

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН)

Научный консультант: **Гаврилов Николай Васильевич**, доктор технических наук, член-корреспондент Российской академии наук, заведующий лабораторией пучков частиц Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН)

Официальные оппоненты: **Окс Ефим Михайлович**, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией плазменной электроники, заведующий кафедрой физики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» (ТУСУР), г. Томск.

Мартенс Владимир Яковлевич, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры экспериментальной физики физико-технического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северо-Кавказский федеральный университет», г. Ставрополь

Семенов Александр Петрович, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории физического материаловедения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, г. Улан-Удэ

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук (ИСЭ СО РАН)

Защита состоится « » 2025 г. в часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.160.01 в Институте электрофизики УрО РАН по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106, ауд. 215.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИЭФ УрО РАН по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106 и на официальном сайте ИЭФ УрО РАН: <https://www.iep.uran.ru/diss/publ/>

Автореферат разослан « » 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, д.ф.-м.н

М.В. Медведев

Общая характеристика работы

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 такими методами. Возрастает и 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 или дополнительным воздействием ускоренными ионами. 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. Однако, снижение энергии ионов должно быть компенсировано увеличением температуры синтеза или количества ионов, приходящееся на один атом осаждаемого покрытия. Последний вариант предполагает большие возможности в отношении выбора материала подложек, предельно допустимая температура которых ограничивается структурно-фазовыми изменениями и деструкцией. Разработан ряд методик, обеспечивающих увеличение ионного флюенса повышением степени ионизации потока распыленных частиц, среди которых наибольшее распространение получили системы с катодным дуговым испарением и сильноточным импульсным магнетронным распылением. Сдерживающими факторами для указанных систем является относительно низкая скорость магнетронного распыления, присутствие капельной фракции в потоке частиц из дугового испарителя и широкий энергетический спектр ионов.

В другой группе методов, обеспечивающих ионное сопровождение, используются автономные системы ионизации газовой среды, причем плотность потока атомов, адсорбируемых на поверхности растущего покрытия, и параметры потока газовых ионов регулируются независимо, что открывает дополнительные возможности по управлению условиями 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. Разработка способов, позволяющих не только достигать высоких значений ионного флюенса, но и осуществлять независимую регулировку указанных параметров, является нетривиальной задачей, неизменно сохраняющей свою актуальность.

Методы, в которых для решения задачи используется плазма, привлекают 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, 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 обуславливает 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. 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 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 подходов к решению задачи относится использование сильнооточного 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, плавки металлов в вакууме, производстве нанопорошков и экстрактивной металлургии. 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 и задачи диссертационной работы

Цель работы 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 mA/cm^2 и от десятков до сотен эВ), массового состава и зарядового состояния частиц газа; и способов высокоскоростного синтеза покрытий в разряде низкого давления.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные **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 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 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 Ag/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 проведенных 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.

Положения, выносимые на защиту

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 О.Р. 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. Работы проводились в лаборатории пучков частиц ИЭФ УрО РАН, возглавляемой чл.-корр. д.т.н. Н.В. Гаврилова, который оказывал огромную консультативную и организационную поддержку. Все результаты, составляющие научную новизну диссертации и выносимые на защиту, получены автором лично.

Основное содержание работы

Общий объем диссертации составляет 303 страницы, 168 рисунков и 6 таблиц. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы, включающего 483 наименований, и приложений.

Во **введении** рассмотрены научные проблемы темы диссертации и обосновывается ее актуальность, определена цель и основные задачи работы, сформулированы научные положения, выносимые на защиту, дана характеристика достоверности полученных результатов и сведения о их апробации.

В **первой главе** проводится анализ литературных данных об особенностях формирования тонкопленочных структур вакуумно-плазменными методами в условиях ионного сопровождения. Синтез структур в таких условиях происходит вне термодинамического равновесия при ограниченной подвижности частиц на поверхности конденсации. Кинетика процессов поверхностной и объемной диффузии частиц, обуславливающая микроструктуру формируемых покрытий, определяется рядом факторов, в числе которых температура подложек, давление рабочего газа, энергия ионов, воздействующих на покрытие в процессе его роста, и отношение плотности ионного тока к плотности потока нейтральных частиц на поверхности покрытия (j_i/j_a). Несмотря на общие закономерности характера изменения микроструктуры покрытий в функции указанных факторов наблюдается отличия, обусловленные неэквивалентным влиянием энергии ионов и j_i/j_a . Для реализации эффективного ионного сопровождения необходимо не только обеспечивать достаточный уровень энергии, приходящейся на один атом покрытия, но и задавать 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 компенсироваться увеличением температуры подложек или j_i/j_a . Последний вариант предполагает большие возможности в отношении выбора материала подложек и регулировки условий синтеза. Вместе

с тем, возможность усиления параметра j_i/j_a определяются характеристиками газоразрядных систем и в значительной степени ограничиваются с увеличением скорости осаждения покрытий.

Широкими возможностями по созданию специфических условий и независимому управлению параметром j_i/j_a обладают устройства с автономными системами генерации плазмы в рабочем объеме. Целесообразность применения таких систем также обуславливает возможность решения проблемы контролируемого изменения массового состава и зарядового состояния потока частиц, адсорбируемых на поверхности растущего покрытия, которая в значительной степени усугубляется при получении многокомпонентных покрытий в реакционных средах. Анализ различных газоразрядных систем для физического газозарядного осаждения покрытий в плазме разрядов низкого давления позволяет сделать вывод о том, что перспективным способом решения отмеченной задачи является использование плазменного катода, эмиссия из которого стабилизируется с помощью сеточного электрода, ограничивающего эмиссионную поверхность. Устройство такого типа позволяет независимо управлять не только плотностью ионного тока, но и массовым составом и зарядовым состоянием частиц рабочей среды. Контроль последних факторов, наряду с интенсивностью ионного сопровождения, посредством воздействия на газовую среду пучком электронов представляется эффективным инструментом для управления условиями синтеза покрытий. Использование электронных пучков с энергиями, близкими к максимуму сечений ионизации и диссоциации широко используемых технологических газов (~100-150 эВ), эффективно как в отношении интенсификации плазмохимических процессов, так и снижения сложности и стоимости технологического оборудования, требований к элементам защиты и условиям эксплуатации. 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.

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 и возможность создания плазмы с высокой плотностью обуславливает значительный интерес к газоразрядным системам на основе вакуумной дуги. Широкое применение нашли устройства, в которых используются дуга с катодным пятном. При всех несомненных достоинствах таких устройств существует проблема микрокапельной фракции в потоке частиц, которая негативно сказывается на качестве, адгезионной прочности и функциональных характеристиках покрытий. Дополнительные меры, позволяющие нивелировать проблему, 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. Создание условий для диффузного замыкания тока на анод 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 управляемого воздействия на химически активную среду, а также 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. Анализ разработанных устройств анодного испарения позволил сформировать концепцию новой системы для синтеза покрытий, способной разрешить ряд принципиальных проблем и расширить функциональные возможности метода. Основу такой системы, помимо испаряющегося анода, составляет электронный эмиттер с самонакаливаемым полым катодом.

Интеграция эмиттеров с самонакаливаемым полым катодом в системы для синтеза покрытий 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.

Проведенный в первой главе анализ позволяет сделать следующие 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 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 регулировки 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. Функционал существующих решений ограничивается жесткой связью между потоками нейтральных частиц и ионов, необходимостью работы в инертной среде, либо отсутствием управляемого воздействия на химически активную среду, несущественным ионным воздействием, которое обеспечивают применяемые дополнительные генераторы плазмы.

Во **второй главе** представлены результаты исследований работы плазменного катода с сеточной стабилизацией, направленных на определение условия стабильной работы эмиттера в двухступенчатых газоразрядных системах, расширение диапазона его рабочих параметров и повышение ресурса сеточного электрода. В проведенных исследованиях в качестве эмиттера электронов использовалась плазма тлеющего разряда с полым катодом. Эмиссионная поверхность плазмы ограничивалась ионными слоями, возникающими у поверхности сеточного электрода, установленного напротив выходной апертуры полого катода. Между сеточным электродом и анодом второй ступени прикладывалось ускоряющее напряжение величиной ~ 100 В, что обеспечивало извлечение электронов их ускорение и генерацию плазмы во второй ступени газоразрядной системы (рисунок 1а). Особенность работы плазменного катода с сеточной стабилизацией в двухступенчатой газоразрядной системе связана с условиями, которые задаются

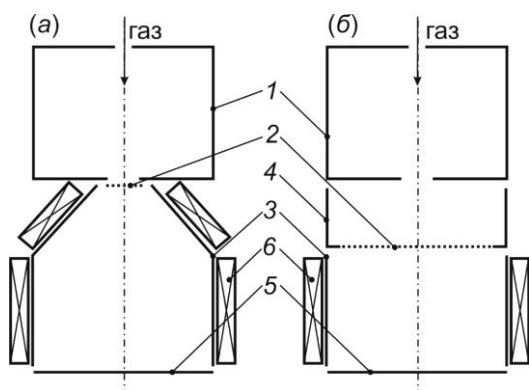


Рисунок 1 - Газоразрядные системы с мелкоструктурным (а) и крупноструктурным (б) сеточным электродом. 1 – полый катод, 2 – сеточный электрод, 3 – анод второй ступени, 4 – расширенная анодная часть первой ступени, 5 – коллектор, 6 – многополюсная магнитная система.

таким образом, чтобы обеспечить высокую эффективность генерации ионов во второй ступени. Плотность обратного ионного потока из генерируемой плазмы в таких условиях намного превышает плотности ионов, возникающих в ускоряющем промежутке или прианодном слое. Из результатов измерений следует, что эффективность извлечения электронов, оцененная из отношения тока эмиссии электронов к току разряда, возрастает с увеличением давления газа и достигает значений ~ 1 (рисунок 2а), тогда как рост частоты генерации ионов ускоренными электронами в рассматриваемой системе происходит в ограниченном диапазоне давлений газа (рисунок 2б), верхний предел которого определяется размером ячеек эмиссионного электрода. Эффект обусловлен влиянием обратного ионного потока из пучковой плазмы в плазменный катод, под действием которого происходит значительное увеличение потенциала плазменного катода,

соответствующее снижение разности потенциалов на биполярном диоде между плазмами (вплоть до 30 В при увеличении давления газа до 0,1 Па) (рисунок 2в), что приводит к снижению энергии электронов и эффективности генерации ионов. Для расширения ограниченного сверху диапазона давлений, в котором плазменный катод работает с высокой эффективностью извлечения электронов при незначительном росте потенциала плазмы, необходимо использовать мелкоструктурные сетки с высокой геометрической прозрачностью, ресурс которых в условиях ионного распыления не превышает 10^3 ч. Другой подход заключается в создании условий для отбора электронов из расширенной анодной части контрагированного разряда. Такое решение (рисунок 1б) позволяет увеличить площадь плазменного катода без значительного увеличения общих размеров электродной системы, снизить плотность тока на сетку со стороны катодной плазмы, таким образом повысить протяженность ленгмюровских слоев и обеспечить слоевую стабилизацию при больших размерах эмиссионных отверстий. Увеличенный размер апертур, в свою очередь, позволяет использовать крупноструктурные электроды с повышенным ресурсом. При использовании крупноструктурных электродов с размером отверстий, увеличенным вплоть до 4 мм, предельное давление газа, при котором биполярный диод между плазмами сохранял

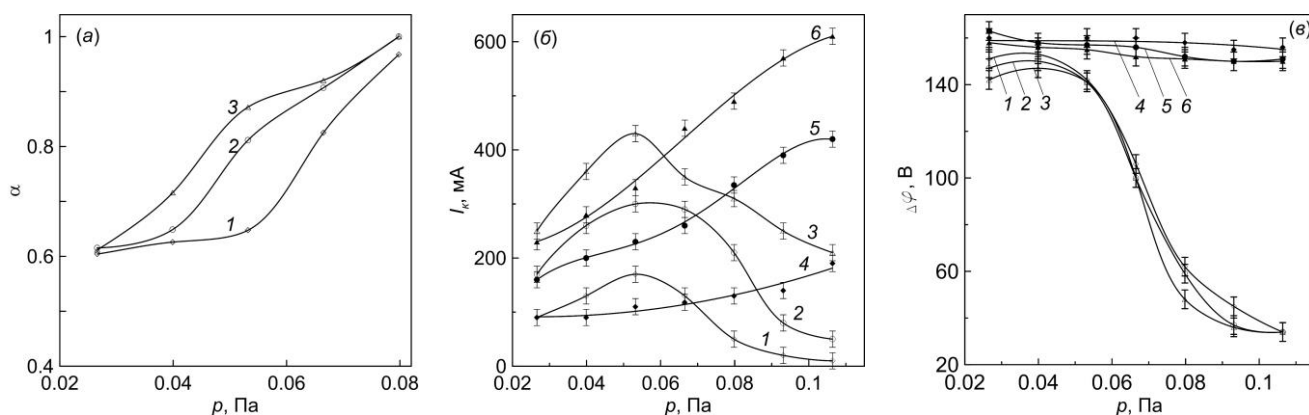


Рисунок 2 – Зависимости эффективности извлечения электронов (а), ионного тока на коллектор (б), в – разности потенциалов между плазмами электронного эмиттера и плазмы второй ступени от давления газа. Ток разряда: 1, 4 – 0,2; 2, 5 – 0,4; 3, 6 – 0,6 А. Размер ячейки сетки: (а) 0,6 мм; (б, в) 1-3- 1,2; 4-6 – 0,6 мм.

устойчивость и обеспечивалась эффективная генерация ионов в второй ступени газоразрядной системы было повышено в несколько раз, при этом ресурс эмиссионного электрода был увеличен более, чем на порядок величины.

В условиях отбора электронов из плазменного катода через отверстия крупноструктурного сетчатого электрода длина эмиссионных каналов (толщина электрода) в значительной степени определяет эмиссионные характеристики. Увеличение толщины эмиссионного электрода приводит к уменьшению плотности тока ионной компоненты в биполярном диоде между плазменным катодом и пучковой плазмой вследствие отбора ионов на стенки эмиссионного канала. Согласно результатам измерений, ток ионов, поступающих на сетку плазменного катода, возрастал в 2-4 раза (в зависимости от давления газа) при увеличении толщины сетки с 1,5 до 3 мм. Эффективность извлечения электронов слабо зависела от тока разряда и достигала значений ~ 1 с увеличением давления газа до 0,03 и 0,07 Па при использовании сеток толщиной 1,5 и 3 мм, соответственно (рисунок 3). При этом в режиме с «тонкой» (1,5 мм) сеткой потенциал плазмы электронного эмиттера возрастал до 80 В с увеличением давления газа, тогда как при толщине сетки 3 мм потенциал плазмы не превышал 35 В. Таким образом, использование крупноструктурных сеточных электродов с увеличенной толщиной позволило не только повысить ресурс, обеспечить высокую эффективность

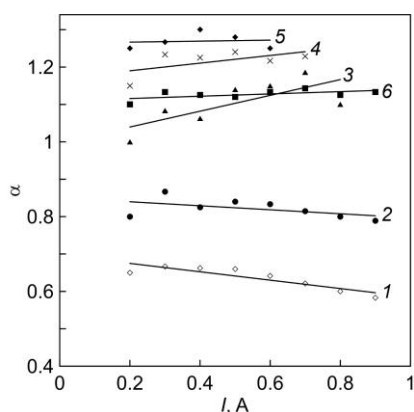


Рисунок 3 - Зависимости эффективности извлечения электронов от тока разряда.

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.

извлечения электронов в широком диапазоне давлений газа, но и не допустить значительного роста потенциала плазменного катода, который приводит к снижению эффективности генерации ионов электронами, ускоренными биполярным диодом между катодной и пучковой плазмами.

Получено уравнение, описывающее связь эффективности извлечения электронов (α) с геометрическими характеристиками газоразрядной системы и параметрами плазменного катода:

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

где 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; M , m – массы иона и электрона, соответственно. Из полученного соотношения следует, что эффективность извлечения электронов, потенциал плазмы электронного

эмиттера и соотношение площадей эмиттера электронов и электродов разрядной системы изменяются самосогласованным образом. При существующем соотношении между электронным и ионными токами насыщения из катодной плазмы квазинейтральность плазмы обеспечиваются при определенном 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. С использованием экспериментальных данных и простой геометрической модели, в которой площадь электронного эмиттера в единичном отверстии сетки радиусом r рассматривается как круг, ограниченный ленгмюровским слоем толщиной h , а сетка имеет геометрическую прозрачность δ , были определены зависимости отношения площадей отбора ионов в плоскости сетки и площади электронного эмиттера (рисунок 4). Основным 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.

Последний раздел второй главы посвящен исследованию дестабилизации плазменного катода в двухступенчатой газоразрядной системе, которая имеет место в высокоэффективном режиме извлечения электронов при повышенных давлениях газа и проявляется в контракции разряда и снижении разности потенциалов между плазмой электронного эмиттера и пучковой плазмой до значений ~ 30 В. Столб разряда в поперечном сечении в таких условиях сжимается до

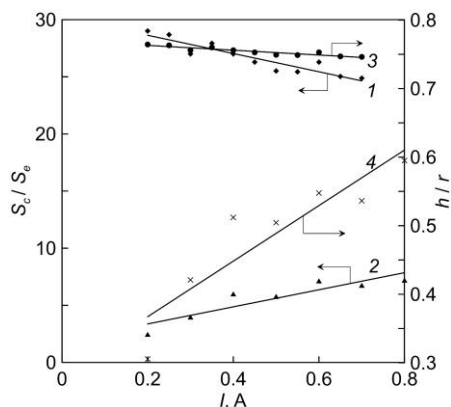


Рисунок 4 - Зависимости отношения площади сбора ионов в плоскости сетки к площади электронного эмиттера (1, 2) и отношения толщины ленгмюровского слоя к радиусу отверстий сетки (3, 4) от тока разряда. Толщина сетки: 1, 3 - 3; 4 - 1,5 мм

размеров одного или нескольких отверстий и переключается между отверстиями эмиссионного электрода. Происходит тотальное перестроение структуры разряда с резким увеличением плотности тока заряженных частиц, эффективная работа газоразрядной системы при этом нарушается. Причина дестабилизации плазменного катода заключается в том, что с ростом давления газа перестает выполняться кнудсендовский режим перераспределения тока в области коллектора электронов. В режиме с $\alpha \sim 1$ увеличение ионного тока влечет перестройку структуры разряда и изменение соотношения площадей отбора частиц. Для выполнения соотношения (1) усиление неоднородности плазмы должно сопровождаться соответствующим изменением потенциала плазмы и сокращением площади плазменного катода. Поскольку рост потенциала плазмы ограничен, в предельном случае баланс сохраняется за счет сокращения общей площади плазменного катода, что вызывает локальное увеличение тока эмиссии электронов. Такая положительная обратная связь в итоге приводит к контракции разряда.

Для экспериментальной проверки описанного механизма проведена зондовая диагностика плазмы. Профили распределения плотности катодной (рисунок 5а) и пучковой плазм (рисунок 5б) у поверхности сетки были измерены подвижными ленгмюровскими зондами. При относительно низком давлении газа ($\sim 0,03$ Па) степень неоднородности плазмы у поверхности сетки со стороны анода второй ступени составляла ~ 15 %. 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

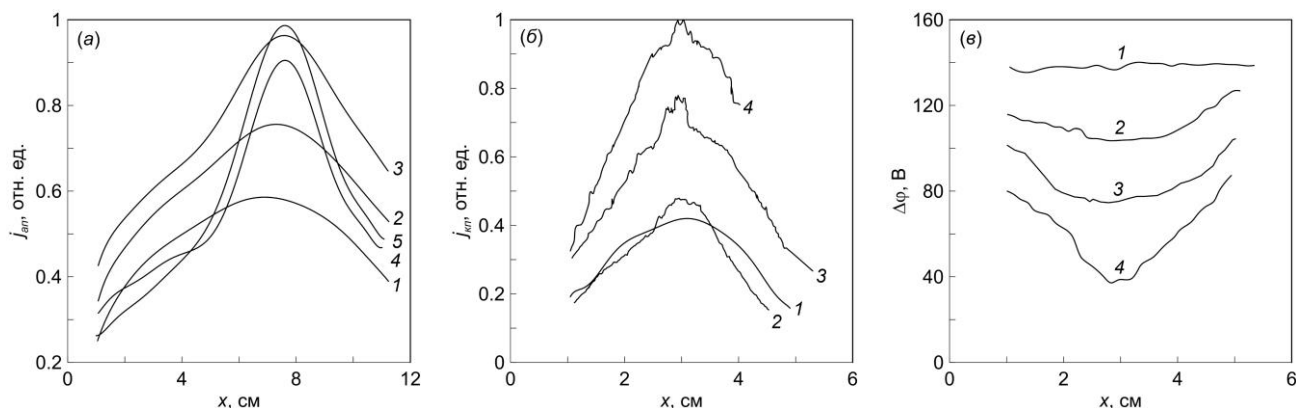


Рисунок 5 – Профили распределения плотности ионного тока у поверхности сетки плазменного катода в плазме второй ступени (а) и плазме электронного эмиттера (б), разности потенциалов между плазмами (в). Давление газа: 1 – 0,03; 2 – 0,05; 3 – 0,08; 4 - 0,1; 5 – 0,3 Па.

обусловлено неоднородностью электронного эмиттера, на что указывают результаты зондовых измерений в катодной плазме. 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 пучковой плазмой (рисунок 5в) 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. Таким образом, показано, что 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, в конечном итоге это приводит к переключению разряда на коллектор электронного пучка.

Под влиянием интенсивного обратного ионного потока потенциал плазменного катода с сеточной стабилизацией может возрасти до значений, сопоставимых с величиной ускоряющего напряжения, что повлечет снижение эффективности генерации ионов. Самосогласованное изменение параметров плазменного катода и концентрации плазмы, генерируемой пучком низкоэнергетических электронов, приводит к тому, что в системе устанавливается динамическое равновесие. **Третья глава** посвящена рассмотрению плазменных процессов, обеспечивающих такое равновесие.

В высокоэффективном режиме эмиссии плазменного катода при ускоряющих напряжениях 100-300 В обнаружены колебания потенциала зонда в плазме электронного эмиттера (рисунке 6). Потенциал плазменного катода возрастал до амплитудных значений за ~ 10 мкс, затем медленно снижался, после чего цикл повторялся. Характер изменения тока на анод (электрод 4 на рисунке 1) и потенциала плазмы электронного эмиттера примерно одинаковый, глубина модуляции тока составляет $\sim 0,35$. Токи на анод и сетку преимущественно ионные. В момент роста потенциала плазмы наблюдается двукратное увеличение ионного тока на сетку. Максимум тока на анод смещен относительно максимума ионного тока на сетку на ~ 10 мкс. Ток

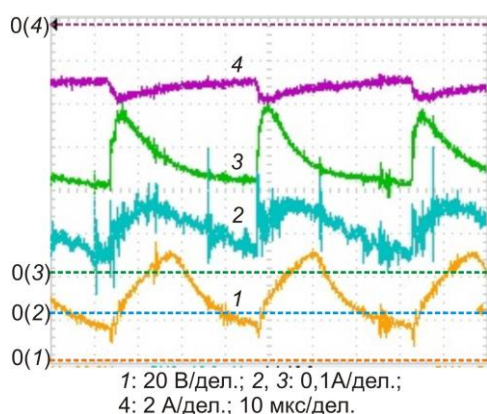


Рисунок 6 - Осциллограммы плавающего потенциала зонда в плазме электронного эмиттера (1), тока на полый анод (2), тока в цепи сетки (3), тока на коллектор (4). Давление газа 0,25 Па. Ток разряда 2 А. Ускоряющее напряжение 200 В.

на коллектор электронного пучка слабо модулирован. Частота колебаний потенциала плазменного катода возрастает примерно линейно с 20 до 130 кГц при увеличении давления газа с 0,2 до 0,6 Па (рисунок 7). В режиме с низкой эффективностью извлечения ($\sim 0,3$) величина потенциала составляет $\sim 0,1$ от величины ускоряющего напряжения и слабо меняется с ростом давления газа. Переход катода в высокоэффективный режим извлечения электронов происходит при давлениях газа $\sim 0,2$ Па (при использовании сеточного электрода с диаметром отверстий 4 мм и толщиной 2 мм). В высокоэффективном режиме эмиссии минимум потенциала плазменного катода (постоянная составляющая колебаний) значительно возрастает и достигает $\sim 0,5$ от величины ускоряющего напряжения при давлении газа 0,55 Па. Переменная составляющая потенциала плазменного катода (определявшаяся как разница между амплитудным значением и постоянной составляющей) принимает значения $\sim 0,3$ от величины

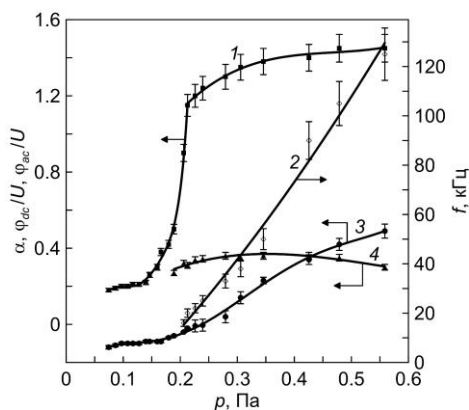


Рисунок 7 - Зависимости эффективности извлечения электронов (1), частоты колебаний потенциала эмиттера электронов (2), постоянной (3) и переменной (4) составляющих потенциала, отнесенных к ускоряющему напряжению, от давления газа. Ток разряда 2 А. Ускоряющее напряжение 100 В.

величине ускоряющего напряжения. Результаты эксперимента позволили 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 7) в функции давления газа в исследуемом диапазоне значений обусловлен прямо пропорциональной зависимостью частоты генерации ионов. Частотные

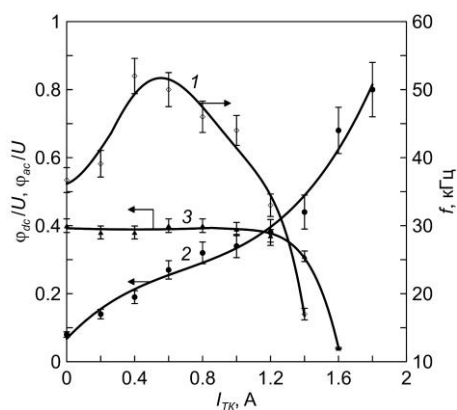


Рисунок 8 - Зависимости частоты колебаний потенциала эмиттера электронов (1), постоянной (2) и переменной (3) составляющих потенциала, отнесенных к ускоряющему напряжению, от тока эмиссии термокатада. Давление газа 0,25 Па. Ток разряда 1 А. Ускоряющее напряжение 100 В.

ускоряющего напряжения и слабо меняется с ростом давления газа.

Определяющую роль в поддержании автоколебательного режима эмиссии плазменного катода играют ионы, генерируемые в области дрейфа пучка низкоэнергетических электронов. 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 несамостоятельный разряд, поддерживаемый эмиссией катода прямого накала. Ток разряда регулировался в диапазоне 0 – 1,6 А. Ток ионов, поступающих в электронный эмиттер из области дрейфа электронного пучка, был увеличен вдвое при токе разряда 1,6 А. С ростом ионного тока частота колебаний потенциала плазменного катода и их переменная составляющая меняются немонотонно и обращаются в ноль при увеличении тока эмиссии термокатада до 1,6 А (рисунок 8). Постоянная составляющая возрастала до значений, близких к

характеристики процесса в функции ускоряющего напряжения обуславливает зависимость сечения ионизации газа (Ag) от энергии электронов (рисунок 9).

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. 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, обеспечивающий запаздывание в действии обратной связи и таким образом не допускающий переход системы в стационарное состояние и поддерживающий

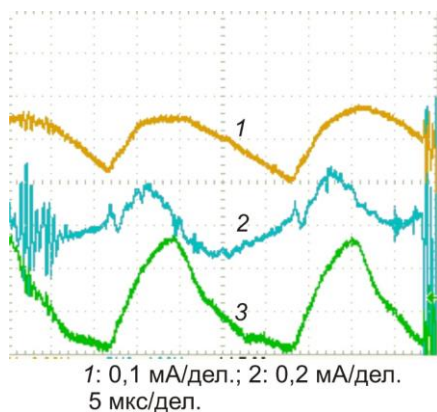


Рисунок 11 - Осциллограммы ионного тока насыщения из плазмы электронного эмиттера (1) и пучковой плазмы (2), потенциала электронного эмиттера (3). Давление газа 0,2 Па. Ток разряд 1 А. Ускоряющее напряжение 100 В.

устойчивые автоколебания, связан с различием фаз частоты генерации ионов ускоренными электронами и потенциала плазменного катода. 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. Зонды размещались вблизи оси газоразрядной системы и у поверхности электродов, ограничивающих разрядный промежуток (на расстоянии нескольких см от оси). Установлено, что постоянные составляющие центрального и периферийного зондов в плазме электронного эмиттера совпадали (рисунок 10), однако скорость роста потенциала периферийного зонда была ниже, а величина максимума меньше на несколько десятков В. Вместе с тем, разница потенциалов между зондами, располагавшимися в пучковой плазме, не

превышала 3 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, оцененный с помощью двойного зонда, снижается до нескольких В, а рост ионного тока прекращается. 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. В пучковой плазме, напротив, отсутствует

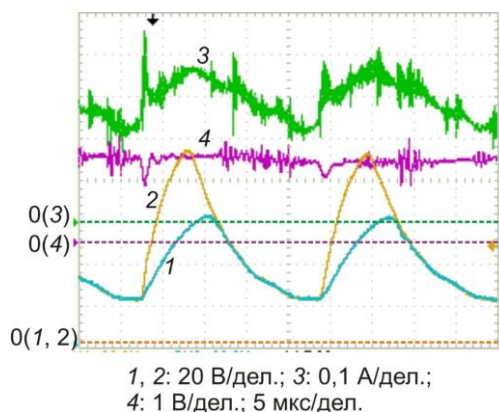


Рисунок 10 - Осциллограммы плавающего потенциала зондов, размещенных в плазме электронного эмиттера у стенки анода (1) и на оси газоразрядной системы (2); тока в цепи анода (3); разности потенциалов на двойном зонде, размещенном в пучковой плазме (4). Давление газа 0,2 Па. Ток разряда 1 А. Ускоряющее напряжение 250 В.

значительный градиент потенциала, и среднее время жизни ионов существенно выше и составляет десятки мкс. Из осциллограмм, представленных на рисунке 11 видно, что рост ионного тока из плазмы электронного эмиттера (осциллограмма 1) начинается с запаздыванием ~ 10 мкс относительно ионного тока 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 не существенна 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 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.

Автоколебательный режим эмиссии плазменного катода с сеточной стабилизацией позволяет поддерживать высокую эффективность извлечения электронов в широком диапазоне давлений газа и обеспечивать генерацию пучка низкоэнергетических электронов без возникновения эффекта контракции с полным переключением разрядного тока на коллектор электронов. 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. В третьей главе также рассматривается вопрос об энергетическом спектре генерируемого пучка. Показано, что для условий генерации пучка электронов в источнике с мелкоструктурной сеткой (размер ячеек 1,2 мм) характерно незначительное смещение максимума энергетического спектра относительно величины, соответствующей ускоряющему напряжению, при изменении давления газа (рисунок 12а) и тока разряда (рисунок 12б), что обусловлено слабым изменением постоянной составляющей потенциала плазменного катода. В режиме высокоэффективной эмиссии плазменного катода с сопутствующим возникновением автоколебаний его потенциала происходит трансформация энергетического спектра электронов, в результате которой его ширина возрастает на десятки % от величины, соответствующей ускоряющему напряжению. Увеличение ускоряющего напряжения, сопровождающееся снижением глубины модуляции потенциала плазменного катода, ослабляет влияние автоколебаний на энергетический спектр (рисунок 12в). При использовании крупноструктурных эмиссионных электродов (размер отверстий 4 мм) происходит не только уширение энергетических спектров электронов, но и смещение их максимума в сторону меньших значений энергии, обусловленного существенным изменением постоянной составляющей потенциала плазменного катода (рисунок 13).

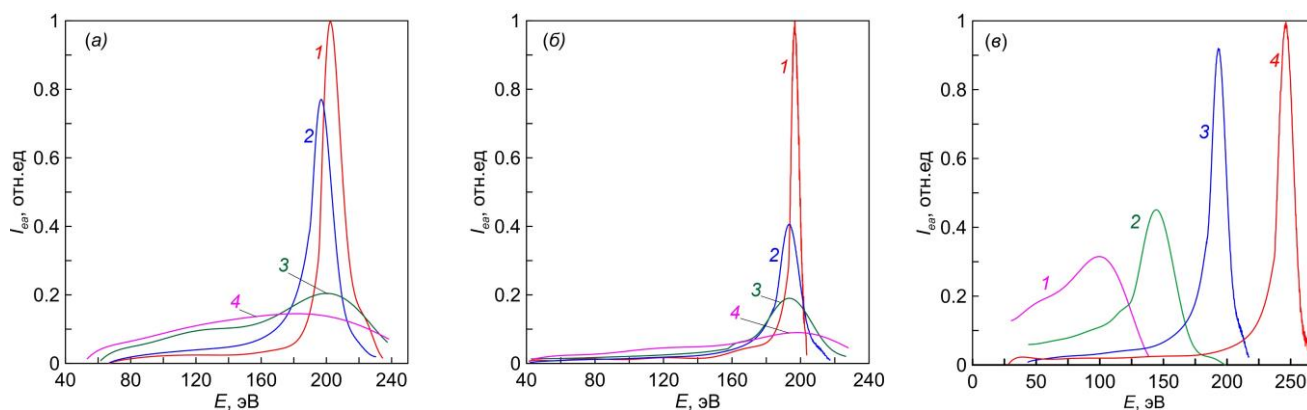


Рисунок 12 – Энергетические спектры пучка электронов. Размер ячеек сетки плазменного катода 1,2 мм. Давление газа: а: 1 – 0,12; 2 – 0,44; 3 – 0,52; 4 – 0,76 Па; б, в – 0,76 Па. Ток пучка: а – 2,5 А; б: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 1,2; 4 – 1,5 А; в – 1 А. Ускоряющее напряжение: а, б – 200; в: 1 – 100; 2 – 150; 3 – 200; 4 – 250 В.

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

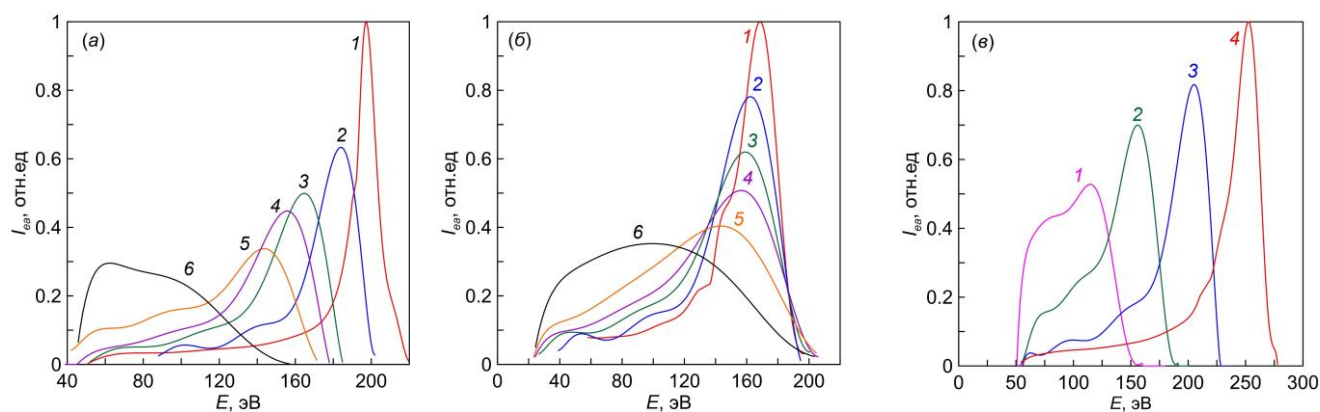


Рисунок 13 – Энергетические спектры пучка электронов. Размер ячеек сетки плазменного катода 4 мм. Давление газа: *а*: 1 – 0,12; 2 – 0,22; 3 – 0,28; 4 – 0,36; 5 – 0,52; 6 – 0,76; *б* – 0,76; *в* – 0,22 Па. Ток пучка: *а* – 2; *б*: 1 – 0,5; 2 – 0,6; 3 – 0,7; 4 – 0,8; 5 – 1; 6 – 2; *в* – 1 А. Ускоряющее напряжение: *а*, *б* – 200; *в*: 1 – 150; 2 – 200; 3 – 250; 4 – 300 В.

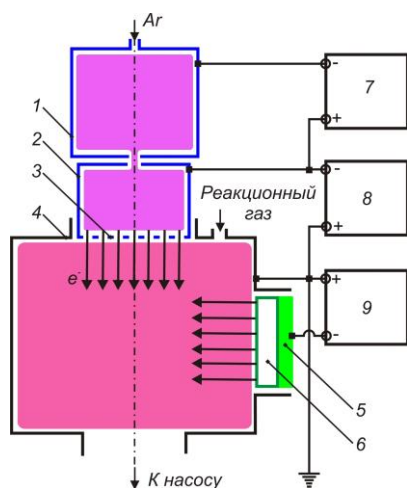


Рисунок 14 - Схема устройства для осаждения покрытий магнетронным распылением в плазме, генерируемой пучком низкоэнергетических электронов. 1 – полый катод, 2 – полый анод, 3 – сеточный электрод, 4 – рабочая камера, 5 – магнетрон, 6 – распыляемая мишень, 7, 8, 9 – источники питания

Экспериментальные исследования проводились в газоразрядной системе (рисунок 14), включавшей источник широкого ($\sim 50 \text{ см}^2$) низкоэнергетического (100-300 эВ) пучка электронов и планарный сбалансированный магнетрон с металлической (Ti) мишенью диаметром 80 мм. Эффективность генерации ионов ускоренными электронами линейно возрастала с давлением газа и достигала ~ 2 при 0,5 Па, плотность ионного тока при этом составляла $\sim 2,1 \text{ мА/см}^2$ (при токе эмиссии электронов 4 А). Показано, что генерация пучковой плазмы в среде инертного газа (Ar) приводит к слабому ($\sim 5 \%$) снижению напряжение горения магнетронного разряда в исследованном диапазоне тока эмиссии электронов. Основной вклад в изменение условий горения магнетронного разряда вносит ионная компонента, тогда как вклад быстрых электронов незначителен.

Эффект генерации плазмы пучком низкоэнергетических электронов наиболее сильно проявляется в среде реакционных газов. Плазмохимические процессы, частота которых значительно повышается при инъекции электронов в рабочую камеру, оказывают существенное

влияние на параметры магнетронного разряда. Зависимости напряжения горения магнетронного разряда от потока реакционного газа (N_2) (рисунок 15) имеют характерный гистерезис, обусловленный формированием на поверхности мишени нитридного слоя, характеризующегося меньшей величиной коэффициента ионно-электронной эмиссии, чем чистый материал. Увеличение потока реакционного газа сопровождается увеличением площади поверхности мишени, на которой скорость формирования нитридного слоя превышает скорость его распыления. В режиме распыления мишени, полностью закрытой нитридным слоем, напряжение горения разряда слабо меняется от потока газа. Увеличение скорости распыления, достигаемое повышением тока разряда магнетрона, сопровождается смещением участка перехода в режим распыления нитридной мишени в сторону больших значений потока газа. Генерация Ar/N_2 плазмы пучком электронов приводит к значительному (до $4 \text{ см}^2/\text{мин}$) снижению величины потока N_2 , при которой происходит переход в режим распыления нитридной мишени. Сокращение

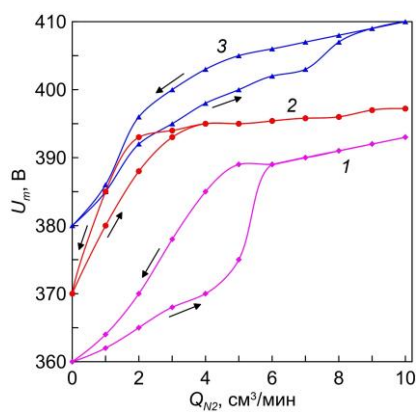


Рисунок 15 - Зависимости напряжения горения разряда магнетрона от потока N_2 . Ток разряда: 1 – 1; 2, 3 – 2 А. Ток эмиссии плазменного катода: 1, 3 – 0; 2 – 4 А.

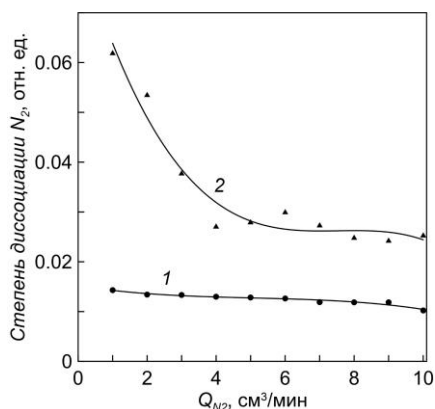


Рисунок 16 - Зависимости степени диссоциации N_2 от потока N_2 . Ток пучка электронов: 1 – 0, 2 – 4 А.

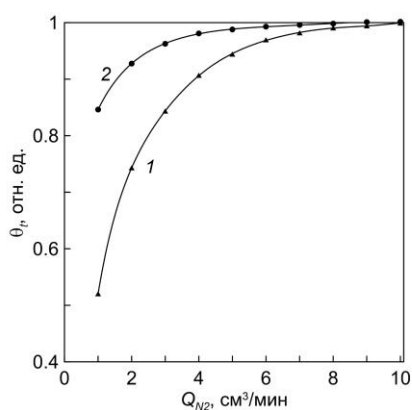


Рисунок 17 - Зависимости доли площади мишени Ti, закрытой нитридным слоем, от потока N_2 . Ток эмиссии плазменного катода: 1 – 0, 2 – 4 А

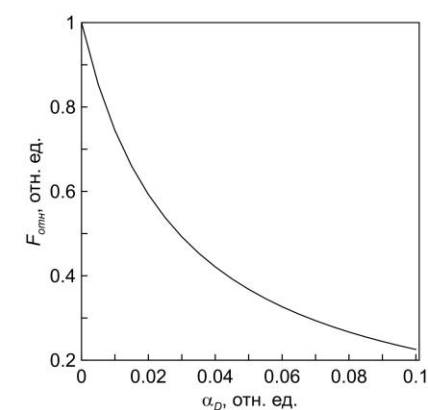


Рисунок 18 - Зависимость относительного снижения величины потока N_2 , при котором происходит переход в режим распыления нитридной мишени, от степени диссоциации N_2 .

переходного участка гистерезиса связано с изменением массового состава реакционной среды под действие ускоренных электронов. В отсутствие пучка электронов степень диссоциации N_2 в магнетронном разряде с током 2 А составляет ~1-1,4 % (рисунок 16). Более, чем двукратное увеличение концентрации атомарного азота в условиях инъекции пучка электронов с током 4 А, обуславливает повышение скорости формирования нитридного слоя на поверхности распыляемой мишени и соответствующее уменьшение потока реакционного газа, при котором происходит переход в режим распыления полностью нитридной мишени.

На основе модели Берга для реакционного магнетронного распыления построена модифицированная модель, учитывающая влияние степени диссоциации реакционного газа на условия магнетронного распыления металлической мишени. Результаты расчета, представленные в виде зависимости доли площади поверхности мишени (θ_t), закрытой нитридным слоем от потока N_2 (рисунок 17), подтверждают основной вывод о том, что с повышением степени диссоциации газа, обеспечиваемом инъекцией пучка электронов, переход в режим распыления мишени с $\theta_t \sim 1$ происходит при меньших потоках N_2 . Определена зависимость относительного снижения величины потока газа в функции степени диссоциации (рисунок 18), которая согласуется с экспериментальными данными.

В последних разделах четвертой главы рассматривается влияние эмиссии плазменного

катода на свойства покрытий, формируемых реакционным магнетронным распылением. Для оценки эффекта были выбраны TiN покрытия, как одни из наиболее широко применяемых. Важной характеристикой таких покрытий является твердость. Зависимость твердости TiN покрытий от потока N_2 имеет характерный максимум (рисунок 19), который достигается при увеличении концентрации азота в покрытиях до 50 % и формировании стехиометрического соединения. В условиях инжекции пучка электронов с током 4 А величина потока N_2 , при котором формируются покрытия с максимальной твердостью (~33 ГПа), снижается вдвое. По результатам исследований была выявлена повышенная концентрация азота в покрытиях, полученных в условиях генерации пучковой плазмы, а также структурно-фазовые изменения, которые заключались: 1) в росте периода кристаллической решетки с 0,424 до 0,428 нм, 2) уменьшении среднего размера кристаллитов с 28 до 9 нм. Последний фактор обуславливал общий прирост уровня твердости покрытий, осаждаемых в пучковой плазме, в результате действия эффекта Холла-Петча ($H \sim d^{-1/2}$, где H – твердость покрытий, d – размер кристаллитов).

Приводятся результаты детального исследования влияния тока эмиссии электронов на свойства покрытий, полученных при неизменном потоке N_2 2 см³/мин. Показано, что инжекция электронов приводит не только к росту твердости покрытий и увеличению концентрации азота (рисунок 20а), но и изменению преимущественно ориентации кристаллитов (рисунок 20б). При относительно низких токах эмиссии электронов текстурные коэффициенты имеют значения, близкие к таковым для образцов, сформированных в равновесных условиях. Увеличение тока эмиссии более 1 А сопровождается немонотонным изменением коэффициентов текстур (200) и (111), обусловленным конкурирующим влиянием поверхностной энергии и энергии упругой деформации покрытий на условия синтеза при воздействии на адсорбированные атомы ионами, поступающими из пучковой плазмы. На основе анализа имеющихся данных сделан вывод о том, что доминирующим фактором, обеспечивающим формирование текстуры (220), не характерной

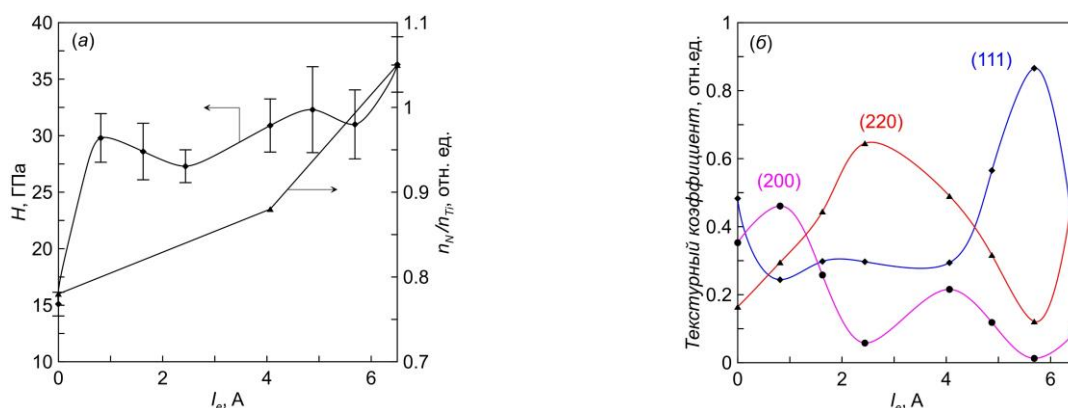


Рисунок 20 - Зависимости твердости TiN покрытий и отношения концентраций N и Ti в покрытиях (а), текстурных коэффициентов (б) от тока эмиссии плазменного катода. Поток N_2 2 см³/мин.

для TiN покрытий, является повышенная концентрация атомарного азота.

В отличие от однофазных TiN, композитные TiC/a-C:H покрытия состоят из нанокристаллической фазы, распределенной в аморфной матрице, что обеспечивает повышенную твердость и температурную стойкость. Задача синтеза таких покрытий магнетронным распылением Ti в Ar/C_2H_2 плазме, генерируемой низкоэнергетическими электронами, также рассмотрена в четвертой главе. Для решения задачи 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 спинодального разделения фаз. Показано, что в условиях инжекции пучка с током 0,5 А скорость осаждения покрытий монотонно возрастает при увеличении потока C_2H_2 (рисунок 21). Такой характер изменения скорости роста покрытий отличается от наблюдавшегося в

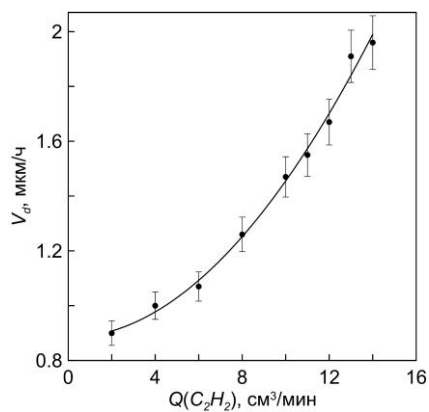


Рисунок 21 - Зависимость скорости роста TiC/a-C:H покрытий от потока C_2H_2

экспериментах по получению TiN покрытий, более того, он не типичен и для классического магнетронного осаждения TiC/a-C:H покрытий. Рост скорости осаждения покрытий, наблюдаемый в условиях эксперимента, обусловлен эффективным разложением C_2H_2 в плазме электронного пучка, 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 инъекции электронов в рабочую камеру. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что с увеличением потока реакционного газа происходит уменьшение размера TiC кристаллитов

и увеличение параметра решетки, тогда как преимущественная ориентация кристаллитов не менялась. Такой характер изменения обусловлен усилением влияния интерфейса между TiC и аморфной матрицей a-C:H, окружающей кристаллиты. Сохранение преимущественной ориентации кристаллитов свидетельствовало о том, что доминирующим фактором формирования является поверхностная энергия ввиду их малого размера. Результаты просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 22) подтвердили формирование наноструктуры с кристаллитами размером 2,5-15 нм, разделенными аморфной матрицей.

Соотношение между объемной долей нанокристаллической и аморфной фазы в значительной степени определяет твердость покрытий. В режиме без дополнительного воздействия быстрыми электронами на газовую смесь покрытия с максимальной твердостью 22,6 ГПа формировались при потоке C_2H_2 10 cm^3/min (рисунок 23). Увеличение интенсивности плазмохимических процессов разложения C_2H_2 до легких радикалов, характеризующихся высоким коэффициентом адсорбции, что позволяет достигать оптимальных значений объемной доли кристаллитов ~80 % и концентрации Ti ~35-40 % при меньших потоках реакционного газа. Для рассматриваемых условий основным процессом генерации легких радикалов является взаимодействие с быстрыми электронами, когда как в самостоятельных разрядах низкого давления образование радикалов ограничивается перезарядкой Ar^+ на C_2H_2 с последующим взаимодействием ионов $C_2H_2^+$ с медленными электронами, скорости реакций которых на несколько порядков величины меньше.

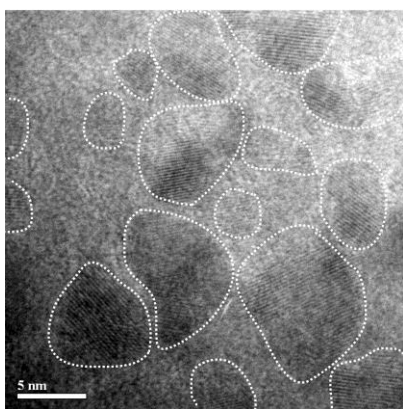


Рисунок 22 - Изображение участка TiC/a-C:H покрытия, **полеченного** методом просвечивающей микроскопии высокого разрешения.

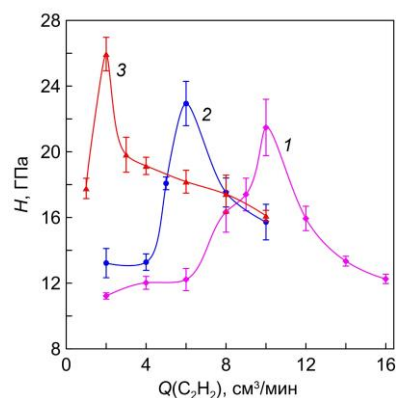


Рисунок 23 - Зависимости твердости TiC/a-C:H покрытий от потока C_2H_2 . Ток эмиссии плазменного катода: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1 А.

Пятая глава посвящена исследованиям, направленным на получения покрытий из Mn-Co шпинели методом магнетронного распыления с ионным сопровождением в условиях генерации плазмы пучком низкоэнергетических электронов, оптимизации условий синтеза покрытий, определению их свойств. Покрытия такого типа решают ряд критически важных задач при разработке и создании твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Использование стальных токовых коллекторов (ТК), соединяющих элементы батареи, вместо керамических значительно упрощает конструкцию и повышает конкурентоспособность ТОТЭ. Однако, рост оксидного слоя на поверхности ТК в условиях работы элемента (окислительная атмосфера, температура 650-850 °С), имеющего высокое электрическое сопротивление, и выделение летучих соединений из сталей с высоким содержанием хрома, снижающих электрохимическую активность устройства, требуют применения защитных покрытий. В используемых на сегодняшний день методах шпинельные покрытия получают путём высокотемпературного окисления металлических покрытий, либо за счёт распыления керамических мишеней или применения растворов сложного состава. 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. Применение плазмы, генерируемой в рабочей камере широким пучком низкоэнергетических электронов позволяет расширить функционал метода магнетронного распыления, что представляет интерес для синтеза многокомпонентных оксидных покрытий.

Эффект активации газовой среды и ионного сопровождения в плазме электронного пучка исследован в серии экспериментов, в которых синтез покрытий осуществлялся двумя способами: 1) осаждением металлических Mn-Co покрытий с последующим высокотемпературным отжигом, 2) реакционным магнетронным распылением металлических мишеней и осаждением покрытий в Ar/O₂ плазме. По результатам рентгенофазового анализа определено, что в обоих случаях формируется однофазный твердый раствор со структурой шпинели. Вместе с тем, шпинель, синтезированная отжигом металлических покрытий, характеризуется повышенным параметром решетки, что обусловлено затрудненной диффузией кислорода в объем покрытия. В процессе высокотемпературного окисления таких покрытий происходит формирование неоднородной микроструктуры (рисунок 24) с большим количеством пор в слое между покрытием и сталью. Наряду с формированием шпинели (точка 1 на рисунке 24) происходит интенсивная диффузия компонент покрытия и стали с образованием пор Киркендалла, обусловленным различием

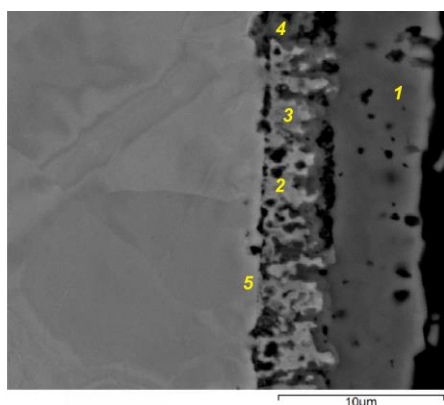


Таблица 1 – Элементный состав (ат. %) в точках, показанных на **рисунке 24**

№ 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

Рисунок 24 - Изображение поперечного сечения (шлифа) MnCo₂O₄ 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 (таблица 1).

скоростей диффузии различных элементов. В результате этих процессов содержание Co в покрытии снижается в 2 раза, а концентрация Fe и Cr существенно повышается.

По результатам комплексного исследования, установлено, что покрытия, синтезированные реакционным магнетронным распылением в Ar/O₂ плазме пучка низкоэнергетических электронов без применения дополнительного отжига, представляют собой однофазный твердый раствор со структурой кубической шпинели, имеют плотную микроструктуру (рисунок 25а), пористость которой не превышает 14 %. При высокотемпературном отжиге сохраняется стабильная структура (рисунок 25б) и исходное соотношение концентраций Mn:Co – 1:2 в покрытиях (рисунок 25в), сдерживается диффузия Cr и Fe из стали в покрытие.

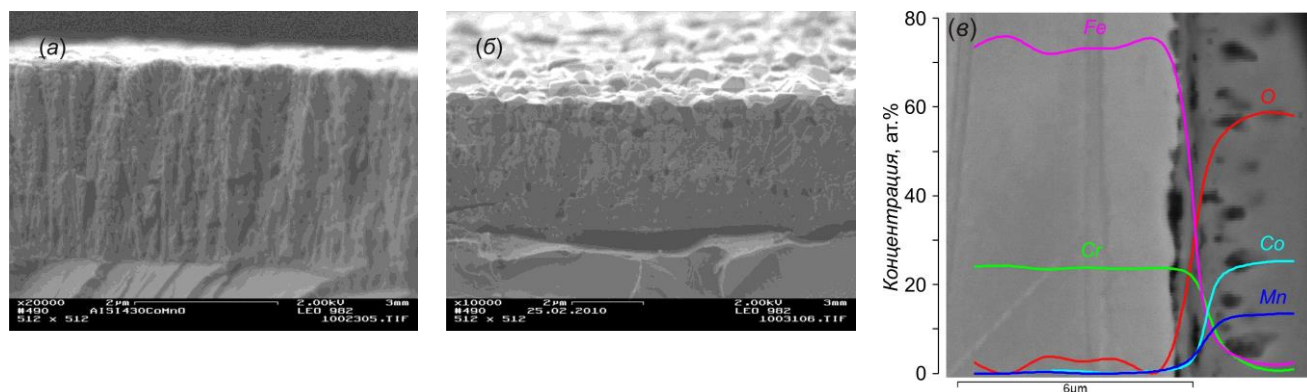


Рисунок 25 - Изображение поперечного сечения образцов с покрытием из Mn-Co шпинели, полученным реакционным магнетронным распылением в Ar/N₂ плазме, генерируемой широким пучком низкоэнергетических электронов. а – после осаждения, б – после отжига (800 °C 72 ч), в – распределение элементов в образцах.

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. Для решения задачи и дальнейшего улучшения характеристик покрытий было исследовано влияние добавки редкоземельного металла (Y) на свойства покрытий. Распылением Mn-Co-Y мишеней были получены покрытия, отличающиеся соотношением элементов Mn:Co:Y: 1) 2:1:0,1 (состав покрытия далее обозначается, как MYCO_1); 2) 2:1:0,01 (MYCO_01); 3) 2:1:0,001 (MYCO_001); 4) без добавки Y (МСО). Установлено, что скорость окисления образцов с МСО составляет $1,3 \cdot 10^{-14}$ г²/(см⁴·с), что в 4,3 раза ниже скорости окисления ТК из стали Crofer 22 АPU без покрытия. С увеличением добавки Y скорость окисления снижается и достигает $6,5 \cdot 10^{-15}$ г²/(см⁴·с) в образцах MYCO_1. Исследования микроструктуры покрытий после высокотемпературного отжига (рисунок 26) показали, что добавка Y в покрытие из Mn-Co шпинели препятствует рекристаллизации покрытия, в результате чего плотная микроструктура с субмикронными размерами зерен сохраняются при длительной выдержке в окислительной среде при 800 °C. В отличие от МСО, в образцах с MYCO покрытиями границы между покрытием, оксидным слоем и подложкой размыты, что способствует усилению адгезионной прочности слоев и сохранению электрического контакта.

Рост оксидного слоя (Cr₂O₃) 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 Ом·см² не должна быть превышена при работе ТК в окислительной среде при температуре 800 °C в течение не менее 40 тыс. ч. Длительные испытания ТК с покрытиями в условиях, имитирующих работу ТОТЭ (рисунок 27) показали, что величина удельного поверхностного сопротивления (R_{ASR}) образцов Crofer 22 АPU с МСО покрытием монотонно снижается с 11 до 6 мОм·см² за 5000 ч. R_{ASR} с MYCO_1 покрытием меняется немонотонно:

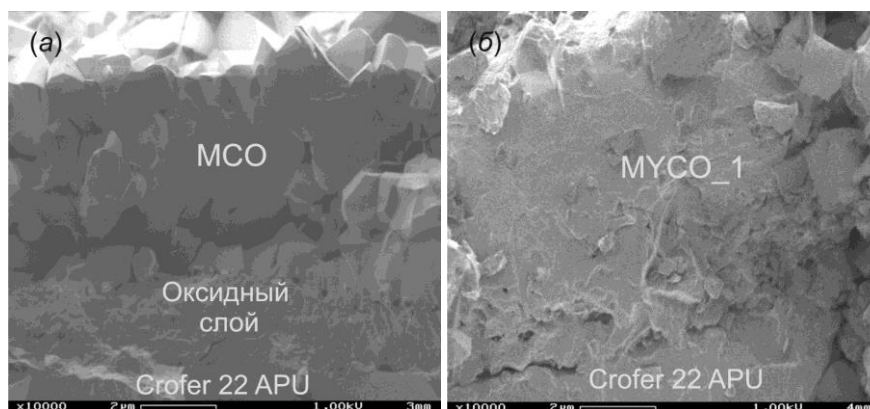


Рисунок 26 - Изображения поперечного сечения (хрупкий скол) образцов с Mn-Co-O покрытием без добавки Y (а) и объемно допированные 1,4 ат. % Y (б) после термоциклирования

уменьшается с 7,5 до 5,8 мОм·см² за первые 200 ч испытаний, затем возрастает до 16 мОм·см² за 3800 ч после чего и стабилизируется. 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. Результаты исследования структуры и элементного состава покрытий после ~5000 ч испытаний (рисунок 28), показали следующее. Исходная толщина покрытия (5 мкм) существенно не изменилась, в образцах сформировался подслой 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 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 La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ 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. %. Подслой, сформировавшийся между покрытием и сталью, имел следующий состав: Mn – 2,6; Co – 0,17; Fe – 0,51 и Cr – 28,9; O – 67,6

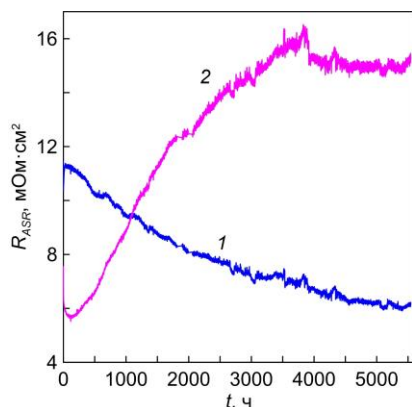


Рисунок 27 - Зависимости удельного поверхностного сопротивления образцов Crofer 22 APU с Mn-Co-O покрытием без добавки Y (1) и объемно допированные 1,4 ат. % Y (2) от времени испытаний при 800 °С.

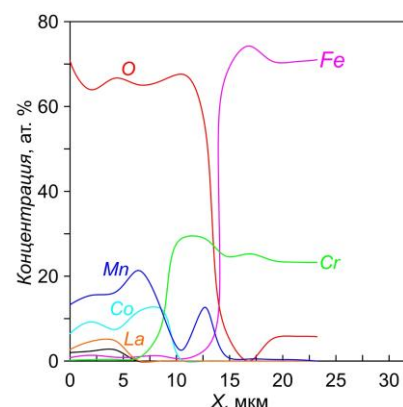
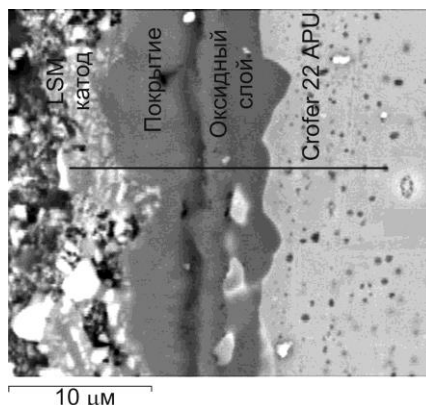


Рисунок 28 - Изображение поперечного сечения (шлиф) и распределение элементов в образце Crofer 22 APU с MCO покрытиями, прошедшего длительные (~5000 ч) термические (800 °С). Элементный анализ проводился вдоль линии, показанной на изображении слева.

ат. %. Результаты исследований позволили 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. 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.

Несмотря на то, что скорость окисления стали при использовании MYCO_1 покрытия меньше, образцы имеют большие значения R_{ASR} после 1000 ч. Из анализ образцов после длительных испытаний (рисунок 29) было определено, 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. Диффузия элементов на границе покрытие-подслоя, покрытие-катод приводит к изменению катионного состава шпинели, причем повышение R_{ASR} обусловлено ростом концентрации Fe в покрытиях до ~3,5 ат. %. Как и в случае с МСО покрытиями, для образцов MYCO_1 характерно образование плотного адгезионно прочного подслоя, проводимость которого, по оценкам, составила $\sim 2,8 \cdot 10^{-2}$ См/см, что несколько ниже, чем в МСО образцах ($\sim 4,8 \cdot 10^{-2}$ См/см), и тем не менее на порядок величины больше проводимости Cr_2O_3 . Причиной повышенной проводимости является легирование подслоя марганцем и кобальтом, поступающим из покрытия и формирование (Mn, Cr) $_3\text{O}_4$ шпинели.

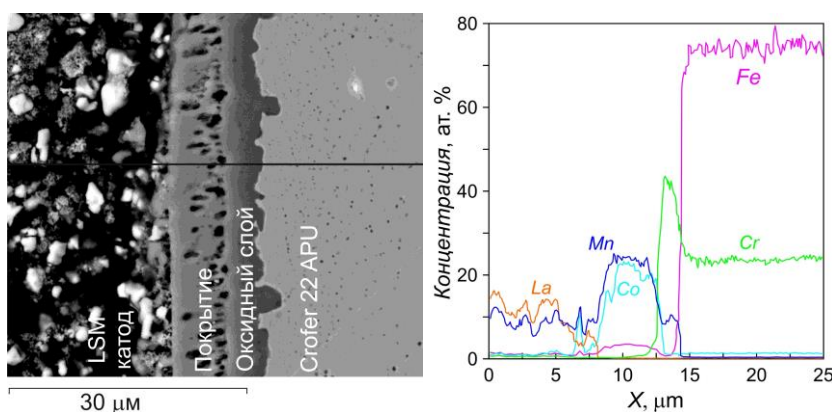


Рисунок 29 - Изображение поперечного сечения (шлиф) и распределение элементов в образце Crofer 22 APU с MYCO_1 покрытиями, прошедшего длительные (~5000 ч) термические (800 °C). Элементный анализ проводился вдоль линии, показанной на изображении слева.

Общий вывод из результатов исследований заключался в следующем: объемное допирование Y (~0,1-1,4 ат. %) покрытий из Mn-Co шпинели, снижает на порядок величины скорость высокотемпературного окисления и начальное значение R_{ASR} вдвое (до $5,8 \text{ мОм} \cdot \text{см}^2$). Вместе с тем, такая модификация усиливает диффузию Fe в покрытие и Co из покрытия в сталь при изотермическом (800 °C) окислении, что приводит за время ~5000 ч к формированию структуры, характеризующейся пониженными (по сравнению с покрытием без добавки Y) значениями проводимостей оксидного слоя на границе покрытие-сталь и Mn-Co шпинели с измененным катионным составом. 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. Для реализации такой возможности было предложено использовать двухслойную структуру, в которой тонкий (~0,5 мкм) нижний слой, допированный Y, снижает скорость роста, улучшает адгезию оксидного слоя со сталью и препятствует возникновению дефицита Co в покрытии, а более толстый (~10 мкм) верхний слой

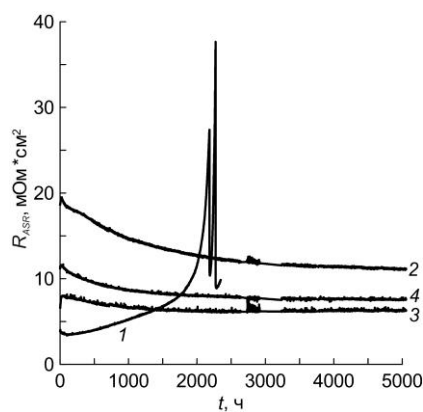


Рисунок 30 - Зависимости удельного поверхностного сопротивления образцов Crofer 22 APU без покрытия (1) и с двухслойными покрытиями, нижний слой которых допирован 1,4 (2), 0,14 (3) и 0,014 ат. % Y (4) от времени испытаний при 800 °С.

не допускает диффузию Fe к поверхности покрытия и обеспечивает низкую величину R_{ASR} при длительной работе ТК. Результаты испытаний показали, что R_{ASR} образцов с нижними слоями, содержащими 1,4; 0,14; 0,014 ат. %, монотонно снижается с 19; 8 и 11 мОм·см², соответственно, в течение 5000 ч испытаний (рисунок 30). 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, содержащим 0,14 ат. % Y, причем после 1800 ч испытаний величина R_{ASR} стабилизируется на постоянном уровне. Стабильный низкий уровень R_{ASR} образцов с таким покрытием достигается значительно быстрее, чем у образцов с МСО покрытием, у которых величина R_{ASR} достигает значений ~ 6 мОм·см² за ~ 5000 ч. По результатам элементного анализа установлено, что при содержании Y в нижнем барьерном слое $\sim 0,014$ ат. % на поверхности стали формируется оксидный

слой, состоящий преимущественно из Cr_2O_3 . Увеличение содержания Y в образцах на порядок величины обеспечивает формирования слоя обогащенной Mn шпинели $(Cr, Mn)_3O_4$, проводимость которой на порядок величины превышает проводимость Cr_2O_3 . Различие в элементном составе оксидного подслоя $Cr_2O_3/(Cr, Mn)_3O_4$ позволяет объяснить повышенные значения R_{ASR} (8 мОм·см²) образцов с наименьшим содержанием Y (0,014 ат. %) в нижнем слое по сравнению с образцами, содержащими 0,14 ат. % Y, вместе с тем рост R_{ASR} до 11 мОм·см² при увеличении Y в нижнем слое до 1,4 ат. % указывает на изменение катионного состава Mn-Co шпинели верхнего слоя. Установлено, что содержание Fe в верхнем слое образцов с добавкой 1,4 ат. % Y за время испытаний возросло до 4,5 ат. %. Следовательно, как и в случае с объемно допированными покрытиями MYCO_1, наблюдается существенная диффузия Fe из стали в покрытие, в результате которой содержание Fe повышается до значений, превышающих оптимальную величину ($\sim 1,4$ ат. %), при превышении которой проводимость Mn-Co шпинели снижается. Содержание Co в покрытиях с добавкой Y 0,14 ат. % изменялось не более, чем на 1,5 ат. %, тогда как нижний слой с добавкой Y 0,014 ат. % не обеспечил эффективный барьер в отношении диффузии Co.

Таким образом, проведенные исследования показали, что 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 °С. 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) подслоя, 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.

В шестой главе представлено исследование, целью которого было расширение возможностей устройств для синтеза покрытий, сочетающих магнетронную распылительную систему и источник широкого пучка низкоэнергетических электронов, обеспечивающий генерацию плазмы в рабочей камере. Использование тлеющего разряда с холодным полым

катодом, как это было сделано в предшествующих исследованиях, ограничивает ток эмиссии электронов на уровне несколько ампер, что не позволяет достигать высоких значений j_i/j_a , не снижая скорости роста покрытия. Для расширения возможностей рассматриваемой системы синтеза покрытий был использован сильноточный разряд с самонакаливаемым полым катодом (СПК), высокая энергетическая эффективность которого обеспечивается термоэлектронной эмиссией с поверхности электрода, разогреваемого до высоких температур в плазме собственного разряда. В главе представлены результаты экспериментов, направленных на повышение ресурса и интеграцию СПК в устройство для нанесения покрытий, реализацию интенсивного ионного сопровождения и исследованию его влияния на свойства осаждаемых покрытий.

Задача повышение ресурса СПК решалась созданием трубчатых толстостенных (2,5 мм) катодов полностью из нитрида титана. Катоды изготавливали методом магнитно-импульсного прессования порошка TiN с последующим спеканием в плазме сильноточного разряда. В качестве пластифицирующего компонента в порошок TiN добавляли Ti, доля которого не превышала 10 вес. %. Изготовленные таким образом катоды (рисунок 31) были испытаны в Ar/N₂ и Ar/O₂ газовых смесях, причем газовую смесь Ar/N₂ подавали непосредственно в катод, O₂ – в рабочую камеру. На начальном этапе испытаний (на рисунке 32 показан штриховой линией) наблюдалось увеличение массы образца, вызванное превращением входящего в состав компакта Ti в TiN, что было подтверждено рентгенофазовым анализом. При длительной работе СПК (переносе заряда свыше $3,6 \cdot 10^5$ Кл) его масса начинает снижаться. Эрозия внутренней поверхности СПК при горении разряда происходит со скоростью $2,3 \cdot 10^{-7}$ г/Кл независимо от величины тока разряда. Расчетное время работы СПК с внутренним диаметром 6 мм, за которое произойдет эрозия на глубину 1 мм при токе разряда 10 А, составляет не менее 500 ч. В процессе работы СПК происходит спекание порошкового компакта (рисунок 33), что позволяет формировать массивные катоды из TiN с увеличенной толщиной стенки повышенным ресурсом работы.



Рисунок 31 – Внешний вид трубчатых TiN компактов.

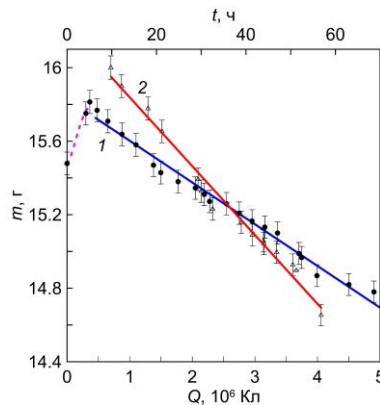


Рисунок 32 - Зависимости массы СПК от перенесенного заряда при работе в Ar/N₂ (1) и Ar/O₂ (2) смесях.

СПК был испытан при совместной работе магнетронной распылительной системе в условиях реакционного нанесения оксидных покрытий. Показано, что СПК стабильно работает при парциальном давлении O₂ в рабочей камере вплоть до 0,5 Па. По результатам ресурсных испытаний установлено, что скорость эрозии СПК повышается в 1,6 раза (рисунок 32), по сравнению с режимом работы в Ar/N₂ смеси, и достигает $3,6 \cdot 10^{-7}$ г/Кл.

Разработанные СПК в составе гибридного устройства с магнетронной распылительной системой и источника пучка низкоэнергетических электронов, были использованы в экспериментах для реализации сильноточного ионного сопровождения процесса осаждения композитных TiAlSiN покрытий. Применение сильноточного источника позволяет повысить

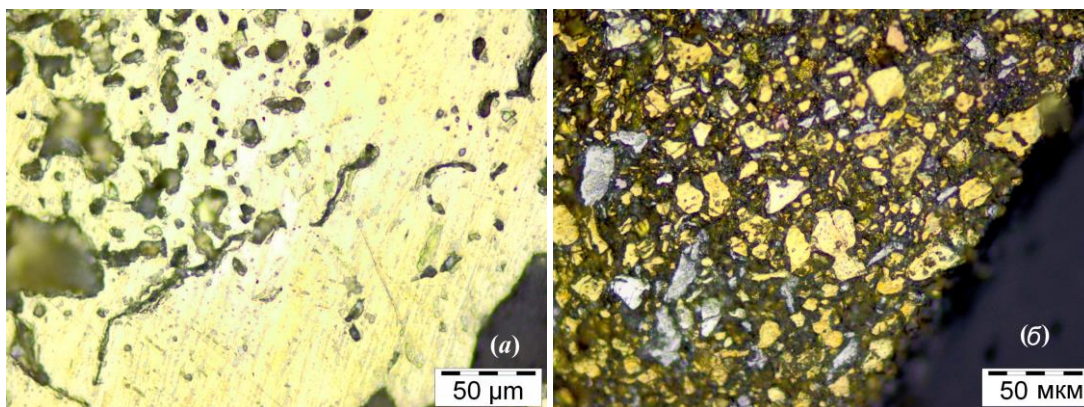


Рисунок 33 - Изображения поперечного сечения (шлифа) образцов СПК после циклических испытаний (а) и трубчатого компакта, не подвергнутого испытаниям (б).

плотность тока ионного сопровождения на порядок величины (рисунок 34), отношение j_i/j_a достигало 25 (при токе эмиссии электронов 30 А).

Нанокompозитные покрытия осаждались в режиме распыления однокомпонентных (Ti, Al, Si) мишеней. Наибольшая твердость покрытий, полученных при оптимальном соотношении элементов, подобранным регулировкой тока разряда магнетронов, и давлении N_2 , составляла 41 ГПа. Оптимальный состав TiAlSiN покрытий был достаточным условием для достижения высокой твердости, тогда как необходимое условие определялось плотностью ионного тока. Показано, что твердость и модуль Юнга покрытий немонотонно зависят от тока пучка электронов (рисунок 35) и достигают максимальных значений 43 и 544 ГПа, соответственно, при токе 20 А, что соответствует $j_i/j_a \sim 20$. По результатам рентгенофазового анализа (рисунок 36) установлено, что основной фазой полученных покрытий является Ti(Al)N с ГЦК-решеткой, вместе с тем, в покрытиях обнаруживается AlN фаза, концентрация которой при повышенных значениях тока пучка электронов становится незначительной. Увеличение тока пучка электронов сопровождается существенными изменениями параметров основной фазы покрытий (таблица 2). Полученные результаты свидетельствуют о том, что при интенсивной ($j_i/j_a > 5$) бомбардировке ионами с энергией ~ 60 эВ растущего TiAlSiN покрытия доминирующим фактором формирования структуры является изменение энергии упругой деформации, в значительной степени влияющим на внутренние напряжения в покрытиях. Показано, что существует величина j_i/j_a , при превышении которой создаются условия для снижения уровня индуцированных ионной бомбардировкой напряжений в покрытиях. Уменьшение твердости, наблюдаемое при токе

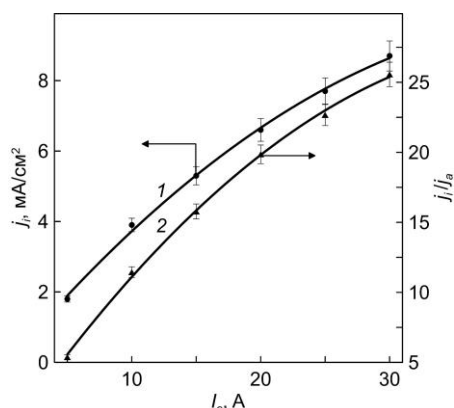


Рисунок 34 - Зависимости плотности ионного тока (1) и отношения плотности ионного тока к потоку нейтралов (2) на поверхности осаждаемого TiAlSiN покрытия от тока пучка электронов.

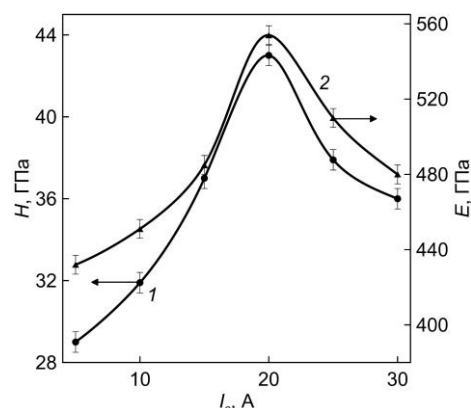


Рисунок 35 - Зависимости твердости (1) и модуля Юнга (2) TiAlSiN покрытий от тока пучка электронов

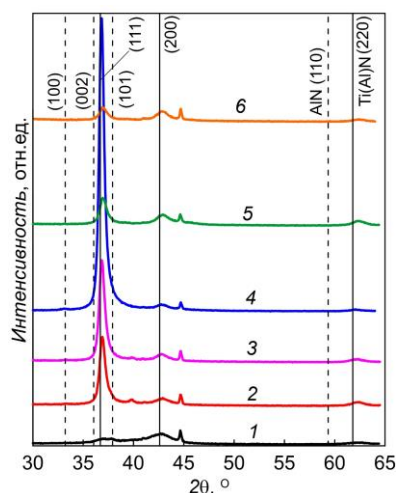


Рисунок 36 - Дифрактограммы TiAlSiN покрытий, полученных при токе пучка электронов 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 25 (5), 30 (6) А.

Таблица 2 – Значения текстурных коэффициентов, среднего размера ОКР, микроискажений решетки $\Delta d/d_0$ Ti(Al)N фазы в покрытиях, полученных при различных токах пучка электронов (I_e) и отношения 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 плазменного катода выше 20 А, происходит в результате снижения сжимающих напряжений в покрытиях. По оценкам, уровень внутренних напряжений достигает максимальных значений 7,2 ГПа при токе пучка электронов 20 А и снижается до 1,6 ГПа при увеличении тока до 30 А, что примерно соответствует относительному изменению твердости покрытий. 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 вызван комплексным изменением, включающим 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 спинодального разделения фаз. С этой целью может быть использован импульсно-периодический режим с относительно низким средним током пучка электронов (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 36), использование комбинированного режима генерации позволило оценить изменение структурно-фазового состояния этой компоненты и установить корреляцию со свойствами покрытия.

Твердость покрытий линейно возрастала на 10 ГПа (до 41 ГПа) при увеличении амплитуды тока эмиссии плазменного катода от 0 до 100 А, импульсная плотность ионного тока при этом повышалась до 60 мА/см². Интегральная интенсивность пика AlN фазы снижалась с увеличением тока эмиссии плазменного катода снижалась, что указывало на уменьшение концентрации фазы в покрытиях, при этом изменения параметров Ti(Al)N фазы указывало на увеличении доли Al, входящей в состав твердого раствора. Установлено, что уровень внутренних напряжений в покрытиях не превышал ~4 ГПа.

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), обладающий уникальными свойствами. По величине твердости (достигает 70 ГПа) и теплопроводности (13 Вт/(см·К)) BN уступает только алмазу, но при этом превосходит последнего в сопротивлении высокотемпературному окислению, сохраняя стабильность вплоть до 1300° С (для алмаза верхний предел ~600° С), химической инертности по отношению к расплавам Fe, Ni и Co, возможности образовывать полупроводники не только p-, но и n-типа, по ширине запрещенной зоны 6,3 эВ (для алмаза 5,5 эВ). Наибольший интерес представляет кубическая c-BN фаза, характеризующаяся sp^3 -гибридизацией. Сложность синтеза c-BN обусловлена полиморфизмом нитрида. В шестой главе представлены результаты исследований, направленных на получения покрытий с преимущественным содержанием c-BN фазы при пониженном уровне внутренних напряжений магнетронным распылением с интенсивным ионным сопровождением. Исследования покрытий, сформированных распылением однокомпонентной В мишени при различных токах пучка электронов, методом ИК спектроскопии выявили наличие c-BN, гексагональной h-BN, вюрцитной w-BN, а также фуллероподобной e-BN фаз (рисунок 37а). На основе анализ результатов ИК спектроскопии было определено, что доля c-BN фазы в покрытиях возрастала с 0,67 до 0,83 при увеличении тока пучка электронов с 5 до 20 А, обеспечивающем повышение j_i/j_a с 3 до 24. Уровень внутренних напряжений составлял ~7,5 ГПа.

Поскольку повышенная доля sp^3 -связей может быть обеспечена активацией h-BN кластеров (характеризующихся sp^2 -гибридизацией) в плазме, представляет интерес исследование условий магнетронного распыления h-BN мишени в плазме пучка низкоэнергетических электронов. Оценка условий формирования покрытий при распылении h-BN мишени в ВЧ-режиме магнетронного разряда проведена в серии экспериментов. По результатам ИК-спектроскопии (рисунок 37б) определено, что формирование c-BN фазы в покрытиях происходит в узком диапазоне токов пучка электронов (8-12 А), доля фазы не превышает 0,58. Особенностью полученной серии покрытия является монотонный рост доли e-BN фазы при увеличении тока пучка электронов. Отмеченная особенность обусловлена увеличением частоты взаимодействия электронов пучковой плазмы с распыленными h-BN кластерами, обеспечивающем $sp^2 \rightarrow sp^3$ трансформацию. Однако усиление такой трансформации в рассматриваемых условиях не оказывает решающего влияние на долю c-BN фазы, диапазон устойчивого роста которой ограничен значениями $j_i/j_a \sim 14-21$. Обобщение известных экспериментальных данных и полученных в представленной работе позволило сделать следующие выводы. Наличие e-BN

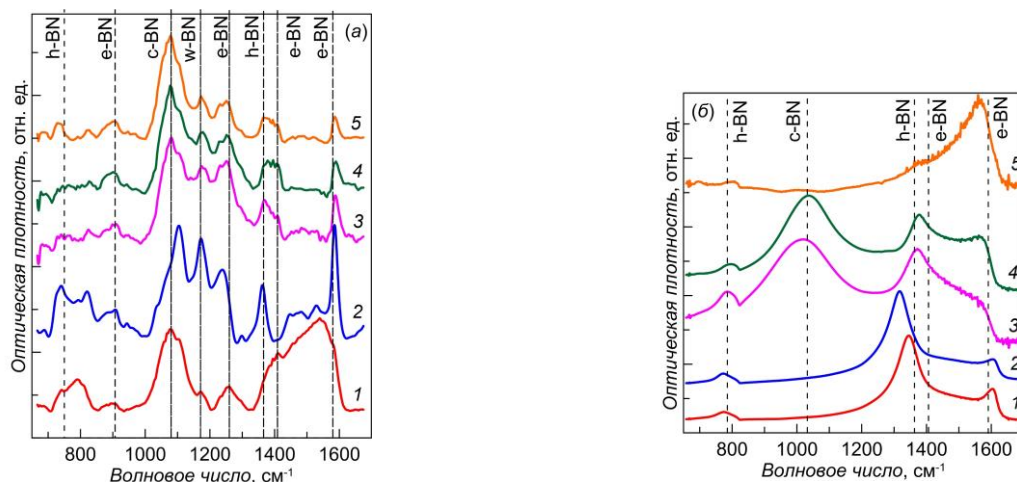


Рисунок 37 - ИК спектры BN покрытий, осаждавшихся при распылении В (а) и h-BN (б) мишеней. Ток пучка электронов: а: 1 - 2; 2 - 5; 3 - 10; 4 - 15; 5 - 20; б: 1 - 0; 2 - 6; 3 - 10; 4 - 12; 5 - 14 А.

фазы, характеризующейся соотношением sp^2 - и sp^3 -связей 1:1, не оказывает положительного эффекта на нуклеацию с-BN фазы, напротив, при повышенной концентрации е-BN фазы, достигаемой активацией кластеров h-BN в плазме, для нуклеации с-BN требуются большие значения j_i/j_a . Наличие фактора, обусловленного конкурирующим синтезом е-BN фазы, ранее не рассматривалось. Конкурирующий характер трансформации h-BN фазы в с-BN или е-BN не позволяет достигать высоких концентраций кубической фазы в покрытиях, осаждаемых ВЧ-магнетронным распылением h-BN мишеней в плазме, генерируемой пучком низкоэнергетических электронов, при сопоставимой с режимом распыления В мишени величине j_i/j_a . Таким образом, для получения покрытий с высоким содержанием с-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 значения доли с-BN (~0,8) при пониженном уровне внутренних напряжений (~7,5 ГПа) достигаются повышением величины j_i/j_a до 24, обеспечиваемым генерацией пучковой плазмы.

Седьмая глава посвящена высокоскоростному синтезу покрытий анодным термическим испарением в разряде с самонакаливаемым полым катодом. Анодное испарение является альтернативным подходом, превосходящим магнетронное распыление по скорости роста покрытий в реакционных средах и не требующим применения сложных технических решений, обеспечивающих формирование и транспортировку сфокусированного электронного, фильтрации капельной фракции, а в ряде применений и ионного потока, имеющего широкое энергетическое распределение. 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 метода 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.

Экспериментальные исследования были проведены с использованием устройства, схема которого показана на рисунке 38. Для формирования потока частиц, осаждаемых на подложках, использован разряд с СПК и анодом-тиглем, в который помещается испаряемый металл (Al). 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.

Для определения условий синтеза покрытий в сильноточном разряде с достаточной точностью был усовершенствован метод определения степени диссоциации O_2 каталитическим зондом, основанный на измерении мощности, выделяющейся на поверхности зонда в результате рекомбинации атомов кислорода. Усовершенствованная методика позволяет выделять 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.

Сложность создания условий для высокоскоростного синтеза покрытий обусловлена как трудностью получения плотного потока осаждаемых частиц, так и необходимостью обеспечить

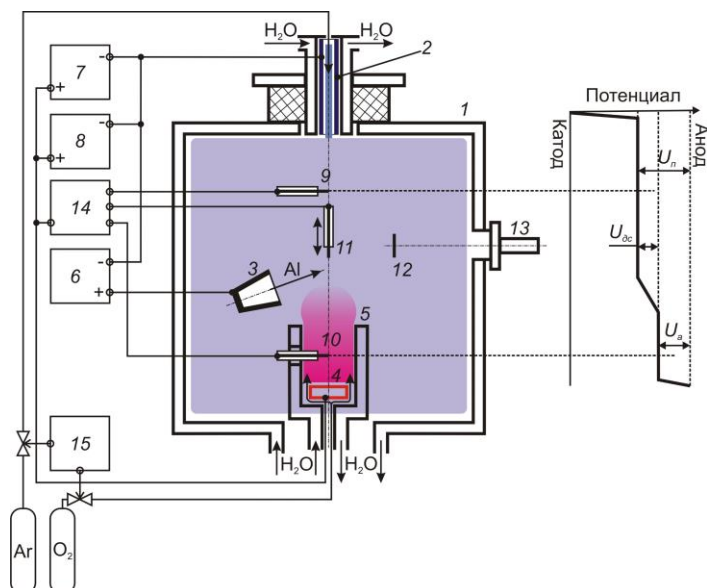


Рисунок 38 - Схема экспериментального стенда для получения покрытий анодным испарением в дуге низкого давления. 1 – вакуумная камера; 2 – самонакаливаемый полый катод; 3 – тигель; 4 – анод; 5 – экран; 6 – блоки питания тигля; 7, 8 – блоки питания разряда между СПК и анодом; 9 – 11 – ленгмюровские зонды; 12 – каталитический зонд (/держатель образцов); 13 – пирометр; 14 – блок зондовой диагностики; 15 – регулятор потока газов.

требуемую энергию, приходящуюся на одну частицу, при которой достигается достаточная миграционная подвижность и, как следствие, формирование плотной микроструктуры и необходимого структурно-фазового состояния. С целью увеличения концентрации ионов в разрядном промежутке и интенсивности плазмохимических процессов с участием реакционного газа была использована электродная конфигурация, в которой частота взаимодействия электронов с газом повышается принудительным совмещением потоков частиц и увеличением энергии электронов в анодной области. Плоский анод ($\sim 12 \text{ см}^2$) системы ионизации размещался внутри изолированного цилиндрического экрана, обеспечивающего пространственное сжатие потока электронов и направленное поступление реакционного газа в анодную область. Условия генерации ионов в анодной области устанавливаются самосогласованным образом с тем, чтобы обеспечить отношение между плотностями потоков электронов на анод (j_e) и ионов в обратном направлении, которое описывается условием Ленгмюра ($j_e/j_i = (M/m)^{1/2}$). Увеличение частоты генерации ионов, необходимое при сжатии потока и увеличении j_e , достигается возникновением скачков потенциала вблизи апертуры экрана (двойной слой) и положительного анодного падения потенциала. Зондовыми измерениями было определено распределение потенциала в анодной области разряда (рисунок 39) и показано, что величина разницы потенциалов между положительным столбом разряда и анодом составляет $\sim 20\text{-}35 \text{ В}$ в диапазоне токов на анод $20\text{-}70 \text{ А}$ (рисунок 40). Энергия электронов, ускоренных в области экранированного анода, кратно превышала электронную температуру плазмы, что обеспечивало значительное увеличение плотности ионного тока по сравнению с режимом, в котором использовался открытый анод с площадью поверхности 50 см^2 (рисунок 41).

Повышение энергии электронов наряду с увеличением частоты ионизации обеспечивало рост степени диссоциации реакционного газа. Сечение процесса диссоциации O_2 прямым электронным ударом достигает максимальных значений при энергии электронов $\sim 34 \text{ эВ}$, что сопоставимо с энергией электронов области экранированного анода. Зондовой диагностикой показано, что степень диссоциации O_2 линейно возрастает с увеличением тока на анод до 60 А , достигает $0,25$ и стремится к насыщению при больших токах (рисунок 42). Переход зависимости к насыщению объясняется снижением величины положительного анодного падения потенциала

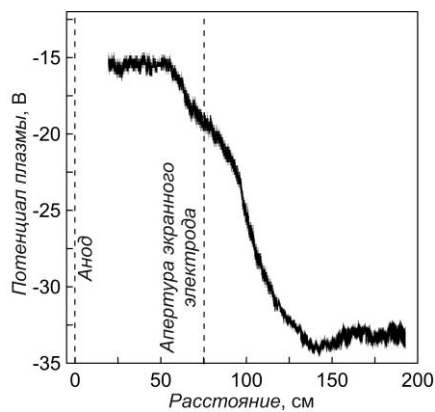


Рисунок 39 – Распределение потенциала в анодной области разряда.

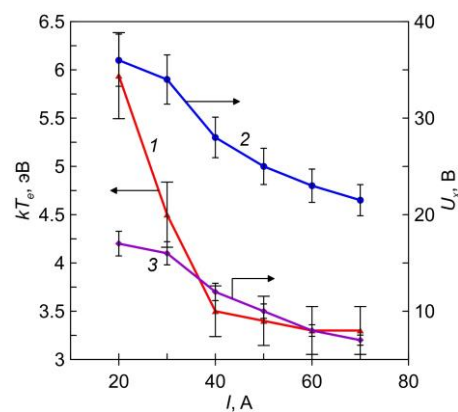


Рисунок 40 – Зависимости электронной температуры плазмы (1), разности потенциалов между положительным столбом разряда и анодом (2), анодного падения потенциала (3) от тока разряда.

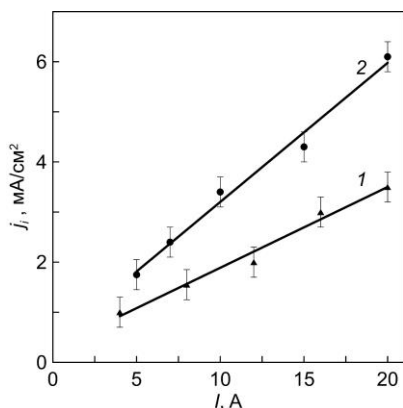


Рисунок 41 – Зависимости плотности ионного тока насыщения из плазмы разряда, поддерживаемого в режиме с открытым (1) и экранированным (2) анодом.

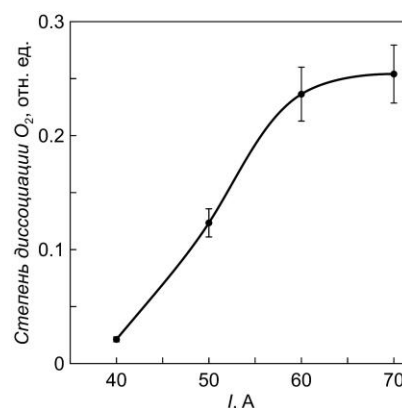


Рисунок 42 – Зависимости степени диссоциации O_2 от тока разряда с экранированным анодом.

(см. рисунок 40), причиной которого является рост частоты диссоциации молекул и результирующее повышение давления в полости экранирующего электрода.

Сочетанием разряда постоянного тока и сильнооточного импульсно-периодического разряда (0,2 - 1 кГц, 0,2 – 1 мс) реализован режим с регулируемой средней плотностью тока ионного сопровождения в процессе осаждения покрытий и повышенной степенью диссоциации O_2 . Показано, что с увеличением амплитуды тока повышение разности потенциалов между анодом и положительным столбом разряда обеспечивается ростом положительного анодного падения потенциала, при этом напряжение на двойном слое и электронная температура плазмы изменяются слабо (рисунок 43). 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. Степень диссоциации O_2 в таких условиях достигала ~0,5 при увеличении амплитуды тока до 160 А.

В седьмой главе представлены результаты исследований влияния условий синтеза анодным термическим испарением в дуге низкого давления на структурно-фазовое состояния и свойства Al_2O_3 . С целью реализации низкотемпературного высокоскоростного осаждения покрытий со структурой корунда ($\alpha-Al_2O_3$) было проведено несколько серий экспериментов, в

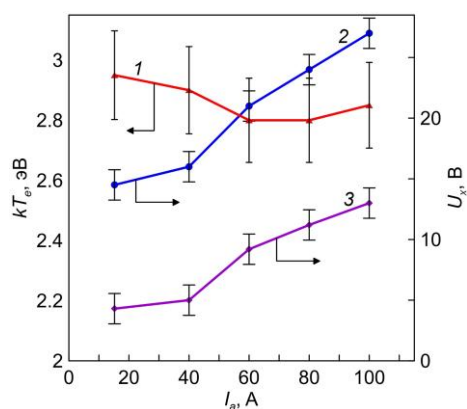


Рисунок 43 - Зависимости электронной температуры плазмы (1) разности потенциалов между положительным столбом разряда и анодом (2) и положительного анодного падения потенциала (3) от амплитуды тока разряда.

первой из которых покрытия наносили при температуре 600 °С на подложки с изоструктурным Cr_2O_3 слоем, предварительно сформированным методом магнетронного распыления. Синтез α -фазы Al_2O_3 обеспечивалось в диапазоне энергий ионов (напряжения смещения образцов), бомбардирующих покрытие в процессе его роста, ~25-200 эВ (рисунок 44а). При напряжениях смещения 200 В и выше в покрытиях формировалась γ -фаза Al_2O_3 , тогда как синтез α - Al_2O_3 подавлялся. Конкурирующий характер рост фаз обусловлен значительным различием поверхностной энергии их кристаллитов. Рост напряжения смещения сопровождался монотонным уменьшением размера кристаллитов вплоть до значений (~12 нм), при которых формирование α - Al_2O_3 становилось энергетически не выгодным. Влияние плотности ионного тока на структурно-фазовое состояние покрытий (рисунок 44б) проявлялось в существовании некоторого минимального

порогового значения параметра, выше которого в покрытиях формируется α -фаза, а концентрация других фаз незначительна. При напряжении смещения 100 В пороговый уровень плотности ионного тока составляла 2,4 mA/cm^2 . 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 mA/cm^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 α - Al_2O_3 покрытия толщиной ~10 мкм (рисунок 45), прочность адгезионного соединения (измерена скретч-тестом) которых была на порядок величины больше, чем у аморфных и нанокристаллических аналогов, синтезированных другими методами.

Детальное исследование покрытий показало, что в условиях высокоскоростного осаждения кристаллографический шаблон из α - Cr_2O_3 не оказывает существенного влияния на

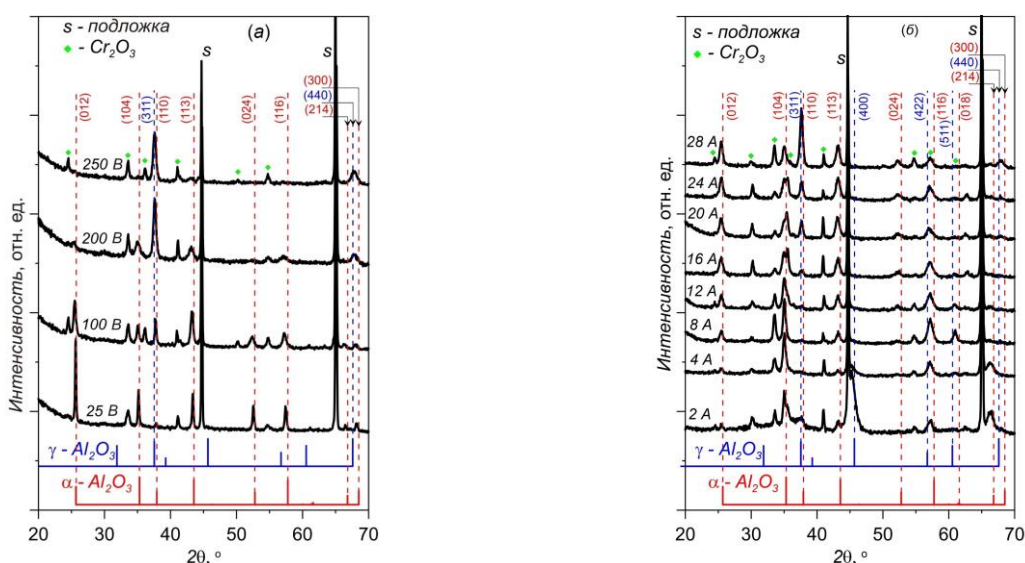


Рисунок 44 – Дифрактограммы Al_2O_3 покрытий, нанесенных на стальную подложку при различных напряжениях смещения (а) и токах на анод (б). а: ток на анод 10 А. б: напряжение смещения 100 В.

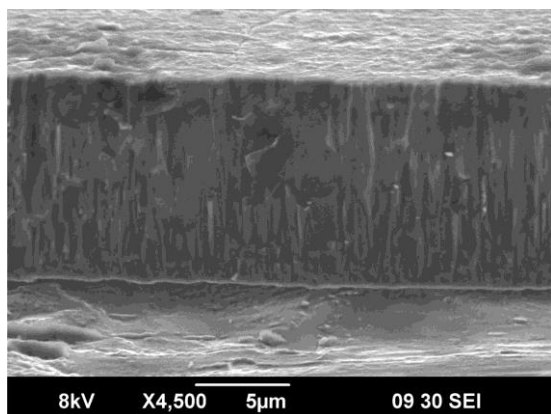


Рисунок 45 - Изображение поперечного сечения Al_2O_3 покрытия толщиной 10 мкм, полученного при повышенной плотности ионного тока (8 мА/см^2).

структурно-фазовое состояние Al_2O_3 покрытий и не способствует снижению температуры синтеза α -фазы. Дальнейшие исследования проводились без использования кристаллографического шаблона и были направлены на снижение температуры высокоскоростного синтеза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ покрытий посредством усиления интенсивности 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/см^2 и проведены

эксперименты по синтезу покрытий при температурах 550 и 500 °С. Рентгенофазовый анализ покрытий (рисунок 46) выявил наличие только $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, характерной особенностью которой была сильная преимущественная ориентация кристаллитов (300), возникающая при напряжениях смещения выше 75 и 100 В для температур подложки 550 и 500 °С, соответственно. Анализ покрытий методом ИК спектроскопии выявил наличие аморфной ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и нанокристаллической рентгеноаморфной $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаз (рисунок 47). Было определено, что минимальная концентрация $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в полученных покрытиях достигается при напряжении смещения 125 В, причем ее величина не превышает нескольких сотых долей процента. Интенсивность пиков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ снижалась на порядок величины с ростом напряжения смещения образцов до 75 В (550 °С) и 100 В (500 °С), что указывает на значительное уменьшение ее концентрации. Обобщенные результаты РФА и ИК спектроскопии покрытий позволили сделать вывод, что изменение текстуры $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с (110) на (300), наблюдаемое при напряжениях смещения 75-100 В, сопровождается резким увеличением концентрации α -фазы, кристаллическая решетка которой сильно искажена. С дальнейшим повышением энергии ионов уровень дефектности кристаллической решетки снижается, 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, обусловлено тем, что поверхностная

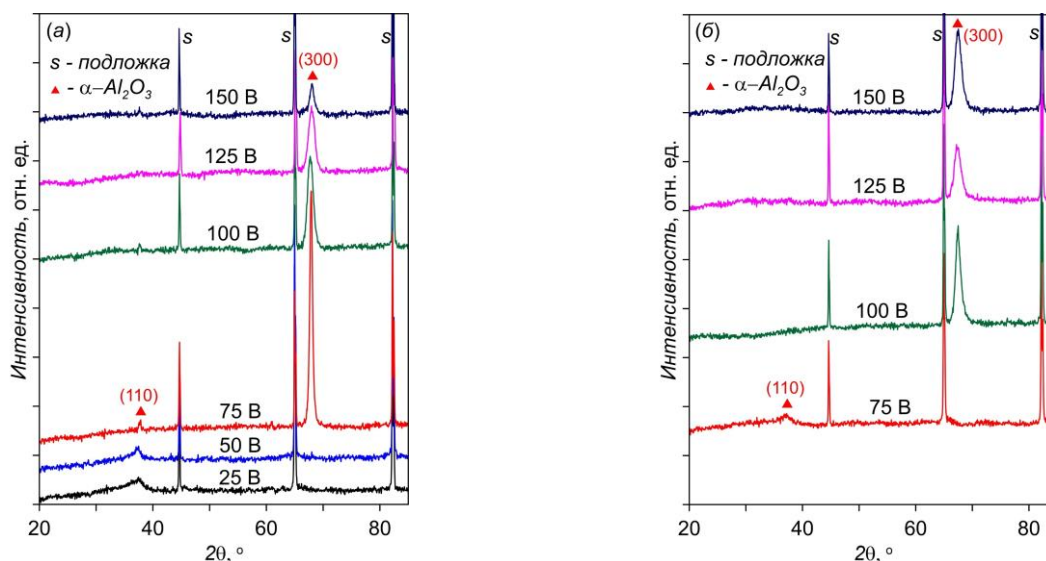


Рисунок 46 – Дифрактограммы Al_2O_3 покрытий, полученных при температуре 550 (а) и 500 °С (б) и различных напряжениях смещения.

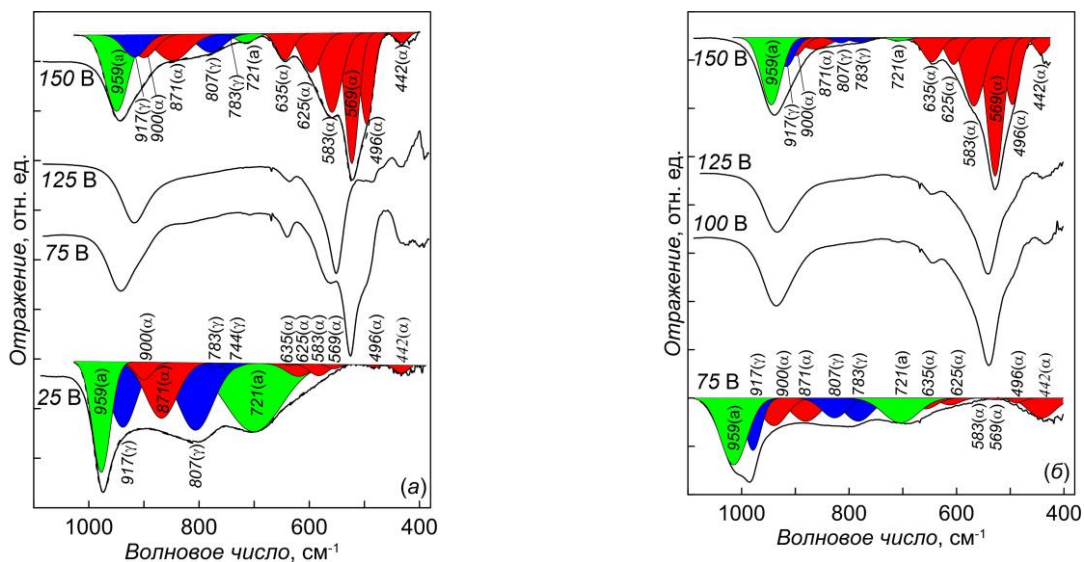


Рисунок 47 – ИК спектры Al_2O_3 покрытий, полученных при температуре 550 (а) и 500 °С (б) и различных напряжениях смещения.

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). Наиболее вероятным механизмом формирования α -фазы в условиях низкотемпературного синтеза является $\gamma\text{-}\alpha$ рекристаллизация с выполнением ориентационного отношения $(440)\gamma/(300)\alpha$. Стимуляция такого перехода при относительно низкой температуре и энергии ионов обеспечивается высокой плотностью ионного тока, что демонстрируют результаты исследования влияния плотности ионного тока на структурно-фазовое состояние покрытий, осаждавшихся при температуре 500 °С и напряжении смещения 100 В (рисунок 48). 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 . При температуре 500 °С $\gamma\rightarrow\alpha$ переход происходит при достижении $dpa \sim 14$, что на порядок величины больше значений, необходимых

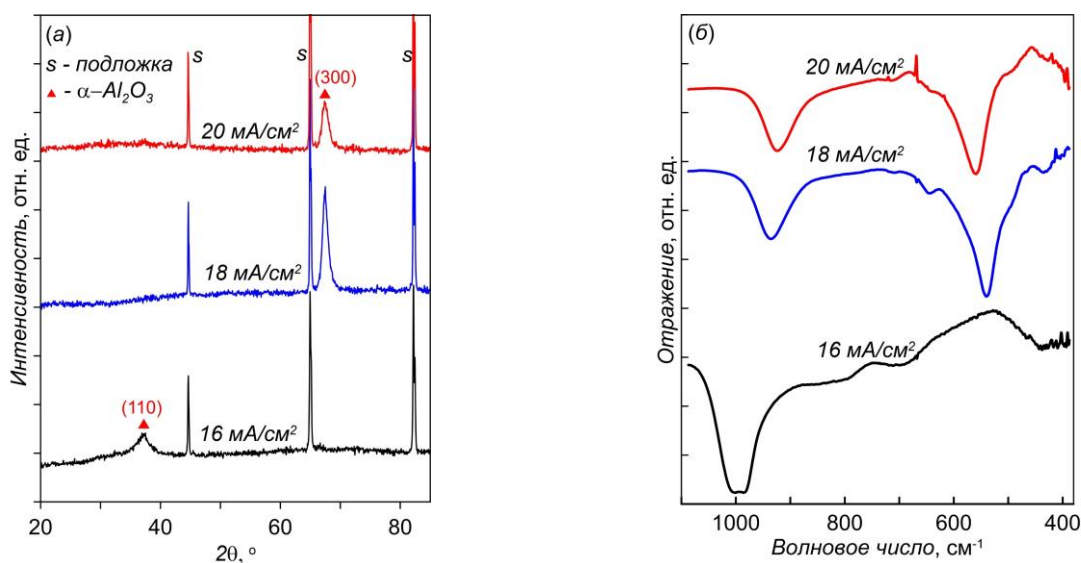


Рисунок 48 – Дифрактограммы (а) и ИК спектры (б) Al_2O_3 покрытий, полученных при температуре 500 °С (б), напряжении смещения 100 В и различной плотности ионного тока.

для кристаллизации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. С увеличением температуры до 550 и 600 °С величина $d_{\text{ра}}$, необходимая для ионно-стимулированной $\gamma \rightarrow \alpha$ трансформации, снижается до ~8 и ~2, соответственно.

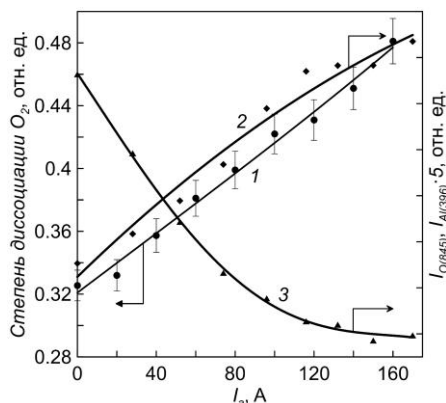


Рисунок 49 - Зависимости степени диссоциации O_2 (1) в плазме разряда с экранированным анодом, интенсивностей линий оптической эмиссии OI(845 нм) (2) и AlI(396,2 нм) (3) от амплитуды тока на анод. Ток на тигель 4,5 А.

В последнем разделе седьмой главы рассматривается влияние степени диссоциации O_2 на структуру и свойства Al_2O_3 покрытий. 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 AlI в спектре оптической эмиссии плазмы и скорости роста покрытия (рисунок 49). Наблюдаемый эффект обусловлен ростом оксидной пленки на поверхности расплава Al, скорость которого повышается с увеличением концентрации атомарного кислорода. Для того, чтобы исключить влияние 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 AlI в спектре оптической

эмиссии плазмы и током нагрева тигля. Установлено, что скорость роста Al_2O_3 покрытий, осаждаемых в таком режиме, возрастает практически линейно с увеличением амплитуды тока на экранированный анод. Полученные $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ покрытия имели текстуру (300) (рисунок 50а), коэффициент которой монотонно возрастал с увеличением степени диссоциации O_2 (амплитуды тока на анод) и достигал значений 8,2. Результаты ИК спектроскопии (рисунок 50б) подтверждали усиление преимущественной ориентации кристаллитов, а также указывали на отсутствие существенных изменений характеристик рентгеноаморфных фаз, которые наблюдались в предшествующих экспериментах при изменении параметров ионного сопровождения. Полученные результаты свидетельствуют о том, что увеличение степени

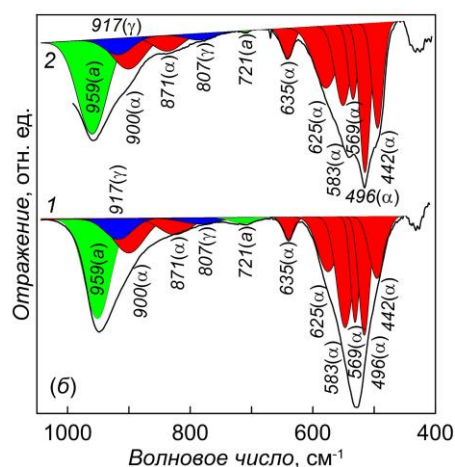
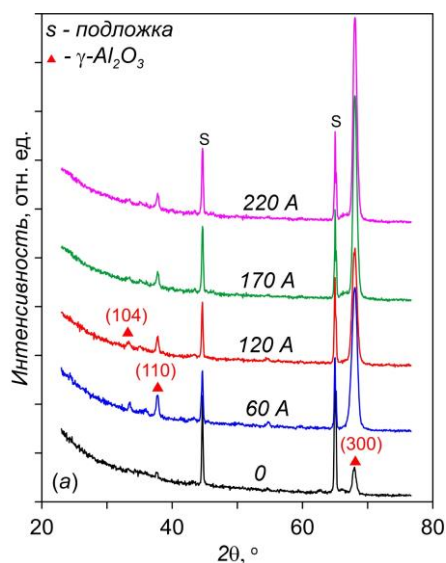


Рисунок 50 – Дифрактограммы (а) и ИК спектры (б) Al_2O_3 покрытий, полученных при различной амплитуде тока на анод (б: 1 – 0, 2 – 220 А) и постоянной скорости испарения Al.

диссоциации O_2 в исследованном диапазоне значений влияет, главным образом, не на процесс $\gamma \rightarrow \alpha$ трансформации, а на дальнейший рост текстурированной α -фазы.

Необходимо отметить, что сильная текстура (300) является благоприятным фактором для достижения высоких механических характеристик покрытий. В полученных в настоящем исследовании покрытиях кристаллиты $\alpha-Al_2O_3$ преимущественно ориентированы перпендикулярно плоскостям, по которым происходит развитие дислокаций. Эта особенность структуры способствует повышению сопротивлению покрытий пластической деформации. По результатам измерений твердости (H) и модуля Юнга (E) покрытий было определено, что отношение H/E , характеризующее сопротивление деформации, достигают 0,08. Уменьшение степени текстурированности кристаллитов сопровождается снижением H/E до значения $\sim 0,06$, соответствующего монокристаллическим образцам, синтезированным в равновесных условиях.

Основные результаты работы

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 (~ 100 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 $\sim 10^2$ $см^2$), 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 (~ 100 В) ускоряющих напряжения в высокоэффективном режиме эмиссии электронов, обусловлен 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 ($\sim 100-300$ 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 $\sim 10^3$ см², характеризующихся стабильным удельным поверхностным сопротивлением ~ 6 мОм·см² 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/N₂) и высоком (вплоть до 0,5 Па) парциальном давлении O₂ в анодной области разряда со скоростью эрозии: $2,3 \cdot 10^{-7}$ и $3,7 \cdot 10^{-7}$ г/Кл при работе в Ar/N₂ и Ar/O₂ газовых смесях. Показано, что в сильнооточном 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 (~ 100 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 обеспечить 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 α -Al₂O₃ покрытий в условиях реакционного испарения Al с сильнооточным (до 20 мА/см²) ионным сопровождением. Показано, что синтез α -Al₂O₃ 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).

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 O₂ или двойного зонда, включающего датчики с существенно отличающейся каталитической активностью в отношении атомарного кислорода. Впервые проведены измерения степени диссоциации O₂ 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/O₂ смеси низкого давления. Показано, что условия для повышения степени диссоциации O₂ 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 O₂ электронным ударом, причем ключевым фактором, определяющим прирост анодного падения потенциала, является амплитуда тока.

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.

Список основных работ, опубликованных по теме диссертации

Публикации в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК и индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science:

1. 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.

2. Особенности функционирования плазменного катода с сеточной стабилизацией в двухступенчатом ионном источнике / Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких // ЖТФ. – 2006. – Т. 76. - № 2. – Р. 57–61.

3. 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.

4. 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.

5. 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. - Р. 44-50.

6. 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.
7. Исследование TiC/a-C:H покрытий, полученных магнетронным распылением титана в Ar-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.
8. 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.
9. 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.
10. Формирование нанокompозитных TiC/a-C:H покрытий методом магнетронного распыления Ti в Ar/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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. Investigations of Mn–Co–O and Mn–Co–Y–O coatings deposited by the magnetron sputtering on ferritic stainless steels / N.V. Gavrilo, V.V. Ivanov, A.S. Kamenetskikh, A.V. Nikonov // Surface & Coatings Technology. - 2011. – V. 206. – P. 1252-1258.
15. Characterization of TiAlSiON coatings deposited by plasma enhanced magnetron sputtering: XRD, XPS, and DFT studies / A.S. Kamenetskikh, A.I. Kukharenko, E.Z. Kurmaev, N.A. Skorikov, N.V. Gavrilo, S.O. Cholakh, A.V. Chukin, V.M. Zainullina, M.A. Korotin // Surface & Coatings Technology. - 2015. – V. 278. – P. 87–91.
16. Ion assisted deposition of α -Al₂O₃ coatings by anodic evaporation in the arc discharge / N.V. Gavrilo, A.S. Kamenetskikh, P.V. Tretnikov, A.V. Chukin // Surface & Coatings Technology. - 2018. – V. 337. – P. 453–460.
17. Interfacial reactions in Al₂O₃/Cr₂O₃ layers: Electronic structure calculations and X-ray photoelectron spectra / M.A. Korotin, I.S. Zhidkov, A.I. Kukharenko, S.O. Cholakh, A.S. Kamenetskikh, N.V. Gavrilo, E.Z. Kurmaev // Thin Solid Films. - 2018. – V. 665. – P. 6-8.
18. Al₂O₃ thin films deposition by reactive evaporation of Al in anodic arc with high levels of metal ionization / N.V. Gavrilo, A.S. Kamenetskikh, P.V. Tretnikov, D.R. Emlin, A.V. Chukin, Yu.S. Surkov // Surface & Coatings Technology. - 2019. – V. 359. – P. 117–124.
19. 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. Gavrilo, S. Krivoshapko, P. Tretnikov // Plasma Sources Sci. Technol. - 2021. – V. 30. – P. 015004.
20. Increasing the oxygen dissociation degree in the plasma of a pulse-periodic Ar/O₂ low-pressure arc / N. Gavrilo, A. Kamenetskikh, P. Tretnikov, S. Krivoshapko // Plasma Sources Sci. Technol. - 2021. – V. 30. – P. 095008.
21. Analysis of TiAlSiN coatings deposited by reactive magnetron sputtering under high-current ion assistance / N.V. Gavrilo, A.S. Kamenetskikh, A.V. Chukin // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2017. – V.11. – P. 671-676. (Русскоязычный вариант: Исследование покрытий из TiAlSiN, полученных методом реактивного магнетронного

распыления в условиях сильнотоочного ионного ассистирования / Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких, А.В. Чукин // Поверхность. рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2017. - № 6. - С. 106–112).

22. A self-heated hollow cathode made of compacted tin powder: the preparation method and test results / N.V. Gavrilov, A.S. Kamenetskikh, S.N. Paragin, A.V. Spirin, A.V. Chukin // Instruments and experimental techniques. – 2017. – V.60(5). – P. 742-747. (Русскоязычный вариант: 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).

23. Nanocrystalline α -Al₂O₃ coatings obtained by reactive thermal anodic evaporation in arc discharge at low temperature / N.V. Gavrilov, A.S. Kamenetskikh, P.V. Tretnikov, A.V. Chukin // Technical Physics Letters.- 2017. - V. 43. - № 10. – P. 951–954. (Русскоязычный вариант: 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).

24. Discharge System with a Self-Heated Hollow Cathode and an Evaporating Anode in a Cusp Magnetic Field for Oxide Coatings Deposition / N.V. Gavrilov, A.S. Kamenetskikh, D.R. Emlin, P.V. Tretnikov, A.V. Chukin // Technical Physics. -2019. - V. 64. № 6. – P.807–813. (Русскоязычный вариант: 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).

25. Effect of ion flow parameters on the structure and properties of aluminum α -oxide coatings obtained in an arc discharge via ion-assisted reactive anodic evaporation / N.V. Gavrilov, A.S. Kamenetskikh, P.V. Tretnikov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. - 2019. - V.83(11) – P. 1419-1423. (Русскоязычный вариант: 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.

26. Получение Al₂O₃ покрытий реакционным термическим испарением в плазме сильнотоочного 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.

27. Формирование α -Al₂O₃ покрытий реакционным испарением с интенсивным ионным сопровождением при 500-550 °С / 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.

Патенты:

1. Патент № 2240627 Российская Федерация. Ионный источник с холодным катодом. Заявл. 02.06.2003 // Гаврилов Н.В., Каменецких А.С.

2. Патент № 2250577 Российская Федерация. Газоразрядный плазменный катод. Заявл. 15.07.2003 // Гаврилов Н.В., Каменецких А.С.

3. Патент № 2299489 Российская Федерация. Ионный источник с холодным катодом. Заявл. 06.10.2005 // Гаврилов Н.В., Каменецких А.С.

4. Патент № 2557934 Российская Федерация. Способ получения на изделиях из твердых сплавов двухфазного нанокompозитного покрытия, состоящего из нанокластеров карбида титана, распределенных в аморфной матрице. Заявл. 15.07.2013 // Гаврилов Н.В., Каменецких А.С.

5. Патент № 2619591 Российская Федерация. Способ изготовления самонакаливаемого полого катода из нитрида титана для систем генерации плазмы. Заявл. 19.11.2015 // Гаврилов Н.В., Каменецких А.С., Спирин А.В.

6. Патент № 2632927 Российская Федерация. Способ генерации плотной объемной импульсной плазмы. Заявл. 14.03.2016 // Гаврилов Н.В., Каменецких А.С., Меньшаков А.И.

7. Патент № 2653399 Российская Федерация. Способ нанесения покрытия из аморфного оксида алюминия реактивным испарением алюминия в разряде низкого давления. Заявл. 15.09.2016 // Гаврилов Н.В., Каменецких А.С., Третников П.В.

8. Патент № 2676719 Российская Федерация. Способ низкотемпературного нанесения нанокристаллического покрытия из альфа-оксида алюминия. Заявл. 14.02.2018 / Гаврилов Н.В., Каменецких А.С., Третников П.В.

9. Патент № 2676720 Российская Федерация. Способ вакуумного ионно-плазменного низкотемпературного осаждения нанокристаллического покрытия из оксида алюминия. Заявл. 28.03.2018/ Гаврилов Н.В., Каменецких А.С., Третников П.В.