с последующей рекомбинацией на их поверхности [379]. Скорость потерь атомов на поверхности зависит от геометрии камеры и материала ее стенок, характеризующегося определенным коэффициентом рекомбинации кислорода. Влияния состояния стенок камеры на концентрацию атомарного кислорода в рабочем объеме было оценено по результатам экспериментального исследования. Для изменения состояния стенок металлической камеры они последовательно подвергались механической и химической очистке, а затем очистке ионным распылением в Ar плазме разряда с СПК. Ионная очистка проводилась в течение 1 часа при токе разряда 20 А и потоке Ar 90 см³/мин. Потенциал Ar плазмы относительно заземленной камеры в процессе ионной очистки составлял ~500 В. После измерения степени диссоциации O_2 в системе с чистыми стенками проводилось осаждение пленки Al_2O_3 . Для формирования пленки в тигель загружалась навеска Al, устанавливался ток в цепи тигля, обеспечивающий скорость осаждения покрытий ~2 мкм/ч (4 А), и ток в цепи экранированного анода 50 А. Использовался типовой процесс нанесения Al_2O_3 покрытия реакционным анодным испарением Al в дуге низкого давления и осаждения паров в условиях интенсивного ионного сопровождения, подробное описание которого будет приведено в последующих разделах. Температура водоохлаждаемых стенок камеры составляла ~30 °С, ионная бомбардировка стенок в процессе осаждения покрытия отсутствовала. На поверхности стенки был размещен образец-свидетель с размерами 20x20 мм. По результатам исследования покрытия, проведенного методами рентгенофазового анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, было определено что на стенках камеры был сформирован слой толщиной ~0,8 мкм стехиометрического Al_2O_3 с рентгеноаморфной структурой.

Влияние состояния стенок на концентрацию атомарного кислорода в объеме камеры отражают данные, представленные на рисунке 7.19. Основное отличие двух режимов работы газоразрядной системы, отличающихся состоянием поверхности стенок, заключается в том, что степень диссоциации кислорода в камере с чистыми металлическими стенками значительно ниже (на ~0,2), чем при разложении газа в камере, стенки которой были покрыты аморфным слоем Al_2O_3 . Аттестация каталитического зонда при различных режимах показала, что параметры его

аппаратной характеристики (7.9) не изменяются, что позволяет исключить влияние изменения состояния поверхности и снижения каталитической способности зонда на измеряемую величину концентрации атомарного кислорода в рабочей камере.

Снижение концентрации атомов кислорода в объеме камеры в результате диффузии к ее стенкам характеризуются коэффициентом скорости потерь частиц, эффективная величина которого определяется соотношением [385]:

$$k_c = \left[\frac{\Lambda^2}{D} + \frac{2V(2-\gamma_o)}{Av_o\gamma_o} \right]^{-1}, \quad (7.12)$$

где V/A – отношение объема камеры к площади ее стенок, γ_o – коэффициент прилипания атомов к стенкам. Длина диффузии нейтральных частиц Λ в цилиндрической камере определяется длиной камеры L и ее радиусом R :

$$\Lambda = \left[\left(\frac{\pi}{L} \right)^2 + \left(\frac{2,405}{R} \right)^2 \right]^{-1/2}. \quad (7.13)$$

Коэффициент диффузии D может быть определен как:

$$D = \frac{eT_g\lambda_o}{v_o m_o}, \quad (7.14)$$

где λ_o – средняя длина свободного пробега атомов. Средняя тепловая скорость частиц определяли из соотношения (7.5).

При заданной геометрии рабочей камеры, давлении и температуры газа скорость потерь частиц на стенках определяется только коэффициентом прилипания, величина которого зависит от степени заполнения поверхности адсорбированными частицами и для нержавеющей стали может быть определена из эмпирического соотношения, полученного в [151]:

$$\gamma_o(ss) = 0,1438 \exp\left(\frac{2,5069}{p}\right), \quad (7.15)$$

где p – давление газа в мТорр. В диапазоне рабочих давлений величина $\gamma_o(ss)$ составляет $\sim 0,2$. Для Al_2O_3 величина $\gamma_o(Al_2O_3)$ равна $1,7 \cdot 10^{-3}$ [386].

Расчетная величина отношения скоростей потерь атомарного кислорода в объеме, ограниченном чистыми металлическими и оксидными (Al_2O_3) стенками в условиях эксперимента составляет ~ 6 , что близко к отношению степеней диссоциации в указанных режимах, измеренных зондовым методом (рисунок 7.19). Из оценки постоянной времени, которая может быть определена из соотношения (7.12), как обратная величина k_c , следует, что время жизни атомов кислорода в реакционном объеме составляет несколько секунд и многократно превышает длительность паузы между импульсами тока разряда в эксперименте. Таким образом, сочетанием импульсно-периодического режима поддержания разряда и сформированной на поверхности камеры пленки Al_2O_3 обеспечиваются высокие значения степени диссоциации O_2 , причем время

жизни атомарных частиц ограничивается, главным образом, не потерями на стенках камеры, а откачкой газа из объема.

7.4. Влияние параметров ионного потока на структуру и свойства Al_2O_3 покрытий, синтезируемых анодным испарением в дуге низкого давления

В различных условиях осаждения Al_2O_3 покрытий может быть сформирована аморфная структура, одна из нескольких кристаллических модификаций, либо их композиция. Единственной термодинамически стабильной модификацией Al_2O_3 является ромбоэдрическая α -фаза, известная как корунд и представляющая значительный интерес для различных областей науки и техники ввиду превосходных характеристик [387]. Высокая температура кристаллизации α - Al_2O_3 (1100-1150 °C [388]) затрудняет синтез покрытий такого состава. Покрытия из α - Al_2O_3 получают химическим газофазным осаждением при температуре ~1000 °C [389]. Активация рабочей среды в плазме разряда низкого давления позволяет снизить температуру кристаллизации α - Al_2O_3 покрытия до 700 °C [390]. Более низкие температуры достигнуты методами физического газофазного осаждения с ионным сопровождением [391] и использованием кристаллографического шаблона из изоструктурного Cr_2O_3 , который легко формируется при низких температурах и стабилизирует эпитаксиальный рост α - Al_2O_3 [392].

С целью реализации низкотемпературного высокоскоростного синтеза α - Al_2O_3 покрытия с помощью газоразрядной системы с СПК, анодом-тиглем и экранированным анодом было проведено несколько серий экспериментов. На первом этапе осуществлялся синтез покрытий при температуре образцов 600 °C с изоструктурным Cr_2O_3 подслоем, предварительно сформированным магнетронным осаждением. В каждой из серий экспериментов варьировался один из двух параметров: отрицательное напряжение смещения образцов, средняя плотность ионного тока. Далее при описании условий эксперимента приводятся значения непосредственного задававшегося тока на анод, связь которого с плотностью ионного тока отражают результаты исследований, приведенных в разделе 7.3. Скорость осаждения покрытий составляла ~5 мкм/ч.

На рисунке 7.21 представлены дифрактограммы образцов, полученных при постоянном токе на анод 10 А (плотность ионного тока ~3 мА/см²) и различных напряжениях смещения. Дифрактограммы образцов, синтезированных в диапазоне напряжений смещения ~25 до 200 В, содержали полный набор пиков, соответствующих α - Al_2O_3 (ICSD 01-088-0826). Увеличение напряжения смещения образцов в указанном диапазоне значений сопровождается изменением преимущественной ориентации кристаллитов с (012) (рефлекс при $2\theta \sim 25,6^\circ$) на (104) ($2\theta \sim 35,2^\circ$).

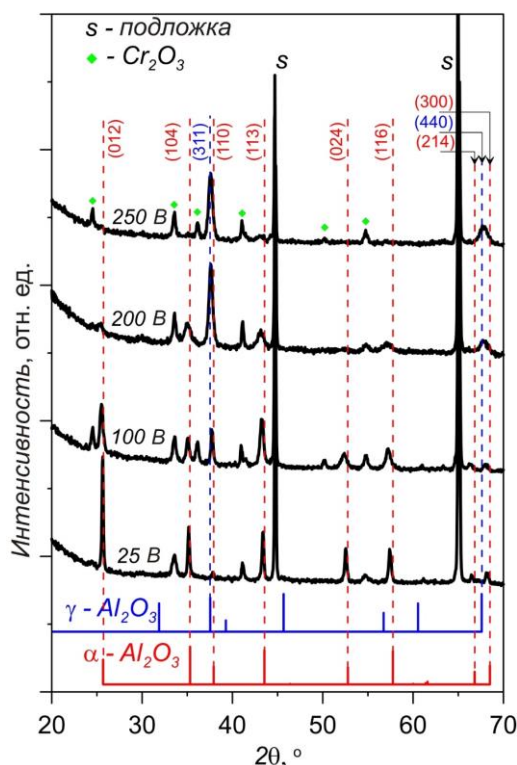


Рисунок 7.21 - Дифрактограммы Al_2O_3 покрытий, нанесенных на стальную подложку при различных напряжениях смещения. Ток на анод 10 А.

При напряжении смещения 200 В и выше в покрытиях формируется $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, тогда как синтез $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ полностью подавляется при увеличении напряжения до 250 В.

Рост напряжения смещения образцов сопровождается монотонным уменьшением размера кристаллитов Al_2O_3 в покрытиях. Величина среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР) при напряжении смещения 25 В составляет 60 нм и снижается вплоть до ~10 нм с ростом напряжения до 250 В (рисунок 7.22). В отличие от ОКР, искажения кристаллической решетки $\Delta d/d$, обусловленные условиями синтеза, меняются немонотонно в функции напряжения смещения и достигают наибольших значений ~0,5 % при 200 В.

Структурно-фазовые особенности покрытий в значительной степени определяют их механические характеристики. На рисунке 7.23 приведены зависимости твердости (H) и модуля Юнга (E) полученных покрытий от напряжения смещения. При напряжении смещения 50 В величина H составляет ~10 ГПа, а E ~ 220 ГПа. С ростом напряжения смещения до 150 В значения H и E резко возрастают до ~28 и 340 ГПа, соответственно, дальнейшее повышение напряжения до 250 В приводит к снижению параметров на ~20 %.

В рамках приближения о том, что деформация кристаллической решетки происходит только под действием внутренних напряжений, была оценена величина последних с использованием соотношения (6.1). Необходимо отметить, что такой способ оценки не

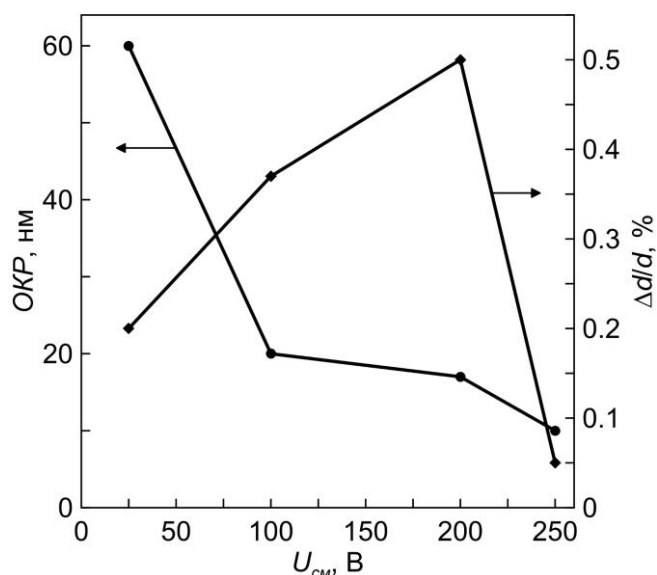


Рисунок 7.22 - Зависимости среднего размера областей когерентного рассеяния и микроискажений кристаллической решетки в Al_2O_3 покрытиях от напряжения смещения.

Ток на анод 10 А.

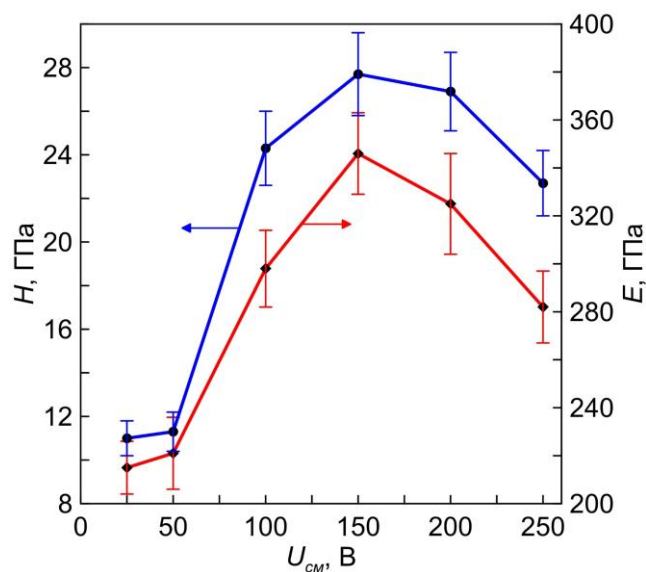


Рисунок 7.23 - Зависимости твердости и модуля Юнга Al_2O_3 покрытиях от напряжения смещения. Ток на анод 10 А.

учитывают влияние таких факторов, как распределение полей локальных внутренних напряжений вблизи границ зерен, и был использован только для сравнительного анализа образцов. Оценочные значения уровня внутренних напряжений достигают 3,7 ГПа в покрытиях, полученных при напряжении смещения 200 В, и снижаются на порядок величины при увеличении напряжения смещения до 250 В. Внутренние напряжения, вызванные разницей коэффициентов термического расширения подложки и покрытия, по оценкам, не превышали $6 \cdot 10^{-3}$ ГПа.

Микроструктура покрытий была исследована методом сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 7.24 приведены изображения поперечного сечения покрытий, полученного хрупким сколом образцов. Покрытия, синтезированные при напряжении смещения 25 В и имеющие твердость 11 ГПа, характеризуются столбчатой микроструктурой с куполообразными вершинами столбцов с поперечными размерами ~ 100 нм на поверхности. Твердое (28 ГПа) покрытие, полученное при напряжении смещения 100 В, имеет более плотную структуру, поперечный размер столбцов которой в 1,5-2 раза больше.

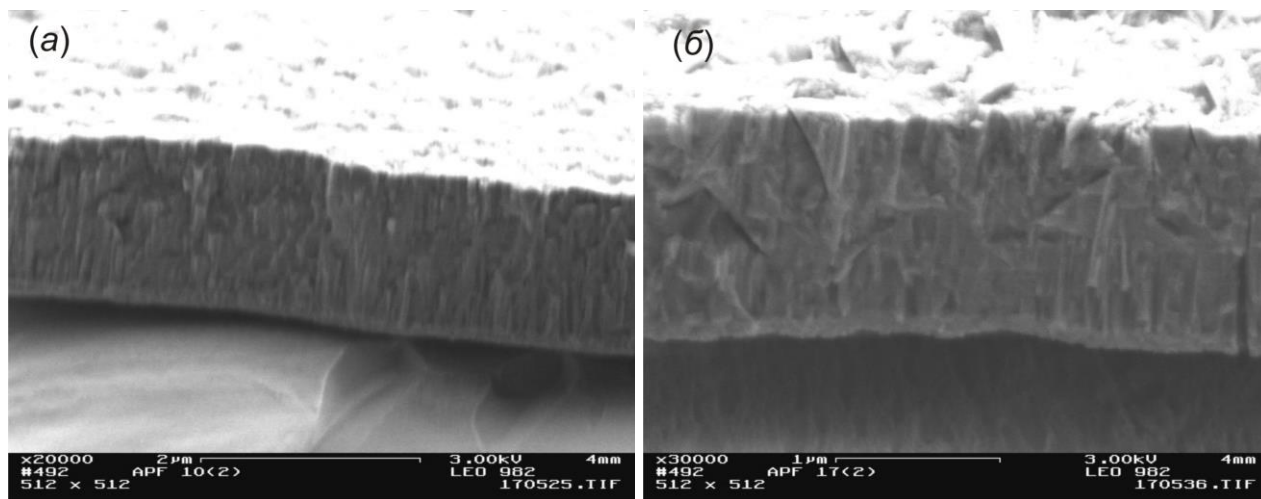


Рисунок 7.24 - Изображения Al_2O_3 покрытий в поперечном сечении. Напряжение смещения 25 (а), 100 В (б)

В режиме обратно рассеянных электронов были получены картины распределения элементов в покрытии, представленные на рисунке 7.25. Результаты измерений указывают на однородное распределение Al и O в покрытиях. Содержание Fe и Cг в покрытиях было ниже порога чувствительности прибора, что свидетельствует об отсутствии загрязнений, источниками которых могут быть нагретые элементы газоразрядной системы и диффузия элементов из подложки.

Влияние плотности ионного тока на структурно-фазовое состояние Al_2O_3 покрытий отражают результаты рентгенофазового анализа, представленные на рисунке 7.26. В этой серии экспериментов покрытия синтезировали при напряжении смещения 100 В, ток на анод регулировали в диапазоне 2-28 А. Кристаллическая $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаза присутствует во всех образцах, наиболее сильные рефлексы фазы на дифрактограммах наблюдается при $2\theta \sim 25,5; 35; 37,7; 43; 57,2; 76,5$. По мере увеличения тока на анод интенсивность рефлексов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ возрастает, при этом наблюдается изменение преимущественной ориентации кристаллитов. На дифрактограмме образца, полученного при минимальном токе на анод 2 А в углах дифракции $30 - 40^\circ$ видно небольшое гало уровня фона, что указывает на присутствие в образце рентгеноаморфной

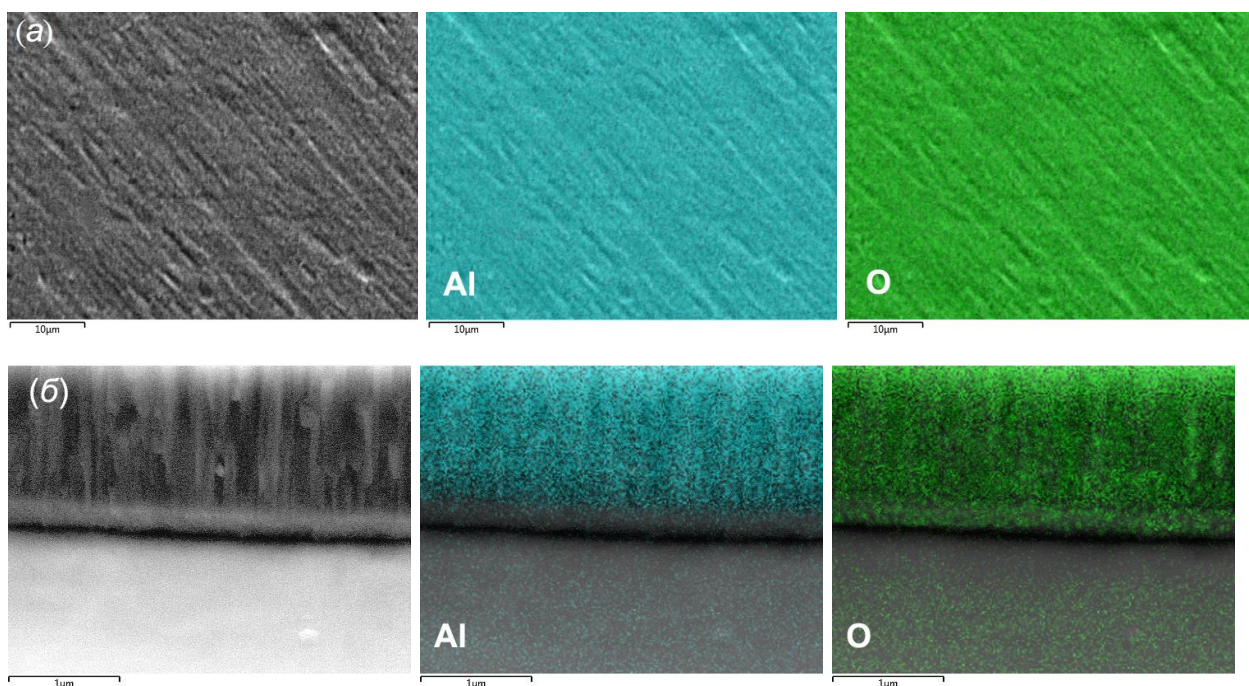


Рисунок 7.25 - Карты распределения Al и O по поверхности (а) и в поперечном сечении (б) Al_2O_3 покрытий.

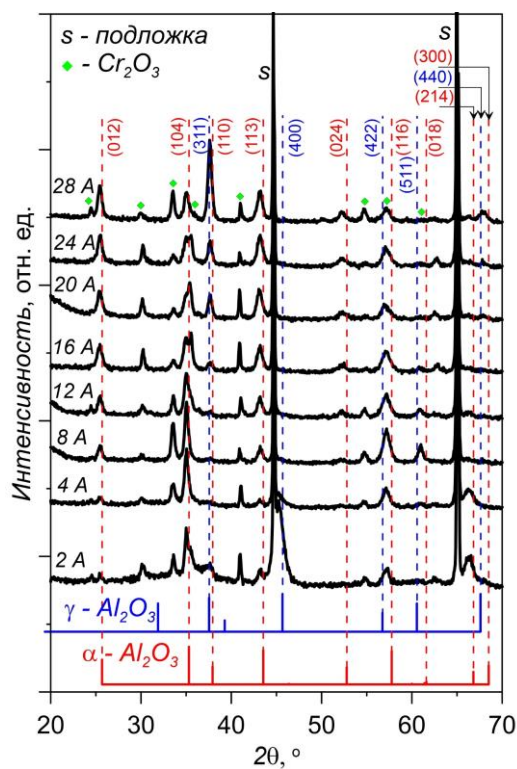


Рисунок 7.26 - Дифрактограммы Al_2O_3 покрытий, нанесенных на стальную подложку при различных токах на анод. Напряжение смещения 100 В.

компоненты. В остальных образцах этой серии аморфная компонента не проявляется. При токах на анод вплоть до 4 А в покрытиях наряду с α -фазой Al_2O_3 возникает γ -фаза, основные рефлекс

которой соответствуют $2\theta \sim 37,5; 45,5$ и 66° . Повышение тока на анод с 2 до 4 А сопровождается резким сокращением концентрации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в покрытии. При токах на анод свыше 24 А в покрытиях также обнаруживаются следы γ -фазы, доля которой составляет порядка нескольких %.

На рисунке 7.27 приведены зависимости H , E , среднего размера ОКР и уровня внутренних напряжений от величины анодного тока. Резкое снижение H и E наблюдаются при малых (менее 4 А) и больших (более 24 А) токах. В диапазоне токов, лежащем между указанных значений величины H и E меняются слабо и составляют $\sim 27\text{--}29$ и $330\text{--}340$ ГПа, соответственно. Уровень внутренних напряжений резко увеличивается до ~ 3 ГПа при увеличении анодного тока до 4 А, достигает 4,5 ГПа при токе 24 А и снижается на порядок величины с дальнейшим ростом тока. Рост плотности ионного тока, обеспечиваемый увеличением анодного тока при неизменной энергии ионов, приводит к немонотонному изменению среднего размера ОКР, который достигает минимального значения 15 нм при токе на анод 16 А.

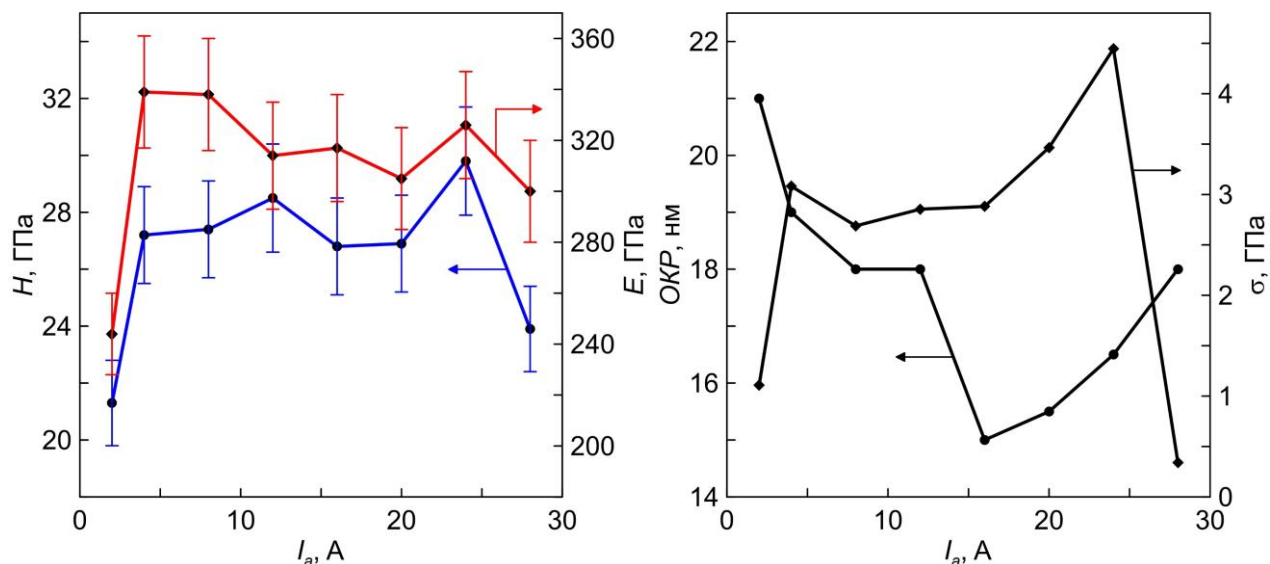


Рисунок 7.27 - Зависимости твердости, модуля Юнга, среднего размера областей когерентного рассеяния и внутренних напряжений в Al_2O_3 покрытиях от тока на анод.

Напряжение смещения 100 В.

Из результатов исследования следует, что влияние энергии ионов на формирование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в покрытиях, осаждаемых реакционным анодным испарением Al в дуге низкого давления, заключается в уменьшении размера кристаллитов и росте микроискажений кристаллической решетки (внутренних напряжений в покрытиях). Существует некоторое максимальное значение энергии ионов, при достижении которого происходит переход от $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ к $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При плотности ионного тока 3 мА/см^2 такой переход наблюдается при напряжении смещения 250 В. Вместе с тем, известно, что синтез $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, напротив, инициируется трансформацией $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

[393]. Такая трансформация обусловлена структурными дефектами, вызванными ионной бомбардировкой. Согласно диаграмме кристаллических фаз, полученной в работе [394], требуемая для формирования α -фазы энергия ионов возрастает по мере снижения температуры и превышает 200 эВ при температуре подложки ниже 650 °С. Рост энергии ионов в этом диапазоне значений повышает дефектность кристаллической решетки и уровень микронапряжений [26], что может привести к рекристаллизации покрытий. Однако, одновременно уменьшается размер кристаллитов α -Al₂O₃ (рисунок 7.22), являющийся критическим фактором для стабильного роста α -Al₂O₃. Ввиду значительного различия поверхностной энергии α - и γ -фаз [395] их рост приобретает конкурирующий характер. Критическая величина размера кристаллитов, ниже которой поверхностная энергия γ -Al₂O₃ становится меньше, чем для α -Al₂O₃ составляет 20 нм при комнатной температуре и снижается до ~12 нм при 600 °С. Достижение критического размера кристаллитов с ростом напряжения смещения образцов в условиях нашего эксперимента приводит к прекращению роста α -Al₂O₃, формированию γ -Al₂O₃ и сопровождается уменьшением твердости покрытий.

Известна корреляция между твердостью Al₂O₃ покрытий и их структурно-фазовым состоянием [396]. Твердость аморфного Al₂O₃ составляет ~5 ГПа [397], тогда как твердость монокристаллической γ -Al₂O₃ – 15-20 ГПа, для α -Al₂O₃ достигает 28 ГПа [387]. При композиции фаз величина твердости покрытий находится в интервале между приведенными значениями, и наблюдаемое снижение твердости при повышенных напряжениях смещения обусловлено появлением γ -фазы в покрытиях.

Из результатов проведенного исследования следует, что в условиях слабого ионного воздействия формируются покрытия с преобладающей α -фазой, но характеризующиеся относительно низкой твердостью, которая возрастает по мере увеличения интенсивности ионного сопровождения (рисунок 7.23). Рост твердости α -Al₂O₃ покрытий связан с увеличением их плотности вследствие изменения их микроструктуры (рисунок 7.24). Столбчатая микроструктура покрытий, полученных при гомологической температуре ~0,29 (равной отношению температуры поверхности конденсации к температуре плавления α -Al₂O₃), качественно соответствует зоне 2 модели структурных зон с учетом ионного воздействия [23]. Повышение энергии ионов в исследованном диапазоне значений сопровождается увеличением плотности структуры в пределах зоны 2.

Влияние плотности ионного тока при постоянном напряжении смещения проявляется в существовании некоторой минимального порогового значения параметра, выше которого в покрытиях формируется α -фаза, а концентрация других фаз незначительна (рисунок 7.26). При напряжении смещения 100 В пороговый уровень плотности ионного тока составил 2,4 мА/см². С

ростом плотности ионного тока возрастает уровень внутренних напряжений в покрытиях, меняется преимущественная ориентация кристаллитов, однако размер зерна не достигает критических для стабильного формирования α -фазы значений. При плотности ионного тока ~ 8 мА/см^2 наблюдается резкое снижение уровня внутренних напряжений (до значений менее 0,5 ГПа), что позволяет сохранять высокую прочность адгезионного соединения с подложкой. В таком режиме были получены $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ покрытия толщиной до 10 мкм. Изображение поперечного сечения такого покрытия приведено на рисунке 7.28.

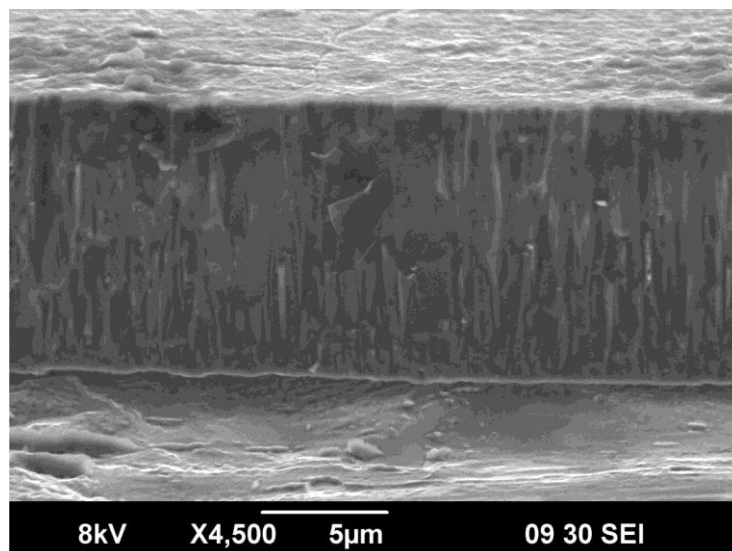


Рисунок 7.28 - Изображение поперечного сечения Al_2O_3 покрытия толщиной 10 мкм, полученного при повышенной плотности ионного тока (8 мА/см^2).

Прочность адгезионного соединения покрытий с подложкой была измерена методом царапания алмазным индентором Роквелла С на приборе Nanotest 600. Для точного определения критической нагрузки на индентор, при которой происходит отрыв покрытия от подложки, анализировали глубину вдавливания индентора, отклик акустической эмиссии и изображения царапин. Индентор перемещали вдоль поверхности образца на расстояние 1000 мкм со скоростью 5 мкм/с и нагрузкой, линейно возрастающей со скоростью 20 мН/с. Критическую величину нагрузки, при которой происходит отрыв покрытия от подложки, ($L_{кр}$) определяли по скачку амплитуды акустического отклика и глубины индентирования. Результаты измерения приведены на рисунке 7.29. Величина $L_{кр}$ полученных покрытий достигает 2560 мН, что на порядок величины превосходит значения, характерные для аморфных ($L_{кр} - 278$ мН [398], 16 [399] и нанокристаллических покрытий (170 мН [400]).

Оценивая возможности метода реакционного анодного испарения в дуге низкого давления для высокоскоростного низкотемпературного синтеза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, необходимо рассмотреть роль кристаллографического шаблона из $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, сформированного ранее на подложках.

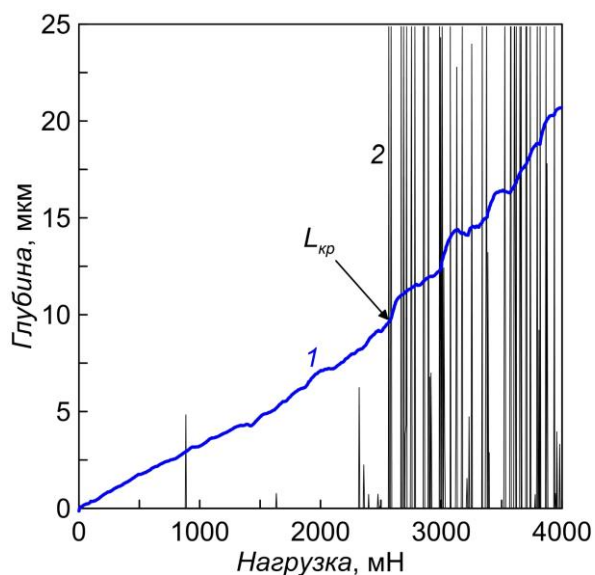


Рисунок 7.29 - Изменение глубины индентирования (1) и уровня акустической эмиссии (2) с увеличением нагрузки на индентор.

Использование шаблона, который создает условия для локального эпитаксиального роста α -фазы Al_2O_3 , может позволить избежать конкуренции α - и γ -фаз на начальном этапе роста покрытия [392]. Вместе с тем, результаты исследований покрытий, полученных в рассматриваемых в настоящей работе условиях, указывают на отсутствие корреляции между структурно-фазовым состоянием покрытия и кристаллографического шаблона из $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. В работе [401] было показано, что рост кристаллитов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, стабилизированный изоструктурным шаблоном из $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, происходит при выполнении ориентационного соотношения $(110)\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/(110)\text{Cr}_2\text{O}_3$. Текстурированное $(110)\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ покрытие в указанной работе было синтезировано методом магнетронного распыления мишени из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре менее 400°C со скоростью ~ 1 нм/мин. Существенное влияние текстуры шаблона Cr_2O_3 на зародышеобразование и рост $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, осаждаемого магнетронным распылением Al мишени в присутствии индуктивно связанной плазмы, отмечается также в [402]. Стабильный рост текстурированного $(104)\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре подложки 450°C получен использованием шаблона $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ с преимущественной ориентацией (104) , в то время как на шаблоне с (001) текстурой зародышеобразование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ было затруднено. Для покрытий, полученных в настоящем исследовании, текстура $(110)\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ проявляется только при повышенных напряжениях смещения образцов (~ 200 В при плотности ионного тока 3 мА/см^2 , рисунок 7.21) и плотностях ионного тока ($\sim 6\text{ мА/см}^2$ при напряжении смещения 100 В, рисунок 7.26), т.е. в условиях усиленной миграционной подвижности осаждаемых атомов. Однако результаты работы [401] однозначно указывают на то, что в режиме локального эпитаксиального роста отсутствует значительный потенциальный барьер для поверхностной диффузии атомов, преодоление

которого требует повышенной интенсивности ионного сопровождения или температуры подложки. Кроме того, наличие преимущественной ориентации (104) шаблона из $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ не обеспечивает стабилизацию соответствующей текстуры $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и подавление роста по другим направлениям в полученных покрытиях. Указанные отличия позволяют сделать вывод, что в случае высокоскоростного осаждения покрытий условия эпитаксиального роста не выполняются, и кристаллографический шаблон не оказывает существенного влияния на рост фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в условиях проведенного эксперимента.

Для подтверждения этого вывода был проведен дополнительный эксперимент, в котором процесс осаждения покрытия был разделен на два этапа. На первом этапе в условиях, обеспечивающих формирование однофазного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ покрытия при температуре 650 °С, получали слой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ толщиной ~0,5 мкм. Затем, не прерывая процесс роста покрытия, снижали температуру подложки и увеличивали суммарную толщину покрытия до 1,5 мкм. По результатам РФА полученных таким образом покрытий было установлено, что в верхнем слое Al_2O_3 , нанесенном при пониженной температуре появляется γ -фаза. Методом Ритвельда была определена доля $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в покрытиях и установлено, что снижение температуры синтеза верхнего слоя до 600 °С сопровождается увеличением доли фазы до 0,31, дальнейшее снижение температуры до 400 °С приводит к увеличению доли $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до 0,39. Таким образом, экспериментально показано, что в условиях высокоскоростного нанесения Al_2O_3 покрытий наличие кристаллографического шаблона не является доминирующим фактором, обеспечивающим стабильный рост α -фазы.

Дальнейшие эксперименты проводились без использования кристаллографического шаблона и были направлены на снижение температуры высокоскоростного синтеза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ покрытий посредством усиления интенсивного ионного сопровождения. Поскольку увеличение энергии ионов вызывает существенный рост внутренних напряжений в покрытиях и уменьшение размера кристаллитов вплоть до значений, при которых нарушаются условия стабильного роста $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, наиболее целесообразным представляется повышение интенсивности ионного сопровождения увеличением плотности ионного тока. Увеличением тока на анод до 120 А была достигнута плотность ионного тока на образцах 20 мА/см² и проведены эксперименты по синтезу покрытий при температурах 550 и 500 °С.

На рисунке 7.30 приведены дифрактограммы полученных покрытий. Характерной особенностью образцов является сильная текстура (300) ($2\theta \sim 68,5^\circ$) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая проявляется при напряжениях смещения выше 75 и 100 В для температур подложки 550 и 500 °С, соответственно. При меньших значениях напряжения смещения кристаллиты имеют преимущественную ориентацию (110). Увеличение напряжения смещения от 75 до 150 В

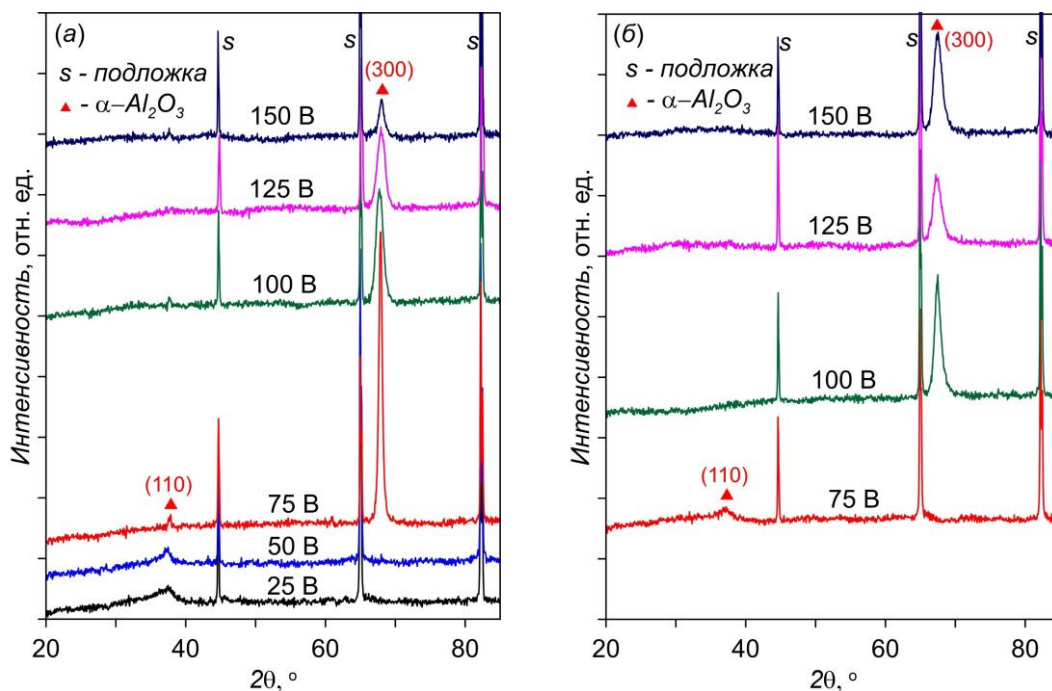


Рисунок 7.30 - Дифрактограммы Al_2O_3 покрытий, полученных при температуре 550 (а) и 500 °С (б) и различных напряжениях смещения.

сопровождается уменьшением среднего размера кристаллитов с 27 до 8 нм (рисунок 7.31). Методом рентгеновской дифракции выявить наличие γ -фазы в покрытиях не представлялось возможно ввиду малого размера кристаллитов. Для более детального анализа структурно-фазового состояния образцы были исследованы методом ИК спектроскопии.

Полнопрофильный анализ ИК-спектров (рисунке 7.32) позволяет выделить отдельные пики, соответствующие аморфной (α - Al_2O_3), α - и γ -фазам Al_2O_3 . Поперечной (TO) моде

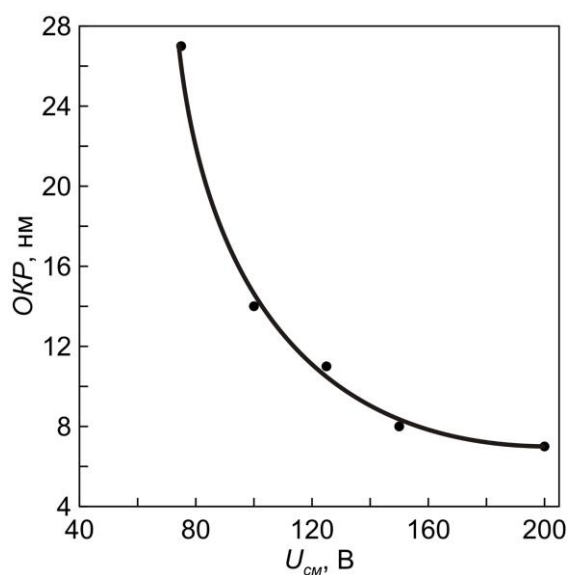


Рисунок 7.31 - Зависимость среднего размера ОКР α - Al_2O_3 от напряжения смещения. Температура образцов в процессе осаждения покрытий 550 °С.

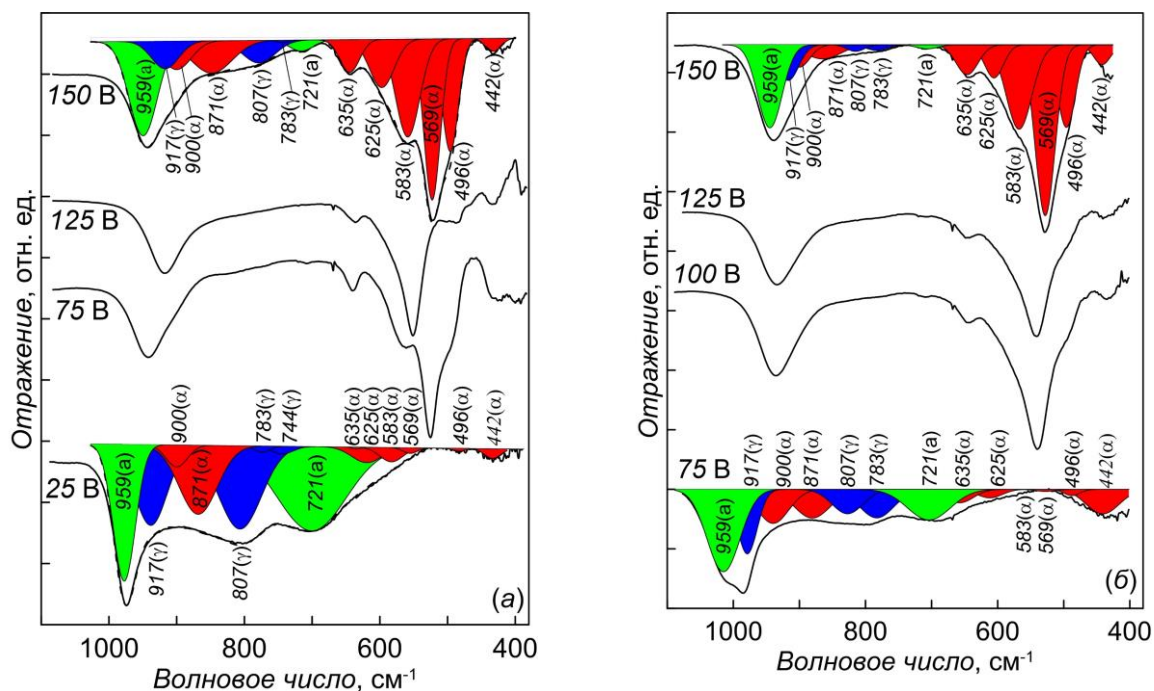


Рисунок 7.32 - ИК спектры Al_2O_3 покрытий, полученных при температуре 550 (а) и 500 °С (б) и различных напряжениях смещения.

колебаний в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, С-ось кристалла которой направлена перпендикулярно по отношению к вектору электрического поля ИК луча (TO C||E), соответствуют пики с волновыми числами 442, 569, 635 см^{-1} , а продольной моде (LO C||E) – пики 480, 625, 900 см^{-1} [403]. Колебаниям, возникающим при параллельной ориентации С-оси $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ относительно вектора электрического поля ИК луча, соответствуют пики с волновыми числами 583 (TO C||E) и 871 см^{-1} (LO C||E). Все пики в спектрах полученных покрытий смещены относительно табулированных значений волновых чисел фазы, что указывает на наличие искажений в подрешетке кислорода [404].

В спектрах покрытий присутствуют пики $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с волновыми числами 744, 807 (ТО) и 783, 917 (ЛО) см^{-1} , активизируемые в ИК диапазоне [405]. Волновые числа $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ пиков отличаются от теоретических значений не более, чем на 1 %. Интенсивность пиков снижается на порядок величины с ростом напряжения смещения образцов до 75 В (550 °С) и 100 В (500 °С), что указывает на уменьшение концентрации γ -фазы. Дальнейшее увеличение энергии ионов не приводит к существенным изменениям концентрации γ -фазы в покрытиях (рисунок 7.33).

Идентификация пиков аморфной фазы проведена на основе результатов работы [406], в которой показано, что ближний порядок фазы обеспечивается катионами Al, занимающими преимущественно тетраэдрические позиции, тогда как анионы кислорода располагаются хаотически. Для тетраэдрической структуры возможно возникновение четырех нормальных мод колебаний, две из которых активизируются в ИК диапазоне и характеризуются волновыми

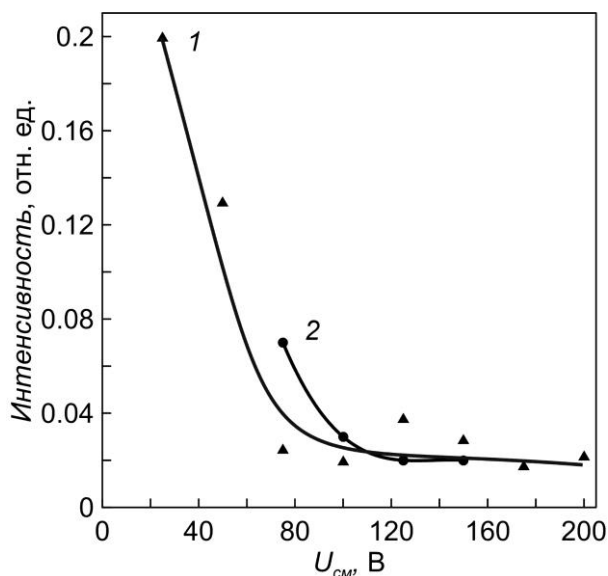


Рисунок 7.33 - Зависимости интенсивности пика $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (807 см^{-1}) от напряжения смещения.

Температура образцов в процессе осаждения покрытий: 1 – 550, 2 - 500 °C.

числами 721 (TO) и $959\text{ см}^{-1}\text{ (LO)}$ [407]. Следует отметить, что игнорирование этих пиков и их интерпретация, как известных запрещенных мод колебания α -фазы [403] с наиболее близкими волновыми числами и большой шириной, не позволяет получить адекватного разложения экспериментально полученных спектров. Для проверки корректности определения пиков $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазы был проведен дополнительный эксперимент с отжигом образцов на воздухе при температуре 900 °C , обеспечивающей кристаллизацию γ -фазы, но недостаточной для формирования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [408]. В ИК спектрах отожженных покрытий наблюдался рост интенсивности пиков γ -фазы в ~ 4 раза относительно исходных значений и уменьшение пиков $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что подтверждает их верную интерпретацию.

Интенсивность пиков $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и их волновых чисел меняется не монотонно в функции напряжения смещения (рисунок 7.34). Минимальные значения параметров достигаются при напряжении смещения 125 В . Известно, что интенсивность LO пика $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ линейно возрастает с увеличением толщины слоя фазы, при этом волновое число также возрастает от значений $\sim 850\text{ см}^{-1}$, соответствующих монослою, до 950 см^{-1} и слабо меняется с ростом толщины слоя свыше 6 нм [409]. Можно сделать вывод, что минимальная концентрация $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в полученных покрытиях достигается при напряжении смещения 125 В , причем ее величина крайне низкая. Если в качестве эквивалента рассматривать результаты измерений указанной выше работы [409], то концентрация $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в покрытиях не превышает нескольких сотых долей процента. Результаты рентгенофазового анализа показывают крайне низкий уровень фона в спектрах образцов независимо от напряжения смещения, что также свидетельствует о незначительной концентрации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазы в покрытиях.

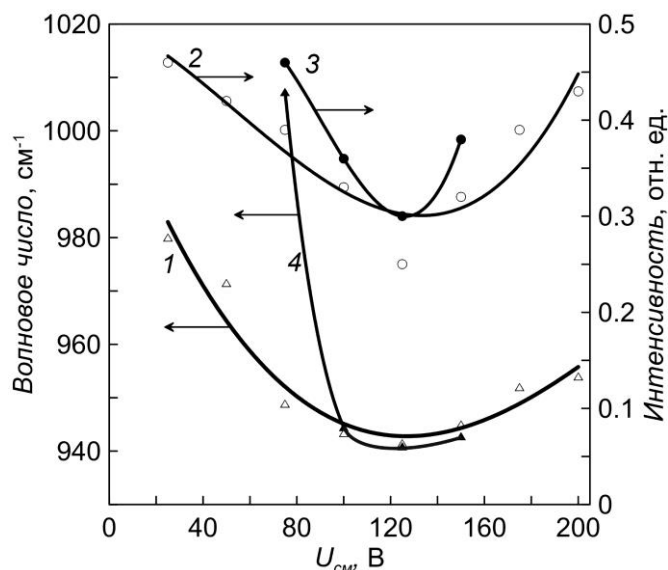


Рисунок 7.34 - Зависимости волнового числа и интенсивности пика $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (959 см^{-1}) от напряжения смещения. Температура образцов в процессе осаждения покрытий: 1, 2 – 550°C , 3, 4 – 500°C .

Сопоставляя результаты РФА и ИК спектроскопии покрытий можно отметить, что изменение преимущественной ориентации кристаллитов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с (110) на (300), наблюдаемое при напряжениях смещения 75-100 В, сопровождается резким увеличением интенсивности ИК-пиков $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и их смещением относительно табулированных значений (рисунок 7.35). Такое поведение указывает на то, что в процессе смены текстуры происходит значительное увеличение концентрации α -фазы, кристаллическая решетка которой сильно искажена. С дальнейшим

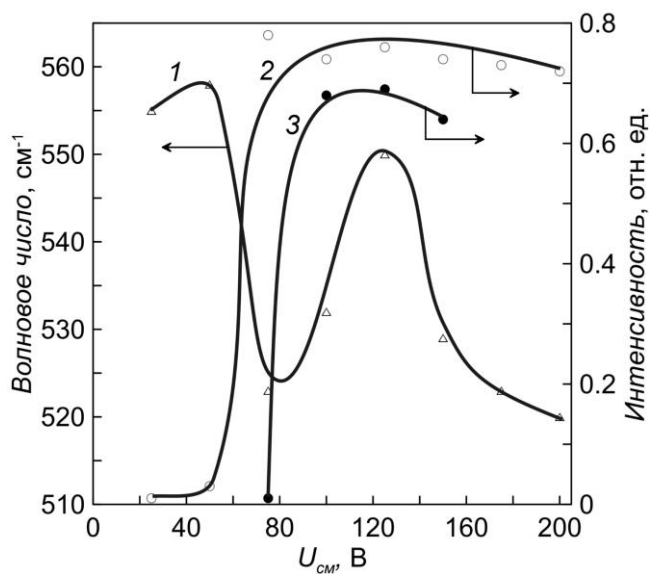


Рисунок 7.35 - Зависимости волнового числа и интенсивности пика $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (569 см^{-1}) от напряжения смещения. Температура образцов в процессе осаждения покрытий: 1, 2 – 550°C , 3 – 500°C .

повышением энергии ионов положение пиков $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ приближается к табулированным значениям волновых чисел, что обусловлено снижением уровня микроискажений кристаллической решетки, при этом размер кристаллитов уменьшается до значений, при которых стабилизации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ затруднена. Существование в покрытиях $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ кристаллитов с размерами меньше критических (~ 12 нм [395]), обусловлено тем, что поверхностная энергия перестает быть доминирующим фактором и превалирует энергия упругой деформации. На это обстоятельство также указывает возникновение сильной текстуры (300). В равновесных условиях энергетически выгоден рост кристаллитов в направлении плоскостей с минимальной поверхностной энергией, что в случае $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к формированию текстуры (104). Однако эта величина поверхностной энергии мало отличается от значений для других плоскостей [408], поэтому в условиях интенсивной ионной бомбардировки, обуславливающей превалирующий рост энергии упругой деформации кристаллитов, становится возможным формирование другой текстуры [256].

Другим фактором, определяющим преимущественную ориентацию кристаллитов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, может быть то, что рост и стабилизация фазы при пониженных температурах происходит преимущественно в результате $\gamma\text{-}\alpha$ рекристаллизации. Возможность такой трансформации отмечалась в работе [409]. В процессе роста покрытия наблюдали формирование аморфного слоя на границе с подложкой, его кристаллизацию до состояния $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с равновесной структурой, возникновение γ -кристаллитов с преимущественной ориентацией (440) при достижении покрытия определенной толщины, нуклеацию α -фазы на поверхности (440) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, последующий латеральный рост ее кристаллитов и формирование однофазного верхнего слоя. Детальные исследования авторов работы [409] показали, что такой механизм нуклеации α -фазы реализуется только на текстурированной поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (440), тогда как равновесная структура не стабилизирует рост $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ кристаллитов. В работе [393] отмечается, что переход $\gamma(440) \rightarrow \alpha(300)$ обусловлен тем, что текстура (300) характеризуется межплоскостным расстоянием, которое в наименьшей степени (1,5 %) отличается от $\gamma(440)$. Известен эксперимент [410], в котором резкая $\gamma \rightarrow \alpha$ трансформации была инициирована нагревом образцов. Отмечается, что такой процесс протекает в условиях конкуренции со вторичной нуклеацией γ -фазы. Высокая степень разупорядочения катионных позиций и наличие структурных дефектов на кристаллографических плоскостях γ -фазы способствуют нуклеации α -фазы, основным механизмом которой является перемещение катионов Al на короткие расстояния.

Из сравнения результатов упомянутых работ и настоящего исследования можно сделать вывод, что при низкотемпературном синтезе Al_2O_3 покрытия в условиях интенсивного ионного сопровождения наиболее вероятным механизмом формирования α -фазы является $\gamma\text{-}\alpha$

рекристаллизация при выполнении ориентационного отношения $(440)\gamma/(300)\alpha$. Стимуляция такого перехода при относительно низкой температуре и энергии ионов обеспечивается высокой плотностью ионного тока. Эффективность такого подхода демонстрируют результаты исследования влияния плотности ионного тока на структурно-фазовое состояние покрытий, осаждавшихся при напряжении смещения 100 В (рисунок 7.36). Изменения РФА и ИК спектров покрытий, характерные для $\gamma \rightarrow \alpha$ трансформации по отмеченному выше механизму, наблюдаются при увеличении плотности ионного тока в диапазоне 16-18 mA/cm^2 . Для оценки степени ионного воздействия был использован обобщенный параметр dpa , соответствующий числу смещений на атом покрытия и равный произведению числа смещенных атомов на ион и отношения плотностей потоков частиц j_i/j_a . Согласно расчету, выполненному в программном комплексе SRIM [411], количество смещенных атомов на один ион с энергией 100 эВ составляет 1,4. Отношение j_i/j_a при плотности ионного тока 18 mA/cm^2 составляет ~ 10 ион/атом. Следовательно, при температуре 500 °С $\gamma \rightarrow \alpha$ переход происходит при достижении $dpa \sim 14$, что на порядок величины больше значений, необходимых для кристаллизации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [28]. С увеличением температуры до 550 и 600 °С величина dpa , необходимая для ионно-стимулированной $\gamma \rightarrow \alpha$ трансформации, снижается до ~ 8 и ~ 2 , соответственно.

Таким образом, реакционным анодным испарением в разряде с самонакаливаемым полым катодом получены $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ покрытия со скоростью несколько мкм/ч при низкой температуре (вплоть до 500 °С) и увеличенной до 20 mA/cm^2 плотности тока ионного сопровождения в

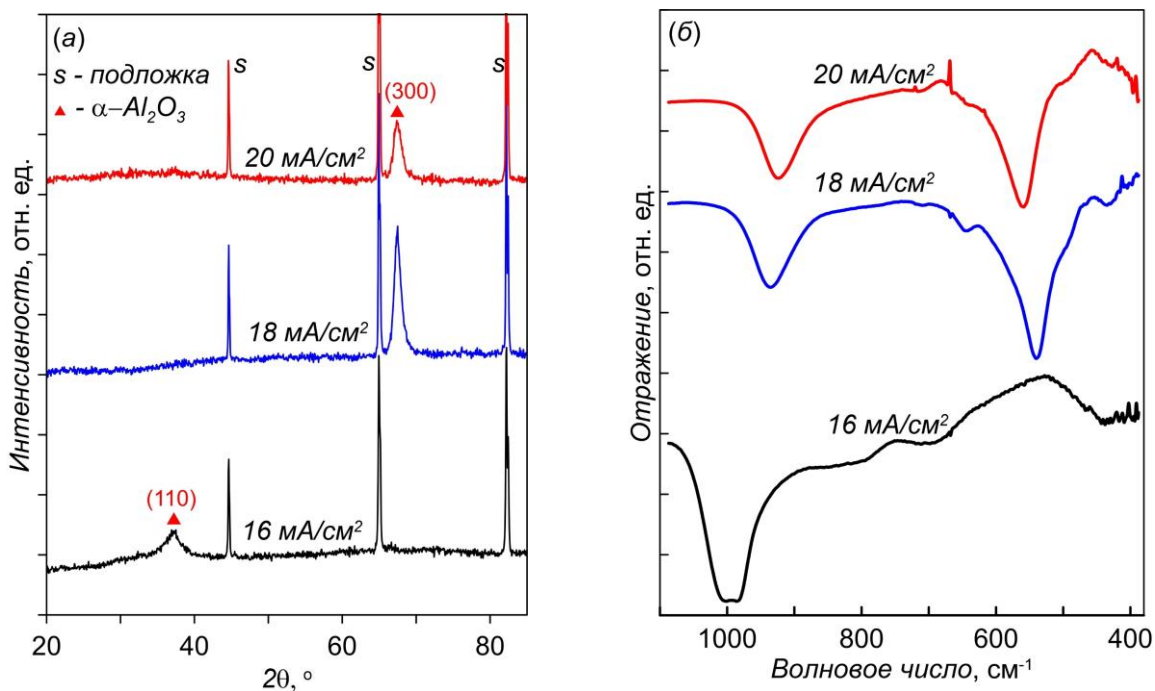


Рисунок 7.36 - Дифрактограммы (а) и ИК спектры (б) Al_2O_3 покрытий, полученных при температуре 500 °С (б), напряжении смещения 100 В и различной плотности ионного тока.

ограниченном диапазоне значений энергии ионов. Синтез $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит при достижении пороговых значений энергии ионов ~ 100 эВ (500°C) и плотности ионного тока ~ 18 mA/cm^2 , обеспечивающем число смещений на атом покрытия ~ 14 и инициирующем $\gamma \rightarrow \alpha$ трансформацию на начальном этапе и стабильный рост α -фазы с преимущественной ориентацией кристаллитов (300).

7.5. Эффект усиления диссоциации O_2 в процессе синтеза Al_2O_3 покрытий на их структуру и свойства

Эффект повышенной степени диссоциации реакционного газа хорошо демонстрирует результаты экспериментов по синтезу покрытий в газоразрядной системе с открытым и экранированным анодом. В первом случае степень диссоциации O_2 не превышала 0,1 при увеличении тока на анод вплоть до 20 А. На рисунке 7.37 показаны дифрактограммы покрытий, полученных при температуре 600°C в газоразрядной системе с открытым анодом. Основной кристаллической фазой, обнаруженной в покрытии, является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с преимущественной ориентацией кристаллитов по плоскостям (440). Высокая интенсивность гало в области малых углов дифракции указывает на высокую концентрацию аморфной фазы в покрытиях.

Твердость полученных покрытий резко возрастала с ~ 5 -10 до 22 ГПа при увеличении напряжения смещения (рисунок 7.38), причем с ростом анодного тока величина порогового

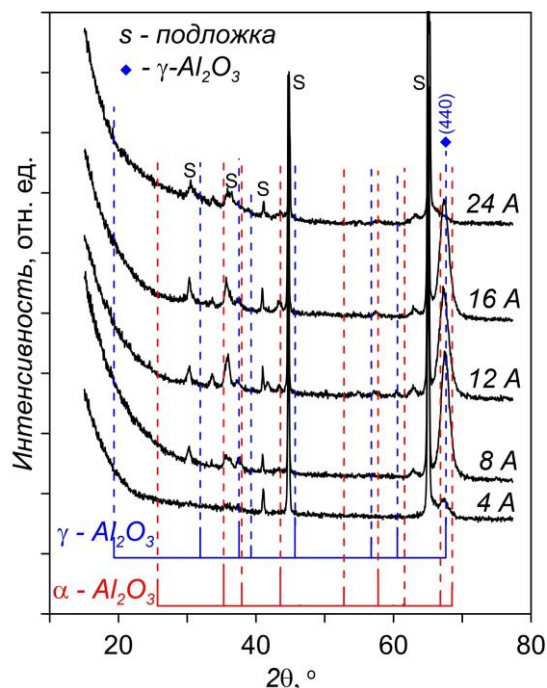


Рисунок 7.37 - Дифрактограммы Al_2O_3 покрытий, полученных в режиме с открытым анодом при различных токах на анод. Температура образцов в процессе осаждения покрытий 600°C .

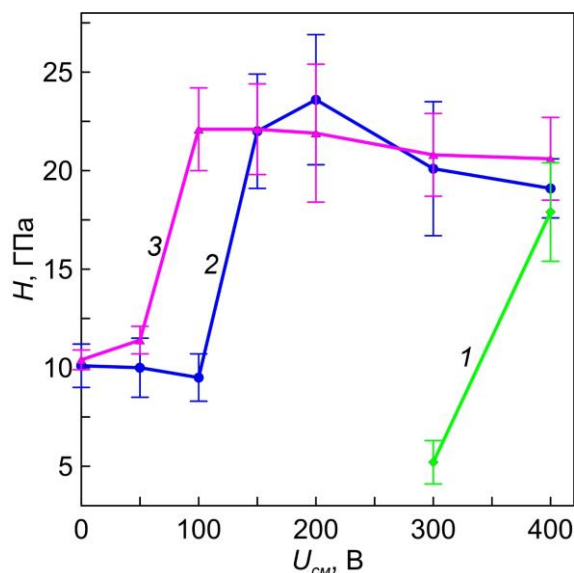


Рисунок 7.38 - Зависимости твердости Al_2O_3 покрытий, полученных в режиме с открытым анодом. Ток на анод 1 – 4, 2 – 8, 3 – 16 А. Температура образцов в процессе осаждения покрытий 600 °С.

напряжения смещения, при которой наблюдается рост твердости снижается. Для покрытий, синтезированных при токе на анод 8 А величина порогового напряжения смещения составляла ~150 В, с увеличением анодного тока до 16 А она уменьшалась до ~75-100 В, для режима с током на анод 4 А повышение твердости наблюдается в диапазоне напряжений смещения 300-400 В.

Известно, что изменение твердости аморфно-кристаллических структур подчиняется правилу аддитивного изменения параметров фаз, описываемом соотношением [412]:

$$H = H_a \left[1 + V_k \left(\frac{E_k}{E_a} - 1 \right) \right], \quad (7.16)$$

где H , E_k и H_a , E_a – твердость и модуль Юнга кристаллической и аморфной фаз, соответственно, V_k – объемная доля кристаллической фазы. Согласно расчетам, объемная доля $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в полученных покрытиях возрастает с 0,4 до ~0,8 при увеличении напряжения смещения выше пороговой величины.

В отличие от режима с открытым анодом, при повышенной степени диссоциации O_2 в системе с экранированным анодом в покрытиях формировалась α -фаза Al_2O_3 (см. раздел 7.4). Различие условий роста фаз обусловлено тем, что при формировании Al_2O_3 в среде преимущественно молекулярного кислорода значительная доля энергии, приходящаяся на один атом растущего покрытия и обеспечиваемая нагревом образцов и ионным воздействием, затрачивается на диссоциацию молекул кислорода. Поскольку в формировании кристаллической решетки участвуют атомарные частицы, изменение степени диссоциации O_2 оказывает влияние на кинетику процесса осаждения, фазовый состав и микроструктуру покрытий. Необходимая для диссоциации O_2 энергия составляет ~493 кДж/моль [413]. Энергия активации хемосорбции

атомов, образовавшихся в результате диссоциации молекул на поверхности, составляет ~ 102 кДж/моль [151]. Такие энергетические затраты сопоставимы с энергией образования кристаллических фаз. Согласно [414], энергия активации для кристаллизации аморфной фазы в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет 463 кДж/моль, активация фазового перехода $\gamma \rightarrow \alpha$ для Al_2O_3 требует 526 кДж/моль. Резкий рост объемной доли кристаллической фазы в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ покрытиях, наблюдающийся при увеличении напряжения смещения образцов, очевидно, обусловлен достижением требуемого уровня энергии, необходимой для активации синтеза γ -фазы.

В условиях повышенной степени диссоциации O_2 обеспечивался синтез $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, причем при пониженной температуре (вплоть до 500 °C) и напряжениях смещения образцов (от 25 В), что свидетельствует о снижении энергетических затрат на гетерогенные процессы с участием молекулярных частиц и увеличении доли энергии, расходуемой на повышение миграционной подвижности адсорбированных атомов, в результате чего облегчается нуклеация и синтез кристаллических фаз.

Высокая концентрация атомарных частиц в реакционном объеме существенным образом влияет не только на процесс формирования покрытия на подложке, но и на условия анодного испарения. Характер явления был исследован в комбинированном режиме горения разряда с наложением импульсов амплитудой до 160 А длительностью 100 мкс на постоянную составляющую тока разряда, обеспечивающем регулировку степени диссоциации O_2 (раздел 7.3).

Как было показано выше (рисунок 7.2), увеличение тока на тигель сопровождается ростом интенсивности линии AlII (396,2 нм) в спектре оптической эмиссии плазмы, обусловленным увеличением температуры тигля с соответствующим повышением давления металлического пара. При постоянных значениях тока на тигель (4,5 А) и среднего тока разряда (100 А) увеличение амплитуды тока на экранированный анод в диапазоне от 0 до 160 приводит к росту степени диссоциации O_2 с $\sim 0,32$ до 0,48, при этом интенсивность линии AlII монотонно снижается (рисунок 7.39). Вместе с этим наблюдается уменьшение скорости роста покрытий с $\sim 5,4$ до 3,5 мкм/ч (рисунок 7.40).

Зондовой диагностикой парогазовой плазмы определено, что увеличение амплитуды тока на анод с 0 до 160 А сопровождается ростом величины положительного анодного падения потенциала у поверхности тигля с ~ 18 до 24 В (рисунок 7.41), электронная температура плазмы при этом слабо возрастает на $\sim 0,1$ эВ.

Из результатов экспериментов следует, что увеличение степени диссоциации O_2 , достигаемое повышением амплитуды тока на экранированный анод, приводит к уменьшению потока испаренных частиц, на что указывает снижение интенсивности линии оптической эмиссии AlII и скорости роста покрытия. Однако, при этом одновременно возрастает мощность,

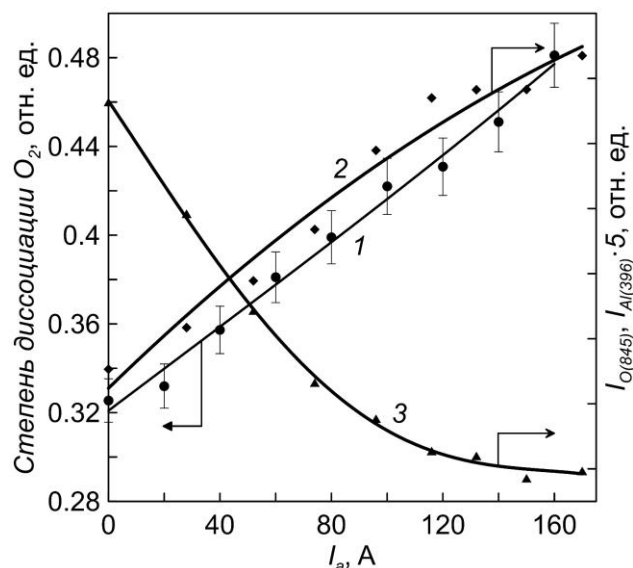


Рисунок 7.39 - Зависимости степени диссоциации O_2 (1) в плазме разряда с экранированным анодом, интенсивностей линий оптической эмиссии $OI(845\text{ nm})$ (2) и $AlI(396,2\text{ nm})$ (3) от амплитуды тока на анод. Ток на тигель 4,5 А.

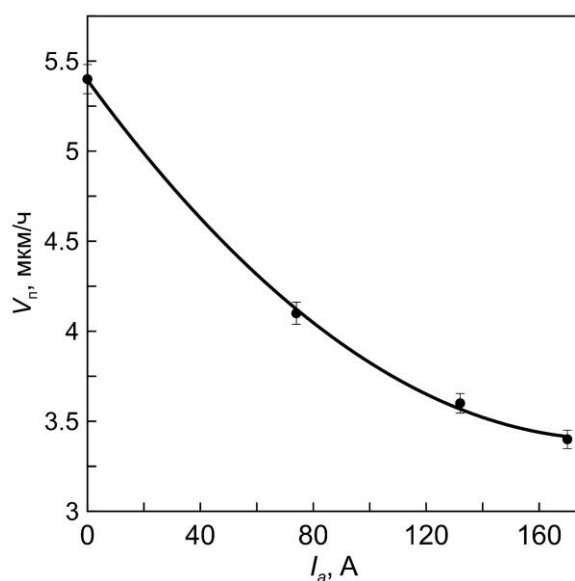


Рисунок 7.40 - Зависимость скорости осаждения Al_2O_3 покрытий от амплитуды тока на анод при постоянном токе на тигель 4,5 А.

подводимая к тиглю потоком электронов, что, напротив, должно повышать температуру тигля и скорость испарения Al . Таким образом, результирующая скорость реакционного анодного испарения Al определяется двумя конкурирующими факторами. Повышение температуры тигля на $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$, вызванное ростом величины положительного анодного падения потенциала в рассмотренном диапазоне амплитудного тока на экранированный анод, должно привести к увеличению скорости испарения примерно в ~ 9 раз (согласно (7.1), (7.2)). Наблюдаемый эффект

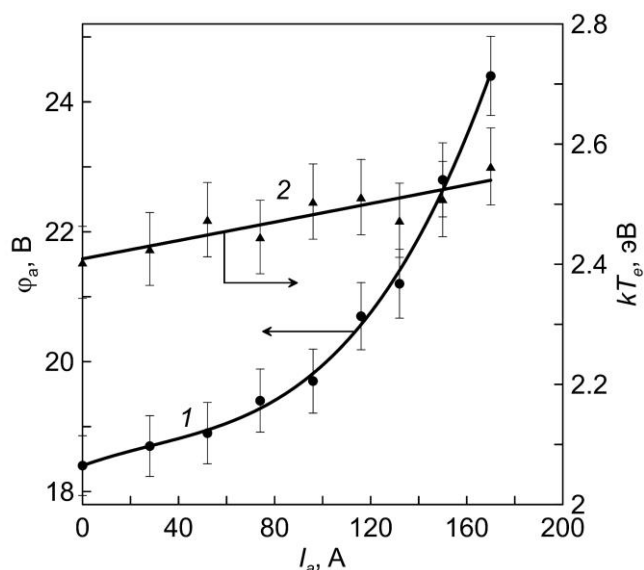


Рисунок 7.41 - Зависимости положительного анодного падения потенциала у поверхности тигля (1) и электронной температуры плазмы (2) от амплитуды тока на анод. Ток на тигель 4,5 А.

снижения интенсивности испарения Al обусловлен доминирующим действием фактора, связанного с ростом оксидной пленки на поверхности расплава.

Результаты рентгенофазового анализа навески Al, подвергшейся испарению при повышенной степени диссоциации O_2 , (рисунок 7.42) указывают на присутствие двух кристаллических фаз: $\alpha-Al_2O_3$ и металлического Al. В интервале рабочих температур 1000-1100 °С оксидная $\alpha-Al_2O_3$ пленка на поверхности Al растет со скоростью $\sim 3,2 \cdot 10^{-9} \text{ г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{с}$ [415] и достигает, согласно расчетам, нескольких мкм. Скорость испарения $\alpha-Al_2O_3$ на несколько

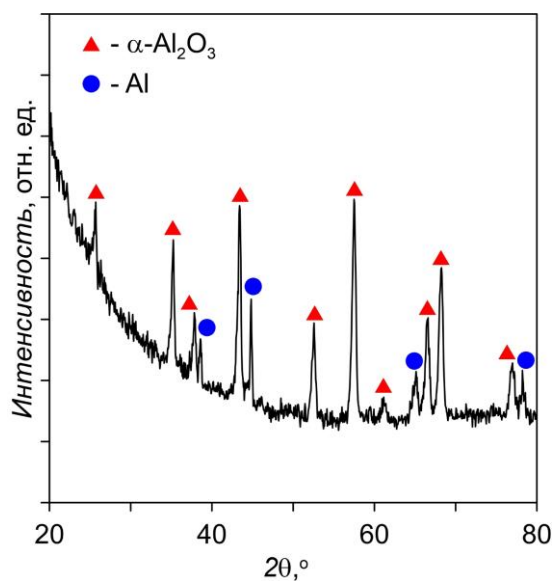


Рисунок 7.42 - Дифрактограмма навески Al, подвергшейся анодному испарению в разряде при степени диссоциации $O_2 \sim 0.48$.

порядков величины меньше скорости испарения Al [416], и поток атомов Al обеспечивается их диффузией из объема расплава через оксидную пленку. Коэффициент диффузии Al в собственном оксиде определяется соотношением $\sim 1,3 \cdot 10^{-5} \exp(-31000/RT)$ [417], с использованием которого было определено, что оксидная пленка, формирующаяся в условиях эксперимента, снижает плотность потока атомов Al на два порядка величины по сравнению с режимом испарения с открытой поверхности металла.

Увеличение концентрации атомарного кислорода в реакционном объеме способствует повышению скорости роста оксидной пленки на поверхности расплава. В работе [418] методом молекулярной динамики проведены теоретические исследования, результаты которых показали, что во взаимодействии атомов и молекул кислорода с поверхностью Al_2O_3 имеются принципиальные отличия. Был сделан вывод о том, что адсорбция атомов кислорода более устойчивая по сравнению с молекулами. В настоящем исследовании экспериментально показано, что увеличение степени диссоциации O_2 в диапазоне 0,3-0,5 при давлении газа $\sim 0,7$ Па приводит существенному (более 40 %) снижению скорости реакционного анодного термического испарения Al.

Для того, чтобы исключить влияние описанного выше эффекта на скорость роста и структурно-фазовое состояние покрытий, осаждаемых при различной степени диссоциации O_2 , дальнейшие эксперименты проводились при постоянной скорости испарения Al, которая обеспечивалась обратной связью между интенсивностью линии AlII в спектре оптической эмиссии плазмы и током нагрева тигля. Среднеквадратическое отклонение интенсивности линии AlII во всем диапазоне изменения амплитудного тока на экранированный анод при постоянном среднем токе разряда во время осаждения покрытий не превышало 6 %. Снижение скорости испарения Al при увеличении амплитудного тока компенсировалось увеличением тока в цепи тигля в диапазоне от 4,5 до 5,5 А.

Необходимо отметить, что помимо нейтральных атомов Al в парогазовой плазме присутствуют ионы Al^+ и комплексы AlO . В спектрах оптической эмиссии плазмы (рисунок 7.43) наиболее интенсивные линии, соответствующие дополнительным компонентам, имели волновые числа 390,1; 484 нм. Поскольку указанные частицы способны влиять на условия синтеза Al_2O_3 покрытий [9, 419], необходимо оценить их долю в потоке осаждаемых частиц.

Для оценки степени ионизации металлического пара было использовано основное уравнение спектроскопии, связывающее абсолютные значения интенсивностей линии спонтанного перехода и концентрацию частиц [420]. Расчет отношения концентраций ионизованных и нейтральных частиц $n(Al^+)/n(Al)$ проводился на основе данных об интенсивностях линий AlII (396,2 нм) и AlIII (390,1 нм). Расчетные значения отношения

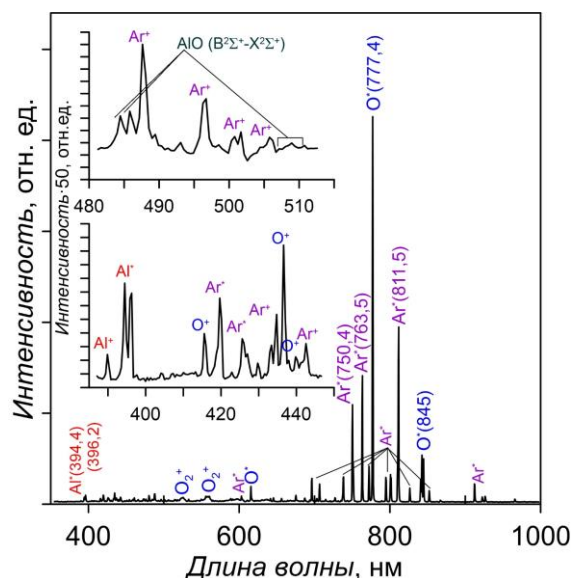


Рисунок 7.43 - Спектр оптической эмиссии плазмы в условиях испарения Al в Ar/O₂ среде.

$n(\text{Al}^+)/n(\text{Al})$ были на несколько порядков величины меньше 1, что позволяет сделать вывод о незначительной доле ионов в потоке осаждаемых частиц.

Оценивая долю AlO, необходимо учесть, что комплексы могут быть образованы как на поверхности расплава с последующим испарением в объем, так и в результате гомогенной реакции Al с кислородом. Согласно [421], атомы Al являются основным компонентом потока частиц при реакционном испарении, тогда как парциальное давление комплексов AlO значительно ниже и составляет $\sim 10^{-5}$ Па при температуре 1200 оС и давлении O₂ $\sim 0,1$ Па. Скорость гомогенной реакции $\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{AlO} + \text{O}$ в широком диапазоне температур (300 – 1700 К) определяется соотношением $3 \cdot 10^{-11} \exp(-18/T)$ [422], из которого следует, что выход реакции в условиях эксперимента составляет $\sim 1,4 \cdot 10^{18}$ 1/(см³с). Скорость ухода Al из реакционного объема, оцененная с использованием соотношений (7.12) - (7.14) и учетом сильного адсорбционного взаимодействия Al с поверхностью конденсации [418], обеспечивающего близкий к 1 коэффициент прилипания, на два порядка величины больше скорости образования AlO в объеме. Можно сделать вывод, что в разрядном промежутке концентрация комплексов AlO, как испаряющихся с поверхности расплава, так и образующихся в результате гомогенной реакции, значительно ниже, концентрации Al.

Таким образом, при постоянном среднем токе разряда в широком диапазоне изменения амплитуды тока на экранированный анод реализуется режим реакционного испарения Al, в котором основным компонентом пока металлических частиц на поверхность растущего покрытия являются нейтральные атомы Al, причем их концентрация поддерживается постоянной, а степень диссоциации O₂ в рабочем объеме регулируется в диапазоне 0,3-0,5. Установлено, что скорость роста Al₂O₃ покрытий, осаждаемых в таком режиме, возрастает

практически линейно с 3 до 3,8 мкм/ч с увеличением амплитуды тока на экранированный анод от 0 до 220 А (рисунок 7.44).

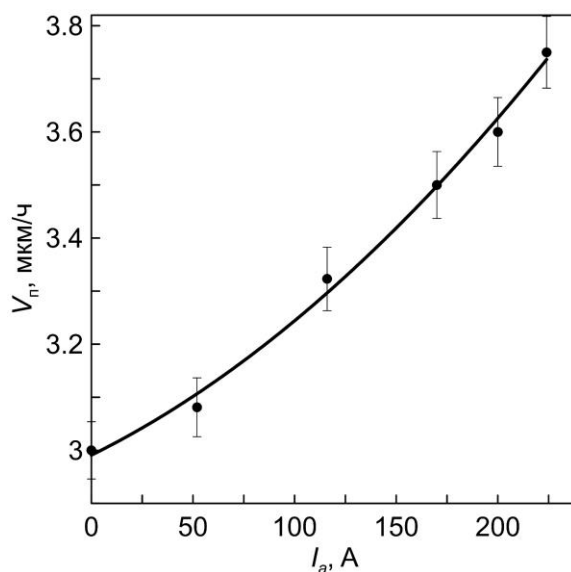


Рисунок 7.44 - Зависимость скорости осаждения Al_2O_3 покрытий от амплитуды тока на анод при постоянной скорости испарения Al.

На рисунке 7.45 приведены дифрактограммы полученных покрытий. Основная $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаза покрытий представлена рефлексами (104) при $2\theta \sim 34,4$; (110) $2\theta \sim 37,9^\circ$ и (300) $2\theta \sim 68,9^\circ$. Кристаллиты фазы имеют преимущественную ориентацию (300), величина текстурного коэффициента (TK_{300}) которой монотонно возрастает с увеличением амплитуды тока на экранированный анод и достигает 8,2 при 220 А, тогда как для равновесных структур значение TK_{300} составляет 1 [423].

Для определения рентгеноаморфных фаз были проанализированы ИК спектры покрытий, разложенные на составляющие с нормальным распределением Гаусса (рисунок 7.46). Во всем диапазоне регулировки степени диссоциации O_2 существенных изменений интенсивности и волновых чисел пиков рентгеноаморфных фаз не наблюдается. Основное изменение в структуре покрытий проявляется в усилении мод колебаний $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в направлении, перпендикулярном по отношению к вектору электрического поля ИК луча (442, 569, 635 см^{-1} (ТО); 480, 625, 900 см^{-1} (ЛО)). Такое поведение спектров указывает на два обстоятельства. Во-первых, возрастает доля $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, формирующейся таким образом, что плоскость (300) ориентирована параллельно подложке, что согласуется с результатами РФА. Во-вторых, отсутствие значительных изменений характеристик рентгеноаморфных фаз, которые наблюдались в предшествующих экспериментах при изменении параметров ионного сопровождения (рисунки 7.32 - 7.34), свидетельствует о том,

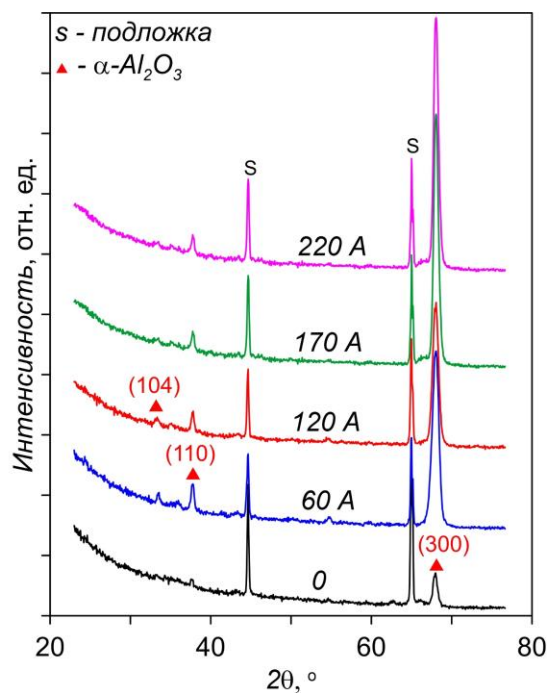


Рисунок 7.45 - Дифрактограммы Al₂O₃ покрытий, полученных при различной амплитуде тока на анод и постоянной скорости испарения Al.

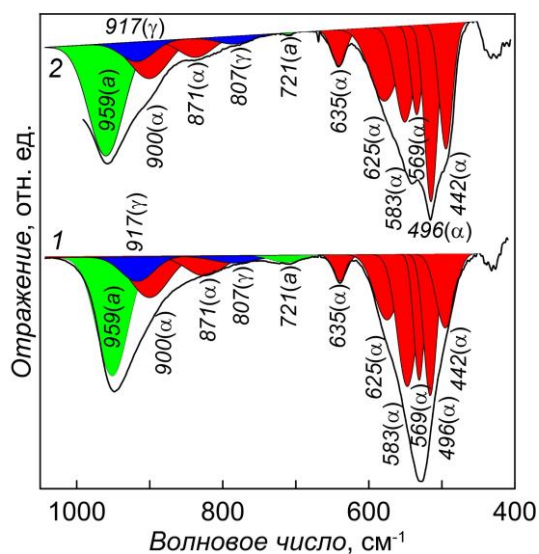


Рисунок 7.46 - ИК спектры Al₂O₃ покрытий, полученных при амплитуде тока на анод 0 (1), 220 А (2) и постоянной скорости испарения Al.

что увеличение степени диссоциации O₂ в исследованном диапазоне влияет, главным образом, не на процесс γ→α трансформации, а на дальнейший рост текстурированной α-фазы. Последнее обусловлено особенностями адсорбции атомарного кислорода. Результаты моделирования [418] показали, что увеличении концентрации атомарного кислорода затрудняет рост α-Al₂O₃ по отдельным кристаллографическим плоскостям вследствие десорбции молекул O₂, возникающих

при взаимодействии адсорбированных атомов с Al_2O_3 , и образования вакансии. Экспериментально эффект продемонстрирован впервые.

Таким образом, экспериментально показано, что увеличение степени диссоциации O_2 в диапазоне от 0,3 до 0,5 при постоянной величине потока Al на подложку, способствует увеличению скорости роста $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ покрытий на ~25 % и усилению преимущественной ориентации (300) кристаллитов α -фазы.

Необходимо отметить, что сильная текстура (300) является благоприятным фактором для достижения высоких механических характеристик покрытий. В работе [424] было показано, что основной механизм деформации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – это скольжение базовых плоскостей. Образующиеся дислокации характеризуются плоскостью скольжения (001). В полученных в настоящем исследовании покрытиях кристаллиты $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ преимущественно ориентированы перпендикулярно плоскостям, по которым происходит развитие дислокаций. Эта особенность структуры способствует повышению сопротивлению покрытий пластической деформации. По результатам измерений H и E покрытий было определено, что отношение H/E , характеризующее сопротивление деформации, достигают 0,08. Уменьшение величины TK_{300} сопровождается снижением H/E до значения ~0,06, соответствующего монокристаллическим образцам, синтезированным в равновесных условиях [425].

7.6. Выводы

1. Усовершенствована методика определения концентрации атомарного кислорода каталитическим зондом для измерений в плазме сильнооточного разряда. Усовершенствованная методика позволяет выделить вклад гетерогенной рекомбинации кислорода в мощность нагрева зонда на фоне доминирующих факторов, обусловленных нагревом под действием частиц плазмы и излучения, использованием алгоритма обработки результатов измерений в широком диапазоне давлений O_2 или двойного зонда, включающего датчики с существенно отличающейся каталитической активностью в отношении атомарного кислорода. Впервые проведены измерения степени диссоциации O_2 каталитическим зондом непосредственно в активной зоне сильнооточного разряда.

2. Достигнута высокая (вплоть до ~0,5) степень диссоциации кислорода в дуговом разряде с самонакаливаемым полым катодом, используемым для синтеза оксидных покрытий реакционным анодным испарением Al в Ar/ O_2 смеси низкого давления. Условия для повышения степени диссоциации O_2 создаются подачей газа в приародную область, ограниченную цилиндрическим экраном, в которой принудительное сжатие потока электронов обеспечивает

повышенную напряженность электрического поля на двойном слое и положительном анодном падении потенциала с соответствующим увеличением энергии электронов и частоты их взаимодействия с газом. Применение комбинированного режима горения разряда, в котором на разряд постоянного тока накладываются сильноточные импульсы тока (амплитудой до 220 А) малой длительности (100 мкс), обеспечивает рост положительного анодного падения потенциала в импульсной фазе разряда и повышение степени диссоциации O_2 электронным ударом, причем ключевым фактором, определяющим прирост анодного падения потенциала, является амплитуда тока. Необходимым условием достижения высоких значений степени диссоциации O_2 в комбинированном режиме горения разряда с высокой скважностью импульсов тока является большое время жизни атомов кислорода в объеме камеры, достижение которого обеспечивает оксидный слой (Al_2O_3) на поверхности стенок.

3. Низкотемпературное (вплоть до 500 °С) высокоскоростное (несколько мкм/ч) осаждение $\alpha-Al_2O_3$ покрытий реализовано реакционным анодным испарением в разряде с самонакаливаемым полым катодом в условиях сильноточного (до 20 мА/см²) ионного сопровождения. Синтез $\alpha-Al_2O_3$ происходит при достижении пороговых значений энергии ионов ~100 эВ (500 °С) и плотности ионного тока ~18 мА/см², обеспечивающем число смещений на атом покрытия ~14 и инициирующем $\gamma \rightarrow \alpha$ трансформацию на начальном этапе и стабильный рост α -фазы с преимущественной ориентацией кристаллитов (300).

4. Показано, что увеличение степени диссоциации O_2 приводит к снижению скорости анодного испарения Al в дуге низкого давления, в результате которого существенно (с 3 до 1.9 мкм/ч) снижается скорость нанесения Al_2O_3 покрытий. Эффект обусловлен увеличением скорости роста оксидной пленки на поверхности испаряемой Al мишени при повышении концентрации атомарного кислорода в объеме.

5. В условиях регулируемой степени диссоциации O_2 в дуге низкого давления реализован режим анодного испарения Al с постоянной величиной плотности потока Al и средней плотности ионного тока насыщения. Экспериментально показано, что увеличение степени диссоциации O_2 в диапазоне 0,3 - 0,5 при постоянной величине потока Al на подложку, способствует увеличению скорости роста $\alpha-Al_2O_3$ покрытий на ~25 % и усилению преимущественной ориентации (300) кристаллитов α -фазы, обусловленной эффективной адсорбцией атомарного кислорода на текстурированной поверхности и не являющейся следствием $\gamma \rightarrow \alpha$ трансформации с ориентационным соотношением $\gamma(440)/\alpha(300)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность результатов проведенных исследований позволяет решать важную научную проблему управления условиями вакуумно-плазменного осаждения покрытий и синтеза тонких пленок независимой регулировкой в широких пределах интенсивности ионного сопровождения и плазмохимических процессов в среде реакционных газов, является научным базисом для метода осаждения покрытий реакционным анодным испарением в разряде с самонакаливаемым полым катодом. Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Показано, что в источнике низкоэнергетических ($\sim 10^2$ эВ) электронных пучков на основе плазменного катода с сеточной стабилизацией снижение энергии электронов при неизменном ускоряющем напряжении и соответствующем уменьшении эффективности генерации ионов в области дрейфа пучка при повышенных давлениях газа обусловлено существенным ростом потенциала плазменного катода под действием обратного ионного потока из пучковой плазмы. Применение полого анода с увеличенной площадью поверхности в такой системе позволяет пропорционально увеличивать площадь эмиссионного электрода (с нескольких см^2 до $\sim 10^2 \text{ см}^2$), что, вследствие снижения плотности ионного тока на сетку и роста толщины слоев пространственного заряда в апертурах сетки при сохранении величины разрядного тока, позволяет без нарушения устойчивости плазменного катода увеличивать размер эмиссионных отверстий и использовать крупноструктурные сеточные электроды с ресурсом, увеличенным более, чем на порядок величины, и расширить рабочий диапазон давления газа.

2. Экспериментально показано, что механизм нарушения устойчивости биполярного диода между плазменным катодом с сеточной стабилизацией и пучковой плазмой, генерируемой при низких ($\sim 10^2$ В) ускоряющих напряжения в высокоэффективном режиме эмиссии электронов, действие которого обусловлено усилением радиального градиента потенциала плазмы электронного эмиттера при увеличении плотности обратного ионного потока с ростом давления газа, сокращению эффективной площади эмитирующей поверхности с соответствующим ростом плотности тока эмиссии электронов. В сочетании с уменьшением разности потенциалов между эмитирующей и пучковой плазмами, величина которой снижается вплоть до ~ 30 В в минимуме распределения, в конечном итоге, это приводит к переключению разряда на коллектор электронного пучка.

3. Обнаружен автоколебательный режим эмиссии плазменного катода с сеточной стабилизацией в источнике низкоэнергетических ($\sim 100\text{-}300$ эВ) электронных пучков, характеризующийся высокой (до 90 %) глубиной модуляции энергии электронов с частотой от нескольких десятков до нескольких сотен кГц при глубине модуляции эмиссионного тока менее

20 %. Показано, что возникновение автоколебаний обусловлено изменением потенциала эмитирующей электроны плазмы под действием обратного потока ионов из пучковой плазмы, при этом, поскольку величина изменения потенциала плазмы сопоставима с величиной ускоряющего напряжения источника электронов, возникает отрицательная обратная связь между потенциалом плазменного катода и частотой генерации ионов в пучковой плазме. Незатухающие колебания поддерживаются вследствие запаздывания изменения потенциала эмитирующей плазмы относительно величины тока ионов из пучковой плазмы, величина которого определяется временем жизни ионов в пучковой плазме. Динамика ионной компоненты в плазме электронного эмиттера незначительна в силу более высокой подвижности ионов из-за значительного радиального градиента потенциала эмитирующей плазмы, возникающего при инжекции обратного ионного потока. Автоколебательный режим эмиссии плазменного катода с сеточной стабилизацией обуславливает смещение максимума и уширение энергетического спектра пучка низкоэнергетических электронов, что необходимо учитывать при использовании такого режима в плазмохимических процессах с пороговым уровнем воздействия.

4. Предложен и реализован способ управления ионным сопровождением и параметрами реакционной газовой среды в магнетронных распылительных системах осаждения покрытий, основанный на генерации плазмы широким пучком электронов, инжектируемых в рабочую камеру источником с плазменным катодом с сеточной стабилизацией при ускоряющих напряжениях, соответствующих максимуму сечения ионизации рабочего газа. Способ обеспечивает независимую регулировку в широких пределах интенсивности ионного сопровождения (отношение плотности тока ионов к плотности потока нейтральных распыленных частиц вплоть до 25) и увеличение степени диссоциации реакционных газов. Показано, что активация реакционной среды указанным способом обеспечивает возможность кратного снижения давления реакционного газа, необходимого для формирования покрытий стехиометрического состава, и энергии, вводимой в покрытие в условиях низкоэнергетического (100 эВ и ниже) ионного сопровождения, что позволяет синтезировать при пониженных давлениях газа нанокompозитные (TiC/a-C:H) покрытия и покрытия из бинарных соединений (TiN) с повышенной твердостью (35 для TiN и 30 ГПа для TiC/a-C:H). На основе модели Берга для реакционного магнетронного распыления построена модифицированная модель, учитывающая влияние степени диссоциации реакционного газа на условия магнетронного распыления металлической мишени. Получено соотношение для потока реакционного газа (N_2), при котором происходит переход в режим распыления мишени (Ti), полностью закрытой слоем бинарного соединения.

5. В гибридной магнетронной распылительной системе с генератором плазмы на основе несамостоятельного разряда, поддерживаемого эмиссией плазменного катода с сеточной стабилизацией получены проводящие барьерные покрытия из Mn-Co шпинели, допированные Y (до 1,4 ат. %), на токовых коллекторах твердооксидного топливного элемента. Проведено комплексное исследование и определены оптимальные условия синтеза покрытий на партии токовых коллекторов общей площадью $\sim 10^3 \text{ см}^2$, характеризующихся стабильным удельным поверхностным сопротивлением $\sim 6 \text{ мОм} \cdot \text{см}^2$ при длительной (не менее 5000 ч) изотермической (800°C) выдержке.

6. Получены самонакаливаемые полые катоды из порошка нитрида титана, способные устойчиво функционировать в потоке Ar (Ar/N_2) и высоком (вплоть до 0,5 Па) парциальном давлении O_2 в анодной области разряда со скоростью эрозии: $2,3 \cdot 10^{-7}$ и $3,7 \cdot 10^{-7} \text{ г/Кл}$ при работе в Ar/N_2 и Ar/O_2 газовых смесях. Показано, что в сильноточном разряде происходит спекание трубчатых компактов, что позволяет получать самонакаливаемые полые катоды с увеличенной толщиной стенки и повышать их ресурс.

7. Показано, что ионное сопровождение, обеспечиваемое генерацией плазмы источником широкого пучка низкоэнергетических ($\sim 10^2 \text{ эВ}$) электронов на основе разряда с самонакаливаемым полым катодом, позволяет повышать отношение плотности ионного тока к плотности потока частиц, распыленных в магнетронном разряде, вплоть до 25, и обеспечивать низкий уровень индуцированных ионной бомбардировкой внутренних напряжений в кристаллических нитридных (TiAlSiN , BN) покрытиях.

8. Разработан метод получения покрытий термическим анодным испарением в разряде с самонакаливаемым полым катодом, с помощью которого реализовано низкотемпературное (вплоть до 500°C) высокоскоростное (вплоть до 10 мкм/ч) осаждение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ покрытий в условиях реакционного испарения Al с сильноточным (до 20 мА/см^2) ионным сопровождением. Показано, что синтез $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит при достижении пороговых значений энергии ионов $\sim 100 \text{ эВ}$ (500°C) и плотности ионного тока $\sim 18 \text{ мА/см}^2$, обеспечивающем число смещений на атом покрытия ~ 14 и инициирующем $\gamma \rightarrow \alpha$ трансформацию на начальном этапе и стабильный рост α -фазы с преимущественной ориентацией кристаллитов (300).

9. Усовершенствована методика определения концентрации атомарного кислорода каталитическим зондом для измерений в плазме сильноточного разряда. Усовершенствованная методика позволяет выделить вклад гетерогенной рекомбинации кислорода в мощность нагрева зонда на фоне доминирующих факторов, обусловленных нагревом под действием частиц плазмы и излучения, использованием алгоритма обработки результатов измерений в широком диапазоне давлений O_2 или двойного зонда, включающего датчики с существенно отличающейся

каталитической активностью в отношении атомарного кислорода. Впервые проведены измерения степени диссоциации O_2 каталитическим зондом непосредственно в активной зоне сильноточного разряда.

10. Достигнута высокая (вплоть до $\sim 0,5$) степень диссоциации кислорода в дуговом разряде с самонакаливаемым полым катодом, используемым для синтеза оксидных покрытий реакционным анодным испарением Al в Ar/ O_2 смеси низкого давления. Показано, что условия для повышения степени диссоциации O_2 создаются подачей газа в приародную область, ограниченную цилиндрическим экраном, в которой принудительное сжатие потока электронов обеспечивает повышенную напряженность электрического поля на двойном слое и положительном анодном падении потенциала с соответствующим увеличением энергии электронов и частоты их взаимодействия с газом. Показано, что использование комбинированного режима горения разряда, в котором на разряд постоянного тока накладываются сильноточные импульсы тока (амплитудой до 220 А) малой длительности (100 мкс), обеспечивает рост положительного анодного падения потенциала в импульсной фазе разряда и повышение степени диссоциации O_2 электронным ударом, причем ключевым фактором, определяющим прирост анодного падения потенциала, является амплитуда тока.

Основные результаты исследований по теме диссертационной работы опубликованы в статьях [155, 170, 297, 426-451], представлены в докладах на конференциях [103, 452-483] и защищены патентами РФ (см. [Приложения](#)), были использованы в образовательной деятельности в Уральском Федеральном Университете по направлению 11.04.04 – Электроника и нанoeлектроника в период с 2013 по 2025 г., актуальность и практическую значимость полученных результатов подтверждает их использование при разработке и внедрении технологий и установок для вакуумно-плазменной модификации материалов. Результаты представленных исследований условий генерации плазмы в газоразрядных системах с плазменным и самонакаливаемым катодами и их практическое использование для синтеза покрытий с различной структурой, составом и функциональными характеристиками указывают на перспективность разработанных методик и подходов.

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить благодарность научному консультанту – доктору технических наук, чл.-корр. РАН Н.В. Гаврилову за возможность обсуждения научных экспериментов и их результатов, оценку перспектив развития тематики исследований, помощь и поддержку в подготовке диссертации. Автор выражает искреннюю признательность сотрудникам лаборатории пучков частиц, лаборатории прикладной электродинамики, лаборатории импульсных процессов Института электрофизики УрО РАН за помощь в проведенных исследованиях. Отдельные слова благодарности автор хочет сказать

своей дочери Елене, ставшей тем источником оптимизма, без которого эта работа не была бы сделана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thornton, J.A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings / J.A. Thornton // Journal of Vacuum Science & Technology. - 1974. – V. 11. – P. 666-670.
2. Anders, A. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching / A. Anders // Thin Solid Films. – 2010. – V. 518. – P. 4087 – 4090.
3. Helmersson, U. Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications / U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A.P. Ehasarian, J.T. Gudmundsson // Thin Solid Films. - 2006. – V. 513. – P. 1–24.
4. Sanders, D.M. Review of ion-based coating processes derived from the cathodic arc / D.M. Sanders // J. Vac. Sci. Technol. – 1989. - V.A7. - №3. - P.2339-2345.
5. Kouznetsov, V. A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities / V. Kouznetsov, K. Macak, J.M. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov // Surface and Coatings Technology. - 1999. – V. 122. –P. 290–293.
6. Itoh, T. Ion Beam Assisted Film Growth / T. Itoh. – Amsterdam, New York, Oxford, Tokyo: Elsevier, 2012. - 438 p.
7. Pulker, H.K. Optical coatings deposited by ion and plasma PVD processes / H.K. Pulker // Surface and Coatings Technology. - 1999. – V. 112. – P. 250–256.
8. Rosen, J. Thin Film Growth Related Adsorption Study of Al and O Ions on an α -Al₂O₃ Surface / J. Rosen, J.M. Schneider, K. Larsson // J. Phys. Chem. B. -2004. - V. 108. – P. 19320-19324.
9. Houska, J. Pathway for a low-temperature deposition of α -Al₂O₃: A molecular dynamics study / J. Houska // Surface & Coatings Technology. – 2013. – V. 235. – P. 333–341.
10. Окс, Е.М. Источники электронов с плазменным катодом: физика, техника, применения / Е.М. Окс. - Томск: Изд-во НТЛ, 2005. – 216 с.
11. Nishikawa, H. Heat input properties of hollow cathode arc as a welding heat source / H. Nishikawa, S. Shobako, M. Ohta, T. Ohji // J. Phys. D: Appl. Phys. –2005. – V. 38. - P. 3451–3456.
12. Чередниченко, В.С. Вакуумные плазменные электроды с полым катодом / В.С. Чередниченко, М.В. Чередниченко // Электрометаллургия. - 2002. - № 2. - С. 18–27.
13. Rykalin, N.N. Plasma engineering in metallurgy and inorganic materials technology / Pure & Appl. Chem. - 1976. - V. 48. - P. 179-194.
14. Nerovnyi, V.M. Hollow cathode arc discharge as an effective energy source for welding processes in vacuum / V.M. Nerovnyi, A.D. Khakhalev // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2008. – V. 41. - P. 03520.

15. Чередниченко, В.С. Вакуумные плазменные электропечи / В.С. Чередниченко, Б.И. Юдин. - Новосибирск: НГТУ, 2011. – 587 с.
16. Мовчан, Б.А. Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония / Б.А. Мовчан, А.В. Демчишин // Физика металлов и металловедение/ - 1969. – Т.2 8. – В. 4. – С. 653-660.
17. Musil, J. Low-pressure magnetron sputtering / J. Musil // Vacuum. – 1998. –V. 50(3-4). – P. 363-372.
18. Greene, J.E. Epitaxial crystal growth by sputter deposition: Applications to semiconductors. Part I / J.E. Greene // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. - 1984. – V. 11(1). – P. 47–97.
19. Igasaki, Y. The effects of substrate bias on the structural and electrical properties of tin films prepared by reactive R.F. sputtering / Y. Igasaki, H. Mitsuhashi // Thin Solid Films. - 1980. – V. 70. – P. 17-25.
20. Sundgren, J.-E. Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide III: Influence of substrate bias on composition and structure / J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, H.T.G. Hentzell, S.-E. Karlsson // Thin Solid Films. - 1983. – V. 105(4). – P. 385–393.
21. Petrov I. Microstructure modification of TiN by ion bombardment during reactive sputter deposition / I. Petrov, I. Hultman, U. Helmersson, J.-R. Sungren // Thin Solid Films. – 1989. – V. 169. – P. 299 – 314.
22. Messier, R. Revised structure zone model for thin film physical structure / R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy // J. Vac. Sci. Technol. A. - 1984. – V. 2. – P. 500–503.
23. Kelly, P.J. Development of a novel structure zone model relating to the closed-field unbalanced magnetron sputtering system / P.J. Kelly, R.D. Arnell // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1998. – V. 16. – P. 2858-2869.
24. Musil, J. Ion-assisted sputtering of tin films / J. Musil, S. Kadlec, V. Valvoda, R. Kuzel, R. Cerny // Surface and Coatings Technology. - 1990. – V. 43/44. –P. 259—269.
25. Petrov, I. Average energy deposited per atom: A universal parameter for describing ionassisted film growth? / I. Petrov, F. Adibi, J.E. Greene, L. Hultman, J.E. Sundgren // Appl. Phys. Lett. - 1993. – V. 63. – P. 36-38.
26. Davis, C.A. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment / C.A. Davis // Thin Solid Films. – 1993. – V. 226. – P. 30-34.
27. Metel, A. Source of metal atoms and fast gas molecules for coating deposition on complex shaped dielectric products / A. Metel, V. Bolbukov, M. Volosova, S. Grigoriev, Yu. Melnik // Surface and Coatings Technology. - 2013. – V. 225. – P. 34-39.

28. Prenzel, M. Bimodal substrate biasing to control γ -Al₂O₃ deposition during reactive magnetron sputtering / M. Prenzel, A. Kortmann, A. Stein, A. Keudell, F. Nahif, J.M. Schneider // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – V. 114. – P. 113301.
29. Inagawa, K. Preparation of cubic boron nitride film by activated reactive evaporation with a gas activation nozzle / K. Inagawa, K. Watanabe, H. Ohson, K. Saitoh, A. Itoh // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 1987. – V. 5(4). – P. 2696-2700.
30. Samuelsson, M. On the film density using high power impulse magnetron sputtering / M. Samuelsson, D. Lundin, J. Jensen, M.A. Raadu, J.T. Gudmundsson, U. Helmersson // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – V. 205. – P. 591–596.
31. Gudmunsson, J.T. High power impulse magnetron sputtering discharge / J.T. Gudmunsson, N. Brenning, D. Lundin, U. Helmersson // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2012. – V. 30. – P. 030801.
32. Sarakinos, K. Process stabilization and enhancement of deposition rate during reactive high power pulsed magnetron sputtering of zirconium oxide / K. Sarakinos, J. Alami, C. Klever, M. Wuttig // *Surface & Coatings Technology*. – 2008. – V. 202. – P. 5033–5035.
33. Posadowski, W.M. Plasma parameters of very high target power density magnetron sputtering / W.M. Posadowski // *Thin Solid Films*. – 2001. – V. 392. – P. 201-207.
34. Anders, A. A review comparing cathodic arcs and high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) / A. Anders // *Surface & Coatings Technology*. – 2014. – V. 257. – P. 308–325.
35. Lundin, D. Cross-field ion transport during high power impulse magnetron sputtering / D. Lundin, P. Larsson, E. Wallin, M. Lattemann, N. Brenning, U. Helmersson // *Plasma Sources Science and Technology*. 2008. – V. 17(3). – P. 035021
36. Anders, A. Ion flux from vacuum arc cathode spots in the absence and presence of a magnetic field / A. Anders, G.Yu. Yushkov // *J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 91. – P. 4824-4832
37. Rosen, J. Effect of Ion Energy on Structure and Composition of Cathodic Arc Deposited Alumina Thin Films / J. Rosen, S. Mraz, U. Kreissig, D. Music, J.M. Schneider // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2005. – V. 25(4). – P. 303-317.
38. Okimura, K. Mass and Energy Analyses of Substrate-incident Ions in TiO₂ Deposition by RF Magnetron Sputtering / K. Okimura, A. Shibata. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1997. – V. 36(1). – P. 313-318.
39. Ellmer, K. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties / K. Ellmer // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2000. – V. 33. – P. R17-R32.
40. Depla, D. Reactive Sputtering Deposition / D. Depla, S. Mahieu. -Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. – 255 p.

41. Jouan, P.-Y. HiPIMS Ion Energy Distribution Measurements in Reactive Mode /P.-Y. Jouan, L. Le Brizoual, M. Ganciu, C. Cardinaud, S. Tricot, M.-A. Djouadi // IEEE Trans. Plasma Sci. - 2010. – V. 38. – P. 3089-3094.
42. Минаев, В.Е. Нанесение пленок в вакууме / В.Е. Минаев. – М.: Высшая школа, 1989. -110 с.
43. Adachi, R. Magnetron sputtering with additional ionization effect by electron beam / R. Adachi, K. Takeshita // J. Vac. Sci. Technol. - 1982. – V. 20. – P. 98–99.
44. Wei, R. Aspects of plasma-enhanced magnetron-sputtered deposition of hard coatings on cutting tools / R. Wei, J.J. Vajo, J.N. Matossian, M.N. Gardos // Surface and Coatings Technology. - 2002. – V. 158–159. – P. 465–472.
45. Fortuna, S.V. Microstructural features of wear-resistant titanium nitride coatings deposited by different methods / S.V. Fortuna, Y.P. Sharkeev, A.J. Perry, J.N. Matossian, I.A. Shulepov // Thin Solid Films. - 2000. – V. 377-378. – P. 512-517.
46. Rossnagel, S.M. Magnetron sputter deposition with high levels of metal ionization / S.M. Rossnagel, J. Hopwood // Appl. Phys. Lett. – 1993. – V. 63. – P. 3285–3287.
47. Rossnagel, S.M. Metal ion deposition from ionized magnetron sputtering discharge / S.M. Rossnagel, J. Hopwood // J. Vac. Sci. Technol. B. - 1994. –V. 12. – P. 449–453.
48. Nichols, C.A. Ionized physical vapor deposition of Cu for high aspect ratio damascene trench fill applications / C.A. Nichols, S.M. Rossnagel, S. Hamaguchi // J. Vac. Sci. Technol. B. - 1996. – V. 14. – P. 3270–3275.
49. Rossnagel, S.M. Interaction between gas rarefaction and metal ionization in ionized physical vapor deposition / S.M. Rossnagel // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1998. – V. 16. – P. 3008–3012.
50. Holber, W.M. Copper deposition by electron cyclotron resonance plasma / W.M. Holber, J.S. Logan, H.J. Grabarz, J.T.C. Yeh, J.B.O. Caughman, A. Sugerman, F.E. Turene // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1993. – V. 11. – P. 2903–2910.
51. Yonesu, A. Development of a cylindrical DC magnetron sputtering apparatus assisted by microwave plasma / A. Yonesu, H. Takemoto, M. Hirata, Y. Yamashiro // Vacuum. – 2002. – V. 66. – P. 275–278.
52. Chen, M.Y. Properties of carbon nitride films deposited with and without electron cyclotron resonance plasma assistance / M.G. Cheng, D.J. Kramer // Thin Solid Films. - 2001. – V. 382. – P. 4-12.
53. Ding, W.-Y. The effect of flow rate on discharge characteristics of microwave electron cyclotron resonance plasma / W.-Y. Ding, J. Xu, W.-Q. Lu, X.-L. Deng, C. Dong // Phys. Plasmas. – 2009. – V. 16. – P. 053502.

54. Itagaki, N. Electron-temperature dependence of nitrogen dissociation in 915 MHz ECR plasma / N. Itagaki, S. Iwata, K. Muta, A. Yonesu, S. Kawakami, N. Ishii, Y. Kawai // *Thin Solid Films*. – 2003. – V. 435. – P. 259–263.
55. Window, B. Charged particle fluxes from planar magnetron sputtering sources / B. Window, N. Savvides // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 1986. – V. 4. – P. 196-202.
56. Sproul, W.D. High rate reactive sputtering in an opposed cathode closed-field unbalanced magnetron sputtering system / W.D. Sproul, P.J. Rudnik, M.E. Graham, S.L. Rohde // *Surface and Coatings Technology*. – 1990. – V. 43/44. –P. 270-278.
57. Tominaga, K. Preparation of AlN films by planar magnetron sputtering system with facing two targets / K. Tominaga // *Vacuum*. -1990. – V. 41. - P. 1154-1156.
58. Rossnagel, S.M. Current-voltage relation in magnetrons / S.M. Rossnagel, H.R. Kaufman // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 1988. – V. 6. – P. 223–229.
59. Westwood W. D. The current-voltage characteristic of magnetron sputtering systems / W. D. Westwood, S. Maniv // *Journal of Applied Physics*. – 1983. – V. 54. – P. 6841–6846.
60. Kadlec, S. Sputtering systems with magnetically enhanced ionization for ion plating of TiN films / S. Kadlec, J. Musil, W.-D. Munz // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 1990. – V. 8. – P. 1318–1324.
61. Kadlec, S. TiN films grown by reactive magnetron sputtering with enhanced ionization at low discharge pressures / S. Kadlec, J. Musil, V. Valvoda, W.-D. Munz, H. Petersein, J. Schroeder // *Vacuum*, - 1990. – V. 41. – P. 2233-2238.
62. Musil, J. Planar magnetron with additional plasma confinement / J. Musil, K. Rusnak, V. Jezek, J. Vlcek // *Vacuum*. – 1995. – V. 46. –P. 341-347.
63. Kelly, P.J. Novel engineering coatings produced by closed-field unbalanced magnetron sputtering / P.J. Kelly, R.D. Arnell, W. Ahmed, A. Afzal // *Materials & Design*. - 1997. - V. 17. - P. 215-219.
64. Laing, K. The effect of ion current density on the adhesion and structure of coatings deposited by magnetron sputter ion plating / K. Laing, J. Hampshire, D. Teer, G. Chester // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – V. 112. –P. 177–180.
65. Munz, W.-D. Large-Scale Manufacturing of Nanoscale Multilayered Hard Coatings Deposited by Cathodic Arc/Unbalanced Magnetron Sputtering / W.-D. Munz // *MRS Bulletin*. – 2003. – V. 28(3). – P. 173-179.
66. Anders, A. Discharge physics of high power impulse magnetron sputtering / *Surface & Coatings Technology*. - 2011. – V. 205. - P. S1–S9.
67. Luo, Q. Hybrid HIPIMS and DC magnetron sputtering deposition of TiN coatings: Deposition rate, structure and tribological properties / Q. Luo, S. Yang, K.E. Cooke // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – V. 236. – P. 13-21

68. Гаврилов Н.В. Mn-Co-O покрытия для металлического токопрохода твердооксидного топливного элемента: метод нанесения и исследование свойств / Н.В. Гаврилов, А.С. Мамаев, А.И. Медведев, А.М. Мурзакаев // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» АЭЭ. – 2007. - № 2(46). – С. 89–92.
69. West, G.T. Improved mechanical properties of optical coatings via an enhanced sputtering process / G.T. West, P.J. Kelly // Thin Solid Films. - 2004. – V. 447–448. – P. 20–25.
70. Kaufman, H.R. End-Hall ion source / H.R. Kaufman, R.S. Robinson, R.I. Seddon // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1987. – V. 5. – P. 2081–2084.
71. Голосов, Д.А. Совместное функционирование магнетронной распылительной системы и ионного источника на основе торцевого холловского ускорителя / Д.А. Голосов, В. Eungsun, С.М. Завадский // ЖТФ. - 2014. – Т. 84. – С. 66-73.
72. Voevodin, A.A. Active process control of reactive sputter deposition / A.A. Voevodin, P. Stevenson, C. Rebholz, J.M Schneider, A. Matthews // Vacuum. -1995. – V. 46. – P. 723-729.
73. Cuomo, J.J. Hollow-cathode-enhanced magnetron sputtering / J.J. Cuomo, S.M. Rossnagel // J. Vac. Sci. Technol. A. - 1986. – V. 4. – P. 393–396.
74. Шандриков, М.В. Влияние инжекции электронов на снижение рабочего давления планарного магнетрона / М.В. Шандриков, А.С. Бугаев, А.В. Визирь, Е.М. Окс // Известия ВУЗов. Физика. – 2015. – Т. 58. - № 9/2. – С. 263–267.
75. Shandrikov, M.V. High-Current Pulsed Planar Magnetron Discharge with Electron Injection / M.V. Shandrikov, A.A. Cherkasov, E.M. Oks // Plasma Physics Reports. – 2024. – V. 50. - № 1. – P. 169–172.
76. Wang, Z. Hollow cathode magnetron / Z. Wang, S.A. Cohen // J. Vac. Sci. Technol. A. - 1999. – V. 17. – P. 77-82.
77. Shandrikov, M.V. Planar magnetron sputtering with supplementary electron injection / M.V. Shandrikov, A.S. Bugaev, E.M. Oks, A.V. Vizir, G.Yu. Yushkov // Vacuum. – 2017. – V. 143. – P. 458-463.
78. Shandrikov, M.V. Effect of electron injection on the parameters of a pulsed planar magnetron / M.V. Shandrikov, A.S. Bugaev, E.M. Oks, A.G. Ostanin, A.V. Vizir, G.Yu. Yushkov // Vacuum. – 2019. – V. 159. – P. 200-203.
79. Shandrikov, M.V. Low-pressure high-current magnetron discharge with electron injection: From self-sputtering with multiply charged metal ions to non-sputtering with “pure” gas ions / M.V. Shandrikov, A.A. Cherkasov, E.M. Oks, K.P. Savkin // Vacuum. – 2024. – V. 228. – P. 113512.

80. Shandrikov, M.V. Low-pressure high-current pulsed magnetron discharge with electron injection from a vacuum arc plasma emitter / M.V. Shandrikov, A.A. Cherkasov, E.M. Oks, A.V. Vizir // *Vacuum*. – 2024. – V. 219A. – P. 112721.
81. Krysina, O.V. Low-inertia method of control over nitrogen concentration in the PVD nitride coatings by non-self-sustained arc discharge with thermionic and hollow cathodes / O.V. Krysina, N.N. Koval, S.S. Kovalsky, V.V. Shugurov, I.V. Lopatin, N.A. Prokopenko, E.A. Petrikova // *Vacuum*. - 2021. – V. 187. –P. 110123.
82. Shugurov, V.V. QUINTA equipment for ion-plasma modification of materials and products surface and vacuum arc plasma-assisted deposition of coatings / V.V. Shugurov, N.N. Koval, O.V. Krysina, N.A. Prokopenko // *IOP Conf. Ser.: J. Phys.: Conf. Ser.* - 2019. – V. 1393(1-10). – P. 12131.
83. Vitizenko, L.G. Hollow-cathode low-pressure arc discharges and their application in plasma generators and charged-particle sources / L.G. Vintizenko, S.V. Grigoriev, N.N. Koval, V.S. Tolkachev, I.V. Lopatin, P.M. Schanin // *Russian Physics Journal*. - 2001. - V. 44(9). – P. 927-936.
84. Krysina, O.V. Synthesis of single-layer ZrN-coatings using vacuum-arc plasma-assisted deposition with plasma flow filtering / O.V. Krysina, V.V. Shugurov, N.A. Prokopenko, E.A. Petrikova, O.S. Tolkachev, Yu.A. Denisova // *Russian Physics Journal*. -2019. - V. 62(5). – P. 848-853.
85. Krysina, O.V. Generation of low-temperature plasma by low-pressure arcs for synthesis of nitride coatings / O.V. Krysina, N.N. Koval, I.V. Lopatin, V.V. Shugurov, S.S. Kovalsky // *J. Phys.: Conf. Ser.* - 2016. – V. 669. – P. 012032.
86. Krysina, O.V. Influence of nitrogen concentration on structure, composition and properties of nitride coatings deposited by vacuum arc plasma-assisted method / O.V. Krysina, V.V. Shugurov, N.A. Prokopenko, E.A. Petrikova // *Journal of Physics: Conf. Series*. - 2018. – V. 1115. – P. 032075.
87. Чернов, И.П. Свойства ZrO_2 и TiO_2 покрытий, полученных методом плазменно-ассистированного дугового напыления на циркониевом сплаве Э110 / И.П. Чернов, Е.В. Березнеева, Н.С. Пушилина, В.Н. Кудияров, Н.Н. Коваль, О.В. Крысина, В.В. Шугуров, С.В. Иванова, А.Н. Николаева // *ЖТФ*. - 2015. – Т. 85. – В. 2. – С. 102-106.
88. Ivanov, Yu.F. Superhard nanocrystalline Ti–Cu–N coatings deposited by vacuum arc evaporation of a sintered cathode / Yu.F. Ivanov, N.N. Koval, O.V. Krysina, T. Baumbach, S. Doyle, T. Slobodsky, N.A. Timchenko, R.M. Galimov, A.N. Shmakov // *Surface & Coatings Technology*. - 2012. – V. 207. – P. 430–434.
89. Koval, N.N. Generation of Low-Temperature Gas Discharge Plasma in Large Vacuum Volumes for Plasma Chemical Processes / N.N. Koval, Yu.F. Ivanov, I.V. Lopatin, Yu.H. Akhmadeev, V.V. Shugurov, O.V. Krysina, V.V. Denisov // *Russian Journal of General Chemistry*. - 2015. - V. 85. - № 5. – P. 1326–1338.

90. Ivanov, Yu.F. Multielement nitride coatings of quasi-equiatomic compositions synthesized by the ion-plasma method / Yu.F. Ivanov, Yu.H. Akhmadeev, N.N. Koval, V.V. Shugurov, E.A. Petrikova, O.V. Krysina, N.A. Prokopenko, O.S. Tolkachev // Russian Physics Journal. - 2023. - V. 65. - № 11. – P. 1855-1861.
91. Ivanov, Yu.F. Nitride Coatings Based on a High-Entropy Alloy Formed by the Ion-Plasma Method / Yu.F. Ivanov, Yu.H. Akhmadeev, N.N. Koval, V.V. Shugurov, E.A. Petrikova, O.V. Krysina, N.A. Prokopenko, O.S. Tolkachev // High Energy Chemistry. - 2023. - V. 57. - P. S77–S80.
92. Meger, R.A. Beam-generated plasmas for processing applications / R.A. Meger, D.D. Blackwell, R.F. Fernsler, M. Lampe, D. Leonhardt, W.M. Manheimer, D.P. Murphy, S.G. Walton // Physics of Plasmas. - 2001. – V. 8. – P. 2558-2564.
93. Fernsler, R.F. Production of large-area plasmas by electron beams / R.F. Fernsler, W.M. Manheimer, R.A. Meger, J. Mathew, D.P. Murphy, R.E. Pechacek, J.A. Gregor // Phys. Plasmas. - 1998. – V. 5. – P. 2137–2143.
94. Leonhardt, D. Generation of electron-beam produced plasmas and applications to surface modification / D. Leonhardt, C. Muratore, S.G. Walton, D.D. Blackwell, R.F. Fernsler, R.A. Meger // Surface and Coatings Technology. – 2004. – V. 177–178. – P. 682–687.
95. Muratore, C. Control of plasma flux composition incident on TiN films during reactive magnetron sputtering and the effect on film microstructure / C. Muratore, S.G. Walton, D. Leonhardt, R.F. Fernsler // J. Vac. Sci. Technol. A. - 2006. – V. 24. – P. 25–29.
96. Thornton J. Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons / J. Thornton // J. Vac. Sci. Technol. – 1978. – V. 15. – P. 171–177.
97. Leonhardt, D. Fundamentals and applications of a plasma-processing system based on electron-beam ionization / D. Leonhardt, S.G. Walton, R.F. Fernsler // Physics of plasmas. - 2007. – V.14. – P.057103.
98. Lock, E.H. Global model for plasmas generated by electron beams in low-pressure nitrogen / E.H. Lock, R.F. Fernsler, S.P. Slinker, I.L. Singer, S.G. Walton // J. Phys. D: Appl. Phys. - 2014. – V. 47. – P. 425206.
99. Burdovitsin, V. Hollow-cathode plasma electron gun for beam generation at forepump gas pressure / V. Burdovitsin, E. Oks // Rev. Sci. Instrum. - 1999. - V. 70. – P. 2975–2978.
100. Petrov, I. Mass and energy resolved detection of ions and neutral sputtered species incident at the substrate during reactive magnetron sputtering of Ti in mixed Ar+N₂ mixtures / I. Petrov, A. Myers, J.E. Greene, J.R. Abelson // J. Vac. Sci. Technol. A. - 1994. – V. 12. – P. 2846–2854
101. Walton, S.G. Electron-beam-generated plasmas for materials processing / S.G. Walton, C. Muratore, D. Leonhardt, R.F. Fernsler, D.D. Blackwell, R.A. Meger // Surface & Coatings Technology. - 2004. – V. 186. – P. 40–46.

102. Gall, D. Pathways of atomistic processes on TiN (001) and (111) surfaces during film growth: an ab initio study / D. Gall, S. Kodambaka, M.A. Wall, I. Petrov, J. E. Greene // J. Appl. Phys. - 2003. – V. 93. – P. 9086-9094.
103. Гаврилов, Н.В. Азотирование материалов в плазме электронного пучка / Н.В. Гаврилов, С.Н. Григорьев, Ю.Ф. Иванов, А.С. Каменецких, Н.Н. Коваль, Ю.А. Колубаева, А.С. Мамаев, А.Д. Тересов // Плазменная эмиссионная электроника. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2009. – С. 133-144.
104. Hahn, Y. Photon and Electron Interactions with Atoms, Molecules and Ions / Y. Hahn, A.K. Pradhan, H. Tawara, H.L. Zhang. -Landolt-Börnstein. Elementary Particles, Nuclei and Atoms. Collisions of Electrons with Atomic Ions; V.I/17; ed. Y. Itikawa. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 2001. - P. 3-219.
105. Жаринов А.В. Плазменный эмиттер электронов с сеточной стабилизацией. I / А. В. Жаринов, Ю. А. Коваленко, И. С. Роганов, П. М. Тюрюканов // ЖТФ. – 1986. – Т. 56. –В. 1. – С. 66–71.
106. Жаринов А.В. Плазменный эмиттер электронов с сеточной стабилизацией. II. / А.В. Жаринов, Ю.А. Коваленко, И.С. Роганов, П.М. Тюрюканов // ЖТФ. -1986. -Т. 56. - В. 4. - С. 687-693.
107. Крейнделъ, Ю.Е. Плазменные источники электронов / Ю.Е. Крейнделъ. М.: Атомиздат, 1977. – 144 с.
108. Габович, М.Д. Физика и техника плазменных источников ионов / М.Д. Габович. М.:Атомиздат, 1972. – 304 с.
109. Грановский, В.Л. Электрический ток в газе. Установившийся ток / В.Л. Грановский, под ред. Л.А. Сена, В.Е. Голанта // М: Наука, 1971. – 544 с.
110. Москалёв, Б.И. Разряд с полым катодом / Б.И. Москалев. М.: Энергия, 1969. – 184 с.
111. Галанский В. Л. Эмиссионные свойства анодной плазмы дугового контрагированного разряда низкого давления / В. Л. Галанский, Ю. Е. Крейнделъ, Е. М. Окс, А.Г. Рипп, П.М. Щанин // ЖТФ. - 1987. –Т. 57. –В. 5. - С. 877–882.
112. Жаринов А.В. К теории электронных коллекторов в газовом разряде / А.В. Жаринов, Ю.А. Коваленко // ЖТФ. - 1986. – Т. 56. –В. 4. – С. 681–686.
113. Завьялов, Ю.Е. Плазменные процессы в технологических электронных пушках / М. А. Завьялов, Ю. Е. Крейнделъ, А. А. Новиков, Л. П. Шантурин. - М.: Энергоатомиздат, 1989. – 255 с.
114. Борисов, Д.П. Генерация объемной плазмы дуговым разрядом с накалимым катодом / Д.П. Борисов, П.М. Щанин, Н.Н. Коваль // Известия вузов. Физика. - 1994. - Т. 37. - № 3. - С. 115-121.

115. Аксёнов, И.И. Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы / И.И. Аксенов - Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. — 212 с.
116. Кесаев, И.Г. Катодные процессы электрической дуги / И.Г. Кесаев - М.: Наука, 1968. - 244 с.
117. Koval, N.N. Generation of Low-Temperature Gas Discharge Plasma in Large Vacuum Volumes for Plasma Chemical Processes / N.N. Koval, Yu.F. Ivanov, I.V. Lopatin, Yu. N. Akhmadeev, V.V. Shugurov, O.V. Krysin, V.V. Denisov // Russian Journal of General Chemistry. – 2015. - V. 85. - P. 1326–1338.
118. Дороднов, А.М. Вакуумные эрозионные генераторы и ускорители плазмы на переменном токе / А.М. Дороднов, С.И. Мирошкин // ТВТ. – 1980. – Т. 18. – С. 1076-1087.
119. Martin, P.J. Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition / P.J. Martin, A. Bendavid // Thin Solid Films. – 2001. – V. 394. – P. 1-15.
120. Васин, А.И. О существовании вакуумной дуги с распределенным разрядом на расходуемом катоде / А.И. Васин, А.М. Дороднов, В.А. Петросов // Письма в ЖТФ. – 1979. – Т. 5. – P. 1499-1504.
121. Miller, H.G. A Review of Anode Phenomena in Vacuum Arcs / H.G. Miller // IEEE Transactions on Plasma Science. - 1985. - V. PS-13. – P. 242-252.
122. Kimblin, C.W. Anode Voltage Drop and Anode Spot Formation in dc Vacuum Arcs / J. Appl. Phys. - 1969. – V. 40. – P. 1744–1752.
123. Miller, H.G. Anode Modes in Vacuum Arcs: Update / H.G. Miller // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2007. – V. 45. – P. 2366-2374.
124. Полищук, В.П. Вакуумные дуги на испаряющихся горячих анодах / В.П. Полищук, И.М. Ярцев // ТВТ. – 1996. – Т. 34. – С. 385-391.
125. Дороднов, А.М. О новом типе вакуумной дуги в парах анода с нерасходуемым полым катодом / А.М. Дороднов, А.Н. Кузнецов, В.А. Петросов // Письма в ЖТФ. – 1979. – Т. 5. – С. 1001-1006.
126. Ehrich, H. The anodic vacuum arc and its application to coating / H. Ehrich, B. Hasse, M. Mausbach, K.G. Muller // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1990. – V. 8. – P. 2160-2164.
127. Musa, G. Studies on thermionic cathode anodic vacuum arcs / G. Musa, H. Ehrich, M. Mausbach // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1994. – V. 12. – P. 2887-2895.
128. Ehrich, H. Plasma Deposition of Thin Films Utilizing the Anodic Vacuum Arc / H. Ehrich, B. Hasse, M. Mausbach, K.G. Muller // IEEE Transactions on Plasma Science. -1990. - V.18. – P.895-903.
129. Musa, G. Electrical and Spectral Characteristics of a Heated Cathode Discharge in Metal Vapors / Contrib. Plasma Phys. – 1986. – V. 26. – P. 171-177.

130. Аньшаков, А.С. Способы увеличения ресурса электродов в дуговых плазмотронах / А.С. Аньшаков, В.А. Фалеев, М.В. Чередниченко // Теплофизика и аэромеханика. – 2017. – Т. 24. – № 1. – С. 143-148.
131. Delcroix, J.-L. Hollow Cathode Arcs / J.-L. Delcroix, A.R. Trindade // Adv. Electron. Electron Phys. - 1974. – V. 35. – P. 87–190.
132. Willins, D.J. A study of the electron emission processes in a hollow cathode discharge / D.J. Willins, R.L.F. Boyd // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1973. - V. 6. – P. 1447-1454.
133. Чередниченко, В.С. Сильноточные вакуумные дуги с полым катодом. Тепловое поле катода / В.С. Чередниченко // Известия СО АН СССР. Серия технических наук. – 1987. - № 7. – В. 2. – С. 91-96.
134. Lidsky L.M. Highly Ionized Hollow Cathode Discharge / L.M. Lidsky, S.D. Rothleder, D.J. Rose, S. Yosillkawa // J. Appl. Phys. – 1962. – V. 33. – P. 2490-2497.
135. Сериков, В.А. Исследования энергетических характеристик вакуумных плазмотронов с полыми катодами / В.А. Сериков, П.В. Домаров, М.В. Чередниченко, В.С. Чередниченко // Теплофизика и аэромеханика. - 2023. –Т. 30. - № 1. – С. 187-194.
136. Гаврилов, Н.В. Источник широких электронных пучков с самонакаливаемым полым катодом для плазменного азотирования нержавеющей стали / Н.В. Гаврилов, А.И. Меньшаков // ПТЭ. – 2011. – № 5. – С. 140-148.
137. Hershcovitch, A. Extraction of superthermal electrons in a high current, low emittance, steady state electron gun with a plasma cathode / A. Hershcovitch // Appl. Phys. Lett. – 1996. – V. 68. – P. 464–466.
138. Gushenets, V.I. Self-heated hollow cathode discharge system for charged particle sources and plasma generators/ V.I. Gushenets, A.S. Bugaev, E.M. Oks, P.M. Schanin, A.A. Goncharov // Rev. Sci. Instrum. – 2010. – V. 81. – P. 02B305.
139. Goebel, D.M. Potential fluctuations and energetic ion production in hollow cathode discharges / D.M. Goebel, K.K. Jameson, I. Katz, I.G. Mikellides // Phys. Plasmas. -2007. – V. 14. – P. 103508.
140. Moller, W. Surface processes and diffusion mechanisms of ion nitriding of stainless steel and aluminium / W. Moller, S. Parascandola, T. Telbizova, R. Gunzel, E. Richter // Surface and Coatings Technology. – 2001. – V. 136. – P. 73-79.
141. Ивлев, А.М. Долговечность алюминиевых катодов при малых давлениях газа / А.М.Ивлев, А.П.Коржавый, А.И.Москвина // Электронная техника, сер. Электровакуумные и газоразрядные приборы. – 1979. - Т. 8. - № 77. - С. 67-72.
142. Kamhawi, H. Development and Testing of High Current Hollow Cathodes for High Power Hall Thrusters / H. Kamhawi, J. Van Noord // 48th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. -2012. -AIAA-2012-4080.

143. Goebel, D.M. Extending Hollow Cathode Life for Electric Propulsion in Long-Term Missions / D.V. Goebel, I. Katz, J. Polk, I.G. Mikellides, K.K. Jameson, T. Liu // AIAA Space Conference, San Diego, California. -2004. - AIAA-2004-5911
144. Кресанов, В.С. Высокоэффективный эмиттер электронов на основе гексаборида лантана / В.С.Кресанов, Н.П.Малахов, В.В.Морозов, Н.Н.Семашко, В.Я.Шлюко. -М.: Энергоатомиздат, 1987.- 154 с.
145. Падерно, Ю.Б. Процесс разрушения спеченных изделий из порошка гексаборида лантана технической чистоты / Ю.Б.Падерно, Е.М.Дудник, З.А.Зайцева, Т.Н.Назарчук, Л.В.Страшинская, Л.И.Копылова, Е.В.Юхименко // Порошковая металлургия. – 1981. – Т. 4. – С. 56-60.
146. Мойжес, Б.Я. Физические процессы в оксидном катоде / Б.Я. Мойжес. - М.: Наука, 1968. - 479 с.
147. Киселев, А.Б. Металлооксидные катоды электронных приборов / А.Б. Киселев. - М.: МФТИ, 2001. – 240 с.
148. Самсонов, Г.В. Нитриды / Г.В. Нитриды. – Киев: Наукова думка, 1969. – 379 с.
149. Гаврилов, Н.В. Экспериментальное исследование условий перехода в сильноточный режим разряда с полым самонакаливаемым катодом из титана в среде азота / Н.В. Гаврилов, А.И. Меньшаков // ПЖТФ. – 2012. – Т. 38. - № 22. – С. 58–64.
150. Гаврилов, Н.В. Генерация сильноточного импульсного низкоэнергетического пучка в плазменном источнике электронов с самонакаливаемым катодом / Н.В. Гаврилов, А.И. Меньшаков // ЖТФ. – 2016. – Т. 86. – С. 30-36.
151. Майссел, Р. Технология тонких пленок. / Л. Майссел, Р. Гленг. Пер. с англ. под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. - М.:«Советское радио», 1977. – Т. 1. - 664 с.
152. Peterson, N.L. Diffusion in refractory metals / N.L. Peterson. - WADD Technical Report 60-793. 1961. – 184 p.
153. Визирь, А.В. Несамостоятельный тлеющий разряд с полым катодом для широкоапертурных ионных источников / А.В. Визирь, Е.М. Окс, П.М. Щанин, Г.Ю. Юшков // ЖТФ. – 1997. – Т. 67. -№ 6. – С. 27–31.
154. Limpaecher, R. Magnetic multipole containment of large uniform collisionless quiescent plasmas / R. Limpaecher, K.R. MacKenzie // Rev. Sci. Instrum. – 1973. - V. 44. - № 6. - P. 726–731.
155. Гаврилов, Н.В. Характеристики ионного источника с плазменным катодом и многополюсной магнитной системой удержания быстрых электронов / Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких // ЖТФ. – 2004. – Т. 74. -№ 9. – С. 97–102.
156. Абрамович, Л.Ю. Сверхплотный тлеющий разряд с полым катодом / Л.Ю. Абрамович, Б.Н. Клярфельд, Ю.Н. Настич // ЖТФ. - 1966. - Т. 36. - № 4. - С. 714 – 719.

157. Метель, А.С. Расширение рабочего диапазона давлений тлеющего разряда с полым катодом / А.С. Метель // ЖТФ. – 1984. – Т. 54. - № 2. – С. 241-247.
158. Younger, S.M. Distorted-electron impact ionization cross sections for the argon isoelectronic sequence / S. M. Younger // Phys. Rev. A. – 1982. – Т. 26. – P. 3177- 3186.
159. Cousinie, M.P. Variation du coefficient d'emission electronique secondaire de quelques metaux avec l'energie des ions incidents / M.P. Cousinie, N. Colombie, C. Fert, R. L. Simon // Comptes Rendus. – 1959. – Т. 249. – P. 387-389.
160. Удовиченко, С.Ю. Электрическая прочность ускоряющего промежутка в плазменном источнике заряженных частиц / С.Ю. Удовиченко // ЖТФ. – 2000. – Т. 70. -№ 3. – С. 19-23.
161. Гусева, Г.И. К вопросу о формировании и транспортировке электронного пучка в газе / Г.И. Гусева, М.А. Завьялов, Л.А. Неганова // РЭ. - 1984. - Т. 29. - № 8. - С. 1634 -1636.
162. Груздев, В.А. Отбор электронов из плазмы в присутствии газа в высоковольтном промежутке / В.А. Груздев, Ю.Е. Крейндель, Ю.М. Ларин // ТВТ. - 1973. – Т. 11. -№ 3. – С. 482–486.
163. Клярфельд, Б.Н. Анодная область в газовом разряде при низких давлениях / Б.Н. Клярфельд, Н.А. Неретина // ЖТФ. - 1958. - Т. 28. - № 2. - С. 291–315.
164. Крейндель, Ю.Е. Электрический пробой промежутка между плазмой и положительным электродом / Ю.Е. Крейндель, В.А. Никитинский // ЖТФ. – 1971. – Т. 51. - № 11. – С. 2378 – 2382.
165. Langmuir, I. The interaction of electron and positive ion space charge in cathode sheaths / I. Langmuir I. // Phys. Rev. – 1929. -V. 33.- P. 954-989.
166. Клярфельд, Б.Н. Характеристики зондов при положительных потенциалах и измерение плотности газа в разряде / Б.Н. Клярфельд, А.А. Тимофеев, Н.А. Неретина, Л.Г. Гусева. // ЖТФ. - 1955. - Т. 25. -№ 9. - С. 1581-1596.
167. Johnson, E.O. Floating Double Probe Method for Measurement in Gas Discharge / E.O. Johnson, L.A. Malter // Phys. Rev. - 1950. - V. 80. - № 1. – P. 58–71.
168. Козлов, О.В. Электрический зонд в плазме / О.В. Козлов. - М.:Атомиздат, 1969. – 291 с.
169. Гаврилов, Н.В. Исследование энергетических спектров электронов и ионов в пучке универсального плазменного источника / Н.В. Гаврилов // Изв. ВУЗов. Физика. - 1980. - Т. 23. - № 3. - С. 124-126.
170. Гаврилов, Н.В. Особенности функционирования плазменного катода с сеточной стабилизацией в двухступенчатом ионном источнике / Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких // ЖТФ. – 2006. – Т. 76. - № 2. – P. 57–61.

171. Мартенс, В.Я. Влияние параметров неравновесной плазмы газового разряда на величину отрицательного анодного падения потенциала / В. Я. Мартенс, Н. В. Жданова // Плазменная эмиссионная электроника. – Улан-Удэ. Изд-во БНЦ СО РАН, 2006. – С. 52-46.
172. Бакшт, Ф.Г. Исследование стационарного проводящего состояния сеточного ключевого элемента. I / Ф.Г. Бакшт, В.Б. Каплан, А.А. Костин, А.М. Марциновский, Ф.Н. Расулов, Н.Н. Свешникова, В.И. Сербин, В.Г. Юрьев // ЖТФ. – 1978. – Т. 48. - № 11. – С. 2273–2284.
173. Бакшт, Ф.Г. Исследование стационарного проводящего состояния сеточного ключевого элемента. II / Ф.Г. Бакшт, В.Б. Каплан, А.А. Костин, А.М. Марциновский, Ф.Н. Расулов, Н.Н. Свешникова, В.И. Сербин, В.Г. Юрьев // ЖТФ. – 1978. – Т. 48. - № 11. – С. 2285–2294.
174. Андронов, А.Н. К вопросу о распределении потенциала у витков сетки в плазменных ключевых элементах / А.Н. Андронов, А.М. Марциновский, И.И. Столяров, В.К. Шигалев // ЖТФ. – 2007. – Т. 77. -№ 6. – С.119–121.
175. Груздев, В.А. Влияние ионизации газа в высоковольтном промежутке с плазменным катодом на положение эмитирующей поверхности плазмы / В.А. Груздев, Ю.Е. Крейндель, Ю.М. Ларин // ЖТФ. – 1973. – Т. 43. -№ 11. – С.2318–2323.
176. Груздев, В.А. Эволюция вторичной плазмы в ускоряющем промежутке плазменных источников электронов при повышенном давлении / В.А. Груздев, В.Г. Залесский // ЖТФ. – 1996. – Т. 66. - № 7. – С.46-55.
177. Галанский, В.Л. О механизме переключения разрядного тока в эмиссионный канал плазменного источника электронов / В.Л. Галанский, В.А. Груздев, В.В. Илюшенко // ЖТФ. – 1993. – Т. 63. -№ 4. – С.58–66.
178. Бурачевский, Ю.А. О предельном рабочем давлении плазменного источника электронов на основе разряда с полым катодом / Ю. А. Бурачевский, В.А. Бурдовицин, А.В. Мытников, Е.М. Окс // ЖТФ. – 2001. - Т. 71. - № 2. - С.48-50.
179. Burachevskii, Yu.A. Generation of electron beams in the range of forevacuum pressures. / Yu.A. Burachevskii, V.A. Burdovitsin, M.N. Kuzemchenko, A.V. Mytnikov, E.M. Oks // Russian Physics Journal, 2001. - V. 44. - № 9. - С.996–1001.
180. Бурдовицин, В.А. Об электрической прочности ускоряющего промежутка плазменного источника электронов в форвакуумном диапазоне давлений / В.А. Бурдовицин, М.Н. Куземченко, Е.М. Окс // ЖТФ. – 2002. - Т. 72. - № 7. - С.134–136.
181. Майоров, С.А. О дрейфе ионов в газе во внешнем электрическом поле / С. А. Майоров // Физика плазмы. – 2009. – Т. 35. - № 9. – С.869–880.

182. Бурдовицин, В.А. Особенности формирования однородного ленточного пучка электронов плазменным источником в форвакуумной области давлений / В.А. Бурдовицин, Ю.А. Бурачевский, Е.М. Окс, М.В. Федоров // ЖТФ. – 2004. – Т. 74. - № 1. – С.104-107.
183. Jones, R. Optimization and Performance of Electrostatic Particle Analyzers / R. Jones // Rev. Sci. Instrum. – 1978. – V. 49. - № 1. – P.21–23.
184. Райзер, Ю.П. Физика газового разряда. / Ю.П. Райзер. - М:Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1992. – 536 с.
185. Груздев, В.А. О возможном механизме автомодуляции электронного тока плазменного эмиттера / В.А. Груздев, В.Г. Залесский, И.С. Русецкий // Плазменная эмиссионная электроника. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2012. – С. 21-28.
186. Wetzer, R.C. Absolute cross sections for electron-impact ionization of the rare-gas atoms by the fast-neutral-beam method / R.C. Wetzer, F.A. Baiocchi, T.R. Hayes, R.S. Freund // Phys. Rev. A. – 1987. – V. 35. - № 2. – P. 559 – 577.
187. Бурдовицин, В.А. Расширение рабочего диапазона форвакуумных плазменных источников электронов в область более высоких давлений / В.А. Бурдовицин, А.К. Гореев, А.С. Климов, А.А. Зенин, Е.М. Окс // ЖТФ. – 2012. – Т. 82. -№ 8. – С. 62 – 66.
188. Мигулин, В.В. Основы теории колебаний / В.В. Мигулин, В.И. Медведев, Е.Р. Мустель, В.Н. Парыгин. - М:Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1978. – 392 с.
189. Харкевич, А.А. Автоколебания / А.А. Харкевич. - М:Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1954. – 170 с.
190. Schottky, W. Diffusionstheorie der positiven Säule / W. Schottky // Phys. Zeits. – 1924. – V. 25. – № 23. – P. 635-640.
191. Reif, F. Fundamentals of Statistical and Thermal Physics / F. Reif. -McGraW-Hill:New York, 1965. – 651 p.
192. Madson, J.M. Mobility of argon ions in argon / J.M. Madson, H.J. Oskam // Physics Letter. – 1967. – V. 25A. - № 5. – P.407 – 408.
193. Baksht, F.G. An investigation of low-voltage beam discharge in helium. II: theory / F.G. Baksht, V.F. Lapshin, A.S. Mustafaev // J. Phys. D. - 1995. - V. 28. - P. 694–700.
194. Мустафаев, А.С. Динамика электронных пучков в плазме / А.С. Мустафаев // ЖТФ. – 2001. – Т. 71. -№ 4. – С. 111 – 121.
195. Lock, E. Experimental and Theoretical Estimation of Excited Species Generation in Pulsed Electron Beam–Generated Plasmas Produced in Pure Argon, Nitrogen, Oxygen, and Their Mixtures / E. Lock, R.F. Fernsler, S. Slinker, S.G. Walton. – Washington:Naval Research Laboratory, 2011. – Memorandum report NRL/MR/6750-11-9333.

196. Janev, R.K. Cross section and rate coefficients for electron-impact ionization of hydrocarbon molecules / R.K. Janev, J.G. Wang, I. Murakami, T. Kato // NIFS-DATA-68, 2001. – 123 p.
197. Zhecheva, A. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods / A. Zhecheva, W. Sha, S. Malinov, A. Long // Surface & Coatings Technology. – 2005. – V. 200. – P. 2192 – 2207.
198. Гаврилов, Н.В. Низкотемпературное азотирование титана в плазме низкоэнергетического электронного пучка / Н.В. Гаврилов, А.С. Мамаев // ПЖТФ. – 2009. – Т. 35. - № 15. – С. 7-64.
199. Ахмадеев, Ю.Х. Азотирование технически чистого титана в тлеющем разряде с полым катодом / Ю.Х. Ахмадеев, И.М. Гончаренко, Ю.Ф. Иванов, Н.Н. Коваль, П.М. Щанин // ПЖТФ. - 2005. - Т. 31, № 13. - С. 24 - 30.
200. Sun, Y. Low temperature plasma carburising of austenitic stainless steels for improved wear and corrosion resistance / Y. Sun, X. Li, T. Bell // Surface Engineering. – 1999. – V. 15(1). – С. 49–54.
201. Lei, M.K. Plasma source ion carburizing of steel for improved wear resistance / M.K. Lei, Z.L. Zhang // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1998. – V. 16. – P. 524–529.
202. Скорынина, П.А. Влияние низкотемпературной цементации в плазме электронного пучка на упрочнение и шероховатость поверхности метастабильной аустенитной стали / П.А. Скорынина, А.В. Макаров, А.И. Меньшаков, А.Л. Осинцева // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2019. – Т. 21. - № 2. – С. 97–109.
203. Greene, J.E. Epitaxial crystal growth by sputter deposition: Applications to semiconductors. Part I / J.E. Green // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. -1984. – V. 11. - № 1. – P. 47 – 97.
204. Андронов, А.А. Электронно-лучевое осаждение покрытий из циркониевой керамики форвакуумным плазменным источником электронов / А.А. Андронов, Д.Б. Золотухин, А.Ю. Назаров, Е.М. Окс, К.Н. Рамазанов, А.В. Тюньков, Ю.Г. Юшков // Прикладная физика. – 2023. - № 5. – С. 91 – 96.
205. Krysina, O.V. PVD gradient and multilayer coatings deposited by vacuum-arc plasma-assisted method / O.V. Krysina, N.N. Koval, Yu.F. Ivanov, N.A. Prokopenko, V.V. Shugurov // Proc. 15th International Conference "Gas Discharge Plasmas and Their Applications" GDP 2021. – Ekaterinburg, 2021. - P. 128.
206. Sherman, A. Plasma-assisted chemical vapor deposition processes and their semiconductor applications / A. Shaerman // Thin Solid Films. – 1984. – V. 113. - № 2. - P. 135–149.
207. Gavrilov, N.V. Comparison testing of diamond-like a-C:H coatings prepared in plasma cathode-based gas discharge and ta-C coatings deposited by vacuum arc / N.V. Gavrilov, A.S. Mamaev, S.A.

- Plotnikov, A.P. Rubshtein, I.Sh. Trakhtenberg, V.A. Ugov // *Surface & Coatings Technology*. – 2010. – V. 204. – P. 4018 – 4024.
208. Ducros, C. Characterization of inductively amplified devices implanted in an industrial PVD system / C. Ducros, V. Benevent, P. Juliet, F. Sanchette // *Surf. Coat. Technol.* – 2003. – V. 163/164. – P. 641-648.
209. Muratore, C. Control of plasma flux composition incident on TiN films during reactive magnetron sputtering and the effect on film microstructure / C. Muratore, S.G. Walton, D. Leonhardt, R.F. Fernsler // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2006. – V. 24. – P. 25–29.
210. Kuzel, R. Complex XRD microstructural studies of hard coatings applied to PVD-deposited TiN films. Part II. Transition from porous to compact films and microstructural inhomogeneity of the layers / R. Kuzel, R. Cerny, V. Valvoda, M. Blomberg, M. Merisalo, S. Kadlec // *Thin Solid Films*. – 1995. – V. 268. – P. 72–82.
211. Ribeiro, E. Effect of ion bombardment on properties of d.c. sputtering superhard (Ti, Si, Al)N nanocomposite coatings / E. Ribeiro, A. Malczyk, S. Carvalho, L. Rebouta, J.V. Fernandes, E. Alves, A.S. Miranda // *Surface and Coatings Technology*. – 2002. – V. 151–152. – P. 515–520.
212. Pedersen, K. Texture and microstructure of Cr₂O₃ and (Cr,Al)₂O₃ thin films deposited by reactive inductively coupled plasma magnetron sputtering / K. Pedersen, J. Bottiger, M. Sridharan, M. Sillassen, P. Eklund // *Thin Solid Films*. – 2010. – V. 518. – P. 4294 – 4298.
213. Голятина, Р.И. Сечения столкновений электронов с атомами инертных газов / Р.И. Голятина, С.А. Майоров // *Прикладная физика*. – 2021. - № 3. – С. 11–16.
214. Petrov, G.M. Controlling the electron energy distribution function of electron beam generated plasmas with molecular gas concentration: II. Numerical modeling / G.M. Petrov, D.R. Boris, Tz.B. Petrova, E.H. Lock, R.F. Fernsler, S.G. Walton // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2013. – V. 22. - P. 065005.
215. Lock, E. Physio-Chemical Modifications of Polystyrene and Poly(propylene) Surfaces by Electron Beam-Generated Plasmas Produced in Argon / E.H. Lock, S.G. Walton, R.F. Fernsler // *Plasma Process. Polym.* – 2009. – V. 6. - P. 234–245.
216. Depla, D. Magnetron sputter deposition: Linking discharge voltage with target properties / D. Depla // *Thin Solid Films*. – 2009. – V. 517. – P. 2825–2839.
217. Бугаев, А.С. Сравнительный анализ процессов нанесения покрытий с использованием вакуумного и газового магнетрона / А.С. Бугаев, А.В. Визирь, В.И. Гушенец, А.Г. Николаев, Е.М. Окс, В.П. Фролова, Г.Ю. Юшков // *Плазменная эмиссионная электроника*. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2023. - С. 150–158.

218. Визирь, А.В. Генератор газометаллической плазмы на основе разряда с инжекцией электронов / А.В. Визирь, Е.М. Окс, А.В. Тюньков, М.В. Шандриков // Приборы и техника эксперимента. – 2011. - № 2. – С. 73–77.
219. Vizir, A.V. Effective Source of High Purity Gaseous Plasma / A.V. Vizir, E.M. Oks, M.V. Shandrikov, G.Yu. Yushkov // Proc. VII Conf. Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. Tomsk, Russia. - 2004. - P. 81–84.
220. Honke, D.K. Reactive sputter deposition: a quantitative analysis / D.K. Honke, D.J. Schmatz, M.D. Hurley // Thin Solid Films. – 1984. – V. 118. – P. 301–310.
221. Safi, I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review / I. Safi // Surface and coating technology. – 2000. – V. 127. – P. 203-219.
222. Lee, M.K. Liquid impact erosion mechanism and theoretical impact stress analysis in TiN-coated steam turbine blade materials / M.K. Lee, W.W. Kim, C.K. Rhee, W.J. Lee // Metall. Mater. Trans. A. – 1999. – V. 30. – P. 961–968.
223. Perry, A. Rapid thermal processing of TiN coatings deposited by chemical and physical vapor deposition using a low-energy, high-current electron beam: Microstructural studies and properties / A. Perry, J. Matossian, S. Bull, D. Proskurovsky, P. Rice-Evans, T. Page, D. Geist, J. Taylor, J. Vajo, R. Doty, V. Rotshtein, A. Markov // Metall. Mater. Trans. A. – 1999. – V. 30. – P. 2931–2939.
224. Van Stappen, M. Deposition and Properties of Thick Corrosion and Wear-Resistant Ti₂N Coatings / M. Van Stappen, K. De Bruy, C. Quaeys, L.M. Stals, V. Poulek // Surf. Coat. Technol. – 1995. – V. 74–75. - P. 143–146.
225. Subramanian, B. Influence of substrate temperature on the materials properties of reactive DC magnetron sputtered Ti/TiN multilayered thin films / B. Subramanian, R. Ananthakumar, V.S. Vidhya, M. Jayachandran // Materials Science and Engineering B. – 2011. –V. 176. – P. 1–7.
226. Musil, J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness / J. Musil // Surface & Coatings Technology. -2012. –V. 207. –P. 50–65.
227. Berg, S. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes / S. Berg, T. Nyberg // Thin Solid Films. – 2005. - V. 476. – P. 215-230.
228. Vossen, J.L. Thin Film Processes / J.L. Vossen, W. Kern // New York: Academic Press, 1978. - 564 p.
229. Depla, D. Determination of the effective electron emission yields of compound materials / D. Depla, X.Y. Li, S. Mahieu, R. De Gryse // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2008. – V. 41. –P. 202003
230. Eckstein, W. Sputtering Yields / W. Eckstein // Topics in Applied Physics. – 2007. – V. 110. – P. 33–187.

231. Dasgupta, A. Electron-impact excitation from the ground and the metastable levels of Ar I / A. Dasgupta, M. Blaha, J. L. Giuliani // *Phys. Rev. A.* – 1999. – V. 61. – P. 012703.
232. Sola, A. On the use of the line-to-continuum intensity ratio for determining the electron temperature in a high-pressure argon surface-microwave discharge / A. Sola, M.D. Calzada, A. Gamero // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1995. – V. 28. – P. 1099-1110.
233. Lock, E.H. Electron beam-generated Ar/N₂ plasmas: The effect of nitrogen addition on the brightest argon emission lines / E.H. Lock, Tz.B. Petrova, G.M. Petrov, D.R. Boris, S.G. Walton // *Phys. Plasmas.* – 2016. – V. 23. - P. 043518.
234. Cheng, Z.W. Determination of the rate coefficients of the electron-impact excitation from the metastable states to 2p states of argon by the emission line ratios in an afterglow plasma / Z.W. Cheng, X.M. Zhu, F.X. Liu, Y.K. Pu // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2014. – V. 47. – P. 275203.
235. Czerwicz, T. Mode transitions in low pressure rare gas cylindrical ICP discharge studied by optical emission spectroscopy / T. Czerwicz, D.B. Graves // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2004. – V. 37. – P. 2827-2840.
236. Kimura, T. Experimental and theoretical investigations of DC glow discharges in argon-nitrogen mixtures / T. Kimura, K. Akatsuka, K. Ohe // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1994. – V. 27. – P. 1664-1671.
237. Debal, F. Analysis of DC magnetron discharges in Ar–N₂ gas mixtures. Comparison of a collisional–radiative model with optical emission spectroscopy / F. Debal, J. Bretagne, M. Jumet, M. Wautelet, J. P. Dauchot, M. Hecq // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 1998. – V. 7. – P. 219–229.
238. Czerwicz, T. Nitrogen dissociation in a low pressure cylindrical ICP discharge studied by actinometry and mass spectrometry / T. Czerwicz, F. Greer, D.B. Graves // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2005. – V. 38. – P. 4278–4289.
239. Lee, Y.W. Dissociation fraction in low-pressure inductively coupled N₂-Ar and O₂-Ar plasmas / Y.W. Lee, H. Lee, T.H. Chung // *Current Applied Physics.* – 2011. – V. 11. – P. S187-S191.
240. Debal, F. Optical emission of magnetron discharges as a function of the composition of argon—nitrogen gas mixtures / F. Debal, J. Bretagne, A. Ricard, M. Jumet, M. Wautelet, J.P. Dauchot, M. Hecq // *Surf. Coat. Technol.* – 1998. – V.98. – P.1387-1394.
241. Berg, S. Upgrading the “Berg-model” for reactive sputtering processes / S. Berg, E. Sarhammar, T.Nyberg // *Thin Solid Films.* – 2014. – V. 565. – P. 186–192.
242. Fromm, E. Interaction of oxygen and nitrogen with clean transition metal surfaces / E. Fromm, O. Mayer // *Surface Science.* – 1978. – V. 74. – P. 259-275.
243. Mao, D. Ionized physical vapor deposition of titanium nitride: Plasma and film characterization / D. Mao; K. Tao; J. Hopwood // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 2002. – V. 20. – P. 379–387.

244. Grigorov, G.I. Apparent and real values of common gas sticking coefficients on titanium films and application to getter pump devices with periodic active film renovation / G.I. Grigorov // *Vacuum*. – 1984. – V. 34. – P. 513-517.
245. Sanchette, F. Sputtering of Al-Cr and Al-Ti composite targets in pure Ar and in reactive Ar-N₂ plasmas / F. Sanchette, T. Czerwicz, A. Billard, C. Frantz // *Surf. Coat. Technol.* – 1997. – V. 96. – P. 184-190.
246. Singh, K. Experimental verification of model for prediction of coating composition deposited by sputtering using mosaic target in nitrogen / K. Singh, A. C. Bidaye, A. K. Suri // *Vacuum*. – 2011. – V. 86. – P. 56-61.
247. Oliver, W.C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.C. Oliver, G.M. Pharr // *J. Mater. Res.* – 1992. – V. 7(6). – P. 1564-1583.
248. Андриевский, Р.А. Синтез и свойства пленок внедрения / Р.А. Андриевский // *Успехи химии*. – 1997. – Т. 66(1). – С. 57-77.
249. Vaz, F. Influence of nitrogen content on the structural, mechanical and electrical properties of TiN thin films / F. Vaz, J. Ferreira, E. Ribeiro, L. Rebouta, S. Lanceros-Mendez, J.A. Mendes, E. Alves, Ph. Goudeau, J.P. Riviere, F. Ribeiro, I. Moutinho, K. Pischow, J. de Rijk // *Surf. Coat. Technol.* – 2005. – V. 191. – P. 317-323.
250. Sundgren, J.E. A review of the present state of art in hard coatings grown from the vapor phase / J.E. Sundgren, H.T.G. Hentzell // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 1986. – V. 4. – P. 2259–2279.
251. Sue, J.A. Development of arc evaporation of non-stoichiometric titanium nitride coatings / J.A. Sue // *Surf. Coat. Technol.* – 1993. – V. 61. – P. 115-120.
252. Musil, J. New results in d.c. reactive magnetron deposition of TiN_x films / J. Musil, S. Kadlec, J. Vyskocil // *Thin Solid Films*. – 1988. – V. 167. – P. 107-119.
253. Valvoda, V. Structure of thin films of titanium nitride / V. Valvoda // *J. Alloys and Compounds*. – 1995. – V. 219. – P. 83-87.
254. Hall, E.O. The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results / E.O. Hall // *Proceed. Phys. Soc. B*. – 1951. – V. 64(9). – P. 747–753.
255. Wong-Ng, W. Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns of Sixteen Ceramic Phases / W. Wong-Ng, H.F. McMurdie, B. Paretskin, C.R. Hubbard, A.L. Dragoo, J.M. Stewart // *Powder Diffraction*. – 1987. – V. 2(3). – P. 191-202.
256. Zhao, J.P. Overall energy model for preferred growth of TiN films during filtered arc deposition / J.P. Zhao, X. Wang, Z.Y. Chen, S.Q. Yang, T.S. Shi, X.H. Liu // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1997. – V. 30. – P. 5–12.

257. Musil, J. Reactive sputtering of TiN films at large substrate to target distances / J. Musil, S. Kadlec // *Vacuum*. – 1990. – V. 40(5). – P. 435-444.
258. Luo, Q. Hybrid HIPIMS and DC magnetron sputtering deposition of TiN coatings: Deposition rate, structure and tribological properties / Q. Luo, S. Yang, K. E. Cooke // *Surf. Coat. Technol.* – 2013. – V. 236. – P. 13-21.
259. Mayrhofer, P.H. A comparative study on reactive and non-reactive unbalanced magnetron sputter deposition of TiN coatings / P.H. Mayrhofer, F. Kunc, J. Musil, C. Mitterer // *Thin Solid Films*. – 2002. – V. 415. – P. 151–159.
260. Hultman, L. Highflux lowenergy (20 eV) N^{+2} ion irradiation during TiN deposition by reactive magnetron sputtering: Effects on microstructure and preferred orientation / L. Hultman, J. E. Sundgren, J. E. Greene, D. B. Bergstrom, I. Petrov // *J. Appl. Phys.* – 1995. – V. 78. – P. 5395-5403.
261. Perry, A.J. On the residual stress and picostructure of titanium nitride films-II. A picostructural model. / A.J. Perry, V. Valvoda, D. Rafaja // *Vacuum*. – 1994. – V. 45(1). – P. 11-14.
262. Czyzniewski A. Deposition and some properties of nanocrystalline, nanocomposite and amorphous carbon-based coatings for tribological applications / A. Czyzniewski, W. Precht // *J. Mater. Processing Technol.* – 2004. – V. 157–158. – P. 274–283.
263. Galvan, D. Influence of deposition parameters on the structure and mechanical properties of nanocomposite coatings / D. Galvan, Y. T. Pei, J. Th. M. De Hosson // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – V. 201. – P. 590-598.
264. Кавалейро, А Наноструктурные покрытия / А. Кавалейро, Д. де Хоссон. М.: Техносфера, 2011. - 752 с.
265. Гаврилов, Н.В. Осаждение алмазоподобных а-C:H покрытий в несамостоятельном разряде с плазменным катодом / Гаврилов Н.В., Кайгородов А.С., Мамаев А.С. // *Письма в ЖТФ*. - 2009. - Т. 35. - С. 69-75.
266. Gavrilov, N.V. Effect of Anode Dimensions on Characteristics of Nonself-Sustained Hollow Cathode Discharge / N.V. Gavrilov, O.A. Bureyev, D.R. Emlin, A.S. Kamenetskikh // *Proc. 15th Int. Symposium on High-Current Electronics*. Tomsk.: Publising House IAO SB RAS. -2008. - P. 175-178.
267. Schmidtova, T. Study of hybrid PVD–PECVD process of Ti sputtering in argon and acetylene / T. Schmidtova, P. Soucek, P. Vasina, J. Schafer // *Surf. Coat. Technol.* – 2011. – V. 205. – P. S299-S302.
268. Soucek, P. Evaluation of composition, mechanical properties and structure of nc-TiC/a-C:H coatings prepared by balanced magnetron sputtering / P. Soucek, T. Schmidtova, L. Zabransky, V. Buršíková, P. Vašina, O. Caha, M. Jílek, A. El Mel, P. Tessier, J. Schäfer, J. Buršík, V. Peřina, R. Mikšová // *Surf. Coat. Technol.* – 2012. – V. 211. – P. 111-116.

269. Morris, M.C. Standard X-ray diffraction powder patterns. Section 18. / M.C. Morris, H.F. McMurdie, E.H. Evans, B. Paretkin, H. Parker, N. P. Pyrras, C. R. Hubbard, // NBS Monograph. – 1981. – V. 25. – Sec. 18 - P.73
270. Lewin, E. Design of the lattice parameter of embedded nanoparticles / E. Lewin, M. Rasander, M. Klintenberg, A. Bergman, O. Eriksson, U. Jansson // Chemical Physics Letters. -2010. – V. 496. – P. 95–99.
271. Jansson, U. Sputter deposition of transition-metal carbide films — A critical review from a chemical perspective / U. Jansson, E. Lewin // Thin Solid Films. – 2013. – V. 536. – P. 1-24.
272. Baby A. Acetylene–argon plasmas measured at a biased substrate electrode for diamond-like carbon deposition: I. Mass spectrometry, A. Baby, C.M.O. Mahony, P. Lemoine // Plasma Sources Sci. Technol. - 2011. – V. 20. - P. 015003.
273. Gordillo-Vazquez, F.J. Influence of the pressure and power on the non-equilibrium plasma chemistry of C_2 , C_2H , C_2H_2 , CH_3 and CH_4 affecting the synthesis of nanodiamond thin films from C_2H_2 (1%)/ H_2 /Ar-rich plasmas / F. J. Gordillo-Vazquez, J. M. Albella // Plasma Sources Sci. Technol. – 2004. – V. 13. – P. 50-57.
274. Benedikt, J. Acetylene Chemistry in Remote Plasmas: Implications for the a-C:H Growth Mechanism. / J. Benedikt - Eindhoven: Eindhoven Univ. Technol., 2004. -168 p.
275. Hayashi, M. Bibliography of Electron and Photon Cross Sections with Atoms and Molecules Published in the 20th Century. Argon. / M. Hayashi. // Tokyo, Japan, - 2003 NIFS-DATA-72.
276. Shaha, K.P. Effect of process parameters on mechanical and tribological performance of pulsed-DC sputtered TiC/a-C:H nanocomposite films / K.P. Shaha, Y.T. Pei, D. Martinez-Martinez, J.C. Sanchez-Lopez, J.Th.M. De Hosson // Surf. Coat. Technol. - 2010. – V. 205. – P. 2633-2642.
277. de Graaf, A. Argon ion-induced dissociation of acetylene in an expanding Ar/ C_2H_2 plasma / A. de Graaf, M.F.A.M. van Hest, M.C.M. van de Sanden, K.G.Y. Letourneur, D.C. Schram // Appl. Phys. Lett. – 1999. – V. 74. – P. 2927-2929.
278. Jacob, W. Surface reactions during growth and erosion of hydrocarbon films / W. Jacob // Thin Solid Films. – 1998. – V. 326. – P. 1–42.
279. Fergus, J.W. Metallic interconnects for solid oxide fuel cells / J.W. Fergus // Materials Science and Engineering A. -2005. – V. 397. – P. 271–283.
280. Bateni, M.R. Spinel coatings for UNS 430 stainless steel interconnects / M.R. Bateni, P. Wei, X. Deng, A. Petric // Surface & Coatings Technology. – 2007. – V. 201. – P. 4677–4684.
281. Wu J. Pulse plating of Mn–Co alloys for SOFC interconnect applications / J. Wu, C. D. Johnson, Y. Jiang, R. S. Gemmen, X. Liu // Electrochimica Acta. – 2008. – T. 54. – C. 793–800.

282. Shaigan, N. A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects / N. Shaigan, W. Qu, D.G. Ivey, W. Chen // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – P. 1529–1542.
283. Fontana, S. Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys / S. Fontana, R. Amendola, S. Chevalier, P. Piccardo, G. Caboche, M. Viviani, R. Molins, M. Sennour // *Journal of Power Sources*. – 2007. – V. 171. – P. 652–662.
284. Kaufman, H.R. End-Hall ion source / H.R. Kaufman, R.S. Robinson, R.I. Seddon // *J. Vacuum Sci. Technol.* – 1987. – V. A5. – P. 2081- 2084.
285. Vidales, J.L.M. Low temperature preparation of manganese cobaltite spinels $[\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4 (0 \leq x \leq 1)]$ / J.L.M. Vidales, O. Garcia-Martinez, E. Vila, R.M. Rojas, M.J. Torralvo // *Mat. Res. Bull.* – 1993. – V.28. – P. 1135-1143.
286. Wickham, D.G. Crystallographic and magnetic properties of several spinels containing trivalent JA-1044 manganese / D.G. Wickham, W.J. CROFT // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1958. – V. 7. – P. 351-360.
287. Голиков, Ю.В. Диаграмма состояния системы Co-Mn-O / Ю.В. Голиков // *Неорганические материалы*. – 1988. - Т. 24. - № 7. – С. 1145-1149.
288. Naka, S. On the Formation of Solid Solution in $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ System / S. Naka, M. Inagaki, T. Tanaka // *J. Mat. Sci.* – 1972. – V. 7. – P. 441-444.
289. Гегузин, Я.Е. Диффузионная зона / Я.Е. Гегузин. – М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1979. – 344 с.
290. Wu, J. The performance of solid oxide fuel cells with Mn–Co electroplated interconnect as cathode current collector / J. Wu, C.D. Johnsona, R.S. Gemmen, X. Liu // *J. Power Sources*. – 2009. – V. 189. – P. 1106 – 1113.
291. Yang, Z. Thermal Growth and Performance of Manganese Cobaltite Spinel Protection Layers on Ferritic Stainless Steel SOFC Interconnects / Z. Yang, G. Xia, S. P. Simner, J. W. Stevenson // *J. Electrochem. Society*. – 2005. – V. 152. - № 9. – P. A1896 - A1901.
292. Mardare, C.C. Thermally Oxidized Mn–Co Thin Films as Protective Coatings for SOFC Interconnects / C.C. Mardare, M. Spiegel, A. Savan, A. Ludwig // *J. Electrochem. Soc.* – 2009. – V. 156. - № 12. – P. B1431 – B1439.
293. Yang, Z. Selection and Evaluation of Heat-Resistant Alloys for SOFC Interconnect Applications / Z. Yang, K.S. Weil, D.M. Paxton, J.W. Stevenson // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – V. 150. - № 9. – P. A1188 – A1201.

294. Zhu, W.Z. Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells / W. Z. Zhu, S.C. Deevi // *Mater. Sci. Engin.* – 2003. – V. A348. – P. 227-243.
295. Tarre, A. Atomic layer deposition of Cr₂O₃ thin films: Effect of crystallization on growth and properties. / A. Tarre, J. Aarik, H. Mandar, A. Niilisk, R. Parna, R. Rammula, T. Uustare, A. Rosental, V. Sammelselg // *Applied Surface Science.* – 2008. – V. 254. - P. 5149–5156.
296. Belogolovsky, I. Chromia scale adhesion on 430 stainless steel: Effect of different surface treatments / I. Belogolovsky, P.Y. Hou, C.P. Jacobson, S.J. Visco // *J. Power Sources.* – 2008. – V. 182. – P. 259–264.
297. Гаврилов, Н.В. Длительные испытания системы La-Sr-Mn катод-стальной токовый коллектор с Mn-Co-O покрытием, нанесенным методом магнетронного распыления / Н.В. Гаврилов, В.В. Иванов, А.С. Каменецких, А.С. Липилин, А.С. Мамаев, А.В. Никонов, Ал.А. Ремпель // *Физика и химия обработки материалов.* – 2010. - № 4. - P. 44-50.
298. Petric, A. Electrical Conductivity and Thermal Expansion of Spinel at Elevated Temperatures / A. Petric, H. Ling // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2007. – V. 90. - № 5. – P. 1515–1520.
299. Jablonski, P.D. Exploration of alloy 441 chemistry for solid oxide fuel cell interconnect application / P.D. Jablonski, C.J. Cowen, J.S. Sears // *Journal of Power Sources.* – 2010. – V. 195. – P. 813–820.
300. Liu, H. Reactive element effects on the ionic transport processes in Cr₂O₃ scales / H. Liu, M. M. Stack, S. B. Lyon // *Solid State Ionics.* – 1998. – V. 109. - № 3-4. – P. 247-257.
301. Crofer 22 APU Material Data Sheet No. 4046, http://www.thyssenkrupp-vdm-fareast.com/media/down/datasheets/heatres/new/crofer22apu_e.pdf, ThyssenKrupp VDM GmbH, 2005.
302. Yang, Z. Ce-Modified (Mn,Co)₃O₄ Spinel Coatings on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications / Z. Yang, G. Xia, Z. Nie, J. Templeton, J.W. Stevenson, *Electrochemical and Solid-State Letters.* – 2008. – V. 11, № 8. – P. B140-B143.
303. Xin, X. A high performance nano-structure conductive coating on a Crofer22APU alloy fabricated by a novel spinel powder reduction coating technique / X. Xin, S. Wang, Q. Zhu, Y. Xu, T. Wen // *Electrochemistry Communications.* – 2010. – V. 12. – P. 40–43.
304. Hauffe, K. Reaktionen in und an Festen Stoffen / K. Hauffe. – Heidelberg: Springer Berlin, 1966. – 968 с.
305. Chen, L. Oxidation Kinetics of Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄-Coated Haynes 230 and Crofer 22 APU for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects / L.Chen, E.Y.Sun, J.Yamanis, N.Magdefrau // *Journal of The Electrochemical Society.* – 2010. – V. 157. - № 6 – P. B931-B942.
306. Alman, D.E. Effect of minor elements and a Ce surface treatment on the oxidation behavior of an Fe–22Cr–0.5Mn (Crofer 22APU) ferritic stainless steel / D.E.Alman, P.D.Jablonski // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2007. – V. 32. – P. 3743–3753.

307. Wei, W. Oxidation resistance and electrical properties of anodically electrodeposited Mn–Co oxide coatings for solid oxide fuel cell interconnect applications / W. Wei, W. Chen, G. Ivey // *Journal of Power Sources*. – 2009, - V. 186. – P. 428–434.
308. Самсонов, Г.В. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Г.В. Самсонов // М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
309. Przybylski, K. Grain Boundary Segregation of Yttrium in Chromia Scales. / K. Przybylski, A.J. Garatt-Reed, G.J. Yurek // *Journal of The Electrochemical Society*. - 1988. – V. 135. - № 2. – P. 509-517.
310. Przybylski, K. The Influence of Implanted Yttrium on the Microstructures of Chromia Scales Formed on a Co-45 Weight Percent Cr Alloy / K. Przybylski, G.J. Yurek // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1988. – V. 135. - № 2. – P. 517-523.
311. Chevalier, S. Formation of perovskite type phases during the high temperature oxidation of stainless steels coated with reactive element oxides / S. Chevalier, J.P. Larpin. // *Acta Materialia*. – 2002. – V. 50. – P. 3105-3114.
312. Picado, P. Interconnect materials for next-generation solid oxide fuel cells / P. Pacado, R. Amendola, S. Fontana, S. Chavalier, G. Caboches, P. Gannon // *J. Appl. Electrochem*. – 2009. – V. 39. – P. 545–551.
313. Huang, K. Characterization of iron-based alloy interconnects for reduced temperature solid oxide fuel cells / K. Huang, P.Y. Hou, J.B. Goodenough // *Solid State Ionics*. – 2000. – V.129. - № 1-4. - P. 237–250.
314. Montero, X. Spinel and Perovskite Protection Layers Between Crofer22APU and La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃ Cathode Materials for SOFC Interconnects / X. Montero, N. Jordan, J. Piron-Abellan, F. Tietz, D. Stover, M. Cassir, I. Villarreal // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2009. – V. 156. - № -1. – P. B188-B196.
315. Yang, Z. Conductive protection layers on oxidation resistant alloys for SOFC interconnect applications / Z. Yang, G. Xia, G.D. Maupin, J.W. Stevenson // *Surface & Coatings Technology*. – 2006. – V. 201. – P. 4476–4483.
316. Xin, X.A. high performance nano-structure conductive coating on a Crofer22APU alloy fabricated by a novel spinel powder reduction coating technique / X. Xin, S. Wang, Q. Zhu, Y. Xu, T. Wen // *Electrochemistry Communications*. – 2010. – V. 12. – P. 40–43.
317. Yang, Z. (Mn,Co)₃O₄ spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications / Z. Yang, G. Xia, X. Li, J.W. Stevenson // *International Journal of Hydrogen Energy*, - 2007. – V. 32. – P. 3648-3654.

318. Chen, X. Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: oxidation kinetics and electrical properties / X. Chen, P.Y. Hou, C.P. Jacobson, S.J.Visco, L.C. De Jonghe // Solid State Ionic. – 2005. – V. 176. – P. 425–433.
319. Qu, W. Electrical and microstructural characterization of spinel phases as potential coatings for SOFC metallic interconnects / W. Qua, L. Jian, J.M. Hill, D.G. Ivey // Journal of Power Source. – 2006. – V. 153. – P. 114-124.
320. Larring, Y. Spinel and Perovskite Functional Layers Between Plansee Metallic Interconnect (Cr-5 wt % Fe-1 wt % Y_2O_3) and Ceramic ($La_{0.85}Sr_{0.15}O_{0.91}MnO_3$) Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells / Y. Larring, T. Norby // Journal of The Electrochemical Society. – 2000. – V. 147. – P. 3251-3256.
321. Lee, J.-G. End Closure Joining of Ferritic-Martensitic and Oxide-Dispersion Strengthened Steel Cladding Tubes by Magnetic Pulse Welding / J.-G.Lee, J.-J. Park, M.-K. Lee, C.-K. Rhee, T.-K. Kim, A. Spirin, V. Krutikov, S. Pararin // Metallurgical and Materials Transactions A. - 2015. - V. 46A. – P. 3132-3139.
322. Sailer, R. JCPDS code 44-1294 / R.Sailer, G.McCarthy. // North Dakota State University, Fargo. ND. ICDD Grant-in-Aid, 1993.
323. Гришин, С.Д. Плотность тока эмиссии в полном катоде дугового разряда / С.Д. Гришин, В.И. Лисицин, К.К. Марахтанов, М.К. Марахтанов // ТВТ. – 1977. – Т.15. - №4. – С.906-909.
324. Хазин, Л.Г. Двуокись титана. 2-е изд. / Л.Г.Хазин // Ленинград: Химия. Ленингр. отд-ние, 1970. – 176 с.
325. Gallagher, H.E. Poisoning of LaB_6 Cathodes / H.E.Gallagher // J. Appl. Phys. – 1969. - V. 40. - P. 44–51.
326. Левашов, Е.А. Перспективные наноструктурные покрытия для машиностроения / Е.А. Левашов, Д.В. Штанский, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Н.Шевейко // Вопросы материаловедения. - 2008. - № 2(54). - С. 187-201.
327. Liu, Z.-J. Hardening mechanisms of nanocrystalline Ti–Al–N solid solution films / Z.-J. Liu, P.W. Shum, Y.G. Shen // Thin Solid Films. – 2004. – V. 468. – P. 161–166.
328. Kim, G.S. Effect of Si content on the properties of TiAl–Si–N films deposited by closed field unbalanced magnetron sputtering with vertical magnetron sources / G.S. Kim, B.S. Kim, S.Y. Lee, J.H. Hahn // Thin Solid Films. – 2006. – V. 506–507. – P. 128 – 132.
329. Vennemann, A. Oxidation resistance of titanium–aluminium–silicon nitride coatings / A.Vennemann, H.-R.Stock, J.Kohlscheen, S.Rambadt, G.Erkens // Surface and Coatings Technology. – 2003. – V. 174 – 175. – P. 408–415.

330. Малыгин, Г.А. Пластичность и прочность микро- и нанокристаллических материалов / Г.А.Малыгин // ФТТ. – 2007. – Т. 49. - № 6. – С. 961-982.
331. Mannling, H.-D. Thermal stability of superhard nanocomposite coatings consisting of immiscible nitrides / H.-D. Mannling, D.S. Patil, K. Moto, M. Jilek, S. Veprek // Surface and Coatings Technology. – 2001. – V. 146–147. – P. 263–267.
332. Lee, E.-A. Deposition and mechanical properties of Ti–Si–N coated layer on WC–Co by RF inductively coupled plasma-enhanced chemical vapor deposition / E.-A. Lee, K.H. Kim // Thin Solid Films. – 2002. – V. 420–421. – P. 371–376.
333. Ribeiro, E. Characterization of hard DC-sputtered Si-based TiN coatings: the effect of composition and ion bombardment / E. Ribeiro, L. Rebouta, S. Carvalho, F. Vaz, G.G. Fuentes, R. Rodriguez, M. Zazpe, E. Alves, Ph. Goudeau, J.P. Riviere // Surface & Coatings Technology. – 2004. – V. 188–189. – P. 351–357.
334. Karvankova, P. Thermal stability of ZrN–Ni and CrN–Ni superhard nanocomposite coatings / P. Karvankova, H.-D. Mannling, C. Eggs, S. Veprek // Surface and Coatings Technology. – 2001. – V. 146–147. – P. 280–285.
335. Hultman, L. Highflux lowenergy (20 eV) N₂⁺ ion irradiation during TiN deposition by reactive magnetron sputtering: Effects on microstructure and preferred orientation / L. Hultman, J.-E. Sundgren, J.E. Greene, D.B. Bergstrom, I. Petrov // J. Appl. Phys. – 1995. - V. 78. – P. 5395-5403.
336. Pelleg, J. Reactive-sputter-deposited tin films on glass substrates / J. Pelleg, L.Z. Zevin, S. Lungo // Thin Solid Films. – 1991. – V. 197. – P. 117-128.
337. Noyan, C.I. Residual Stress Measurement by Diffraction and Interpolation / C.I. Noyan, B.J. Cohen // New York: Springer–Verlag, 1987. - 276 c.
338. Powder diffraction file (Card 00–025–1133). International Centre for Diffraction Data, JCPDF-ICDD2007. Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 2512(1975)5.
339. Valvoda, V. Structure of thin films of titanium nitride / V. Valvoda // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – V. 219. – P. 83-87.
340. Petrov, I. Polycrystalline TiN films deposited by reactive bias magnetron sputtering: Effects of ion bombardment on resputtering rates, film composition, and microstructure / I. Petrov // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1992. – V. 10(2). – P. 265–272.
341. Jiang, N. Superhard nanocomposite Ti–Al–Si–N films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering / N. Jiang, Y.G. Shen, H.J. Zhang, S.N. Bao, X.Y. Hou // Materials Science and Engineering B. – 2006. – V. 135. – P. 1–9.
342. Hörling, A. Thermal stability and age hardening of TiN-based thin films: Ph.D. thesis: Thin Film Physics / A.Hörling // Linköping: Linköping University, Sweden, 2005. – 68 p.

343. Chan, C.Y. A nanoindentation study of thick cBN films prepared by chemical vapor deposition / C.Y. Chan, W.J. Zhang, S. Matsumoto, I. Bello, S.T. Lee // *Journal of Crystal Growth*. 2003. – V. 247. – P. 438–444.
344. Demazeau, G. High pressure diamond and cubic boron nitride synthesis / G.Demazeau // *Diamond and Related Materials*. 1995. – V. 4(4). – P. 284–287.
345. Ronning, C. Electrical properties and thermal stability of ion beam deposited BN thin films / C. Ronning, E. Dreher, H. Feldermann, M. Gross, M. Sebastian, H. Hofsäss // *Diam. Relat. Mater.* – 1997. – V. 6. – P. 1129–1134.
346. Haubner, R. Boron Nitrides - Properties, Synthesis and Applications / R. Haubner, M. Wilhelm, R. Weissenbacher, B. Lux // *Structure and Bonding*. – 2002. – V. 102. – P. 1–45.
347. Noor Mohammad, S. Electrical characteristics of thin film cubic boron nitride / S. Noor Mohammad // *Solid-State Electronics*. – 2002. – V. 46. – P. 203–222.
348. Miyata, N. Optical constants of cubic boron nitride / N. Miyata, K. Moriki, O. Mishima, M. Fujisawa, T. Hattori // *Physical Review B*. – 1989. – V. 40(17). – P. 40–41.
349. Mirkarimi, P.B. Review of advances in cubic boron nitride film synthesis / P.B. Mirkarimi, K.F. McCarty, D.L. Medlin // *Materials Science and Engineering*. – 1997. – V. R21. – P. 47–100.
350. Abendroth, B. Ion-induced stress relaxation during the growth of cubic boron nitride thin films: дис. Dr. rer. nat. / B.E. Abendroth. – Technische Univ. Dresden, 2004. – 119 p.
351. Бабичев, Н.А. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М.Братковский [и др.]; под. ред. И.С.Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
352. Hahn, J. Cubic boron nitride films by d.c. and r.f. magnetron sputtering: layer characterization and process diagnostics / J. Hahn, M. Friedrich, R. Pintaske, M. Schaller, N. Kahl, D.R.T. Zahn, F. Richter // *Diamond and Related Materials*. – 1996. – V. 5. – P. 1103–1112.
353. Gushenets, V.I. Boron ion source based on planar magnetron discharge in self-sputtering mode / V.I. Gushenets, A. Hershcovitch, T.V. Kulevoy, E.M. Oks, K.P. Savkin, A.V. Vizir, G.Yu. Yushkov // *Review of Scientific Instruments*. – 2010. – V. 81. – P. 02B303.
354. Vizir, A. Boron ion beam generation using a self-sputtering planar magnetron / A. Vizir, A. Nikolaev, E. Oks, K. Savkin, M. Shandrikov, G. Yushkov // *Review of Scientific Instruments*. – 2014. – V. 85. – P. 02C302.
355. Gielisse, P.J. Lattice Infrared Spectra of Boron Nitride and Boron Monophosphide / P.J. Gielisse, S.S. Mitra, J.J.N. Plendl, R.D. Griffis, L.C. Mansur, R. Marshall, E.A. Pascoe EA // *Phys Rev.* -1967. – V. 155. – P. 1039–1046.

356. Fahy, S. Calculation of the strain-induced shifts in the infrared-absorption peaks of cubic boron nitride / S. Fahy // *Phys Rev. B.* – 1995. – V. 51. – P. 12873-12875.
357. Sanjurjo, J.A. Dependence on volume of the phonon frequencies and the ir effective charges of several III-V semiconductors / J.A. Sanjurjo, E. Lopez-Cruz, P. Vogl, M. Cardona // *Phys Rev. B.* – 1983. – V. 28. – P. 4579-4584.
358. Geick, R. Normal Modes in Hexagonal Boron Nitride / R. Geick, C.H. Perry // *Phys Rev.* – 1966. – V. 146. – P. 543-547.
359. Lu, M. Growth of cubic boron nitride on Si(100) by neutralized nitrogen ion bombardment / M. Lu, A. Bousetta, R. Sukach, A. Bensaoula, K. Walters, K. Eipers-Smith, A. Schultz // *Applied Physics Letters.* - 1994. – V. 64. – P. 1514-1516.
360. Friedmann, T.A. Ion-assisted pulsed laser deposition of cubic boron nitride films / T.A. Friedmann, P.B. Mirkarimi, D.L. Medlin, K.F. McCarty, E.J. Klaus, D.R. Boehme, H.A. Johnsen, M.J. Mills, D.K. Ottesen, J.C. Barbour // *J. Appl. Phys.* – 1994. – V. 76. – P. 3088–3101.
361. Zhu, P.W. Prepared Low Stress Cubic Boron Nitride Film by Physical Vapor Deposition / P.W. Zhu, Y.N. Zhao, B. Wang, Z. He, D.M. Li, G.T. Zou // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2002. – V. 167. – P. 420–424.
362. Batsanov, S.S. The effects of explosions on materials structural changes in boron nitride / S.S. Batsanov, G.E. Blokhina, A.A. Deribas // *J. Struct. Chem.* – 1965. – V. 6. – P. 209-213.
363. Wang, C. Effects of nitrogen gas ratio on magnetron sputtering deposited boron nitride films / C. Wang, X. Luo, S. Zhanga, Q. Shen, L. Zhang // *Vacuum.* – 2014. – V. 103. – P. 68-71.
364. Olszyna, A. Molecular structure of E-BN / A. Olszyna, J. Konwerska-Hrabowska, M. Lisicki // *Diamond and Related Materials.* – 1997. – V. 6. – P. 617-620.
365. Kulisch, W. Modeling of c-BN Thin Film Deposition (DFT 123) / W. Kulisch, S.Reinke S // *Diamond Films and Technology.* – 1997. – V. 7. – P. 105-138.
366. Kulisch, W. Parameter spaces for the nucleation and the subsequent growth of cubic boron nitride films / W. Kulisch, S. Ulrich // *Thin Solid Films.* – 2003. – V. 423. – P. 183–195.
367. Carruth, M.R. Method for determination of neutral atomic oxygen flux / M.R. Carruth, R.F. DeHaye, J.K. Norwood, A.F. Whitaker // *Rev. Sci. Instrum.* – 1990. – V. 61. – P. 1211–1216.
368. Несмеянов, А.Н. Давление пара химических элементов. / А.Н.Несмеянов.- М.: Изд-во. АН. СССР, 1961. - 396 с.
369. Bogaerts, A. Effects of oxygen addition to argon glow discharges: A hybrid Monte Carlo-fluid modeling investigation / A. Bogaerts // *Spectrochimica Acta Part B.* – 2009. – V. 64. – P. 1266–1279.

370. Mozetič, M. Comparison of NO titration and fiber optics catalytic probes for determination of neutral oxygen atom concentration in plasmas and postglows / M. Mozetič, A. Ricard, D. Babič, I. Poberaj, J. Levaton, V. Monna, U. Cvelbar // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 2003. – V. 21. – P. 369–374.
371. Hayashi, Y. Argon metastable state densities in inductively coupled plasma in mixtures of Ar and O₂ / Y. Hayashi, S. Hirao, Y. Zhang, T. Gans, D. O'Connell, Z.L. Petrović, T. Makabe // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2009. – V. 42. – P. 145206.
372. Ferreira, J.A. Optimization of non-oxidative carbon-removal techniques by nitrogen-containing plasmas / J.A. Ferreira, F.L. Tabarés, D. Tafalla // *Journal of Nuclear Materials.* – 2009. – V. 390–391. – P. 593-596.
373. Sorli, I. Determination of atomic oxygen density with a nickel catalytic probe / I.Sorli, R.Rocak // *Journal of Vacuum Science & Technology A.* – 2000. – V. 18. – P. 338-342.
374. Mills, K.C. Recommended values of thermophysical properties for selected commercial alloys. - Cambridge: Woodhead Publishing, 2002. – 244 p.
375. Babič, D. Fiber optic catalytic probe for weakly ionized oxygen plasma characterization / D. Babič, I. Poberaj, M. Mozetič // *Rev. Sci. Instrum.* – 2001. – V. 72. – P. 4110–4114.
376. McConkey, J.W. Electron impact dissociation of oxygen-containing molecules—A critical review / J.W. McConkey, C.P. Malone, P.V. Johnson, C. Winstead, V. McKoy, I. Kanik // *Physics Reports.* – 2008. – V. 466. – P. 1–103.
377. Zaplotnik, R.A. Fiber Optic Catalytic Sensor for Neutral Atom Measurements in Oxygen Plasma / R. Zaplotnik, A. Vesel, M. Mozetic // *Sensors.* – 2012. – V. 12. – P. 3857–3867.
378. Cvelbar, U. Characterization of oxygen plasma with a fiber optic catalytic probe and determination of recombination coefficients / U. Cvelbar, M. Mozetic, A. Ricard // *IEEE Trans. Plasma Sci.* – 2005. – V. 33. – P. 834–837.
379. Mozetic, M. An Iron Catalytic Probe for Determination of the O-atom Density in an Ar/O₂ Afterglow / M. Mozetic, A. Vesel, U. Cvelbar, A. Ricard // *Plasma Chem. Plasma Process.* -2006. – V. 26. – P. 103–117.
380. Холодкова, Н.В. Влияние добавки аргона на диссоциацию молекул кислорода в тлеющем разряде постоянного тока / Н.В. Холодкова, И.В. Холодков, И.Н. Бровикова // *Теплофизика высоких температур.* – 2009. – Т. 47. - № 3. – С. 473-480.
381. Gudmundsson, J.T. Oxygen discharges diluted with argon: dissociation processes / J.T. Gudmundsson, E.G. Thorsteinsson // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2007. – V. 16. – P. 399–412.
382. Block, L.P. A double layer review / L.P. Block // *Astrophysics and space science,* - 1978. – V. 55. – P. 59-83.

383. Itikawa, Y. Cross Sections for Electron Collisions with Oxygen Molecules / Y. Itikawa // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 2009. – V. 38. – P. 1-20.
384. Власов, В.И. Возбуждение электронных состояний и ионизация атомов за сильными ударными волнами в воздухе / Физико-химическая кинетика в газовой динамике. – 2014. – Т. 15. – С. 1-21
385. Chantry, P.J. A simple formula for diffusion calculations involving wall reflection and low density / P.J. Chantry // *J. Appl. Phys.* – 1987. – V. 62(4). – P. 1141-1148.
386. Холодкова, Н.В. Гетерогенная рекомбинация атомов на поверхностях твердых тел / Н.В. Холодкова, И.В. Холодков // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. – 2014. – Т. 57(2). – С. 3-9.
387. Gitzen, W.N. Alumina as a Ceramic Material / W.N.Gitzen. – Ohio:American Ceramic Society, 1970. – 262 p.
388. Eklund, P. Thermal Stability and Phase Transformations of γ -Amorphous- Al_2O_3 Thin Films / P. Eklund, M. Sridharan, G. Singh, J. Böttiger // *Plasma Process. Polym.* – 2009. – V. 6. - P. 5907–5911.
389. Lux, B. Preparation of alumina coatings by chemical vapour deposition / B. Lux, C. Colombier, H. Altena, K. Stjernberg // *Thin Solid Films*. – 1986. – V. 138. – P. 49–64.
390. Taschner, C. Deposition of hard crystalline Al_2O_3 coatings by bipolar pulsed d.c. PACVD / C. Taschner, B. Ljungberg, V. Alfredsson, I. Endler, A. Leonhardt // *Surf. Coat. Technol.* – 1998. – V. 108-109. – P. 257–264.
391. Yamada-Takamura, Y. Characterization of α -phase aluminum oxide films deposited by filtered vacuum arc / Y. Yamada-Takamura, F. Koch, H. Maier, H. Bolt // *Surface & Coatings Technology*. – 2001. – V. 142-144. – P. 260–264.
392. Jin, P. Low temperature deposition of α - Al_2O_3 thin films by sputtering using a Cr_2O_3 template / P. Jin, G. Xu, M. Tazawa, K. Yoshimura, D. Music, J. Alami, U. Helmersson // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2002. – V. 20. – P. 2134–2136.
393. Chou, T.C. Nucleation and Concurrent Anomalous Grain Growth of α - Al_2O_3 During γ - α Phase Transformation / T.C. Chou, T.G. Nieh // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1991. – V. 74. – P. 2270-2279.
394. Brill, R. Crystal structure characterisation of filtered arc deposited alumina coatings: temperature and bias voltage / R. Brill, F. Koch, J. Mazurelle, D. Laevchuk, M. Baalden, Y. Yamada-Takamura, H. Mbaier, H. Bolt // *Surface and Coatings Technology*. – 2003. – V. 174–175. - P. 606–610.
395. McHale, J.M. Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas / J.M. McHale, A. Auroux, A.J. Perrotta, A. Navrotsky // *Science*. – 1997. – V. 277. – P. 788-791.

396. Sridharan, M. Pulsed DC magnetron sputtered Al₂O₃ films and their hardness / M. Sridharan, M. Sillassen, J. Bøttiger, J. Chevallier, H. Birkedal // *Surface & Coatings Technology*. – 2007. – V. 202. – P. 920–924.
397. Fietzke, F. The deposition of hard crystalline Al₂O₃ layers by means of bipolar pulsed magnetron sputtering / *Surface and Coatings Technology*. – 1996. – V. 86-87. – P. 657-663.
398. Nath, S. Studies on nanotribological and oxidation resistance properties of yttria stabilized zirconia (YSZ), alumina (Al₂O₃) based thin films developed by pulsed laser deposition / S. Nath, I. Manna, S.K. Ray, J.D. Majumdar // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – P. 7060–7071.
399. He, X.D. The influence of varied modulation ratios on crystallization and mechanical properties of nanoscale TiB₂/Al₂O₃ multilayers / X.D. He, L. Dong, J. Wu, D.J. Li // *Surface & Coatings Technology*. – 2019. – V. 365. – P. 65–69.
400. Khanna, A. Structure-property correlations in aluminum oxide thin films grown by reactive AC magnetron sputtering / A. Khanna, D.G. Bhat, A. Harris, B.D. Beake // *Surface & Coatings Technology*. – 2006. – V. 201. – P. 1109–1116.
401. Jin, P. Localized epitaxial growth of α -Al₂O₃ thin films on Cr₂O₃ template by sputter deposition at low substrate temperature / P. Jin, S. Nakao, S.X. Wang, L.M. Wang // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V. 82. – P. 1024-1026.
402. Eklund, P. α -Cr₂O₃ template-texture effect on α -Al₂O₃ thin-film growth / P. Eklund, M. Sridharan, M. Sillassen, J. Bøttiger // *Thin Solid Films*. – 2008. – V. 516. – P. 7447–7450.
403. Barker, A.S. Infrared Lattice Vibrations and Dielectric Dispersion in Corundum / A.S. Barker // *Physical Review*. – 1963. – V. 132. – P. 1474-1481.
404. Shek, C.H. Transformation evolution and infrared absorption spectra of amorphous and crystalline nano-Al₂O₃ powders / C.H. Shek, J.K.L. Lai, T.S. Gu, G.M. Lin // *Nanostructured Materials*. – 1997. – V. 8. – P. 605-610.
405. Chu, Y.T. Optical dielectric functions for amorphous Al₂O₃ and γ -Al₂O₃ / Y.T. Chu, J.B. Bates, C.W. White, G.C. Farlow // *J. Appl. Phys.* – 1988. – V. 64. – P. 3727-3730.
406. Manaila, R. Structural order in amorphous aluminas / R. Manaila, A. Devenyi, E. Candet // *Thin Solid Films*. – 1984. – V. 116. – P. 289-299.
407. Maeland, A. Infrared reflection-absorption spectra of anodic oxide films on aluminum / A.J. Maeland, R. Rittenhouse, W. Lahar, P.V. Romano // *Thin Solid Films*. – 1974. – V. 21. – P. 67-72.
408. Mamier, A. Ab initio morphology and surface thermodynamics of α -Al₂O₃ / A. Marmier, S.C. Parker // *Physical Review B*. – 2004. – V. 69. – P. 115409.

409. Zywitzki, O. Correlation between structure and properties of reactively deposited Al_2O_3 coatings by pulsed magnetron sputtering / O. Zywitzki, G. Hoetzsche // *Surface and Coatings Technology*. – 1997. – V. 94-95. – P. 303-308.
410. Chou, T.C. Interface-controlled phase transformation and abnormal grain growth of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in thin γ -alumina films / T.C. Chou, T.G. Nieh // *Thin Solid Films*. – 1992. – V. 221. P. 89-97.
411. Ziengler, J.F. The stopping and range of ions in solids / J.F. Ziengler // *Ion Implantation: Science and Technology*. Yorktown: New York. 1988. – P. 3–61.
412. Глезер, А.М. Аморфно-нанокристаллические сплавы / А.М. Глезер, Н.А.Шурыгина — М.: Физматлит, 2013. — 452 с.
413. Brix, P. The Dissociation Energy of Oxygen / P. Brix, G. Herzberg // *J. Chem. Phys.* – 1953. – V. 21. – P. 2240.
414. Zeman, P. Thermally activated transformations in metastable alumina coatings prepared by magnetron sputtering / P. Zeman, Š. Zuzjaková, J. Blažek, R. Čerstvý, J. Musil // *Surface & Coatings Technology*. – 2014. – V. 240. – P. 7–13.
415. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А.А. Китаев, А.А. Белоусов // М.: Наука, 1979. – 116 с.
416. Carl, L.Y. Handbook of Vapor Pressure / L.Y. Carl // Houston: Gulf Publishing Company, 1995. – 363 p.
417. Doremus, R.H. Diffusion in alumina / R.H. Doremus // *J. Appl. Phys.* 2006. – V. 100. – P. 101301.
418. Wallin, E. Ab initio studies of Al, O, and O_2 adsorption on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) surfaces / E. Wallin, J.M. Andersson, E.P. Münger, V. Chirita, U. Helmersson // *Phys. Rev. B*. 2006. – V. 74. – P. 125409.
419. Cheng, Y. Low-temperature deposition of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ film using $\text{Al}+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite target by radio frequency magnetron sputtering / Y. Cheng, W. Qiu, K. Zhou, Y. Yang, D. Jiao, Z. Liu, X. Zhong // *Mater. Res. Express*. – 2019. – V. 6. – P. 086412
420. Ельяшевич, М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Изд. 2-е. / М.А. Ельяшевич // М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 896 с.
421. Baijot, V. Effect of temperature and O_2 pressure on the gaseous species produced during combustion of aluminum / J.-M. Ducere, M.D. Rouhani, C. Rossi, A. Esteve // *Chemical Physics Letters*. – 2016. – V. 649. – P. 88–91.
422. Garland, N.L. Temperature dependence of the kinetics of the reaction $\text{Al}+\text{O}_2\text{-AlO}+\text{O}$ / N.L. Garland, H.H. Nelson // *Chemical Physics Letters*. – 1992. – V. 191. – P. 269-272.
423. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов // М.: Изд-во МГУ, 1976. – 231 с.

424. Heuer, A.H. Slip and twinning dislocations in sapphire (α -Al₂O₃) / A.H. Heuer, K.P.D. Lagerlof, J. Castaing // *Philosophical Magazine A*, - 1998. – V. 78. – P. 747-763
425. Levin, I. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences / I. Levin, D. Brandon // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1998. – V. 81. – P. 1995–2012
426. Гаврилов, Н.В. Расширение рабочего диапазона давлений газа и увеличение ресурса сетки плазменного катода в ионном источнике / Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких // *ЖТФ*. – 2007. – Т. 77. – В. 3. – С. 12-16.
427. Гаврилов, Н.В. Высокоэффективная эмиссия плазменного катода с сеточной стабилизацией / Н.В. Гаврилов, Д.Р. Емлин, А.С. Каменецких // *ЖТФ*. – 2008. – Т. 78. – В. 10. – С. 59-64.
428. Гаврилов, Н.В. Автоколебательный режим генерации пучка в источнике с сетчатым плазменным катодом // Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких // *Известия Вузов. Физика*. -2012. -Т. 55. -№ 10/3. -С. 88-91.
429. Гаврилов, Н.В. Исследование TiC/a-C:H покрытий, полученных магнетронным распылением титана в Ag-C₂H₂ среде, ионизуемой электронным пучком / Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких, М.В. Кузнецов, А.И. Медведев, А.В. Чукин, Е.В. Шишкина // *Известия Вузов. Физика*. -2012. - Т. 55. -№ 12/2. -С. 141-144.
430. Гаврилов, Н.В. Потенциал изолированного электрода в потоке быстрых электронов при давлении газа 0.1-1 Па / Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких, А.И. Меньшаков // *ЖТФ*. – 2013. – Т. 83. – В. 1. – С. 74-79.
431. Гаврилов, Н.В. Автоколебательный режим генерации электронного пучка в источнике с сетчатым плазменным эмиттером / Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких // *ЖТФ*. – 2013. – Т. 83. – В. 10. – С. 32-37.
432. Гаврилов, Н.В. Формирование нанокompозитных TiC/a-C:H покрытий методом магнетронного распыления Ti в Ag/C₂H₂ смеси, активируемой электронным пучком / Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких, А.А. Комарский, А.М. Мурзакаев, А.В. Чукин // *Поверхность. рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. - 2014. - № 9. - С. 13–20.
433. Каменецких, А.С. Влияние инъекции пучка электронов (100 эВ) на свойства TiN покрытий, формируемых методом реактивного магнетронного распыления / А.С. Каменецких, Н.В. Гаврилов, А.В. Чукин // *Известия Вузов. Физика*. -2014. - Т. 57. - № 10/3. - С. 161-165.
434. Каменецких, А.С. Генерация полиэнергетического пучка в источнике электронов с плазменным катодом / А.С. Каменецких, Н.В. Гаврилов, И.Г. Хатмуллин И.Г. // *Известия Вузов. Физика*. -2014. -Т. 57. - № 3/2. - С. 74-77.
435. Гаврилов, Н.В. Нанесение сверхтвердых нанокompозитных Ti-Al-Si-N покрытий магнетронным распылением с ионизацией рабочей среды сильноточным импульсным

электронным пучком / Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких, П.В. Третников, А.В. Чукин // Вакуумная техника и технология. – 2014. – Т. 23. – № 1. – С. 101-102.

436. Гаврилов, Н.В. Магнетронное распыление Al в Ar/O₂ смеси, ионизуемой электронным пучком: характеристики разряда и нанесённых Al₂O₃ покрытий / Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких, А.В. Чукин // Известия Вузов. Физика. -2015. - Т. 58. - № 9/3. - С. 83-87.

437. Gavrilov, N.V. Investigations of Mn–Co–O and Mn–Co–Y–O coatings deposited by the magnetron sputtering on ferritic stainless steels / N.V. Gavrilov, V.V. Ivanov, A.S. Kamenetskikh, A.V. Nikonov // Surface & Coatings Technology. - 2011. – V. 206. – P. 1252-1258.

438. Kamenetskikh, A.S. Characterization of TiAlSiON coatings deposited by plasma enhanced magnetron sputtering: XRD, XPS, and DFT studies / A.S. Kamenetskikh, A.I. Kukhareno, E.Z. Kurmaev, N.A. Skorikov, N.V. Gavrilov, S.O. Cholakh, A.V. Chukin, V.M. Zainullina, M.A. Korotin // Surface & Coatings Technology. - 2015. – V. 278. – P. 87–91.

439. Gavrilov, N.V. Ion assisted deposition of α -Al₂O₃ coatings by anodic evaporation in the arc discharge / N.V. Gavrilov, A.S. Kamenetskikh, P.V. Tretnikov, A.V. Chukin // Surface & Coatings Technology. - 2018. – V. 337. – P. 453–460.

440. Korotin, M.A. Interfacial reactions in Al₂O₃/Cr₂O₃ layers: Electronic structure calculations and X-ray photoelectron spectra / M.A. Korotin, I.S. Zhidkov, A.I. Kukhareno, S.O. Cholakh, A.S. Kamenetskikh, N.V. Gavrilov, E.Z. Kurmaev // Thin Solid Films. - 2018. – V. 665. – P. 6-8.

441. Gavrilov, N.V. Al₂O₃ thin films deposition by reactive evaporation of Al in anodic arc with high levels of metal ionization / N.V. Gavrilov, A.S. Kamenetskikh, P.V. Tretnikov, D.R. Emlin, A.V. Chukin, Yu.S. Surkov // Surface & Coatings Technology. - 2019. – V. 359. – P. 117–124.

442. Kamenetskikh, A.S. Application of the catalytic probe method for measuring the concentration of oxygen atoms in Ar/O₂ plasma of a low-pressure arc / A. Kamenetskikh, N. Gavrilov, S. Krivoshapko, P. Tretnikov // Plasma Sources Sci. Technol. - 2021. – V. 30. – P. 015004.

443. Gavrilov, N.V. Increasing the oxygen dissociation degree in the plasma of a pulse-periodic Ar/O₂ low-pressure arc / N. Gavrilov, A. Kamenetskikh, P. Tretnikov, S. Krivoshapko // Plasma Sources Sci. Technol. - 2021. – V. 30. – P. 095008.

444. Каменецких, А.С. Получение BN-покрытий реактивным магнетронным распылением бора в Ar/N₂-смеси, ионизуемой электронным пучком / А.С. Каменецких, Н.В. Гаврилов, О.В. Корякова, В.С. Пасмуров // Известия Вузов. Физика. - 2016. - Т. 59. - № 9/3. - С. 241-244.

445. Гаврилов, Н.В. Исследование покрытий из TiAlSiN, полученных методом реактивного магнетронного распыления в условиях сильноточного ионного ассистирования / Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких, А.В. Чукин // Поверхность. рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2017. - № 6. - С. 106–112.

446. Гаврилов, Н.В. Самонакаливаемый полый катод из компактированного TiN: методика подготовки и результаты испытаний / Гаврилов Н.В., Каменецких А.С., Спирин А.В., Чукин А.В. // Приборы и техника эксперимента. - 2017. - № 5. - С. 136-141.
447. Гаврилов, Н.В. Нанокристаллические покрытия α -Al₂O₃, полученные реакционным термическим анодным испарением в дуговом разряде при низкой температуре / Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких, П.В. Третников, А.В. Чукин // Письма в ЖТФ. - 2017. – Т. 43. - В. 20. - С. 86-94.
448. Гаврилов, Н.В. Разрядная система с самонакаливаемым полым катодом и испаряемым анодом в остроугольном магнитном поле для нанесения оксидных покрытий / Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких, Д.Р. Емлин, П.В. Третников, А.В. Чукин // ЖТФ. - 2019. - Т. 89. - В. 6. - С. 861-867.
449. Гаврилов, Н.В. Влияние параметров ионного потока на структуру и свойства покрытий из α -оксида алюминия, получаемых в дуговом разряде реактивным анодным испарением с ионным сопровождением / Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких, П.В. Третников, А.В. Чукин // Известия РАН. Серия физическая. - 2019. – Т.83. - №11. - С. 1558–1562.
450. Каменецких, А.С. Получение Al₂O₃ покрытий реакционным термическим испарением в плазме сильноточного разряда с полым анодом / А.С. Каменецких, Н.В. Гаврилов, Ю.С. Сурков, П.В. Третников, А.В. Чукин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2020. - №1. - С. 98-106.
451. Каменецких, А.С. Формирование α -Al₂O₃ покрытий реакционным испарением с интенсивным ионным сопровождением при 500-550 ОС / А.С. Каменецких, Н.В. Гаврилов, П.В. Третников, А.В. Чукин, А.И. Меньшаков, С.О. Чолах // Известия Вузов. Физика. -2020. - Т.63. - № 10. - С. 144-150.
452. Gavrilov N.V. The features of gridded plasma cathode operation at ion sources / N.V. Gavrilov, A.S. Kamenetskikh // Proc. of 13th International Symposium on High Current Electronics. –Tomsk. - 2004. - P. 45-48.
453. Gavrilov N.V. A broad beam ion source with a grid-bounded plasma cathode / N.V. Gavrilov, A.S. Kamenetskikh // Proc. of 7th International Conference on Modification of Material with Particle Beams and Plasma Flows. – Tomsk. - 2004. - P. 61-63.
454. Гаврилов, Н.В. Исследования процессов в эффективном ионном источнике с сетчатым плазменным катодом / Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких // Труды II международного крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника». -Улан-Удэ. - 2006. - С. 11-17.

455. Гаврилов, Н.В. Стабилизация сеточно-плазменного катода в широком диапазоне давлений газа / Н.В. Гаврилов, Д.Р. Емлин, А.С. Каменецких // Известия Вузов. Физика. -2007. -Т. 50. -№ 10/2. -С. 154-160.
456. Гаврилов, Н.В. Ионный источник с крупноструктурным сеточно-плазменным катодом / Н.В. Гаврилов, Д.Р. Емлин, А.С. Каменецких // Известия Вузов. Физика. -2007. -Т. 50. -№ 10/2. -С. 149-153.
457. Гаврилов, Н.В. Формирование ленточного эмиттера ионов в импульсном разряде с плазменным катодом / Н.В. Гаврилов, Д.Р. Емлин, А.С. Каменецких, А.И. Меньшаков // Известия Вузов. Физика. -2009. -Т. 52. -№ 11/2. -С. 85-90.
458. Gavrilov N.V. Sources of ribbon ion beams with coarse-structure gridded plasma cathode / N.V. Gavrilov, A.S. Kamenetskikh, O.A. Bureev, D.R. Emlin, A.I. Men'shakov // Proc. 9th International Conference on Modification of Material with Particle Beams and Plasma Flows. –Tomsk. -2008. -P. 7-10.
459. Gavrilov N.V. Effect of anode dimensions on characteristics of nonself-sustained hollow cathode discharge / N.V. Gavrilov, A.S. Kamenetskikh, O.A. Bureev, D.R. Emlin // Proc. of 15 International Symposium on High Current Electronics. – Tomsk. - 2008. - P. 175-178.
460. Гаврилов, Н.В. Источник ленточного пучка ионов газов / Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких, Д.Р. Емлин, О.А. Буреев // Труды III международного крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника». -Улан-Удэ. - 2009. - С. 92-99.
461. Каменецких, А.С, Защитные покрытия из марганец-кобальтовой шпинели для токопроходов ТОТЭ / А.С. Каменецких, А.В. Никонов, Н.В, Гаврилов, А.С. Липилин, А.С. Мамаев // Труды всероссийской конференции с международным участием «Твердооксидные топливные элементы и энергоустановки на их основе». –Черноголовка. - 2010. - С. 27-28.
462. Каменецких, А.С. Защитные покрытия из марганец-кобальтовой шпинели с добавкой иттрия для токопрохода ТОТЭ / А.С. Каменецких, А.В. Никонов, Н.В, Гаврилов, А.С. Липилин // Труды всероссийской конференции с международным участием «Твердооксидные топливные элементы и энергоустановки на их основе». – Черноголовка. - 2010. -С. 96-97.
463. Каменецких, А.С. Установка для нанесения Мп-Со-О покрытий на металлический токопроход ТОТЭ магнетронным распылением / А.С. Каменецких, Н.В, Гаврилов // Труды всероссийской конференции с международным участием «Твердооксидные топливные элементы и энергоустановки на их основе». – Черноголовка. - 2010. - С. 98-99.
464. Kamenetskikh, A.S. Deposition of Conductive Oxide Coatings on Steel Interconnects of Solid Oxide Fuel Cell / A.S. Kamenetskikh, V.F. Chukharev, N.V. Gavrilov, V.V. Kulaev, A.S. Lipilin, A.V.

Nikonov // Proc. 10th Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – Tomsk. - 2010. - P. 517-520.

465. Kamenetskikh, A.S. Results of Long-Term Tests of "LSM Cathode/Coated Steel Interconnect" Structure / A.S. Kamenetskikh, N.V. Gavrilov, A.S. Lipilin, A.V. Nikonov // 10th Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – Tomsk. - 2010. - P. 579-582.

466. Каменецких, А.С. Результаты испытаний стальных токовых коллекторов с $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$ и $(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Y})_3\text{O}_4$ покрытиями для твердооксидных топливных элементов / А.С. Каменецких, Н.В. Гаврилов, А.В. Никонов // Плёнки и покрытия – 2011: труды 10-й Международной конференции. Под ред. д.т.н. В.Г. Кузнецова. – СПб:Изд-во Политехн. ун-та. - 2011. – С. 118-121.

467. Каменецких, А.С. Эмиссия плазменного катода с крупноструктурной сеткой при повышенных давлениях газа / А.С. Каменецких, Н.В. Гаврилов, А.И. Меньшаков // Труды IV Международного крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника». – 2012. - Улан-Удэ. – С. 7-13.

468. Каменецких, А.С. Исследование TiC/a-C:H покрытий, формируемых методом магнетронного распыления с контролируемым ионным сопровождением / А.С. Каменецких, Н.В. Гаврилов, А.М. Мурзакаев, А.В. Чукин // Плёнки и покрытия – 2013: труды 11-й Международной конференции. Под ред. д.т.н. В.Г. Кузнецова. – СПб: Изд-во Политехн. ун-та. - 2013. – С. 185-187.

469. Гаврилов, Н.В. Импульсно-периодическая генерация сильнотоочного низкоэнергетического пучка в плазменном источнике электронов с самонакаливаемым катодом / Н.В. Гаврилов, А.И. Меньшаков, А.С. Каменецких // Труды V международного крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника». - 2015. - Улан-Удэ. - С. 13-20.

470. Gavrilov, N.V. Magnetron sputtering system for coatings deposition with activation of working gas mixture by low-energy high-current electron beam / N.V. Gavrilov, A.S. Kamenetskikh, A.I. Men'shakov, O.A. Bureyev // Journal of Physics: Conference Series. -2015. – V. 652. – P. 012024.

471. Гаврилов, Н.В. Получение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ покрытия реактивным испарением Al в сильнотоочном разряде низкого давления / Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких, П.В. Третников, А.В. Чукин // Труды 13-й международной конференции «Пленки и покрытия -2017». - 2017. – Санкт-Петербург. -С. 138-141.

472. Каменецких, А.С. Свойства VN покрытий, полученных магнетронным распылением В и VN мишеней в условиях генерации плазмы пучком низкоэнергетических электронов / А.С. Каменецких, Н.В. Гаврилов, О.В. Корякова, С.О. Чолах // Труды 13-й международной конференции «Пленки и покрытия -2017» -2017. – Санкт-Петербург. - С. 134-137.

473. Gavrilov, N.V. Operational testing of self-heated cathode made from compacted TiN powder / N.V. Gavrilov, A.S. Kamenetskikh, D.S. Koleukh, S.N. Paragin, V.S. Pasmurov, A.V. Spirin // *Journal of Physics: Conference Series*. - 2017. – V. 830. – P. 012053.
474. Kamenetskikh, A.S. BN coatings deposition by magnetron sputtering of B and BN targets in electron beam generated plasma / *Journal of Physics: Conference Series*. - 2017. – V. 857. – P.012017.
475. Гаврилов, Н.В. Влияние параметров ионного потока на структуру и свойства покрытий из α -оксида алюминия, получаемых в дуговом разряде реактивным анодным испарением с ионным сопровождением / Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких, П.В. Третников, А.В. Чукин // 6 Международный крейнделевский семинар «Плазменная эмиссионная электроника». - 2018. - Улан-Удэ. – С. 126-133.
476. Gavrilov, N.V. Discharge with a self-heated hollow cathode and a vaporizable anode in an inhomogeneous magnetic field / N.V Gavrilov, A.S. Kamenetskikh, S.V. Krivoshapko, P.V. Tretnikov // *Journal of Physics: Conference Series*. - 2018. – V. 1115. – P. 032005.
477. Kamenetskikh, A.S. A study of conditions of Al₂O₃ coatings deposition by the anodic reactive evaporation of aluminum / A.S. Kamenetskikh, N.V. Gavrilov, V.I. Solomonov, Yu.S. Surkov, A.A. Ershov, P.V. Tretnikov // *Journal of Physics: Conference Series*. - 2018. – V. 1115. – P. 032073.
478. Gavrilov, N.V. Synthesis of α -Al₂O₃ coatings by reactive anodic arc evaporation under high-density low-energy ion assistance / N.V. Gavrilov , A.S. Kamenetskikh, P.V. Tretnikov, A.V. Chukin // *Journal of Physics: Conference Series*. - 2019. – V. 1281. – P. 012020.
479. Gavrilov, N.V. Effect of oxygen flow rate on the deposition rate of α -Al₂O₃ coatings by anodic evaporation of Al in an arc discharge / N.V. Gavrilov, A.S. Kamenetskikh, P.V. Tretnikov, A.V. Chukin, A.I. Men'shakov // *Journal of Physics: Conference Series*. - 2019. –V. 1281. – P. 012019.
480. Kamenetskikh, A.S. Characterization of α -Al₂O₃ coatings deposited by reactive evaporation in an anodic arc under high-current ion assistance / A.S. Kamenetskikh, N.V. Gavrilov, P.V. Tretnikov, A.V. Chukin // *Journal of Physics: Conference Series*. - 2019. – V. 1393. – P. 012092.
481. Emlin, D. Modification of TiN_x Coatings in the Course of Deposition by Periodic Electron Beam Stimulation of N₂/Ar Medium / D. Emlin, A. Chukin, N. Gavrilov, A. Kamenetskikh, A. Ershov // *IEEE Xplore*. 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE), Tomsk, Russia. – 2020. - P. 538-543.
482. Kamenetskikh, A.S. Effect of the O₂ dissociation degree on the rate of anodic evaporation of Al in a low-pressure arc / A.S. Kamenetskikh, N.V. Gavrilov, S.V. Krivoshapko, P.V. Tretnikov, A.V. Chukin // *Journal of Physics: Conference Series*. - 2021. – V. 2064. – P. 012048

483. Tretnikov, P.V. Deposition of Al_2O_3 coatings in Ar- O_2 low-pressure discharge plasma under a high dissociation degree of O_2 / P.V. Tretnikov, N.V. Gavrilov, A.S. Kamenetskikh , S.V. Krivoshapko, A.V. Chukin // Journal of Physics: Conference Series. - 2021. –V. 2064. – P. 012047.

ПРИЛОЖЕНИЯ



**Уральский
федеральный
университет**

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

**Физико-
технологический
институт**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ)
Физико-технологический институт

ул. Мира, 21, г. Екатеринбург, Россия, 620002
тел.: +7 (343) 375-41-51, 375-41-55, 375-41-54, факс: +7 (343) 375-41-54
e-mail: fizteh@urfu.ru, www.fizteh.urfu.ru

№ _____
На № _____ от _____

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы
Каменецких Александра Сергеевича в образовательной деятельности

Результаты диссертационной работы Каменецких Александра Сергеевича по теме «Генерация плазмы и синтез покрытий с интенсивным ионным сопровождением в газоразрядных системах с плазменным и самонакаливаемым катодами» на соискание ученой степени доктора технических наук были использованы в образовательной деятельности при подготовке студентов кафедры электрофизики Физико-технологического института ФГАОУ ВО УрФУ по направлению 11.04.04 – Электроника и нанoeлектроника в период с 2013 по 2025 г.

Директор Физико-технологического
института

Зав. каф. электрофизики

В.Ю. Иванов

И.С. Жидков



ИРМ
РОСАТОМ

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ «РОСАТОМ»
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ИНСТИТУТ РЕАКТОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ»

СОГЛАСОВАНО
ЗАМЕСТИТЕЛЬ ДИРЕКТОРА ПО
ПРОИЗВОДСТВУ

Ю.Л. Фомин

УТВЕРЖДАЮ
ДИРЕКТОР



Е.Н. Селезнев

АКТ № 126-40/25 от 03.07.2025г.

о внедрении результатов диссертационной работы Каменецких Александра Сергеевича в хозяйственную деятельность АО «ИРМ».

В период с 2009-2013 года по производственной потребности АО «ИРМ» в Институте электрофизики УрО РАН проведена работа по разработке технологии и установки для нанесения защитных покрытий магнетронным распылением с регулируемым ионным сопровождением. Результатом работ стала установка ионно - плазменного напыления, в основу разработки легли результаты диссертационного исследования одного из ключевых разработчиков Каменецких Александра Сергеевича.

В 2014 году на производственную площадку АО «ИРМ» осуществлена поставка установки в опытное производство в ходе чего подтверждена её промышленная применимость по функциональному назначению.

С 2016 года установка ионно - плазменного напыления введена в постоянную эксплуатацию (Акт от 28.03.2016 №18) в АО «ИРМ» для нанесения коррозионно-стойкого покрытия на конструкционную сталь ЭП637А (тема №33/09) и нанесения защитных покрытий магнетронным распылением с регулируемым ионным сопровождением» (тема №13-2-024-ИРМ).

Согласовано:
Заместитель начальника
цеха-главный технолог

Ведущий инженер ТГ

Д.В. Талдыкин

Р.Л. Синельников

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2240627

ИОННЫЙ ИСТОЧНИК С ХОЛОДНЫМ КАТОДОМ

Патентообладатель(ли): *Институт электрофизики Уральского
отделения Российской академии наук (RU)*

Автор(ы): *Гаврилов Николай Васильевич (RU),
Каменецких Александр Сергеевич (RU)*

Заявка № 2003116203

Приоритет изобретения 02 июня 2003 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации 20 ноября 2004 г.

Срок действия патента истекает 02 июня 2023 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной
собственности, патентам и товарным знакам

Б.П. Симонов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2250577

ГАЗОРАЗРЯДНЫЙ ПЛАЗМЕННЫЙ КАТОД

Патентообладатель(ли): *Институт электрофизики Уральского
отделения Российской академии наук (RU)*

Автор(ы): *Гаврилов Николай Васильевич (RU), Каменецких
Александр Сергеевич (RU)*

Заявка № 2003122120

Приоритет изобретения 15 июля 2003 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации 20 апреля 2005 г.

Срок действия патента истекает 15 июля 2023 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной
собственности, патентам и товарным знакам



Б.П. Симонов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2299489

ИОННЫЙ ИСТОЧНИК С ХОЛОДНЫМ КАТОДОМ

Патентообладатель(ли): **Институт электрофизики Уральского
отделения РАН (RU)**

Автор(ы): **Гаврилов Николай Васильевич (RU), Каменецких
Александр Сергеевич (RU)**

Заявка № **2005131021**

Приоритет изобретения **06 октября 2005 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации **20 мая 2007 г.**

Срок действия патента истекает **06 октября 2025 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной
собственности, патентам и товарным знакам



Б.П. Симонов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2557934

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НА ИЗДЕЛИЯХ ИЗ ТВЕРДЫХ
СПЛАВОВ ДВУХФАЗНОГО НАНОКОМПОЗИТНОГО
ПОКРЫТИЯ, СОСТОЯЩЕГО ИЗ НАНОКЛАСТЕРОВ
КАРБИДА ТИТАНА, РАСПРЕДЕЛЕННЫХ В АМОРФНОЙ
МАТРИЦЕ**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт электрофизики Уральского
отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013132711

Приоритет изобретения **15 июля 2013 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации **30 июня 2015 г.**

Срок действия патента истекает **15 июля 2033 г.**

Врио руководителя Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2619591

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ САМОНАКАЛИВАЕМОГО
ПОЛОГО КАТОДА ИЗ НИТРИДА ТИТАНА ДЛЯ СИСТЕМ
ГЕНЕРАЦИИ ПЛАЗМЫ

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН) (RU)*

Авторы: *Гаврилов Николай Васильевич (RU), Каменецких Александр Сергеевич (RU), Спиринов Алексей Викторович (RU)*

Заявка № 2015149740

Приоритет изобретения 19 ноября 2015 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

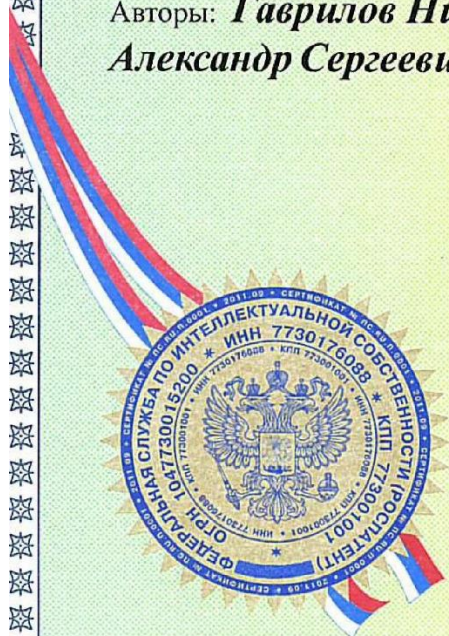
Российской Федерации 17 мая 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 19 ноября 2035 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2632927

СПОСОБ ГЕНЕРАЦИИ ПЛОТНОЙ ОБЪЕМНОЙ
ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЫ

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН) (RU)*

Авторы: *Гаврилов Николай Васильевич (RU), Каменецких Александр Сергеевич (RU), Меньшаков Андрей Игоревич (RU)*

Заявка № 2016109161

Приоритет изобретения 14 марта 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 11 октября 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 14 марта 2036 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2653399

**СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЯ ИЗ АМОРФНОГО
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ РЕАКТИВНЫМ ИСПАРЕНИЕМ
АЛЮМИНИЯ В РАЗРЯДЕ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН) (RU)*

Авторы: *Гаврилов Николай Васильевич (RU), Каменецких Александр Сергеевич (RU), Третников Петр Васильевич (RU)*

Заявка № 2016137077

Приоритет изобретения 15 сентября 2016 г.

Дата государственной регистрации в
Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 08 мая 2018 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 15 сентября 2036 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2676719

**Способ низкотемпературного нанесения
нанокристаллического покрытия из альфа-оксида
алюминия**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт электрофизики Уральского
отделения Российской академии наук (RU)*

Авторы: *Гаврилов Николай Васильевич (RU), Каменецких
Александр Сергеевич (RU), Третников Петр Васильевич (RU)*

Заявка № 2018105416

Приоритет изобретения 14 февраля 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 10 января 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 14 февраля 2038 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2676720

**Способ вакуумного ионно-плазменного
низкотемпературного осаждения нанокристаллического
покрытия из оксида алюминия**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт электрофизики Уральского
отделения Российской академии наук (RU)*

Авторы: *Гаврилов Николай Васильевич (RU), Каменецких
Александр Сергеевич (RU), Третников Пётр Васильевич (RU)*

Заявка № 2018110895

Приоритет изобретения 28 марта 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 10 января 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 28 марта 2038 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев