

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
Міністерство освіти і науки України

*Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису*

Єфименко Ніна Олександрівна

УДК: 533.9

ДИСЕРТАЦІЯ

«ФОРМУВАННЯ КОМБІНОВАНИХ ПОТОКІВ АКТИВОВАНИХ ЧАСТИНОК В ПЛАЗМОВИХ СИСТЕМАХ ЗІ СХРЕЩЕНИМИ ЕН-ПОЛЯМИ ДЛЯ СИНТЕЗУ НАНОСТРУКТУРНИХ ПОКРИТТІВ»

Спеціальність 105 – «Прикладна фізика та наноматеріали»

(Галузь знань 10 – Природничі науки)

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Н. О. Єфименко

Науковий керівник: Зиков Олександр Володимирович,
доктор фізико-математичних наук, професор

Харків – 2023

АНОТАЦІЯ

Єфименко Н. О. Формування комбінованих потоків активованих частинок в плазмових системах зі схрещеними ЕН - полями для синтезу наноструктурних покриттів. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали (Галузь знань 10 – Природничі науки). – Харківський національний університет імені В.Н.Каразина Міністерства освіти і науки України, Харків, 2023.

Дисертаційну роботу присвячено дослідженням процесів генерації та транспортування потоків іонів, електронів і хімічно активних частинок в кластерній іонно-плазмовій системі (КІПС) та в комбінованій магнетронній іонно-променевої / плазмовій системах (МІПС) зі схрещеними ЕН полями для синтезу складно-композиційних наноструктурних покриттів. Створення кластерних та комбінованих іонно-плазмових систем, які складаються з декількох плазмових модулів є перспективним напрямком для отримання потоків активованих частинок з можливістю незалежного керування енергією та густиною струму, що необхідно для розробки новітніх технологій синтезу наноструктурних функціональних покриттів з заданими параметрами.

На першому етапі роботи було проведено експериментальні дослідження інтегральних характеристик магнетронного та ВЧ індукційного розрядів в КІПС: напруги запалювання, пробною і згасання залежно від тиску робочого газу, топології та напруженості магнітного поля, вольт - та ват-амперних характеристик. Для цього використовувалися штатні аналогово-цифрові прилади та аналогово-чисельні методики, з виводом даних на комп'ютер. Також були виміряні локальні параметри плазми і потоків заряджених частинок (температури і густини електронів і іонів) методами одиночного і подвійного зонда Ленгмюра; визначенні енергетичні спектри іонів за допомогою одно сіткового та багатосіткового зондів; просторові

розподіли густини іонного струму, які вимірювалися рухомим плоским зондом у режимі насичення іонного струму. Вимірювання та обробка зондових вольт-амперних характеристик проводилася аналоговим методом і чисельно-автоматизованим методом за допомогою приладу «Плазмометр».

Для визначення оптимальних параметрів системи в процесах синтезу захисних і електричних покриттів на основі оксидів Al_2O_3 і Ta_2O_5 в КПС були проведені мас-спектрометричні дослідження газової суміші в робочій камері за допомогою мас-спектрометра *РОМС-4*. Також було досліджено оптичну емісію з плазми спектрометром *Horiba iHR-320*.

В результаті виконання першого етапу роботи було синтезовано одношарові і багатшарові покриття з оксидів алюмінію та танталу і вивчено їх фізичні та трибологічні властивості, визначено оптимальне «технологічне вікно» та зроблено рекомендації щодо отримання стехіометричних покриттів з пенто-оксиду тантала в КПС. Також, на основі досліджень плазми проведено оснащення КПС додатковим обладнанням для контролю і моніторингу в часі ключових параметрів технологічного процесу нанесення покриттів на зразки та медичні вироби для імплантології.

Другий етап роботи було присвячено комплексним експериментальним і технологічним дослідженням новітньої комбінованої магнетронної іонно-променевої системи (МПС). В МПС магнетронний розряд було поєднано з джерелом іонів холлівського типу, налаштованому на роботу в прискорювальному режимі. В цьому режимі було можливо забезпечити високе співвідношення додаткової нерівноважної енергії на один конденсований атом ($100-1000$) *eV/at.* за рахунок значної енергії іонів ($500-1000$) *eV*. Це дозволило формувати щільні, надтверді покриття з високою внутрішню напругою типу *TiN* та α *Al_2O_3*. Також було доведено можливість контролювати кінетику росту стехіометричних покриттів з *Al_2O_3* при знижених температурах і отримати аморфні або нанокристалічні (розміром 10-12 нм) плівки з γ та α фазами оксиду алюмінія. Також одночасна робота

магнетронного розряду і джерела іонів продемонструвала переваги МПС перед магнетронним розрядом, а саме:

- зниження тиску робочого газу для запалювання розряду в 1,5-2 рази;
- зменшення напругу магнетронного розряду на (50-100) В і стабілізація його роботи при тисках газу, менших за 1 мТорр;
- можливість компенсації струму іонного пучка потоком електронів з магнетронної плазми і синтезу тонких діелектричних плівок без пошкоджень;
- можливість проводити реактивний іонно-плазмовий синтез стехіометричних покриттів при параметрах поза зони пасивації мішені магнетрона.

Також в результаті проведених досліджень отримано послідовний синтез аморфної, γ - та α – фаз оксиду алюмінію за участю іонного бомбардування в МПС при температурі зразків меншої 500°C .

На третьому етапі роботи було експериментально досліджено іонно-плазмову модифікацію МПС, яка призначена для синтезу покриттів з низькою енергією іонів (10-100) eV додаткового бомбардування, але з високою густиною струму до 20 mA/cm^2 . Цей діапазон параметрів іонного бомбардування є необхідним для нанесення покриттів без внутрішніх напружень на термочутливі матеріали.

Було експериментально доведено можливість формування при анодного шару електронів в плазмовому режимі роботі джерела іонів холлівського типу без розжарювального катоду завдяки інжекції електронів з магнетронного розряду. Вперше експериментально встановлено самоузгоджене керування напругою при анодного шару електронів в джерелі іонів холлівського типу в плазмовому режимі за допомогою магнітного поля. Таким чином, в комбінованій МПС отримано направлений компенсований іон-електронний потік з керованою енергією іонів в діапазоні (30-500) eV і густиною струму до 30 mA/cm^2 .

На четвертому етапі роботи було розроблено феноменологічну просторово-усереднену модель комбінованого газового розряду в EH полях, яка побудована на загально визнаних в фізиці газового розряду і низькотемпературної плазми величинах. Було виявлено енергетично оптимальний режим роботи системи з максимальним струмом при мінімальній напрузі розряду та визначено параметри, які впливають на величину катодного і анодного падіння потенціалу. Наявність мінімуму напруги пояснює стабілізаційний характер вольт-амперної характеристики, а оцінки величини потенціалу плазми задовільно відповідають експериментальним даним. В цілому модель, якісно та кількісно пояснює основні характеристики роботи комбінованої МПС від зовнішніх параметрів: тиску робочого газу, електричної потужності та магнітного поля. Отримані результати можуть бути застосовані для розрядів з різною геометрією електродів і EH полів, а саме,- розряд Пеннінга, циліндричний іонний магнетрон, ДІ «Радикал», торцевий прискорювач та інше.

Таким чином експериментально доведено і теоретично обґрунтовано нову концепцію комбінованої МПС, яка дозволяє генерувати потужні іон-електронні протококи з керованою енергією. Тематика роботи і отримані результати становлять інтерес не тільки для фундаментальної фізики газового розряду і низькотемпературної плазми в магнітному полі, а є актуальними для розробки нової генерації іонно-плазмового обладнання для мікро- і нанотехнологій.

Ключові слова: іонний пучок, джерело іонів, магнетронний розряд, низькотемпературна плазма, іонно-плазмові системи, газовий розряд у магнітному полі, нанотехнології.

ABSTRACT

Yefymenko N.O. The formation of combined flows of activated particles in plasma systems with crossed EH fields for the synthesis of nanostructured coatings – Qualification scientific work on the rights of a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty 105-Applied Physics and Nanomaterials (Field of Knowledge 10 - Natural Sciences)

V. N. Karazin Kharkiv National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2023.

The dissertation is devoted to the research of the processes of generation and transport of flows of ions, electrons and chemically active particles in the cluster ion-plasma system (CIPS) and in the combined magnetron ion-beam / plasma systems (MIPS) with crossed EH fields for the synthesis of complex-composite nanostructured coatings. The creation of cluster and combined ion-plasma systems, which consist of several plasma modules, is a promising direction for obtaining flows of activated particles with the possibility of independent control of the energy and current density of ions, electrons and chemically active particles, which is necessary for the development of the latest synthesis technologies nanostructured functional coatings with specified parameters.

At the first stage of the work, experimental studies of integral characteristics of magnetron and RF induction discharges in CIPS were carried out: ignition voltage, breakdown and extinction depending on the working gas pressure, topology and magnetic field strength, current - voltage and current - watt characteristics. For this, standard analog-digital devices and analog-numerical methods were used, with data output to a computer.

The local parameters of the plasma and flows of charged particles (temperature and density of electrons and ions) were also measured using single and double Langmuir probe methods; determining energy spectra of ions using single-grid and multi-grid probes; spatial distributions of the ion current density

were measured by a moving flat probe in the ion current saturation mode. Measurement and processing of probe current-voltage characteristics was carried out by an analog method and a numerically automated method using the "Plasmameter" device.

In order to determine the optimal parameters of the system in the processes of synthesis of protective and electret coatings based on Al_2O_3 and Ta_2O_5 oxides, mass spectrometric studies of the gas mixture in the working chamber were carried out using the ROMS-4 mass spectrometer. The optical emission from the plasma was also investigated with a Horiba iHR-320 spectrometer.

As a result of the first stage of work, single-layer and multilayer coatings from aluminum and tantalum oxides were synthesized and their physical and tribological properties were studied. The optimal "technological window" was determined, and recommendations were made for obtaining stoichiometric coatings from tantalum pentoxide in CIPS. Also, on the basis of plasma research, CIPS was equipped with additional equipment for control and monitoring in time of key parameters of the technological process of coating samples and medical products for implantology.

The second stage of the work was devoted to comprehensive experimental and technological research of the latest combined magnetron ion-beam system (MIPS). In the MIPS, the magnetron discharge was combined with a Hall-type ion source configured to operate in the accelerating mode. In this regime, it was possible to provide a high ratio of additional non-equilibrium energy per condensed atom (100-1000) eV/at. due to the significant ion energy (500-1000) eV. This made it possible to form dense, superhard coatings with high internal stress such as TiN and α Al_2O_3 . It was also proven that it was possible to control the growth kinetics of stoichiometric Al_2O_3 coatings at low temperatures and obtain amorphous or nanocrystalline (10-12 nm in size) films with γ and α phases aluminum oxide. Also, the simultaneous operation of the magnetron discharge and

the ion source demonstrated the advantages of MIPS over the magnetron discharge, namely:

- reducing the working gas pressure for igniting the discharge by 1.5-2 times;
- reduction of magnetron discharge voltage by (50-100) V and stabilization of its operation at gas pressures less than 1 mTorr;
- the possibility of compensating the ion beam current with the flow of electrons from the magnetron plasma and synthesizing thin dielectric films without damage;
- the possibility to carry out reactive ion-plasma synthesis of stoichiometric coatings at parameters outside the passivation zone of the magnetron target.

Also, as a result of the conducted research, a sequential synthesis of amorphous, γ - and α - phases of aluminum oxide was obtained with the participation of ion bombardment in MIPS at a sample temperature of less than 500°C.

At the third stage of the work, the ion-plasma modification of MIPS was experimentally investigated, which is intended for the synthesis of coatings with low ion energy (10-100) eV of additional bombardment, but with a high current density of up to 20 mA/cm². This range of ion bombardment parameters is necessary for applying coatings without internal stresses on thermosensitive materials.

The possibility of forming the anode layer of electrons in the plasma mode of operation at the Hall-type ion source without a glowing cathode due to the injection of electrons from a magnetron discharge was experimentally proven. For the first time, self-consistent control of the voltage at the anode layer of electrons in the Hall-type ion source in the plasma mode using a magnetic field was established experimentally. Thus, a directional compensated ion-electron flow with a controlled ion energy in the range (30-500) eV and a current density of up to 30 mA/cm² was obtained in the MIPS.

At the fourth stage of the work, a phenomenological spatially averaged model of the combined gas discharge in EH fields was developed, which is built on

generally recognized values in the physics of gas discharge and low-temperature plasma. The energetically optimal operating mode of the system with the maximum current at the minimum discharge voltage was found, and the parameters that affect the magnitude of the cathodic and anodic potential drop were determined.

The presence of a voltage minimum explains the stabilizing nature of the current-voltage characteristic, and the estimates of the plasma potential correspond satisfactorily to the experimental data. In general, the model qualitatively and quantitatively explains the main characteristics of the combined MIPS operation from external parameters: working gas pressure, electric power and magnetic field. The obtained results can be applied to discharges with different geometries of electrodes and EN fields, namely, Penning discharge, cylindrical ion magnetron, DI "Radical", end accelerator and others.

In this way, a new concept of combined MIPS, which allows generating powerful ion-electron flow streams with controlled energy, was experimentally proven and theoretically substantiated. The topic of the work and the obtained results are of interest not only for the fundamental physics of gas discharge and low-temperature plasma in a magnetic field, but are relevant for the development of a new generation of ion-plasma equipment for micro- and nanotechnologies.

Key words: ion beam, ion source, magnetron discharge, low-temperature plasma, ion-plasma systems, gas discharge in a magnetic field, nanotechnology.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці в наукових фахових виданнях України, що входять до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science:

1. Zykov A., Yefymenko N., Dudin S., Yakovin S., Azarenkov M. Generation of compensated ion-electron flow in the combined magnetron-ion-plasma system // Problems of Atomic Science and Technology 6, p. 90-95 (2023).

Особистий внесок здобувача: участь у визначенні цілей дослідження, вивчення наявних даних та публікацій, вимірювання залежностей параметрів системи МПС від струму соленоїда, вимірювання гальмівних характеристик іонного потоку на столик, участь у будівництві феноменологічної моделі системи, участь у теоретичних розрахунках, аналіз та пояснення отриманих результатів, обробка отриманих даних
[DOI:10.46813/2023-148-090](https://doi.org/10.46813/2023-148-090)

2. Dudin S., Yakovin S., Zykov A., **Yefymenko N.** Optical and mass spectra from reactive plasma at magnetron deposition of tantalum oxynitride // Problems of Atomic Science and Technology 131(1), p. 122-126 (2021).

Особистий внесок здобувача: участь у визначенні цілей дослідження, вивчення наявних даних та публікацій, участь у вимірюванні оптичних та мас-спектрометричних характеристик плазми
[DOI:10.46813/2021-131-122](https://doi.org/10.46813/2021-131-122)

3. Zykov A., **Yefymenko N.**, Dudin S., Yakovin S. Discharge characteristics of combined low energy ion source – magnetron sputtering system // Problems of Atomic Science and Technology 130(6), p. 169-173 (2020).

Особистий внесок здобувача: участь у визначенні цілей дослідження, вивчення наявних даних та публікацій, вимірювання кривих запалення та згасання, вимірювання вольт-амперних характеристик МПС у залежності від тиску системи, обробка та оформлення отриманих даних
[DOI:10.46813/2020-130-169](https://doi.org/10.46813/2020-130-169)

4. Yakovin S., Zykov A., Dudin S., Dakhov A., **Yefymenko N.** Investigation of interaction between ion-beam plasma and processed surface during the synthesis

of tantalum diboride and pentaoxide // Problems of Atomic Science and Technology 119(1), p. 229-232 (2019).

Особистий внесок здобувача: участь у визначенні цілей дослідження, вивчення наявних даних та публікацій, участь у вимірюванні радіальних розподілів струму іонів для різних параметрів системи КІПС, а також для різних тисків аргону та кисню, аналіз та пояснення отриманих результатів, обробка отриманих даних

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. Yakovin S., Zykov A., Dudin S., **Yefimenko N.**, Dakhov A. Challenges of Coating Deposition on Polymer Substrate by Magnetron Sputtering // IEEE 11th International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties", September 5-11, 2021, Odessa, Ukraine.

Особистий внесок здобувача: участь у визначенні оптимальних режимів нанесення, а також у нанесенні покриттів на основі тантату на системі КІПС, аналіз та пояснення отриманих результатів, обробка отриманих даних. DOI:10.1109/NAP51885.2021.9568593

2. Yakovin S., Zykov A., Dudin S., **Yefimenko N.**, Korneenkov V. The Energy and Ion Flux Control in MISSS for Nanostructure Coating Synthesis // IEEE 11th International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties", September 5-11, 2021, Odessa, Ukraine.

Особистий внесок здобувача: участь у визначенні цілей дослідження, вивчення наявних даних та публікацій, отримання залежностей напруги магнетронного розряду та джерела іонів від струму соленоїда, розрахунок топології силових ліній магнітного поля, порівняння отриманих експериментальних даних зі структурою цих ліній, вимірювання вольт-амперних характеристик магнетронного розряду та джерела іонів,

вимірювання енергетичного розподілу іонів для різних режимів роботи МППС, аналіз та пояснення отриманих результатів, обробка та оформлення отриманих даних. DOI: 10.1109/NAP51885.2021.9568535

3. Yakovin S., Zykov A., Dudin S., **Yefimenko N.** A New Combined Sputtering System for Complex Nanostructured Coatings Synthesis // IEEE International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties", November 9-13, 2020, Sumy, Ukraine: Abstracts.

Особистий внесок здобувача: участь у визначенні цілей дослідження, вивчення наявних даних та публікацій, участь у вимірювання основних фізичних характеристиках системи (напруга магнетронного розряду, напруга джерела іонів у залежності від струму розряду, вольт-амперні характеристики системи, радіальний розподіл іонного струму до тримача зразків), участь у дослідженні технологічних характеристик МППС (вплив кінцевого аноду на параметри системи, залежність твердості нанесеного покриття (Алюмінію) від температури зразка), аналіз та пояснення отриманих результатів, обробка та оформлення отриманих даних

4. Zykov A., Dudin S., Yakovin S., Yefymenko N., Shchibrya A., Dahov A. Combined Magnetron-Ion-Source System for Reactive Synthesis of Complex Nanostructured Coatings // Springer Proceedings in Physics 240, p. 161-175 (2020).

Особистий внесок здобувача: участь у визначенні цілей дослідження, вивчення наявних даних та публікацій, участь у вимірювання основних фізичних характеристиках системи (напруга магнетронного розряду, напруга джерела іонів у залежності від струму розряду, вольт-амперні характеристики системи, радіальний розподіл іонного струму до тримача зразків), участь у дослідженні технологічних характеристик МППС (вплив кінцевого аноду на параметри системи, залежність твердості нанесеного покриття (Алюмінію) від температури зразка), аналіз та пояснення отриманих результатів, обробка та оформлення отриманих даних

DOI:10.1007/978-981-15-1742-6_15

5. Yakovin S., Zыkov A., Dudin S., **Yefymenko N.**, Shchibrya A., Dahov A. Combined Magnetron-Ion-Source System for Reactive Synthesis of Complex Nanostructured Coatings // 9th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties, September 15-20, 2019, Odessa, Ukraine: Abstracts.

Особистий внесок здобувача: участь у визначенні цілей дослідження, вивчення наявних даних та публікацій, участь у вимірювання основних фізичних характеристиках системи (напруга магнетронного розряду, напруга джерела іонів у залежності від струму розряду, вольт-амперні характеристики системи, радіальний розподіл іонного струму до тримача зразків), участь у дослідженні технологічних характеристик МПС (вплив кінцевого аноду на параметри системи, залежність твердості нанесеного покриття (Алюмінію) від температури зразка), аналіз та пояснення отриманих результатів, обробка та оформлення отриманих даних

ЗМІСТ

| | |
|--|-----------|
| ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ | 16 |
| ВСТУП | 19 |
| РОЗДІЛ 1. МАГНЕТРОННІ РОЗПОРОШУВАЛЬНІ СИСТЕМИ З ДОДАТКОВИМ ІОННИМ БОМБАРДУВАННЯМ..... | 27 |
| 1.1. Механізм магнетронного розряду | 28 |
| 1.2. Генерація потоків іонів та електронів у МРС | 31 |
| 1.3. Вплив потоку енергії на зростаюче покриття | 32 |
| 1.4. Джерела іонів для асистування процесу нанесення покриттів | 36 |
| 1.5. Кластерні іонно плазмові системи | 45 |
| Висновки до розділу 1 | 48 |
| РОЗДІЛ 2. КЛАСТЕРНА ІОННО-ПЛАЗМОВА СИСТЕМА ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ..... | 49 |
| 2.1. Експериментальна багатофункціональна кластерна іонно-плазмова система | 49 |
| 2.2. Просторовий розподіл потоків заряджених частинок у робочій камері КПС | 54 |
| 2.3. Оптичний та мас-спектрометричний аналіз плазми при магнетронному нанесенні плівок оксинітрида танталу..... | 59 |
| 2.4. Визначення оптимальної технології нанесення пентаоксиду танталу в КПС на основі розрядних характеристик..... | 69 |
| Висновки до розділу 2 | 75 |
| РОЗДІЛ 3. РОЗРОБКА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМБІНОВАНОЇ МАГНЕТРОННОЇ ІОННО-ПРОМЕНЕВОЇ СИСТЕМИ..... | 76 |
| 3.1. Експериментальне обладнання та конструкція МПС | 77 |
| 3.2. Основні розрядні характеристики МПС | 84 |
| 3.3. Технологічна апробація МПС | 96 |
| Висновки до розділу 3 | 99 |

| | |
|---|-----|
| РОЗДІЛ 4. КОМБІНОВАНА МАГНЕТРОННА ІОННО-ПЛАЗМОВА РОЗПОРОШУВАЛЬНА СИСТЕМА | 101 |
| 4.1. Експериментальне обладнання та методики вимірювань | 102 |
| 4.2. Експериментальні результати..... | 105 |
| 4.2.1. Залежності параметрів МПРС від тиску робочого газу | 105 |
| 4.2.2. Вольт-амперні характеристики МПРС | 107 |
| 4.2.3. Залежності параметрів МПРС від магнітного поля..... | 113 |
| Висновки до розділу 4 | 120 |
| РОЗДІЛ 5. ФЕНОМЕНОЛОГІЧНІ МОДЕЛІ СТАЛОГО СТАНУ ГАЗОВИХ РОЗРЯДІВ У МАГНІТНОМУ ПОЛІ В ПЛАЗМОВОМУ РЕЖИМІ | 121 |
| 5.1. Енергетична ціна іона..... | 121 |
| 5.2. Магнетронний розряд | 123 |
| 5.3. Прианодний шар з іонізаційним посиленням струму первинних електронів | 125 |
| 5.4. Просторово усереднена модель комбінованого магнетронного іонно- плазмового розряду..... | 129 |
| 5.5. Порівняння результатів моделювання та експерименту | 138 |
| Висновок до розділу 5 | 140 |
| ВИСНОВКИ..... | 142 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... | 145 |
| ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ | 161 |
| ДОДАТОК Б. ЗАХИСНІ БІОТОЛЕРАНТНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ОКСИДІВ І НІТРИДІВ АЛЮМІНІЮ ТА ТАНТАЛУ ДЛЯ ВИРОБІВ ІМПЛАНТОЛОГІЇ..... | 165 |

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ

| | |
|--------------------|---|
| ІПС | іонно-плазмова система |
| МРС | магнетронна розпорошувальна система |
| ДІ | джерело іонів |
| КІПС | кластерна іонно-плазмова система |
| МІПС | магнетронна іонно-променева система |
| СЛМП | силові лінії магнітного поля |
| ДСЗ | діаграма структурних зон |
| ІВАД | технологія осадження покриттів з додатковим іонним бомбардуванням (ion beam assistent deposition) |
| ПАШ | прискорювач з анодним шаром |
| РІПТ | реактивне іонно-променеве/плазмове травлення |
| ВЧІ | високочастотний індукційний розряд |
| ГРК | газорозрядна камера |
| УП | узгоджувальний пристрій |
| ГВЧ | генератор високої частоти |
| ДІВАД | технологія осадження покриттів з додатковим подвійним іонним бомбардуванням (dual ion beam assistent deposition) |
| ВАХ | вольт-амперна характеристика |
| ДП | джерело плазми |
| ІЕПП | іон-електронна пучкова плазма |
| J_i, J_e і J_n | потоки іонів, електронів і нейтралів, відповідно |
| J_{rad} | потік випромінювання, що випускається гарячими поверхнями і збудженими плазмою частинками |
| J_{film} | потік тепла, яке виділяється під час конденсації плівкоутворюючих частинок, адсорбції, хімічних реакцій і фазових переходів |
| v_i і v_{ca} | швидкості іонів і конденсованих атомів відповідно, м/сек |

| | |
|-----------------|--|
| e | заряд електрона, Кл |
| U_s | зміщення підкладки, В |
| U_p | потенціал плазми, В |
| i_s | струм іонів на поверхню зразка, А |
| a_D | швидкість осадження плівки, нм/сек |
| λ_i | довжина вільного пробігу іонів, м |
| T_e | електронна температура, еВ |
| v_e | швидкість електронів, м/сек |
| K_i | швидкість іонізації плазмовими електронами, част/сек |
| U | напруга розряду, В |
| I_p | струм розряду у зовнішньому ланцюгу, А |
| I_i, I_e | струми іонів та електронів, що утворилися в плазмі, А |
| ε_c | непружні втрати електронів при утворенні іон-електронної пари |
| γ_{eff} | ефективний коефіцієнт вторинної іон-електронної емісії, що враховує, що частина γ - електронів повертається на катод уздовж магнітних силових ліній ($\gamma_{eff} = \gamma\chi$) |
| χ | коефіцієнт захоплення γ - електронів в плазмі, що залежить від тиску, напруженості магнітного поля, конфігурації СЛМП, шорсткості поверхні катода ($\chi < 0,5$) |
| $\alpha(E)$ | коефіцієнт іонізації Таунсенда |
| η | енергетична ціна іона, еВ |
| μ_{He} | рухливість електронів поперек магнітного поля Н |
| n_e | густина електронів, $1/m^3$ |
| j | густина струму, A/m^2 |

| | |
|----------------------|---|
| S | площа поверхні, m^2 |
| J_M | струм іонів із плазми на мішень – катод магнетрону, А |
| J_E | струм іонів та електронів з плазми на зовнішній електрод, який знаходиться під плаваючим потенціалом, А |
| J_T | струм іонів із плазми на катод – столик для зразків, А |
| J_γ | струм вторинних γ - електронів з поверхні столика та мішені магнетрона в плазму, А |
| J_{iS} | струм іонів з анодного шару на столик, А |
| J | загальний струм іонів, що генеруються в плазмі, А |
| U_M | напруга магнетронного розряду, В |
| U_{IS} | напруга на аноді джерела іонів, В |
| $U = (U_M + U_{IS})$ | повна напруга на розряді, В |
| U_P | напруга на електроді відносно потенціалу плазми (плаваючий потенціал), В |
| φ_{pl} | потенціал плазми відносно камери, В |
| φ | потенціал аноду відносно потенціалу плазми, В |
| φ_I | потенціал катодів відносно потенціалу плазми, В |

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження

Подальший розвиток мікро- і нанотехнологій для інженерії поверхні твердого тіла потребує постійного удосконалення існуючого та розробки новітнього обладнання. Створення кластерних та комбінованих іонно-плазмових систем (ІПС), які складаються з декількох плазмових модулів є перспективним напрямом для отримання потоків активованих частинок з можливістю незалежного керування енергією та густиною струму іонів, електронів та хімічно активних частинок.

ІПС з комбінованими електричним E та магнітним H полями за сукупністю параметрів задовольняють вимогам сучасних технологій травлення та нанесення тонких (менше за 10 мкм) плівок. Саме магнітне поле дозволяє локалізувати плазму в потрібній області, знизити робочій тиск газу та формувати в комбінації з електричним полем направлені потоки активованих частинок.

До таких ІПС відносяться магнетронні розпорошувальні системи (МРС), планарні газорозрядні магнетрони, джерела іонів (ДІ) холлівського типу з прианодним шаром електронів та ВЧ індукційні джерела плазми. Поєднання цих пристроїв в єдину систему дозволяє реалізувати сучасну технологію нанесення функціональних покриттів з додатковим іонним бомбардуванням. Асистування процесу зростання плівки іонами з різною енергією створює нерівноважний нагрів поверхні та умови для самоорганізації нанокристалів. Саме іонне бомбардування забезпечує керування кінетикою росту покриття, формування щільних високоякісних плівок із заданими властивостями та синтез складно-композиційних наноструктурованих покриттів.

Представлена дисертаційна робота присвячена комплексним експериментальним, технологічним і теоретичним дослідженням оригінальної кластерної іонно-плазмової системи (КІПС) та новітньої

комбінованої магнетронної іонно-променевої /плазмової системи (МПС) у двох модифікаціях. Отримано результати, які дозволяють удосконалити існуючі технології синтезу оксидів, нітридів і оксинітридів алюмінію та танталу в системі КПС для отримання високоякісних покриттів для виробів імплантології в медицині. Також експериментально доведено й теоретично обґрунтовано нову концепцію комбінованої МПС, яка дозволяє генерувати потужні іон-електронні потоки з керованою енергією.

Таким чином, тематика роботи й отримані результати становлять інтерес не тільки для фундаментальної фізики газового розряду і низькотемпературної плазми в магнітному полі, а є актуальними для розробки нової генерації іонно-плазмового обладнання для мікро- і нанотехнологій.

Мета роботи й завдання дослідження. Дослідження закономірностей та розробка нових методів генерації і керування потоками активованих частинок (іонів, електронів та радикалів) у кластерній іонно-плазмовій та комбінованій магнетронній іонно-променевої / плазмовій системах зі схрещеними EH полями для синтезу складно-композиційних наноструктурних покриттів.

Для досягнення поставленої мети було необхідно виконати такі **основні завдання:**

1. Удосконалити КПС для роботи з сумішами реактивних газів та оснастити системами оптичного і мас-спектрометричного контролю.
2. Визначити інтегральні характеристики КПС за зовнішніми параметрами: тиском робочого газу, напруги й струмом розряду при роботі в суміші аргону, кисню та азоту з мішенями з алюмінію та танталу.
3. Дослідити потоки іонів, електронів та хімічно активних частинок у процесах синтезу оксидів і оксинітридів Al та Ta та розробити рекомендації для синтезу високоякісних покриттів з Al_2O_3 , Ta_2O_5 та $TaON$.

4. Визначити закономірності переходу з прискорювального в плазмовий режим роботи джерела іонів в МПС і визначити механізм генерації іонів.
5. Дослідити взаємозв'язок магнетронного розряду та прианодного шару джерела іонів у МПС при роботі в плазмовому режимі.
6. У дрейфовому наближенні розробити феноменологічну модель МПС та визначити механізм формування прианодного шару, враховуючи існування різних груп електронів.

Об'єкт дослідження – кластерні та комбіновані іонно-плазмові технологічні системи зі схрещеними електричним і магнітним полями на базі магнетронного розряду, джерела іонів холлівського типу в прискорювальному і плазмовому режимах та ВЧ-індукційного розряду.

Предмет дослідження – процеси генерації, транспортування, зарядової та струмової компенсації стаціонарних іонних потоків, умови виникнення і згасання розрядів, інтегральні та локальні характеристики розрядів у комбінованих ЕН полях; технології синтезу складно-композиційних наноструктурних покриттів.

Методи дослідження

Для експериментальних досліджень інтегральних характеристик розрядів: напруги запалювання, пробою і згасання залежно від тиску робочого газу, топології та напруженості магнітного поля, вольт- та ват-амперних характеристик використовувалися штатні аналогово-цифрові прилади та аналогово-чисельні методики з виводом даних на комп'ютер.

Для вимірювання локальних параметрів плазми та потоків заряджених частинок (температури й густини електронів та іонів) застосовувалися методи одиночного та подвійного зонда Ленгмюра; для визначення енергетичних спектрів іонів – односітковий та багатосітковий зонди; просторових розподілів густини іонного струму – рухомий плоский зонд у режимі насичення іонного струму. Вимірювання та обробка зондових вольт-

амперних характеристик проводилася аналоговим методом і чисельно-автоматизованим методом за допомогою приладу «Плазмометр».

Мас-спектрометричне дослідження газової суміші, відібраної з робочої камери, проводилося за допомогою мас-спектрометра *РОМС-4*, оснащеного додатковим іонно-сорбційним насосом зі швидкістю відкачки *100 л/с*.

Для дослідження оптичної емісії з плазми використовувався спектрометр *Horiba iHR-320* з дифракційними ґратками *1800 ліній/мм*, що дозволяє вимірювати спектр емісії з плазми в діапазоні *(200 – 1000) нм* з роздільною здатністю *1 Å*.

Дослідження механічних, структурних, електрохімічних параметрів покриттів проводилися стандартними методами наноіндентування, скреш-тестування, скануючої та просвічуючої електронної мікроскопії, методиками *EDX, AFM, XPS, XRD*.

Корозійна стійкість покриттів досліджувалася за допомогою потенціостатичних та потенціодинамічних вимірів, змочуваність покриттів – методами вимірювання *SFE* та тенсіометрії.

Розрахунки топології силових ліній магнітного поля проводилися за допомогою стандартних програм «*Femm 4.2*» та «*COMSOL Multiphysics 5.6*».

Розробка феноменологічних моделей рівноважної плазми магнетронного розряду, прианодних і прикатодних шарів просторового заряду в схрещених полях ЕН проводилися в дрейфовому наближенні аналітичними та чисельними методами.

Наукова новизна одержаних результатів

1. На основі експериментальних та технологічних досліджень у кластерній іонно-плазмовій системі вперше отримано наукове обґрунтування технологій синтезу високоякісних покриттів з оксидів і оксинітридів алюмінію та танталу.

2. Уперше отримано послідовний синтез аморфної, γ - та α - фаз оксиду алюмінію за участю іонного бомбардування в магнетронній іонно-променевій системі за температури зразків менше 500°C .
3. Уперше експериментально доведено можливість формування прианодного шару електронів у плазмовому режимі роботи джерела іонів холловського типу без розжарювального катоду завдяки інжекції електронів з магнетронного розряду.
4. Уперше експериментально встановлено й теоретично обґрунтовано самоузгоджене керування напругою прианодного шару електронів у джерелі іонів холловського типу в плазмовому режимі за допомогою магнітного поля.
5. Уперше в комбінованій іонно-плазмовій системі отримано направлений компенсований іон-електронний потік з керованою енергією іонів у діапазоні $(30-500)\text{ eV}$ і густиною струму до 30 mA/cm^2 .
6. Уперше на основі законів збереження частинок і енергії розроблено феноменологічну модель самоузгоджених станів магнетронного розряду з катодним і прианодним шарами просторового заряду і встановлено наявність сталого мінімуму напруги розряду.

Особистий внесок здобувача

Дисертантка активно займалася пошуком та аналізом відповідної наукової літератури, яка стосувалась теми її дисертаційного дослідження. Конкретно, її робота спрямована на вивчення формування комбінованих потоків активованих частинок у плазмових системах зі схрещеними електричними та магнітними полями з метою синтезу наноструктурних покриттів.

За співпраці з науковим керівником д. фіз.-мат. наук Зиковим О.В., а також к. ф.-мат. наук Дудіним С.В. та к. ф.-м. наук Яковіним С.Д., дисертантка провела широкий спектр досліджень, включаючи експериментальні, технологічні й теоретичні аспекти. Дослідження

проводились на кластерній іонно-плазмовій системі (КІПС), а також магнетронній іонно-променевої системі (МІПС) у двох її модифікаціях.

У наукових публікаціях, які були опубліковані спільно з іншими авторами, дисертантці належать наступні досягнення: проведення експериментів для визначення оптимального режиму нанесення зразків, отримання зразків для подальшого аналізу їх мікроструктури, вимірювання механічних характеристик отриманих покриттів, обробка й аналіз отриманих даних, а також написання текстів статей та тез доповідей, що стосуються цих досліджень [117, 121-122, 144].

Апробація матеріалів дисертації

Основні наукові й практичні результати дисертаційної роботи оприлюднені та обговорені на: XVI International workshop “Plasma electronics and new methods of acceleration” (Харків, Україна, 5-6 вересня, 2023 р.); 11 Міжнародній конференції «*Nanomaterials: Application & Properties, NAP-2021*» (Одеса, Україна, 5-11 вересня, 2021 р.); 10 Міжнародній конференції “*Nanomaterials: Applications and Properties*”, NAP-2020, (Одеса, Україна, 9-13 листопада, 2020 р.); 9 Міжнародній конференції “*Nanomaterials: Applications and Properties*”, NAP-2019, (Одеса, Україна, 15-20 вересня, 2019 р.).

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами

- 2017-2019 рр. НДР МОН України «Фізичні принципи іонно-плазмового синтезу та керування властивостями наноструктурних складнокомпозиційних покриттів». № ДР 0117U004855.
- 2020-2021.рр. НДР МОН України « Принципи формування діелектричних наноструктурних покриттів з оксинитридів перехідних металів методом реактивного іонно-плазмового синтезу». № ДР 0120U102129.
- 2022-2023 рр. НДР МОН України «Біотолерантні покриття для імплантології: технології синтезу, керування властивостями, застосування в медицині». № ДР 0122U001658.

- 2023-2025 рр.НДР НФД України «Дослідження та розробка іонно-плазмових технологій синтезу багатofункціональних складнокомпозиційних покриттів для медичних імплантів та біобезпеки». № 2021.01/0204.

Практичне значення одержаних результатів.

Представлені в дисертаційній роботі результати експериментальних досліджень іонно-плазмових систем з комбінованими ЕН полями отримано в процесі виконання фундаментальних і прикладних НДР за державним замовленням. Одержані результати є актуальними та мають значення для розробки нової генерації іонно-плазмового обладнання для мікро- і нанотехнологій.

Дослідження і розробка технологій реактивного іонно-плазмового синтезу біотолерантних покриттів на основі оксиду, нітриду, оксинітриду танталу було проведено на базі оригінальних іонно-плазмових систем КПС та МПС з параметрами (геометричні розміри, величина щільності й енергії потоку іонів, робочі гази), типовими для виробничих іонно-плазмових технологічних процесів травлення і модифікації поверхні, нанесення та синтезу тонких плівок.

Таким чином, результати досліджень було можливо безпосередньо застосовувати на практиці, у співробітництві з науковцями Інституту ортопедії і травматології імені Сітенка, для нанесення захисних і біосумісних покриттів на експериментальні вироби для імплантології (Додаток Б).

Публікації. Результати дисертації опубліковано в 9 працях, у тому числі в 4 статтях у наукових журналах [117, 121-122, 144] та у 5 матеріалах міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та 2-х додатків. Загальний обсяг дисертації складає 174 сторінки, з них 125 сторінок основного тексту.

Дисертація містить 80 рисунків. Список використаних джерел містить 144 найменувань.

РОЗДІЛ 1

МАГНЕТРОННІ РОЗПОРОШУВАЛЬНІ СИСТЕМИ З ДОДАТКОВИМ ІОННИМ БОМБАРДУВАННЯМ

Одним із важливих напрямів нанотехнологій є нанесення нанорозмірних (менше 100 нм) плівок і багатошарових покриттів з товщиною шару 10-50 нм, а також синтез складних композиційних наноструктурованих матеріалів з різною наноархітектурою. Магнетронні розпорошувальні системи (МРС) з додатковим іонним бомбардуванням зростаючої плівки є одними з найбільш перспективних і ефективних високовакуумних іонно-плазмових методів, які використовуються для цих цілей. Іонне бомбардування дозволяє змінювати властивості плівки, формувати наноструктурні покриття у результаті нерівноважного нагріву поверхні й створювати умови для самоорганізації нанокристалів. Щоб скористатися цією можливістю, потрібні системи осадження, що забезпечують незалежний контроль потоків і енергій розпорошених атомів та іонів, які бомбардують поверхню зростаючої плівки [1-6].

За останнє десятиліття впровадження магнетронних розпорошувальних систем розвивалося настільки швидко, що МРС стали одним з найпопулярніших методів для нанесення широкого спектру функціональних покриттів у різних галузях промисловості. У багатьох випадках якість плівок, що отримані методом магнетронного розпорошення, перевершує параметри плівок, нанесених за допомогою інших методів осадження – вакуумно-дугового, електронно-променевого, електро-хімічного осадження з розчину та ін. [7-12].

Реактивне магнетронне розпорошення (розпорошення в суміші аргону та реактивного газу) – наступний крок у процесі розвитку МРС. Цим методом можуть бути синтезовані складнокомпозиційні покриття, такі як нітриди, оксиди, оксинітриди, карбіди, бориди, хлориди та інші [13, 14].

1.1. Механізм магнетронного розряду

У магнетронному розряді використовується принцип, який полягає в створенні електро-магнітної пастки для електронів і локалізації плазми в заданій області, зокрема поблизу поверхні катода, виготовленого з матеріалу, необхідного для нанесення плівки. Наявність магнітного поля поблизу катода зумовлює круговий рух електронів навколо силових ліній магнітного поля (СЛМП) і дозволяє їм набирати більшу енергію в плазмі перед зіткненням з анодом. Відкриття цього механізму належить голландському фізику Пеннінгу, який проводив свої дослідження ще в 1930-х роках у циліндричній системі (розряд Пеннінга) [15]. Проте використання цього принципу для планарного магнетрону, який є більш зручним для нанесення тонких плівок та покриттів поширилося лише кілька десятків років тому. Основні складові планарного магнетронного розряду в магнетронних розпорозувальних системах (МРС) представлено на Рис. 1.1 [16].

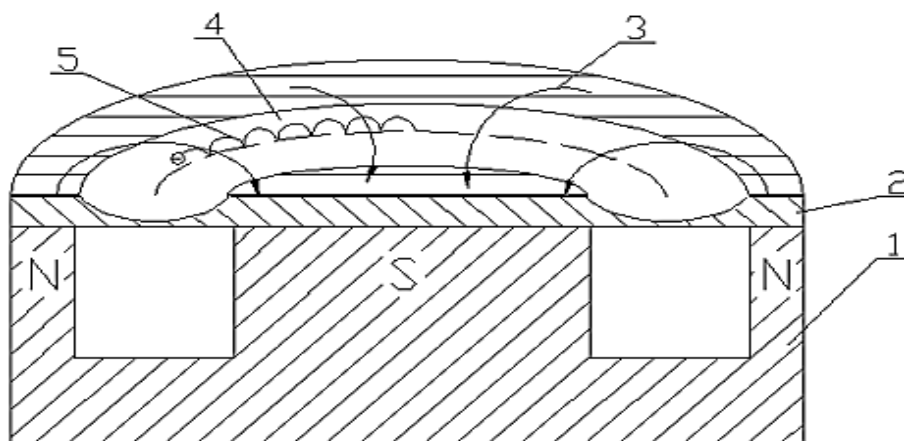


Рис. 1.1. Принципова схема планарної магнетронної розпорозувальної системи: 1 – магнітна система; 2 – катод (мішень); 3 – силові лінії магнітного поля; 4 – зона найбільшої ерозії поверхні катода; 5 – траєкторія руху електронів [16]

При подачі постійної напруги між анодом, яким є стінки робочої камери, і катодом (2) виникає електричне поле, яке збуджує розряд у схрещених ЕН полях. Силкові лінії магнітного поля, замкнуті у вигляді арок (3), Рис. 1.1, на поверхню катода-мішені, що розпорошується, дає можливість локалізувати плазму розряду біля мішені. Внаслідок іонного бомбардування поверхні катода емітуються електрони, які починають рухатися по замкнених циклоїдальних траєкторіях (5) у схрещених ЕН полях. Таким чином, електрони потрапляють у пастку, у якій знаходяться до тих пір, поки не відбудеться кілька пружних та іонізуючих зіткнень з атомами робочого газу, та втрачають енергію, яка була отримана в електричному полі. Завдяки локалізації розряду біля мішені збільшується інтенсивність іонного бомбардування, швидкість розпорошення і, відповідно, швидкість осадження плівки [16].

На теперішній час розроблено кілька видів МРС за типом системи електроживлення розряду: магнетрони на постійному струмі, високочастотні та імпульсні магнетрони, магнетрони з комутацією напруги [17-30]. Кожен з цих методів має свої переваги й може бути використаний залежно від конкретних потреб і вимог процесу виробництва. Вибір методу залежить від бажаної якості плівки, складу матеріалу та його властивостей, а також від обсягу виробництва та наявних технічних можливостей.

Магнетронне розпорошення має низку переваг перед іншими методами осадження покриттів:

- Висока щільність покриття та висока адгезія до основи.
- Магнетронне напилення дозволяє отримувати покриття з високою щільністю, що забезпечує високу стійкість і довговічність. Це особливо важливо для захисту поверхонь від корозії, подряпин і зносу.
- Широкий вибір матеріалів.

Магнетронне нанесення покриттів може бути використане для осадження різних матеріалів, включаючи метали, кераміку, пластик та інші. Це дає можливість створювати різноманітні функціональні покриття залежно від потреби, наприклад, захисні, провідні, декоративні тощо.

- Висока швидкість напилення.

Процес магнетронного напилення є відносно швидким, що дозволяє ефективно використовувати час і зменшувати витрати. Це особливо важливо в промисловому виробництві, де час є критичним фактором.

- Гнучкість.

Магнетронне напилення може бути застосоване на поверхнях різних форм і розмірів. Це дозволяє наносити покриття на складні деталі, включаючи варені, різьблені або інші, що вимагають точного покриття.

- Економічність.

Магнетронне напилення є ефективним з економічної точки зору. Воно дозволяє використовувати менше матеріалу для отримання високоякісного покриття, що зменшує витрати на сировину. Також процес може бути автоматизованим, що дозволяє знизити витрати на працю.

- Екологічна безпека.

Магнетронне напилення є екологічно безпечним процесом. Воно не використовує отруйних розчинників або хімічних реактивів, що зменшує вплив на навколишнє середовище. Відходи від процесу можуть бути відновлені або перероблені, що сприяє сталому розвитку виробництва.

Крім того, додаткові переваги реактивного магнетронного напилення включають:

- Контрольоване утворення хімічних з'єднань шляхом введення реактивного газу.
- Можливість впливати на властивості плівки, як-то структура, склад і ступінь оксидування, шляхом регулювання потоку реактивного газу та іонного бомбардування.

- Забезпечення покращеної адгезії плівки до підкладки завдяки утворенню хімічних зв'язків.

1.2. Генерація потоків іонів та електронів у МРС

У більшості розпорозувальних систем, таких як наведено на Рис. 1.1, плазма, у якій генеруються іони, існує в просторі, обмеженому арками СЛМП навколо катода. Через таке обмежене поширення плазми, густина іонного струму на підкладку, яка знаходиться на відстані, значно більшій за висоту ярк, не перевищує 1 mA/cm^2 . Така низька густина іонного струму може бути недостатньою для досягнення потрібних морфологічних, композиційних та кристалізаційних властивостей покриттів.

У роботах [31-33] було проведено систематичні дослідження впливу конфігурації СЛМП на планарний магнетронний розряд і потоки іонів та електронів, направлених у бік поверхні, на яку наноситься покриття. За цими показниками вперше було введено класифікацію МРС за структурою СЛМП, яку представлено на Рис. 1.2 [34].

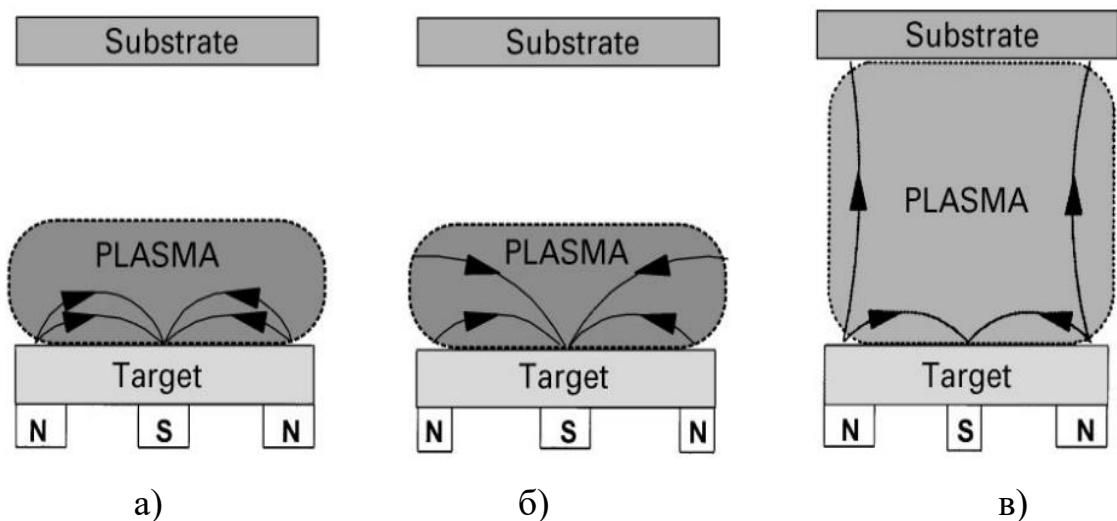


Рис. 1.2. Схематичне зображення а) збалансованого магнетрону, б) не збалансованого магнетрону I типу, в) не збалансованого магнетрону II типу [34]

У подальших дослідженнях було показано, що густина струму іонів на підкладці може досягати 5 mA/cm^2 і більше при використанні незбалансованого магнетрону II типу [35-36]. Таким чином, незбалансований магнетрон II типу є найбільш практично цікавим, оскільки в ньому конфігурація магнітних полів дозволяє створювати більш високу густину плазми на підложці. У незбалансованому магнетроні II типу кільцеві магніти, розташовані навколо центрального електрода, формують магнітне поле, частина силових ліній якого направлені до центру камери. Це дозволяє сформувати більш інтенсивну вторинну плазму поблизу мішені та збільшити густину іонного струму на зразки [37-38].

1.3. Вплив потоку енергії на зростаюче покриття

Коли плазма контактує зі зразком, на який наноситься покриття, його поверхні передається енергія через зіткнення нейтральних розпорошених атомів, електронів, фотонів та іонів [39]. Потік енергії, що надходить на підкладку, впливає на властивості матеріалу, що осаджується [40-44]. Також дифузійні процеси відіграють важливу роль у переміщенні атомів або молекул у матеріалі. Потік енергії може збуджувати ці процеси, збільшуючи швидкість дифузії та переміщення атомів. Зростання і кристалізація острівців на поверхні тако, залежать від енергетичного впливу. Енергія, що надходить на підкладку, може сприяти утворенню острівців, які в подальшому ростуть і утворюють мікро- та нанокристали з осадженого матеріалу.

Прогнозування структури та властивостей покриттів при нанесенні є важливою задачею в матеріалознавстві. У 1974 році Торнтоном була розроблена діаграма структурних зон (ДСЗ) плівок, що осаджуються при термічному випаровуванні, яку представлено на Рис. 1.3. Діаграма дозволяє визначити структуру та властивості покриттів залежно від тиску робочого газу та співвідношення T/T_m , де T_m – температура плавлення матеріалу.

Якісна зональна модель дозволяє поділити структуру плівки, що зростає, на зони [45-47].

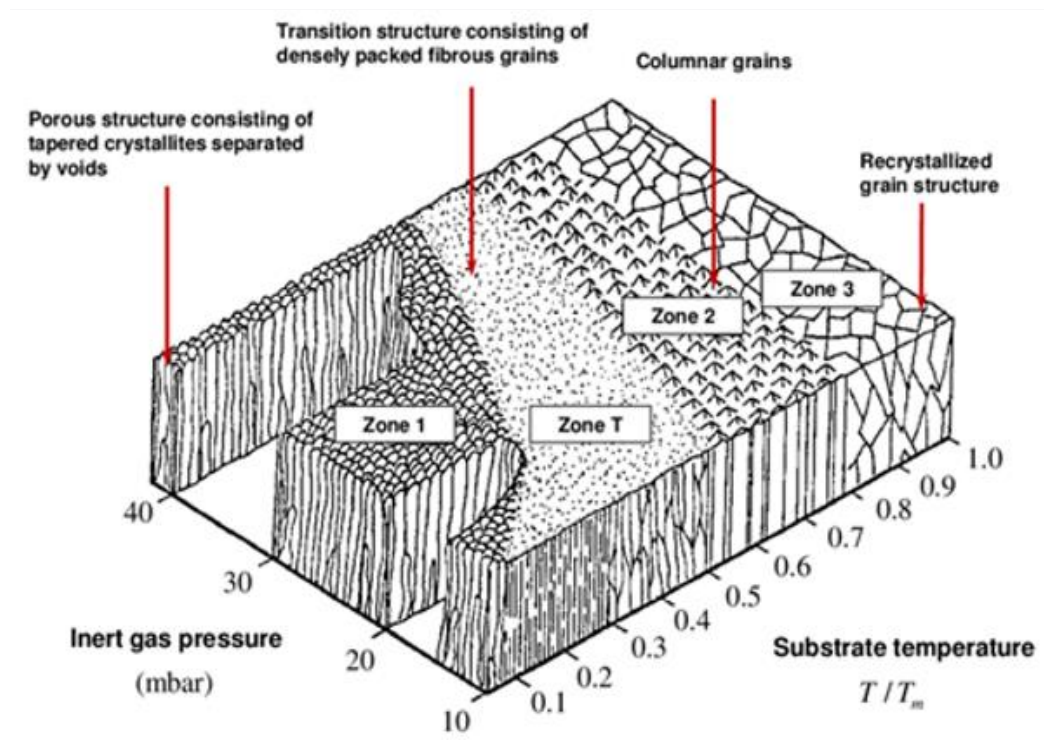


Рис. 1.3. Діаграма структурних зон Торнтона [47]

На основі ДСЗ з Рис. 1.3 можна зробити висновок, що утворення нанокристалічних покриттів на поверхні зразків можливе без необхідності нагрівання їх до високих температур. Це досягається завдяки низькому тиску аргону ($p(Ar) \leq 0,1 \text{ Па}$) під час процесу нанесення, при якому осаджені атоми не зіткаються з частинками газу, зберігають свою кінетичну енергію і передають її на зростаюче покриття. Важливо зауважити, що максимальна енергія, яка може надходити на поверхню покриття, має бути обмеженою, щоб уникнути його радіаційного та термічного руйнування. Таким чином, було доведено, що використання низького тиску аргону при термічному випаровуванні є ефективним методом для створення нанокристалічних покриттів на поверхні матеріалів за низьких температур [46].

Подальші дослідження показали, що методом фізичного розпорошення в магнетронному розряді (МРС) також можливо наносити надтверді та пластичні покриття з гладкою поверхнею без характерної мікроструктури, контролюючи границі між зонами 1 та Т на діаграмі Торнтонна (Рис. 1.3). Було виявлено, що саме сумарна енергія з плазми магнетронного розряду, яка надходить на підкладинку на етапі осадження одного атома, впливає на мікроструктуру та фізичні властивості покриттів. Цей параметр визначає нерівноважний нагрів поверхні, який можна змінювати за допомогою іон-атомних потоків [48]. Нерівноважний нагрів поверхні дозволяє змістити зону Т в область більш низьких температур зразка.

Для магнетронних систем з додатковим іонним бомбардуванням ДСЗ Торнтонна була удосконалена в 2004 році Андерсом [48,49], але вона також має якісний характер і її побудова потребує значну кількість емпіричних даних для кожного матеріалу.

Загалом, щоб оцінити нерівноважний нагрів поверхні в плазмі, необхідно розрахувати повну радіаційну потужність (P_E), яка є поверхневим інтегралом по всім можливим потокам енергії:

$$P_E = \int J_{in} \cdot dS = \int (J_i + J_e + J_n + J_{rad} + J_{film}) dS \quad , \quad (1.1)$$

де

J_i , J_e і J_n – вклади іонів, електронів і нейтралів відповідно;

J_{rad} – вклад від випромінювання, що випускається гарячими поверхнями й збудженими плазмою частинками;

J_{film} – це тепло, яке виділяється під час конденсації плівкоутворюючих частинок, адсорбції, хімічних реакцій і фазових переходів.

Для оцінки загальної енергії під час плазмового процесу нанесення покриттів необхідно мати інформацію про кожен елементарний механізм передачі енергії та відносну роль, яку кожен вид відіграє в загальному

відкладенні енергії. Однак така оцінка може бути складною навіть за наявності додаткової діагностики газової фази й плазми та/або моделювання. Варто відзначити, що оцінка кожного внеску енергії вимагає знання потоку та функції розподілу енергії кожного взаємодіючого виду, що є складним і трудомістким завданням. Крім того, такі розрахунки часто базуються на припущеннях, оскільки деякі коефіцієнти передачі енергії є невідомими [50, 51].

Для подолання цих проблем у роботах [52-55] було запропоновано використовувати спеціальні зонди для вимірювання загальної енергії, переданої на поверхню під час плазмового процесу. Такий підхід є більш точним і надійним, оскільки дозволяє уникнути недоліків, пов'язаних з припущеннями та невідомими коефіцієнтами передачі енергії.

Разом із тим, для МРС зі значною густиною плазми можна використати спрощений підхід, вважаючи що вклад у повну енергію \mathcal{E}_p , що передається зростаючому покриттю, визначається лише падаючими з плазми частинками, \mathcal{E}_{bi} [13]. У найпростішому випадку повна енергія \mathcal{E}_p може бути представлена в наступному вигляді:

$$\mathcal{E}_p [\text{J/cm}^3] = \mathcal{E}_{bi} = \mathcal{E}_i (v_i / v_{ca}) = e (U_s - U_p) i_s / a_D \approx (U_s i_s) / a_D, \quad (1.2)$$

де

\mathcal{E}_i – енергія одного іона;

v_i і v_{ca} – потік іонів і конденсованих атомів відповідно;

e – заряд електрона;

U_s – зміщення підкладки;

U_p – потенціал плазми;

i_s – густина струму іонів на поверхню зразка;

a_D – швидкість осадження плівки.

Незважаючи на те, що рівняння (1.2) дуже спрощено, воно ясно демонструє сильний вплив швидкості осадження a_D на значення \mathcal{E}_{bi} . Цей ефект дуже важливий, особливо при реактивному магнетронному розпорошенні, коли швидкість осадження a_D зменшується зі збільшенням парціального тиску реактивного газу p_{RG} при тому ж струмі розряду I_d магнетрона [13].

Досягнення більш високої енергії бомбардування активованими частинками \mathcal{E}_{bi} в МРС є досить складною проблемою. Величини i_s і a_D сильно залежать від потужності розряду P_d і відстані d_{s-t} між підкладкою і розпилувальною мішенню. Енергію \mathcal{E}_{bi} можна збільшити, зменшивши швидкість осадження a_D покриття при постійному P_d , що можна досягнути збільшенням d_{s-t} . Однак збільшення d_{s-t} означає, що підкладка знаходиться в менш інтенсивному розряді, з якого іонний струм I_s може досягнути підкладки. Це призводить не до збільшення, а навпаки, до зменшення енергії \mathcal{E}_{bi} . Таким чином, приходимо до висновку, що для збільшення \mathcal{E}_{bi} в МРС необхідно використовувати додаткові джерела високоенергетичних частинок.

1.4. Джерела іонів для асистування процесу нанесення покриттів

Ще в 1963 році Доналд Меттокс показав, що високоенергетичні іони суттєво впливають на властивості покриття на ранньому етапі його формування [56]. Дослідження ролі іонів в осадженні плівок значно зросли в 1970-х роках і першими вченими, які працювали в цьому напрямку, були Вайсмантель [57], Праневічіус [58], Куомо, Харпер та інші співробітники фірми ІВМ [59]. Хронологію досліджень осадження покриттів за участю іонного бомбардування можна відслідкувати в роботах [60-70].

На теперішній час, технологія осадження покриттів з додатковим іонним бомбардуванням (ion beam assisted deposition - IBAD) є інноваційним методом нанесення покриттів [71-82]. За допомогою цього методу можна створювати будь-які покриття в поєднанні з різними методами нанесення.

Однією з ключових особливостей технології IBAD є спроможність контролювати кінетику росту і, відповідно, властивості покриттів. Це досягається шляхом незалежного регулювання енергії та густини струму іонів на оброблювану поверхню і температури підкладки. Ці параметри можуть бути налаштовані таким чином, щоб отримати покриття з певною морфологією, адгезією та стехіометрією. Таке керування відкриває безліч можливостей для створення різних типів функціональних покриттів для оптики, мікро- та наноелектроніки, машинобудування та інше, і робить IBAD дуже потужним інструментом для нанесення тонких плівок [83, 84].

Однією з ключових переваг технології IBAD є її універсальність відносно різних методів нанесення плівок. Цей метод може бути використаний при нанесення покриттів термічним, електронно-променевим, вакуумно-дуговим та магнетронним засобами на різноманітні підкладки, включаючи кристалічні, аморфні та полімерні матеріали, а також на поверхні з різною формою [83].

Технологія IBAD потребує розробки й використання різноманітних джерел іонів різних, включаючи хімічно активні речовин. Більшість джерел іонів, які на теперішній час використовуються для досліджень, мають широкопроменеву конструкцію, яка походить від дослідницьких програм НАСА у 1960-х роках [85-88]. Таким чином, одним із найпоширеніших типів джерел іонів для IBAD є «іонний двигун Кауфмана» (Рис. 1.4). Його назва походить від імені Джона Кауфмана, американського фізика, який розробив цю концепцію.

Джерело іонів Кауфмана складається з двох основних складових: несамостійного дугового газового розряду з розжареним катодом та двох-трьох-сіткової іонно-оптичної системи. Сітки, які зроблено з провідного тугоплавкого матеріалу, розташовані паралельно одна до одної на відстані кількох міліметрів і призначені для прискорення іонів до необхідної енергії. Розжарений катод, зазвичай зроблений з матеріалу, що добре емітує

електрони, наприклад, вольфрам, підтримує несаможітний розряд між катодом-сіткою та циліндричним анодом. У робочому режимі між сітками підтримуються високий потенціал, а напруга між анодом і катодом складає (30-40) В. Між сітками створюється електричне поле, що дозволяє прискорити іони до необхідної енергії у потрібному напрямку.

При обробці діелектриків джерело Кауфмана потребує додаткового катода-нейтралізатора для компенсації заряду струму іонів, що виходять з джерела. Він може мати різний принцип дії, наприклад, розжарений емітер електронів (neutralizer, Рис. 1.4) або додатковий розряд з порожнистим катодом.

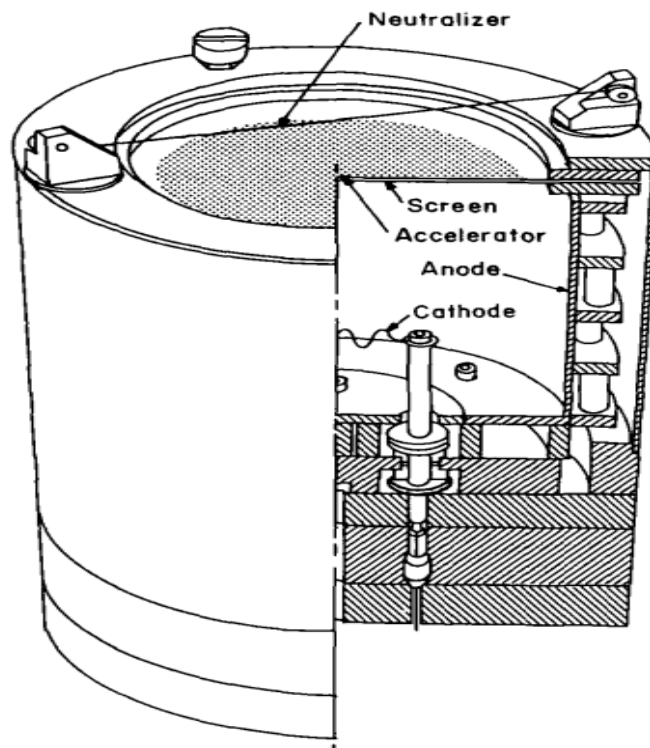


Рис. 1.4. Конструкція двохсіткового джерела іонів Кауфмана [87]

Незважаючи на просту конструкцію, сіткові джерела іонів Кауфмана мають суттєві недоліки.

По-перше, забруднення або нерівномірний нагрів сіток можуть привести до електричного пробоя між сітками та їх руйнуванню. У такому

випадку, щоб відновити працездатність джерела іонів потребується повне його розбирання, очищення і регулювання сіток.

По-друге, сіткові іонні джерела потребують декількох, мінімум трьох, джерел електроживлення: джерела високої напруги для прискорення іонів, сильно-струмового джерела для створення плазми та джерела живлення емітера електронів [89, 90].

Але головний недолік – короткий термін роботи з реактивними газами в наслідок використання розжарювальних катодів.

Джерела іонів Холлівського типу зі схрещеними електричним (E) і магнітним (H) полями є іншим видом іонних джерел, без використання прискорювальних сіток, [87, 91-93]. Ці джерела базуються на ефекті Холла, коли електрони рухаються по циклоїдальним траєкторіям в EH полях, перпендикулярних одне одному. У пристроях створюється прианодний шар електронів, у якому генерується і прискорюється потік іонів.

Конструкцію торцевого прискорювача іонів Холлівського типу приведено на Рис. 1.5. У пристрої теж використовується несамостійний дуговий газовий розряд з розжареним катодом, але магнітна ізоляція кінчного аноду від прямого попадання електронів дозволяє сформувати приводний шар. Як показано на рисунку, у прианодному шарі електронів формується розбіжний потік іонів робочого газу, який на виході з ДІ компенсується електронами.

У 1956 р. А.В. Жарінов запропонував концепцію прискорення іонів у самоузгодженому електричному полі газового розряду з азимутальним дрейфом електронів, яка стала основою для створення цілого сімейства іонних прискорювачів – прискорювачів іонів з анодним шаром (ПАШ) та холодним катодом, що використовуються як двигуни малої тяги космічних апаратів. Наприкінці 70-х років на основі ПАШ Ю.П. Маїшевим було розроблено серію іонних джерел, зокрема ДІ «Радикал», для мікроелектронної технології нанесення та травлення матеріалів [94, 95].

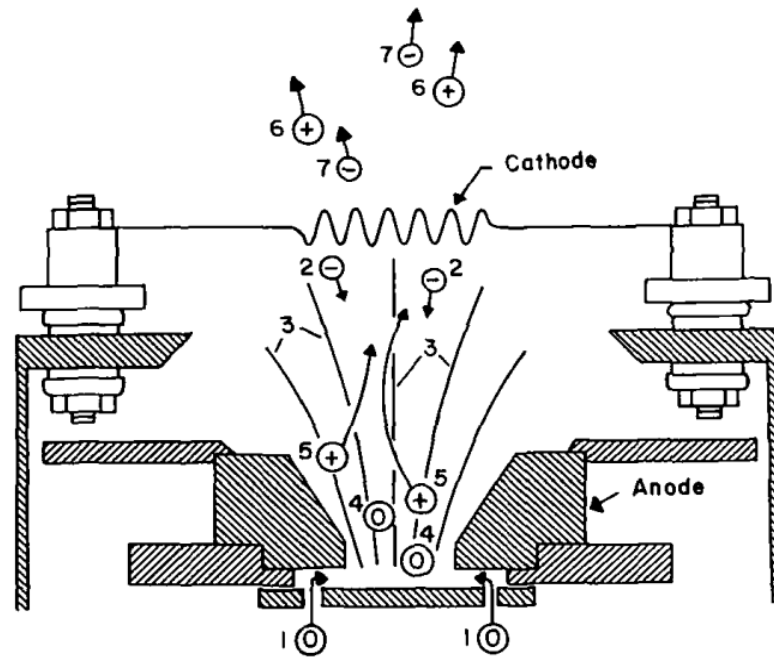


Рис. 1.5. Схематичне зображення торцевого прискорювача іонів Холлівського типу [87]

Джерело іонів «Радикал» є першою промисловою розробкою (1976 р.) у класі джерел іонів із замкнутим холлівським струмом та холодними катодами, що дозволило вирішити широкий спектр технологічних завдань у мікроелектроніці, прецизійному машинобудуванні, оптоелектроніці тощо [96-98]. Принципову схему конструкції ДІ «Радикал» та розподіл ЕН полів у розрядному проміжку наведено на Рис. 1.6 [94].

ДІ «Радикал» відноситься до пристроїв, що генерують іони в прианодному шарі електронів без використання розжарювального катода. Поблизу анода здійснюється замкнутий дрейф електронів в ЕН полях, а розмір проміжку між анодом і катодом складає декілька ларморівських радіусів електронів. Таким чином утворюються високоенергетичні електрони, які утримуються в електромагнітній пастці та здатні інтенсивно іонізувати гази та дисоціювати складні речовини, що використовуються в плазмохімії [99, 100].

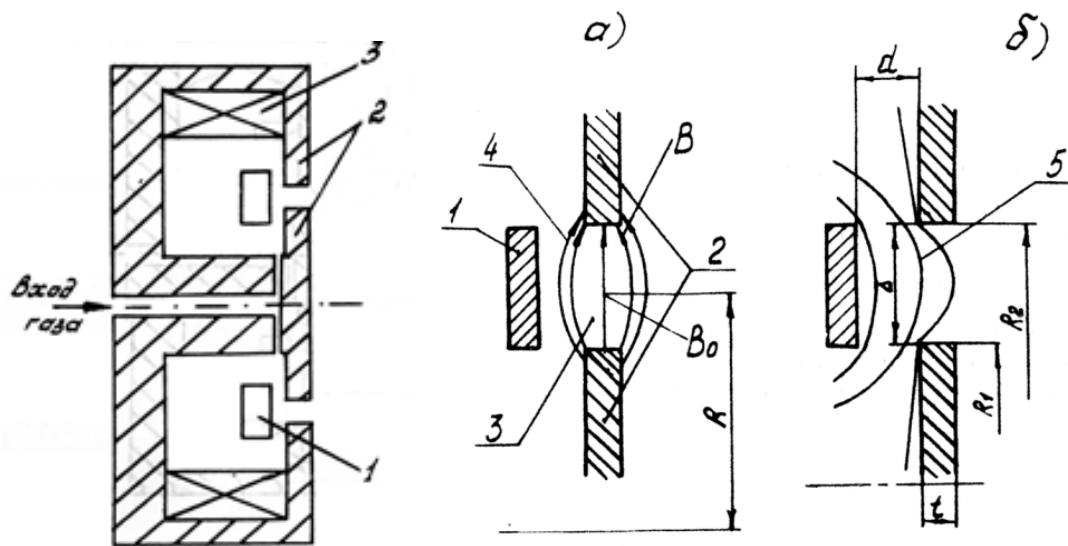


Рис. 1.6. Принципова схема ДІ «Радикал». 1 – анод, 2 – катод-прискорюючий електрод, 3 – соленоїд. а) конфігурація силових ліній магнітного поля; б) конфігурація еквіпотенціалей у розрядному проміжку [94].

Джерело іонів «Радикал» вперше забезпечило промислове використання методу реактивного іонно-променевого травлення (РІПТ). Цей метод дозволяє отримувати структурні елементи субмікронних розмірів, навіть приблизно 10 нм, для надвеликих інтегральних схем. Джерела іонів Холлівського типу – це гарне доповнення сітковим іонним джерелам у технологіях РІПТ, завдяки наступним властивостям:

- висока струмова ефективність;
- струм пучка іонів може досягати (80-90)% від струму розряду;
- широкий діапазон регулювання параметрів пучка іонів;
- джерела іонів Холлівського типу мають значний діапазон регулювання густини струму ($0.1-10$) mA/cm^2 та енергії ($0.5-5$) keV іонів без суттєвих змін конструкції;
- довговічність.

Завдяки відсутності розжарювального катода ДІ Холлівського типу мають необмежений ресурс роботи з хімічно-активними газами. Вони менше піддаються зношуванню та деградації електродів у порівнянні з сітковими іонними джерелами.

На Рис. 1.7 представлено конструкцію серійного ДІ «Радикал» ИИ-03, що виготовлявся промисловістю [96].

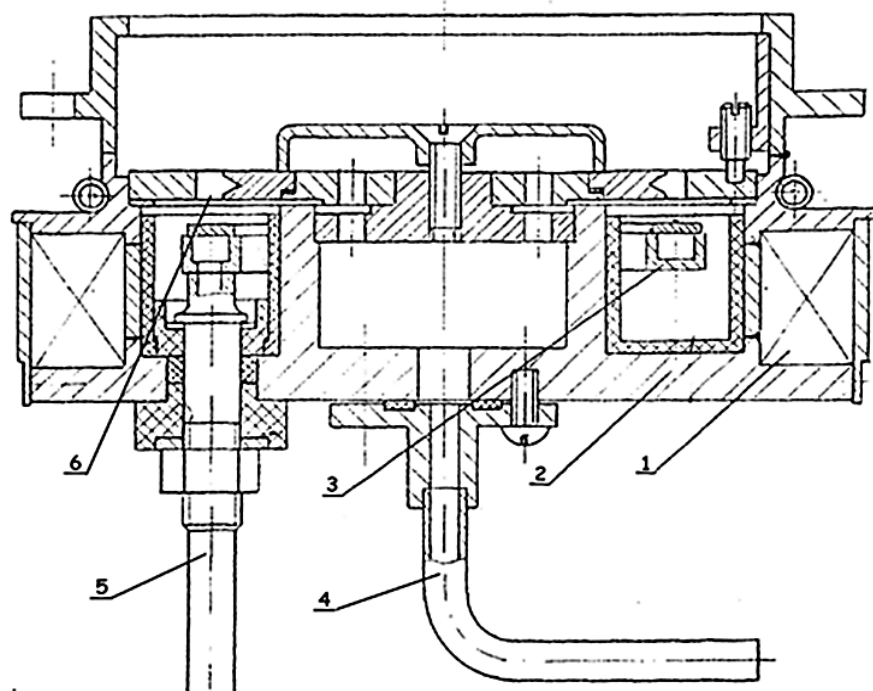


Рис. 1.7. Конструкція серійного джерела іонів «Радикал»:

1) соленоїд; 2) корпус ДІ, який одночасно є катодом-магнітопроводом;
3) анод; 4) канал напуску робочого газу; 5) підведення водяного охолодження анода; 6) розрядний проміжок [96].

На теперішній час високочастотний індукційний (ВЧІ) розряд є одним з основних інструментів у плазмових технологіях реактивного іонно-плазмового та іонно-променевого травлення (РПТ, РІЛТ) в технологіях мікро- та наноелектроніки [99-103]. Понад 60% обладнання для іонно-плазмових технологій розроблено на базі ВЧІ розряду та його комбінацій із

розрядами інших типів. Основними причинами широкого застосування ВЧІ розряду є:

- можливість отримати низькі енергії іонів $\varepsilon_i = (10-40) \text{ eV}$;
- можливість незалежного керування щільністю струму j_i та енергією іонів у широких межах, $j_i = (0,1 - 100) \text{ mA/cm}^2$, $\varepsilon_i = (30 - 300) \text{ eV}$;
- можливість тривалої роботи з хімічно активними газами;
- відносна простота конструктивних рішень плазмохімічних реакторів та джерел іонів з геометричними розмірами оброблюваної поверхні $(10-1000) \text{ cm}^2$.

З початку 1980-х років у світі проводилися систематичні фундаментальні та прикладні дослідження ВЧІ розряду та способів формування інтенсивних низькоенергетичних потоків іонів, результатом яких стала розробка серії плазмових технологічних систем на базі ВЧІ розряду з діаметром розрядної камери від 50 до 300 мм для здійснення процесів іонно-плазмового та іонно-променевого травлення [104-107]. Зокрема, було розроблено лінійку високочастотних джерел низькоенергетичних іонів з діаметром пучка від 20 до 250 мм [108].

Принципова схема конструкції та системи електроживлення односіткового джерела іонів діаметром 250 мм на базі комбінованого ВЧ індукційно-ємнісного розряду представлено на Рис. 1.8.

Ді складається з електрично-ізолюваної циліндричної газорозрядної камери (ГРК) з внутрішнім діаметром 250 мм і довжиною 80 мм. Всередині камери розташовано двохвитковий екранований індуктор, що забезпечує передачу електричної енергії в плазму. На виході джерела змонтована заземлена металева сітка, завтовшки 1,2 мм, з щільовими отворами розміром 0,4 мм. Робоча площа сітки – 490 см², а її оптична прозорість – 40%.

Ді працює наступним чином. Для збудження індукційного розряду в ГРК до індуктора (4) через узгоджувальний пристрій (УП) від ВЧ генератора

(ГВЧ), потужністю до 1 кВт, подається ВЧ напруга. Одночасно, ВЧ або постійна напруга амплітудою (0-300) В подається на корпус ГРК. При подачі ВЧ напруги поблизу сітки формується ВЧ-діодний шар, який прискорює іони й електрони в напрямку робочої камери. Таким чином ДІ генерує квазінейтральний іон-електронний потік на поверхню, що обробляється.

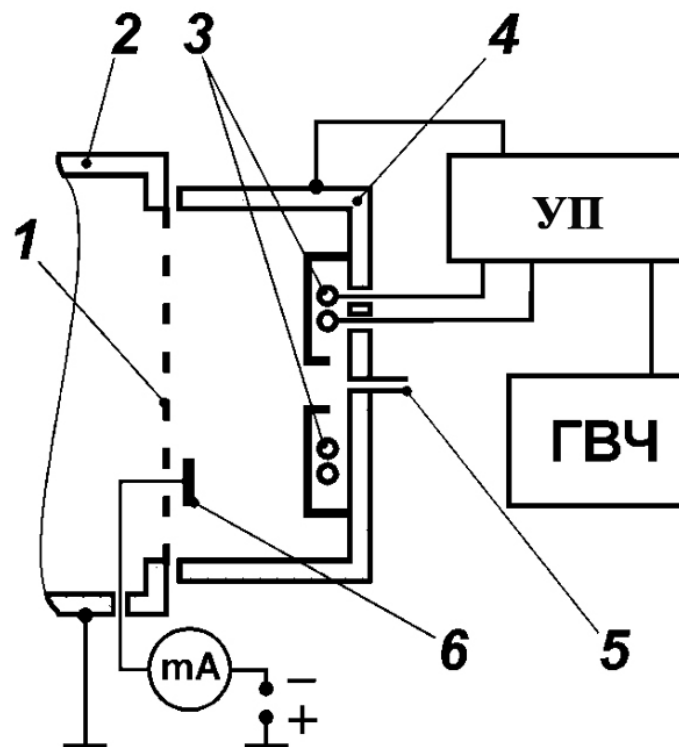


Рис. 1.8. Принципова схема односіткового ВЧІ джерела іонів та системи електроживлення: 1 – заземлена сітка-емітер іонів; 2 – робоча камера; 3 – екранований двохвитковий індуктор; 4 – металева газорозрядна камера ДІ, яка одночасно є ВЧ електродом; 5 – канал напуску робочого газу; 6 – плоский зонд. ГВЧ – високочастотний генератор; УП – узгоджувальний пристрій генератора з навантаженням [108]

Представлене ВЧ індукційне джерело іонів просте за конструкцією, надійне в роботі та може бути використано для додаткової генерації іонів і хімічно-активних частинок при нанесенні складно-композиційних покриттів різними методами.

1.5. Кластерні іонно плазмові системи

Сьогодні більшість наукових лабораторій оснащені вже готовим серійним обладнанням для осадження покриттів, яке виготовляється промисловістю. Наприклад, у роботі [109] плівки осаджали реактивним магнетронним розпиленням з бомбардуванням іонним пучком на обладнанні, виготовленому фірмою Leybold IBAD LION 6000. Разом із цим, незважаючи на доступність комерційних систем, окремі дослідники використовують власноруч створені системи IBAD через економічні обмеження та нестандартні вимоги конкретних наукових програм. Таким чином, передбачається, що нові, оригінальні розробки обладнання, орієнтованого на конкретні вироби, додатково даватимуть і нові напрями розвитку технологій та галузі їх застосуваннями [110-113]. Так, наприклад, у роботі [111] представлено пристрій для осадження за участю подвійних пучків іонів (DIBAD), у якому використовуються два джерела іонів, що дозволяє бомбардувати поверхню зразків одночасно з двох симетричних напрямків, тобто кожен іонний пучок становив кут 55° до нормалі до підкладки (Рис. 1.9).

Широку популярність у реалізації методів нанесення покриттів з іонним асистуванням набули *кластерні іонно-плазмові системи (КІПС)* з незалежним управлінням окремими плазмовими модулями: магнетроном, джерелом хімічно-активованих частинок та іонним джерелом [113-123].

У роботі [113] використовувалося обладнання, оснащене двома біполярними магнетронами і джерелом іонів з анодним шаром, яке повернуте до підкладки під кутом 30° (Рис. 1.10). Таким чином було можливо наносити ізоляційні плівки та покращити швидкість розпорошення матеріалу.

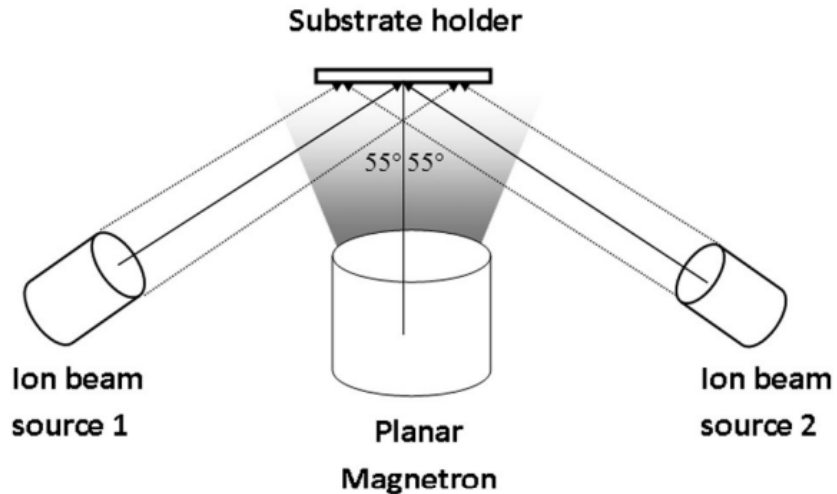


Рис. 1.9. Схематичне зображення системи магнетронного осадження з подвійним іонним пучком [111]

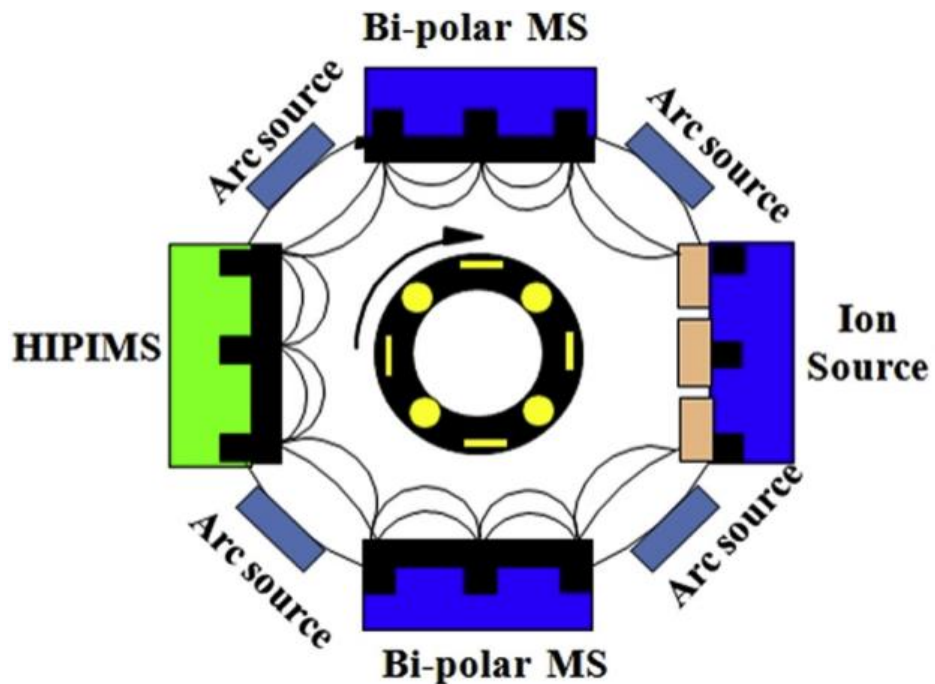


Рис. 1.10. Схематичне зображення робочої камери установки, оснащеної двома біполярними магнетронами, чотирма дуговими випаровувачами і двома джерелами іонів [113]

У роботі [114] продемонстровано використання додаткового іонного бомбардування (Рис. 1.11) у серійно виробленому обладнанні для промислового нанесення покриттів, зокрема з кубічного нітриду бору, методом випаровування.

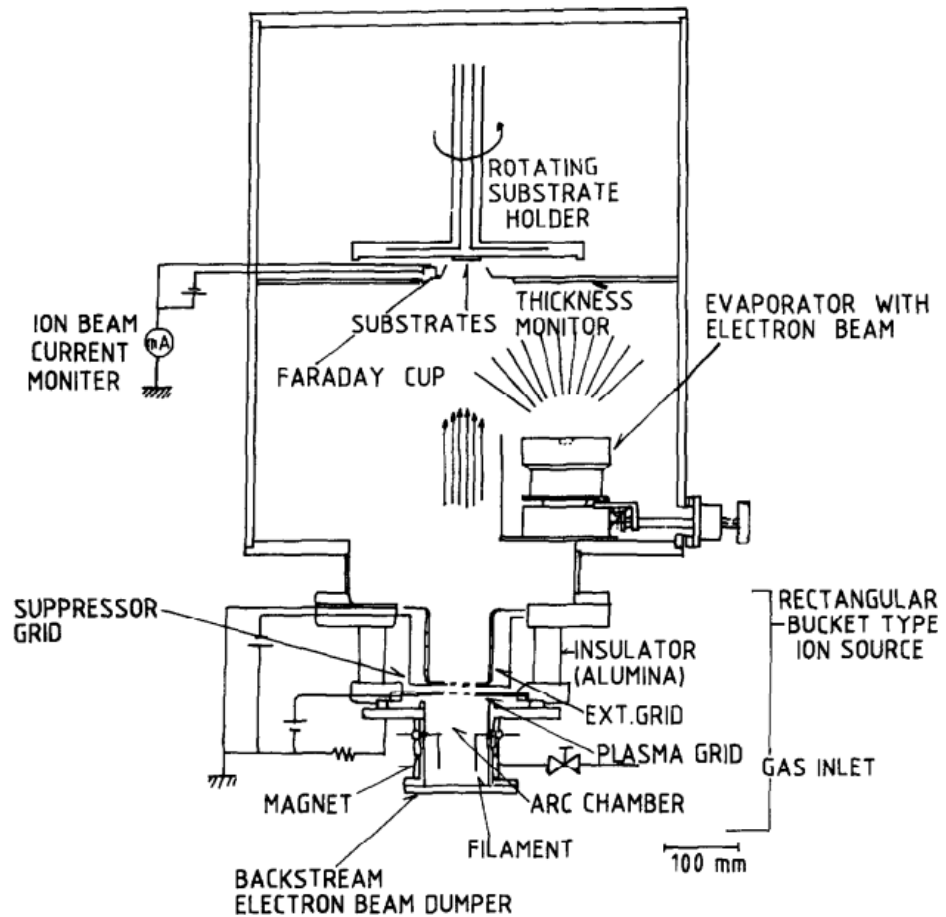


Рис. 1.11. Схематичне зображення промислової установки для нанесення покриттів з використанням додаткового іонного бомбардування [114]

За останні роки на кафедрі матеріалів реакторобудування та фізичних технологій ННІ «ФТФ» ХНУ імені В.Н. Каразіна, на базі багаторічних фундаментальних та прикладних досліджень у галузі фізики низькотемпературної плазми і газових розрядів також було розроблено та виготовлено оригінальну кластерну іонно-плазмову систему для синтезу наноструктурних покриттів. Ця система має два магнетрони оригінальної конструкції, ВЧ індукційне джерело плазми та ВЧІ джерело іонів, яке захищено патентами України [120-123]. КПС має параметри, які задовольняють вимогам промислового виробництва, але призначена для розробки та впровадження новітніх нанотехнологій в інженерію поверхні.

Також на кафедрі було розроблено новітню комбіновану магнетронну іонно-променеву систему розпорощення (МІПС), яка включає магнетрон та

джерело іонів Холлівського типу, які об'єднані в загальну конструкцію зі спільною магнітною системою. Система має унікальну можливість незалежного керування потоками іонів та електронів на поверхню і дозволяє встановити потенціал поверхні діелектрика на попередньо задане значення [115-119]. Система призначена для подальших фундаментальних і прикладних досліджень в галузі мікро- та нанотехнологій.

Висновки до розділу 1

Підсумком огляду сучасної науково-технічної літератури в галузі іонно-плазмових технологій нанесення покриттів є наступне:

1. Магнетронні розпорошувальні системи є сучасним інструментом для нанесення складно-композиційних мікро- та наноструктурних покриттів, який широко використовується в різних галузях промисловості у всьому світі.
2. Додаткове іонне бомбардування в MPC відкриває нові можливості для керування параметрами покриттів.
3. Джерела іонів є важливою складовою методу IBAD, серед яких ДІ Холлівського типу мають багато переваг.
4. Подальший розвиток іонно-плазмових технологій нанесення функціональних покриттів вимагає розробки новітніх кластерних і комбінованих систем на базі IBAD і MPC, як для промислового виробництва, так і для подальших фундаментальних і прикладних досліджень.

Таким чином, мета й завдання даної роботи є актуальними та мають практичне значення.

РОЗДІЛ 2

КЛАСТЕРНА ІОННО-ПЛАЗМОВА СИСТЕМА ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ

У сучасному світі висока якість функціональних покриттів на різноманітні вироби є важливою умовою їхньої ефективної експлуатації в різних галузях промисловості. Одним із сучасних засобів нанесення плівок на поверхню матеріалів є іонно-плазмові технології, які реалізуються в кластерних іонно-плазмових системах (КІПС). Ці технології використовують іонні пучки та низькотемпературну плазму для поліпшення властивостей покриттів в процесі їх нанесення різними методами.

У цьому розділі розглянуто оригінальну кластерну систему, розроблену на КМРБФТ, її принципи роботи, основні складові частини та їхні технічні характеристики.

Досліджено параметри плазми та взаємодію між іонно-пучковою плазмою та поверхнею, що обробляється. Наведено результати оптичного та мас-спектрального аналізу плазми під час магнетронного нанесення дибориду, оксинітриду та пентаоксиду танталу за участю іонного бомбардування. Розроблено ефективну технологію нанесення покриттів з пентаоксиду танталу в КІПС на медичні імплантати.

2.1. Експериментальна багатofункціональна кластерна іонно-плазмова система

Умови синтезу складно-композиційних покриттів із заданими характеристиками вимагає незалежного керування енерго- та масо- потоками на поверхню плівки, що осаджується. Контрольований масо-переніс атомів для забезпечення потрібної стехіометрії покриття в МРС досягається розпорошенням композиційних мішеней та формуванням потрібних потоків хімічно-активних частинок шляхом дисоціації робочого газу. У свою чергу,

потік енергії на поверхню, що обробляється, можна керувати рівноважним нагрівом зразків нагрівачем та плазмою і нерівноважним нагрівом потоку високоенергетичних частинок. Таким чином, для керування мікро- та наноструктурою покриттів у процесі їх формування необхідно обладнання з незалежним керуванням цими параметрами.

Для реактивного синтезу складно композиційних покриттів із заданою наноструктурою було розроблено новітню багатофункціональну КІПС [124, 125]. На Рис. 2.1 представлено принципову схему системи.

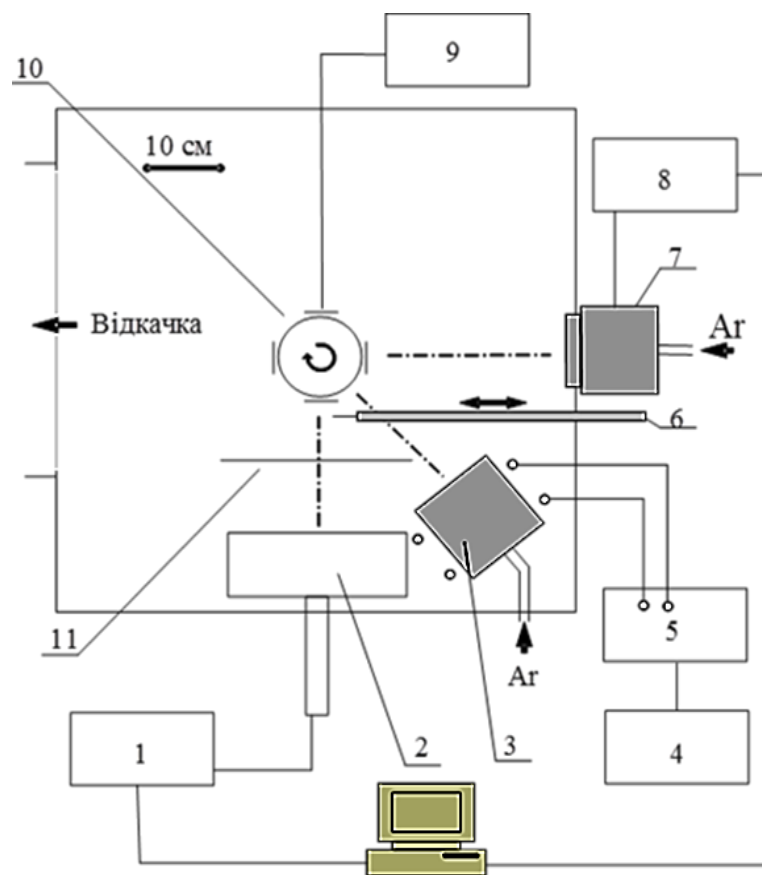


Рис. 2.1. Принципова схема багатофункціональної КІПС: 1 – блок електроживлення магнетрона, 2 – магнетрон, 3 – ВЧ джерело плазми, 4 – ВЧ генератор, 5 – пристрій для узгодження генератора з навантаженням, 6 – рухомий зонд, 7 – ДІ «Радикал М», 8 – блок електроживлення ДІ, 9 – блок поляризації зразків, 10 – система для кріплення зразків, 11 – заслінка для магнетрона

Розташування складових модулів КПС у робочій камері дозволяє одночасно наносити покриття на зразки (10) потоком розпорошених атомів з магнетронного розряду (МР) (2), бомбардувати зразки іонним пучком з ДІ (7) та потоком активованих частинок реактивного газу з джерела плазми (3). У більшості технологічних процесів тиск робочого газу складав (0.5–2) мТорр, тобто нанесення плівок проходило без зіткнень частинок в об'ємі робочої камери, тобто в процесі нанесення плівок було можливо здійснювати бомбардування поверхні іонами та активованими частинками без втрат енергії.

Також, відстань між мішенню магнетрону та зразками, що обробляються, було можливо змінювати в залежності від конкретної технології осадження плівок. Наприклад, для чистого магнетронного осадження вона може змінюватись в межах від 100 до 500 мм, тоді як при одночасній роботі магнетрона та іонного джерела вона фіксується приблизно на значенні 300 мм. Це дозволяє регулювати густину потоку іонів на поверхню та отримувати різні властивості покриття.

Для генерації потоку атомів матеріалу для покриттів використовувався планарний магнетрон з постійними магнітами та діаметром мішені 170 мм (рис. 2.2). Завдяки потужності джерела живлення (до 6 кВт) та розміру мішені магнетрону, було забезпечене швидкісне та якісне нанесення покриттів на площу до 1000 см² без домішок. Для отримання різних за хімічним складом плівок використовувалися мішені з алюмінію, міді, титану, цирконію тощо.

ВЧ індукційне джерело плазми (ДП) (3) є одним з важливих елементів системи, який відповідає за активацію реактивного газу та генерацію потоку низько-температурної плазми. За його допомогою також проводилася ефективна активація та очищення поверхні зразків від забруднень.

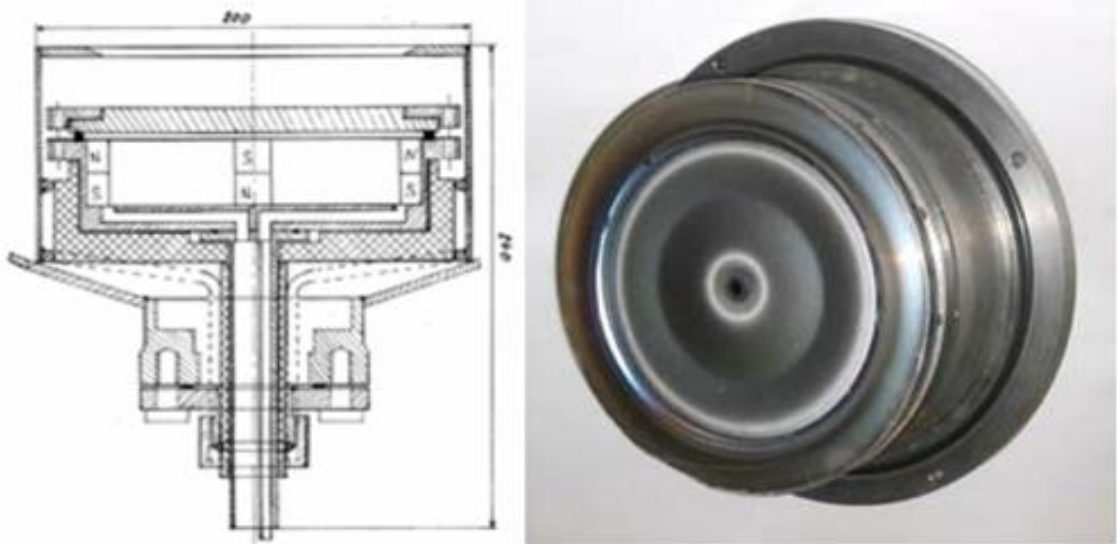


Рис. 2.2. Магнетрон з постійними магнітами. Креслення та зовнішній вигляд

Крім того, при осадження оксидів та нітридів металів, сумісно з магнетронним розрядом, джерело плазми забезпечувало додаткову генерацію хімічно-активних частинок. Зовнішній вигляд ВЧ індукційного джерела плазми представлено на Рис. 2.3.

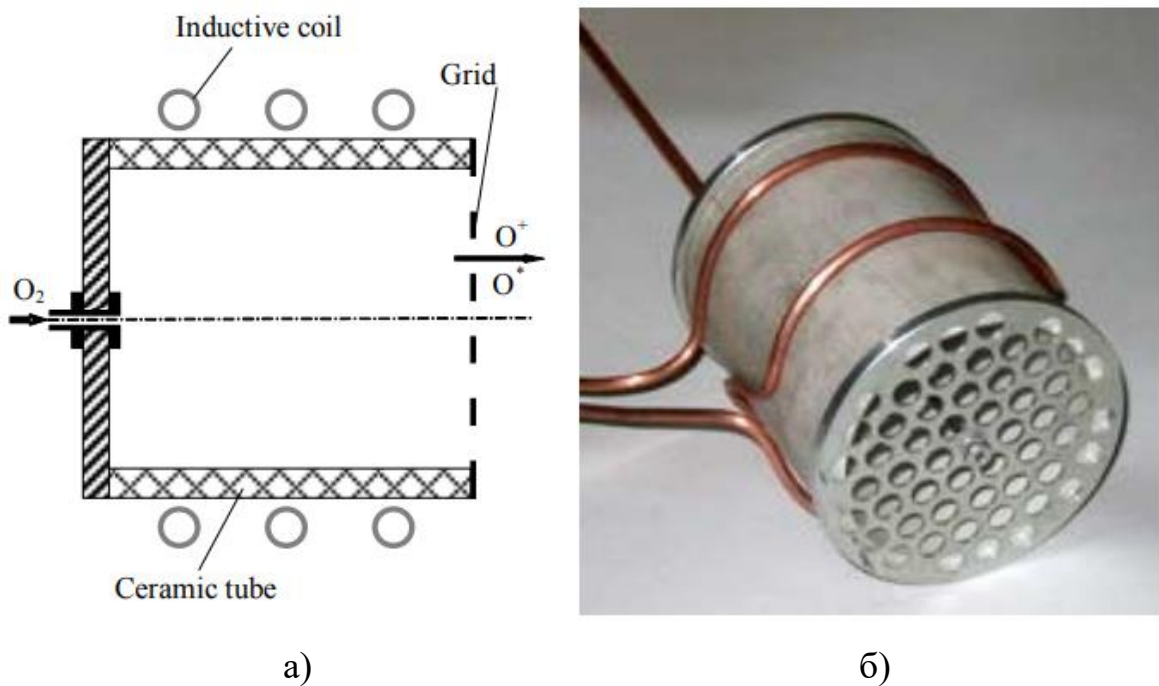


Рис. 2.3. Джерело плазми та активованих частинок на базі ВЧ індукційного розряду. а) конструкція; б) зовнішній вигляд

Джерело плазми, що використовувалося в даній системі, було змонтовано всередині вакуумної камери (Рис. 2.1), щоб забезпечити можливість налаштування оптимального співвідношення відстаней від магнетрона та джерела плазми до зразків.

Конструкція джерела, яка зображена на Рис. 2.3 (а), складалася з керамічної розрядної камери діаметром 100 мм та екрану з отворами діаметром 5 мм, який встановлювався на виході з камери. Екран забезпечував обмеження розміру плазми та перепад тиску між розрядною камерою джерела та робочою камерою системи.

ВЧ індукційне джерело плазми також включало двохвитковий індуктор, який охолоджувався водою. Індуктор поєднувався через узгоджувальний пристрій (5) з ВЧ генератором (4), потужністю до 1 кВт і частотою 13,56 МГц.

Також в КПС використовувалося серійне джерело іонів «Радикал М» (7), яке генерувало пучок іонів діаметром 150 мм і середньою енергією іонів (100-500) еВ, для асистування процесу нанесення покриттів.

Додатковою опцією КПС була потенціальна поляризація зразків за допомогою імпульсного джерела напруги (10). Під час проведення експериментів, шляхом подачі імпульсної напруги з різною скважністю на тримач для зразків було можливо змінювати рівноважну температуру на поверхні зразків, більш точно налаштовувати енергетичний режим нанесення покриття та отримувати необхідні характеристики плівок. На Рис. 2.4 наведено зображення робочої камери при спільній роботі МР та ДП.

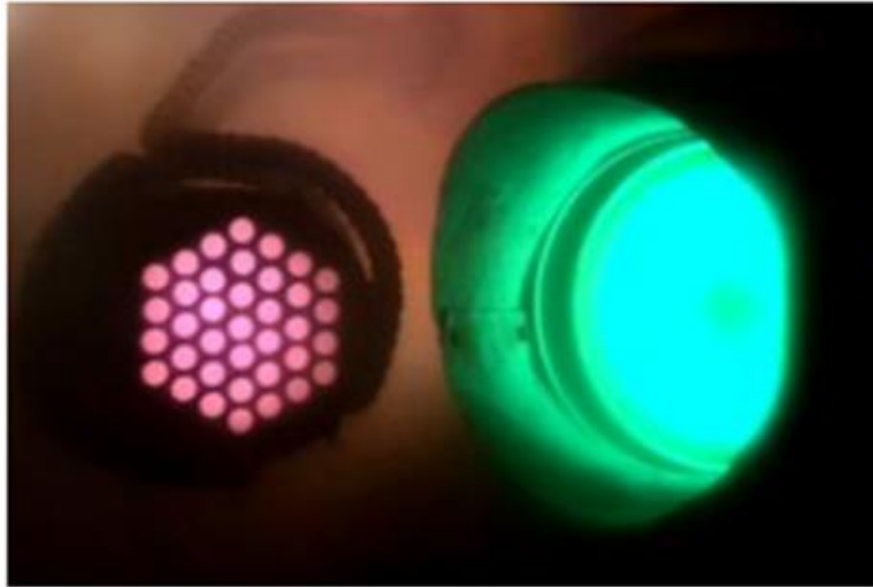


Рис. 2.4. Зображення спільної роботи джерела плазми та магнетрона в КПС

2.2. Просторовий розподіл потоків заряджених частинок у робочій камері КПС

Дослідження просторового розподілу густини іонного струму в робочій камері проводилося рухомим плоским зондом (6) з діаметром 5 мм, який можна було переміщувати по радіусу системи. Відстань від зонда до мішені магнетрона становила 250 мм. Щоб перетворити кут повороту зонда на напругу, було використано потенціометр. Цей сигнал, а також струм зонда вимірювалися за допомогою аналого-цифрового перетворювача та передавалися на комп'ютер.

На першому етапі експериментів було досліджено просторові розподіли струму іонів, окремо для ДІ та магнетрона, у залежності від потужності розряду, сорту та тиску робочого газу. На Рис. 2.5 наведено типові розподіли густини струму зонда за різної величини потенціалу для магнетрону та для джерела плазми. При роботі джерела плазми, як видно з наведених графіків, для виходу на іонне насичення ВАХ зонда необхідно подавати (-25) В, а для відбиття потоку електронів з магнетрона необхідна

величина напруги менша ніж (-50) В. За цими причинами, за тиску нижче 1 мТорр вимірювання розподілу струму іонів було проведено при величині потенціалу зонда (-60 В). Також було встановлено, що важливим фактором, який впливає на розподіл густину іонного струму поблизу поверхні, є її геометрія. Залежно від форми поверхні іонний потік може бути спрямований чи розсіяним, що може змінювати величину густини струму в кілька разів.

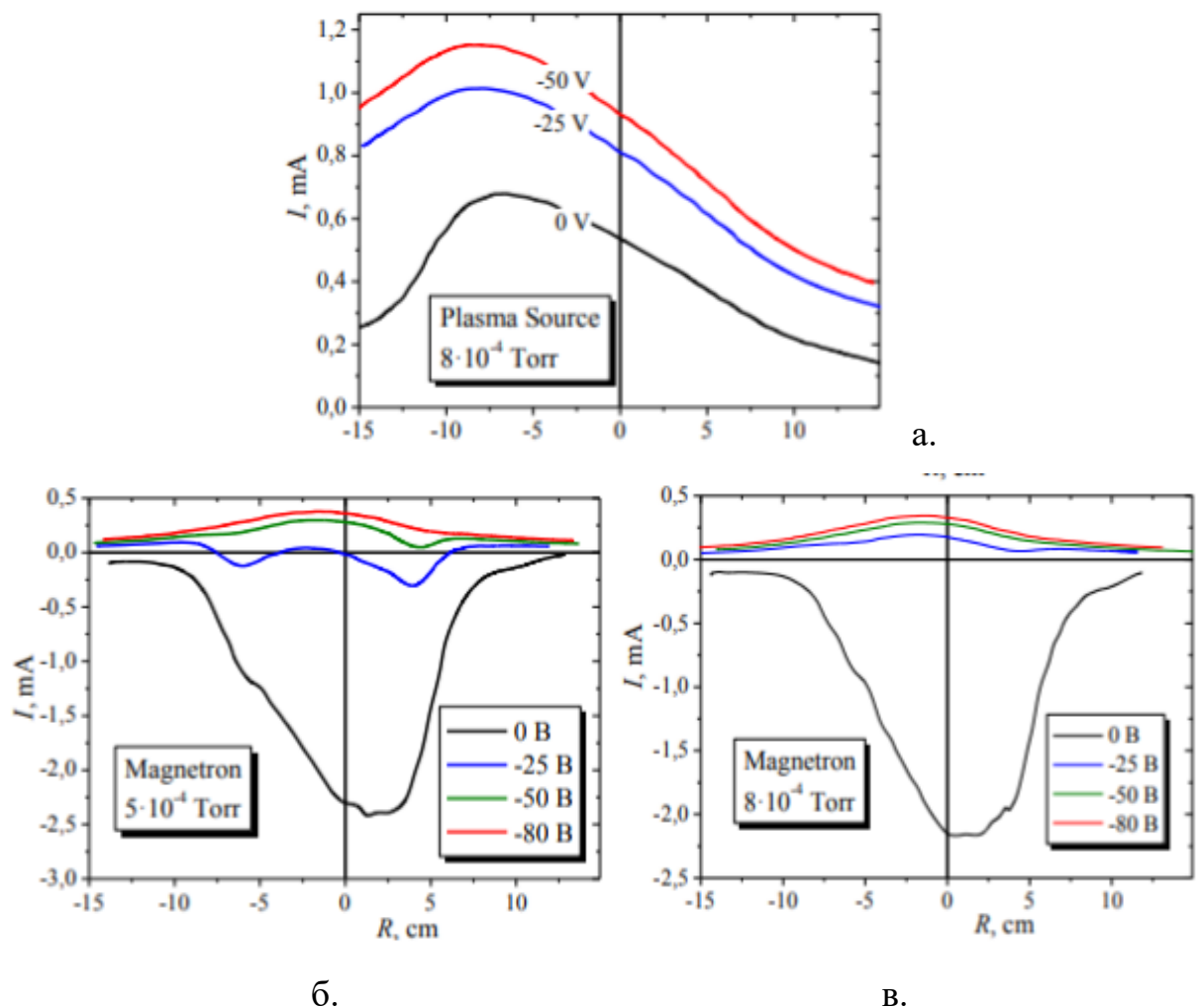


Рис. 2.5. Просторові розподіли струму зонда за різних потенціалів зонда для джерела плазми (а) та магнетрона при різному тиску робочого газу (б,в).

На Рис. 2.6.а наведені радіальні розподіли струму іонів на зонд для джерела плазми в залежності від потужності ВЧ генератора, які мають значну асиметрію. Це пов'язано з асиметричним розміщенням джерела

плазми відносно осі камери. У той же час, спостерігалася лінійна залежність іонного струму від потужності ВЧ генератора (Рис.2.6.б).

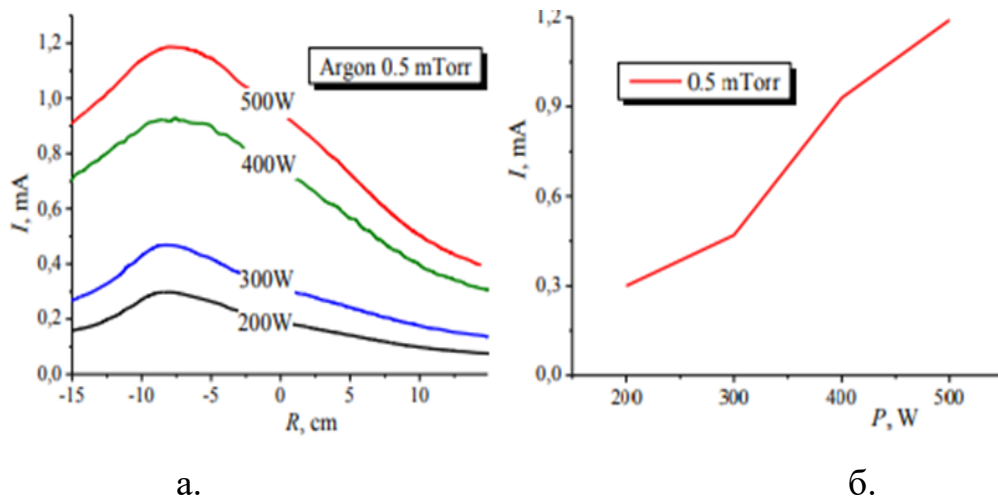


Рис. 2.6. Радіальні розподіли струму іонів на зонд для джерела плазми за різної потужності ВЧ генератора (а) та залежність максимального значення іонного струму від потужності ВЧ генератора (б).

Порівняння радіальних профілів іонного струму для різних тисків аргону та кисню показало, що іонний струм демонструє досить слабку залежність від тиску аргону (Рис. 2.7 б).

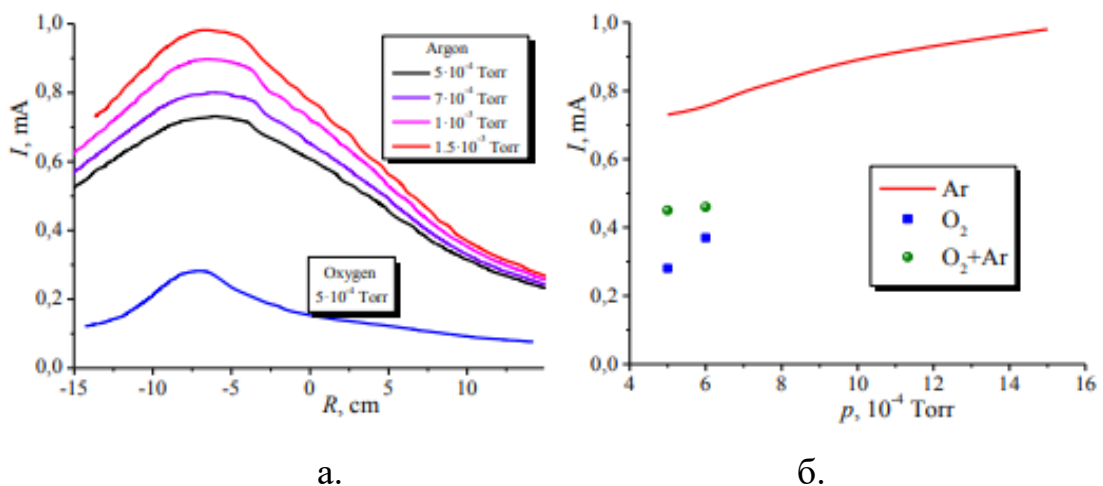


Рис. 2.7. Радіальні розподіли іонного струму на зонд для різної величини тиску аргону та кисню (а) та залежність максимальної величини іонного струму від тиску аргону, кисню та їх суміші (б).

При напуску аргону в камеру плазма ДП может існувати як в середині, так і зовні розрядної камери джерела в залежності від тиску (Рис.2.8 б). В той же час, при напуску кисню в корпус джерела плазми ВЧ індукційний разряд збуджується тільки в середині корпусу ДП (Рис.2.4).

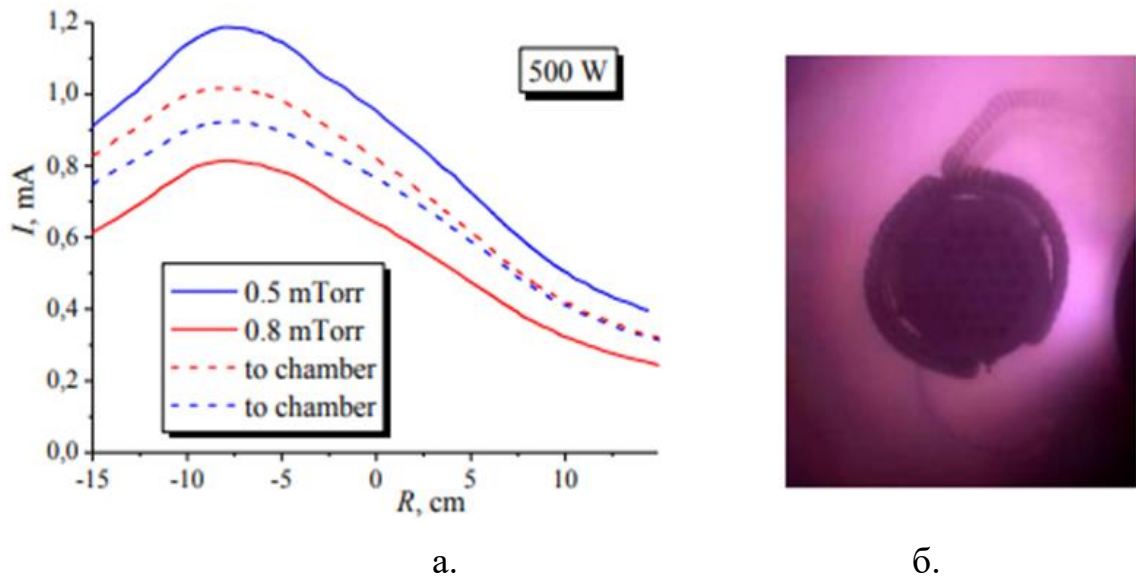


Рис. 2.8. Радіальний розподіл іонного струму ДП для різної величини тиску аргону при напуску в робочу камеру (а). Зображення роботи джерела плазми при напуску аргону в робочу камеру (б), $p = 1 \text{ mTorr}$

На густину струму іонів на зонд впливають не тільки потужність джерела плазми, але й граничні умови для плазми всередині робочої камери. Це демонструє Рис. 2.9, на якому представлено залежності струму на зонд, розташованого перед джерелом плазми, від потужності розряду для двох випадків – за наявності тримача для зразків всередині камери та без нього.

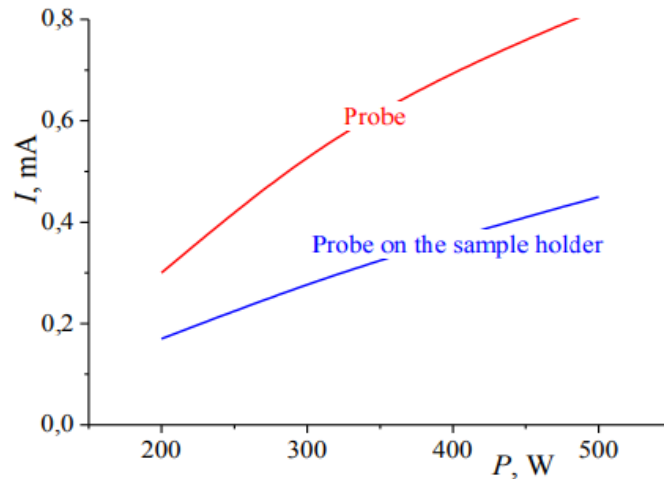


Рис. 2.9. Залежності струму іонів на зонд від потужності джерела плазми за наявності тримача для зразків у робочій камері та без нього.

Робочий газ – аргон, $p = 0,8 \text{ мТорр}$

На Рис. 2.10 представлено радіальний розподіл густини іонного струму для джерела плазми та магнетрона при їх автономній та спільній роботі. З порівняння наведених графіків видно, що при автономній роботі магнетрона та джерела плазми іонний струм від джерела плазми завжди вищий ніж від магнетрона, але його пік зміщено на 7 см від центру.

У той же час, при спільній роботі обох пристроїв спостерігається суттєвий взаємовплив роботи магнетрона та джерела плазми. Про це свідчить те, що сумарний іонний струм не відповідає сумі іонних струмів кожного окремого пристрою. Також вимірювання показали, що сумарний струм у периферійних областях є меншим, а розподіл сумарного струму є значно вужчим, ніж для плазмового джерела [121].

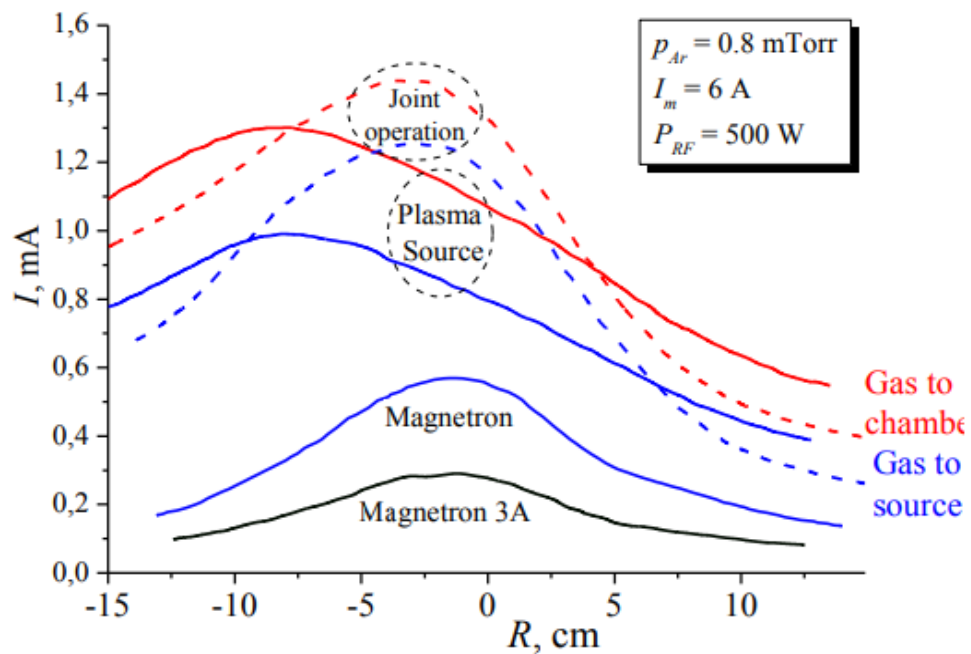


Рис. 2.10. Радіальний розподіл іонного струму на зонд для джерела плазми та магнетрона при їх автономній та спільній роботі і різних каналах напуску робочого газу в ДП

2.3. Оптичний та мас-спектрометричний аналіз плазми при магнетронному нанесенні плівок оксинітрида танталу

Мас-спектрометричне дослідження газової суміші, відібраної з робочої камери, проводилося за допомогою мас-спектрометра РОМС-4, оснащеного додатковим іонним сорбційним насосом зі швидкістю відкачки 100 л/с.

Для дослідження оптичної емісії з плазми використовувався спектрометр Horiba iHR-320 з дифракційними ґратками 1800 ліній/мм, що дозволяє вимірювати спектр емісії плазми в діапазоні (200-1000) нм з роздільною здатністю 1 Å. Оптичне волокно було забезпечене лінзою фокусування, встановленої у фіксованому положенні поза камерою на відстані близько 50 см від плазми. У процесі вимірювань точка фокусування послідовно встановлювалася у двох різних положеннях для ВЧ індукційно збудженої плазми або для магнетронної плазми.

На початковому етапі було досліджено вплив наявності реактивних газів – кисню та азоту на параметри магнетронного розряду при розпорошенні танталової мішені.

На Рис. 2.11 представлено залежності напруги U_m та струму I_m магнетронного розряду від концентрації кисню (%) в робочому газі (аргон). Як видно з рисунку, зміна концентрації кисню приводить до зростання напруги магнетрону. Аналогічна залежність спостерігалася для азоту.

При проведенні процесу реактивного магнетронного синтезу плівка, що зростає, поглинає реактивний газ, що спричиняє значне зниження парціального тиску реактивного газу в робочій камері. Як наслідок, загальний тиск газу, який вимірюється вакуумметром, може впасти до базового тиску аргону.

Також з Рис. 2.11 видно, що загальний тиск газу в вакуумній камері монотонно зменшується зі зростанням частки кисню. Це свідчить про те, що кисень поглинається танталовою плівкою ефективніше, ніж азот.

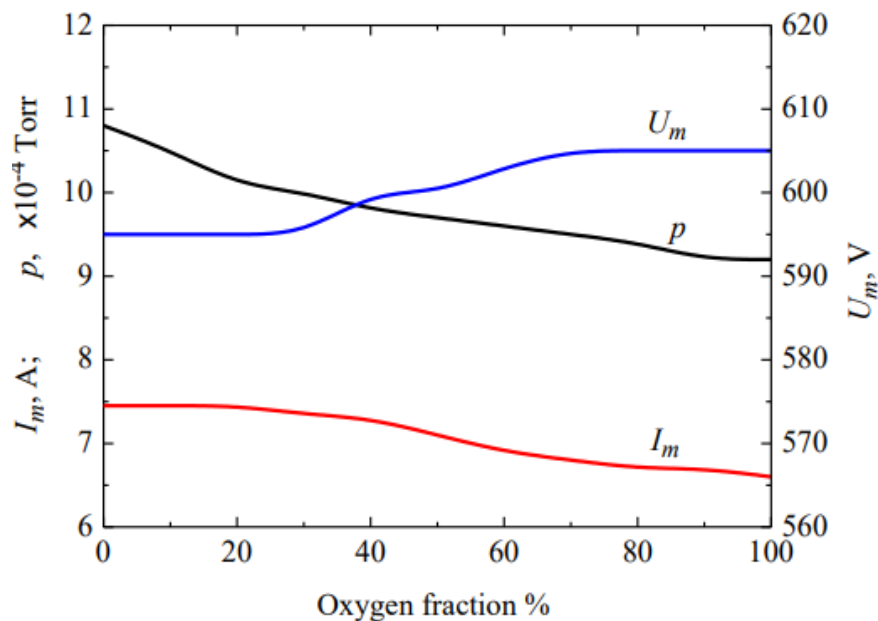


Рис. 2.11. Залежності напруги U_m та струму I_m магнетронного розряду від концентрації кисню (%) в реактивному газі

Рис. 2.12 демонструє вольт-амперні характеристики магнетронного розряду при різних відсотках кисню та азоту в порівнянні з відповідною характеристикою без реактивних газів. Наведені ВАХ демонструють, що присутність реактивного газу в магнетронному розряді з мішенню із танталу приводить до збільшення напруги, на відміну від розряду з алюмінієвою мішенню, коли додавання кисню до аргону призводить до зменшення напруги розряду.

Еволюцію мас-спектрів газового середовища при запалюванні магнетронного та ВЧ індукційного розрядів представлено на Рис. 2.13. При запалюванні магнетронного розряду спостерігається зниження парціального тиску кисню та азоту, також після включення ВЧ індукційного розряду обидва піки зменшуються. Причиною цього, можливо, є утворення оксиду азоту, про що свідчить поява додаткового піку $M = 30$.

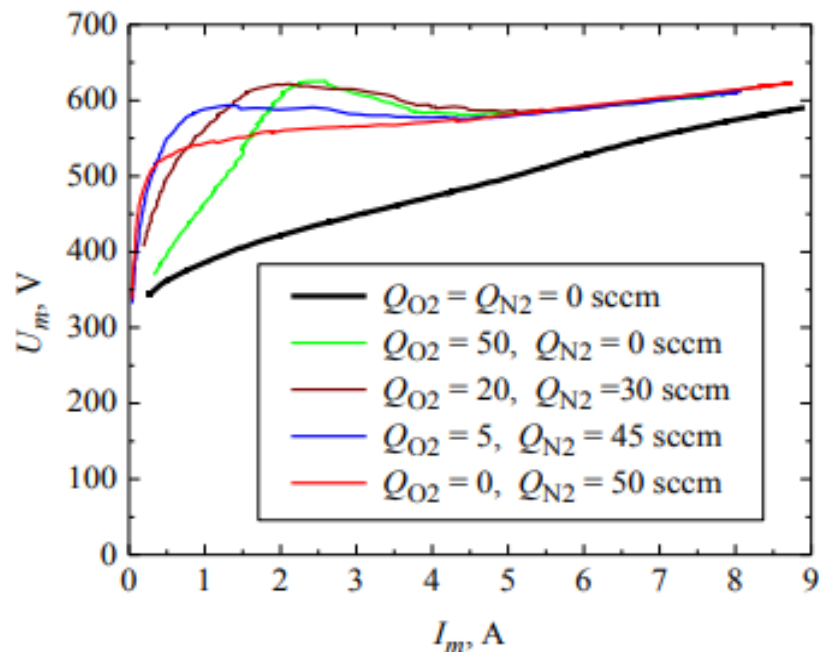


Рис. 2.12. Вольт-амперні характеристики магнетронного розряду при різних газопотоках кисню та азоту. Основний робочий газ – аргон. ($Q_{Ar} = 60 \text{ см}^3/\text{с}$, $p_{Ar} = 1,05 \text{ мТорр}$)

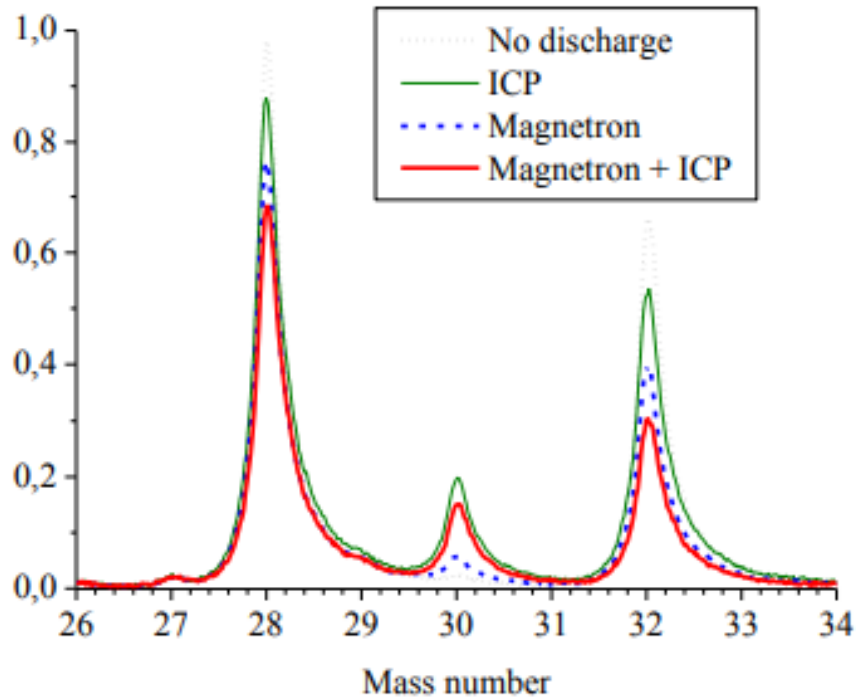


Рис. 2.13. Еволюція мас-спектру газової суміші в робочій камері при запалюванні магнетронного та ВЧ індукційного розрядів (50 % кисню, 50 % азоту)

На Рис. 2.14 представлено залежності інтенсивності піків N_2 , O_2 та NO від концентрації кисню в присутності магнетронного та індукційного розрядів в порівнянні з аналогічними характеристиками без розрядів. Наведені графіки демонструють, що інтенсивність піків кисню та азоту змінюється пропорційно до концентрації газу, проте швидкість утворення NO майже постійна при відсотках кисню в межах (20-80)%.

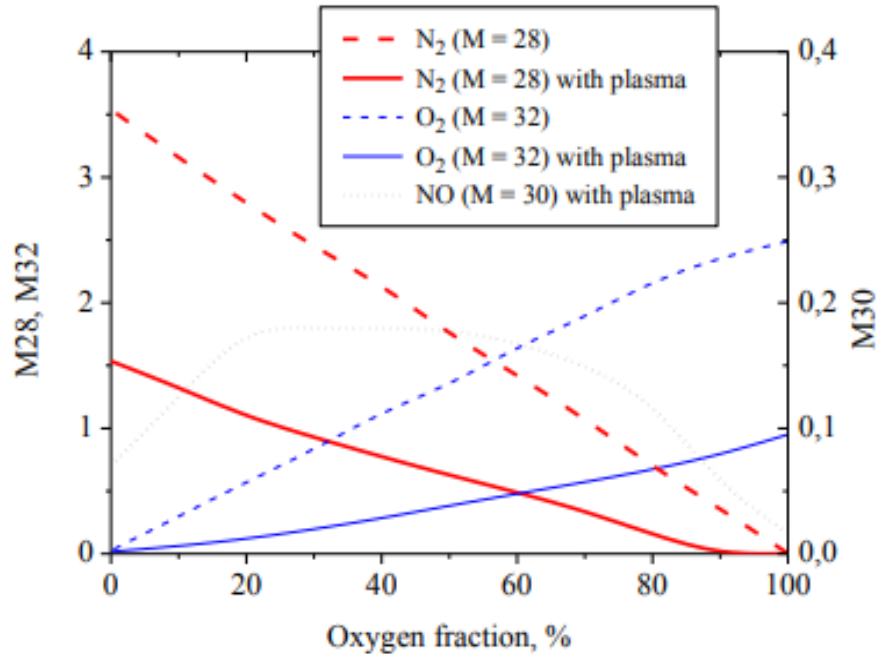


Рис. 2.14. Залежності інтенсивності піків N_2 , O_2 та NO від концентрації кисню за наявності розрядів та без них (магнетронний та ВЧ індукційний розряди існують одночасно)

Коефіцієнт поглинання реактивного газу також залежить від парціального тиску газу. На Рис. 2.15 показано залежності поглинання N_2 і O_2 плівкою, яка зростає, а також інтенсивність масового піку NO в залежності від концентрації кисню.

Цікавим є той факт, що поглинання будь-якого реактивного газу становить 100% при найнижчих концентраціях, а середні значення поглинання складають близько (60-70)% при концентрації (30-70)%.

Вважаючи, що реактивний газ поглинається тільки зростаючою плівкою, діаграма на Рис. 2.15 дозволяє оцінити вміст реакційних газів у покритті $TaON$. Також з Рис. 2.15 можливо зробити висновок, що концентрація кисню в плівці має майже таке ж значення, як концентрація кисню в робочому газі.

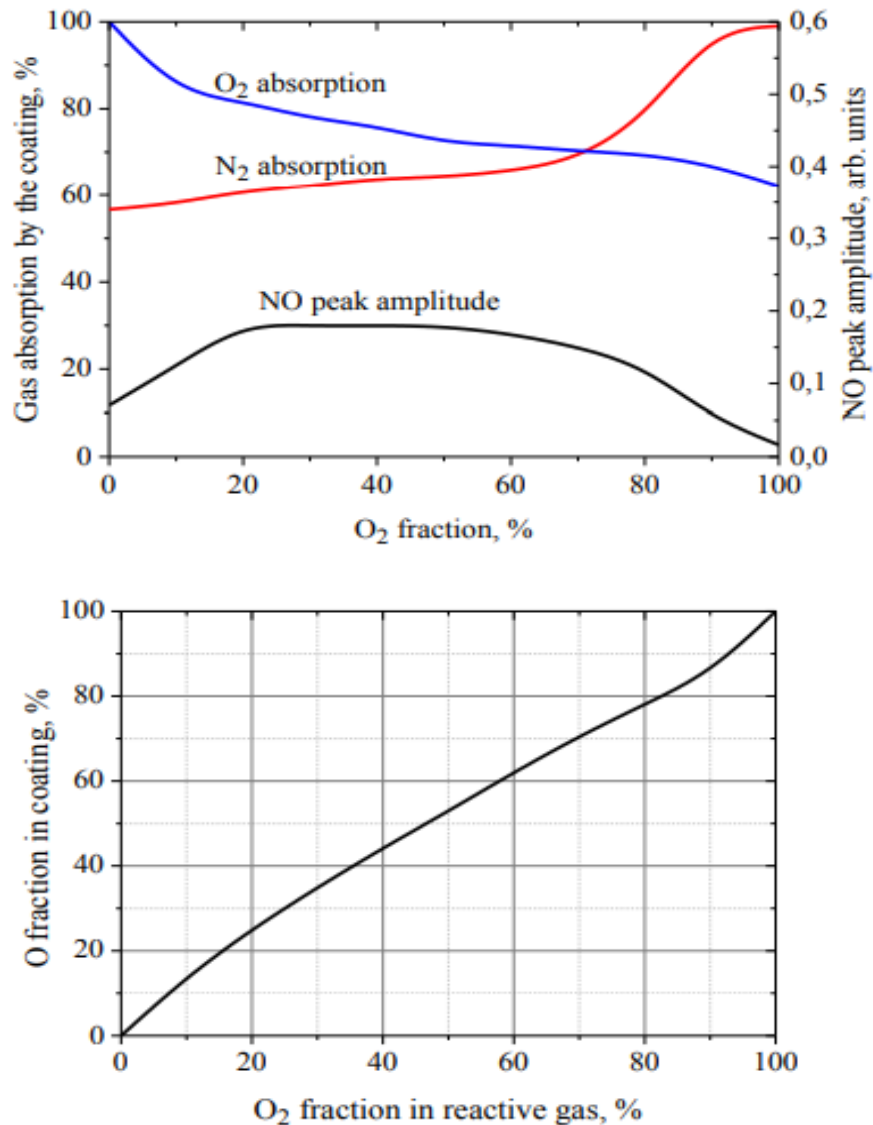


Рис. 2.15. Поглинання N_2 і O_2 зростаючою плівкою та інтенсивність масового піку NO в залежності від концентрації кисню в робочій камері (графіки на верхньому рисунку) та концентрація кисню в плівці відповідно концентрації O_2 в камері (графік на рисунку знизу)

На Рис. 2.16 представлено типові спектри випромінювання з плазми магнетронного розряду та ВЧ джерела під час осадження покриття $TaON$. Порівняння наведених спектрів свідчить, що ВЧ індукційна плазма головним чином емітує лінії робочого газу, тоді як більшість спектру магнетронної плазми складає емісія танталу.

Для порівняння концентрацій кисню та азоту в газовій суміші можна використовувати лінії на довжині $746,7 \text{ нм}$ для атома азоту, $357,4 \text{ нм}$ для молекули азоту та 777 нм для атома кисню. З амплітуди цих лінії можливо визначити концентрації O та N в матеріалі, що осаджується.

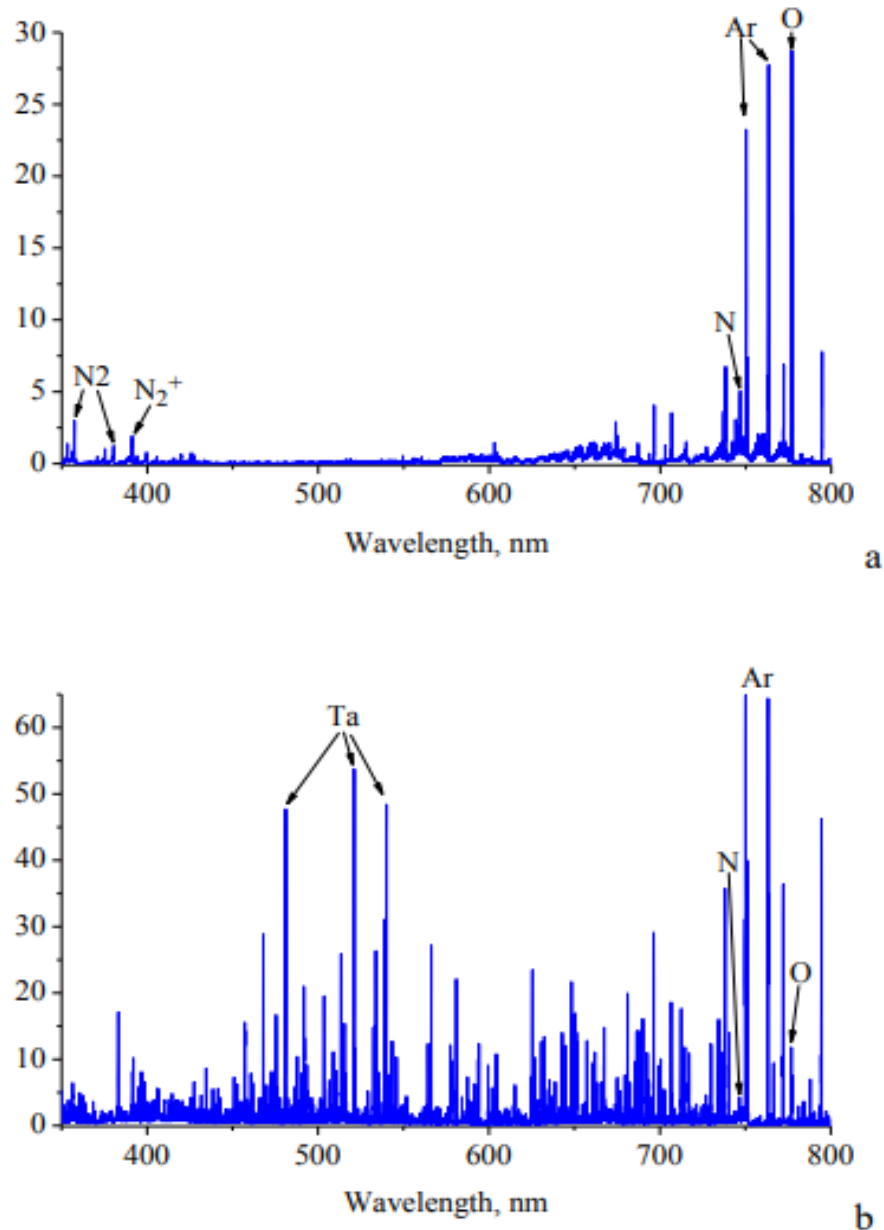


Рис. 2.16. Спектри оптичної емісії з газорозрядної плазми: а) ВЧІ джерела плазми; б) магнетронного розряду

На Рис. 2.17 представлено залежності інтенсивностей основних піків емісії з магнетронного розряду від струму розряду для різних реактивних

газів: чистого кисню, чистого азоту та їх суміші. Усі сигнали нормовані на інтегральну інтенсивність емісії з усього виміряного спектру.

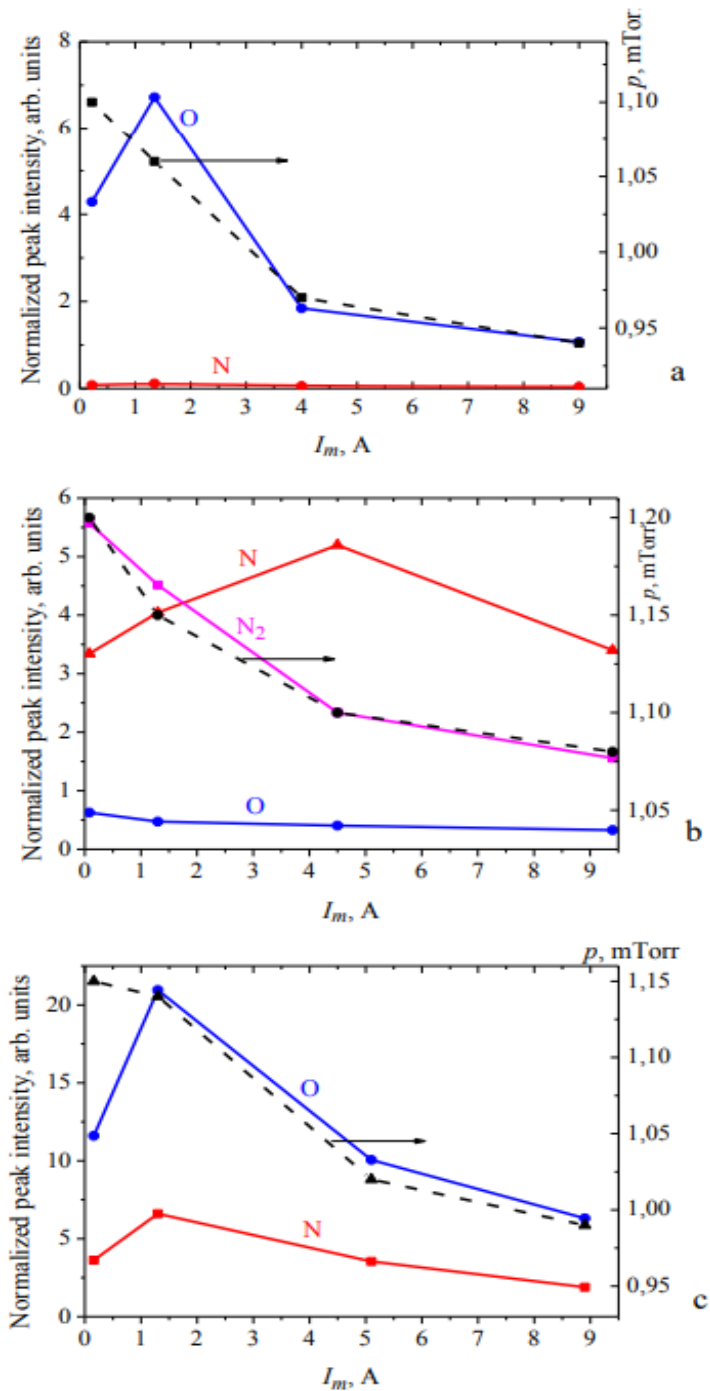


Рис. 2.17. Залежності інтенсивностей основних піків емісії магнетронного розряду від струму розряду з різних газових сумішей:

а) чистий кисень; б) чистий азот; в) суміш кисню та азоту 1:1

Залежність сигналу атомарного кисню від струму в магнетроні виявилась немонотонною і мала максимум при $I_m = 1.5$ А (Рис. 2.17 а), що відрізняється від монотонною залежності від його тиску. Для суміші кисню та азоту ця залежність була аналогічною до чистого кисню.

На Рис. 2.18 (а,б) продемонстровано залежність інтенсивностей піків Ar, Ta та Ta^+ та їх співвідношення від струму магнетрона для чистого азоту. Згідно з наведеними графіками, емісія аргону зменшується при зростанні струму, тоді як емісія танталу зростає. Інтенсивність іонізованої лінії танталу Ta^+ зростає набагато швидше при великих струмах.

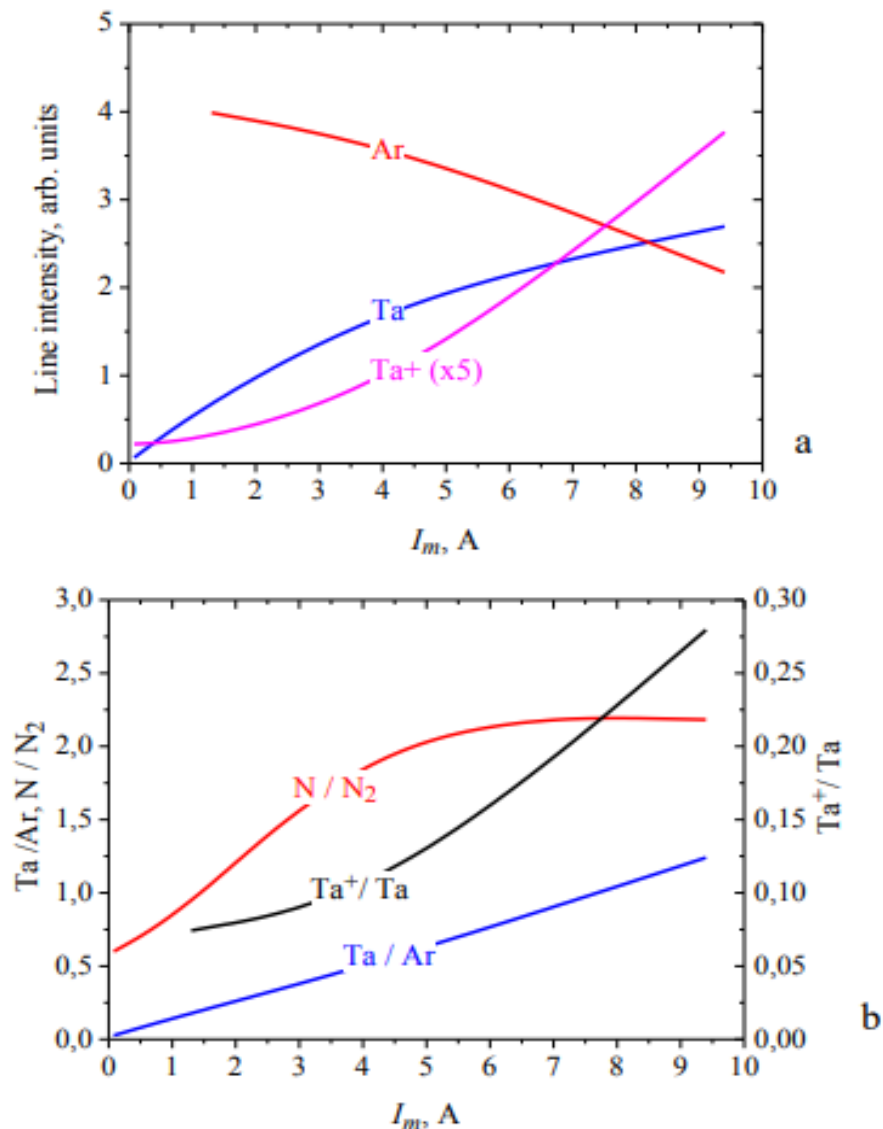


Рис. 2.18. Залежності інтенсивностей піків Ar, Ta та Ta^+ (а) та їх співвідношення (б) від струму магнетрона (робочий газ – азот)

Також, наведені графіки показують, що дисоціація азоту, іонізація танталу й відношення Ta/Ar є функціями, що збільшуються зі зростанням струму магнетрона. При високих значеннях струму значну частину іонів, які бомбардують мішень магнетрона, становлять іони Ta^+ , а не Ar^+ . Для з'ясування закономірностей в залежностях інтенсивностей піків від струму магнетрона (Рис. 2.18) було побудовано відносно співвідношення амплітуди основних піків. На Рис. 2.19 представлено, як залежить інтенсивність основних піків від частки кисню у реакційному газі для магнетронного і індукційного розрядів. У магнетронному розряді амплітуда емісії N та O змінюються залежно від концентрації відповідного газу в суміші, а дисоціація азоту має немонотонну залежність.

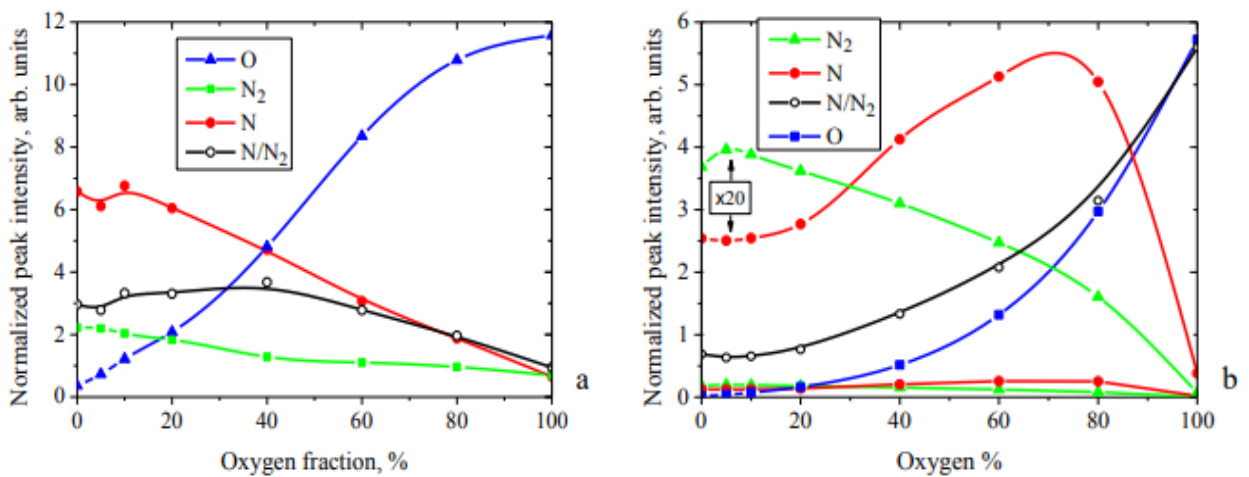


Рис. 2.19. Залежності інтенсивностей основних ліній емісії з плазми та їх співвідношення від концентрації кисню в робочому газі: а) з магнетронного розряду; б) з ВЧ джерела плазми

У ВЧ індукційному розряді джерела плазми емісія атомів азоту та кисню нелінійно залежить від складу газу. Навіть при зменшенні концентрації азоту N_2 до (20-30)% емісія атомарного азоту зростає. З іншого боку, сигнал атомарного кисню демонструє параболічну залежність від концентрації молекулярного кисню. Крім того, відношення N/N_2 збільшується майже на порядок при зростанні концентрації кисню від 0 до 100%.

2.4. Визначення оптимальної технології нанесення пентаоксиду танталу в КПС на основі розрядних характеристик

Для визначення найбільш оптимальних умов синтезу діелектричних покриттів з оксиду танталу було проведено дослідження вольт-амперних характеристик (ВАХ) магнетронного розряду (МР), залежностей струму та напруги розряду від тиску аргону і потоку кисню.

На Рис. 2.20 та Рис. 2.21 представлено ВАХ МР з мішенню із танталу в аргоні та суміші аргону з киснем при різних потоках кисню. Відзначимо, що згідно з графіками на Рис. 2.20, ВАХ МР у чистому аргоні слабо залежить від тиску, тобто тиск аргону в діапазоні (0.6-2.0) *мТорр* не є критичним для нанесення діелектричних покриттів з оксиду танталу.

На Рис. 2.22 наведено залежності струму та напруги МР від величини потоку кисню. Аналізуючи характер графіків на Рис. 2.21 та Рис. 2.22, можливо зробити наступні висновки:

- Величина напруги розряду в суміші аргону з киснем більша, ніж у чистому аргоні, що може привести до зростання швидкості осадження покриття.
- ВАХ МР має N-подібну форму кривих та ефект гістерезису, який проявляється у двозначності величини напруги при зростанні або зменшенні струму розряду.
- Зростання потоку кисню при постійній потужності розряду приводить до пасивації мішені, коли спостерігається збільшення напруги магнетрону на 20% та зменшення струму магнетрону втричі (Рис. 2.22). Це призводить до зміни газового складу в робочій камері та суттєвого зниження швидкості розпорошення мішені.

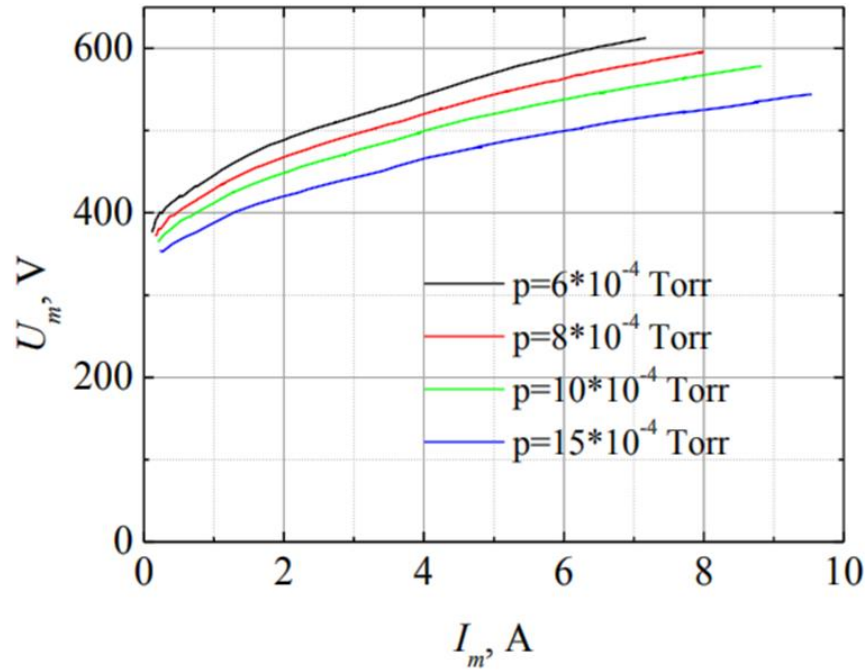


Рис. 2.20. ВАХ магнетронного розряду за різної величини тиску аргону в робочій камері. Матеріал мішені магнетрона – тантал

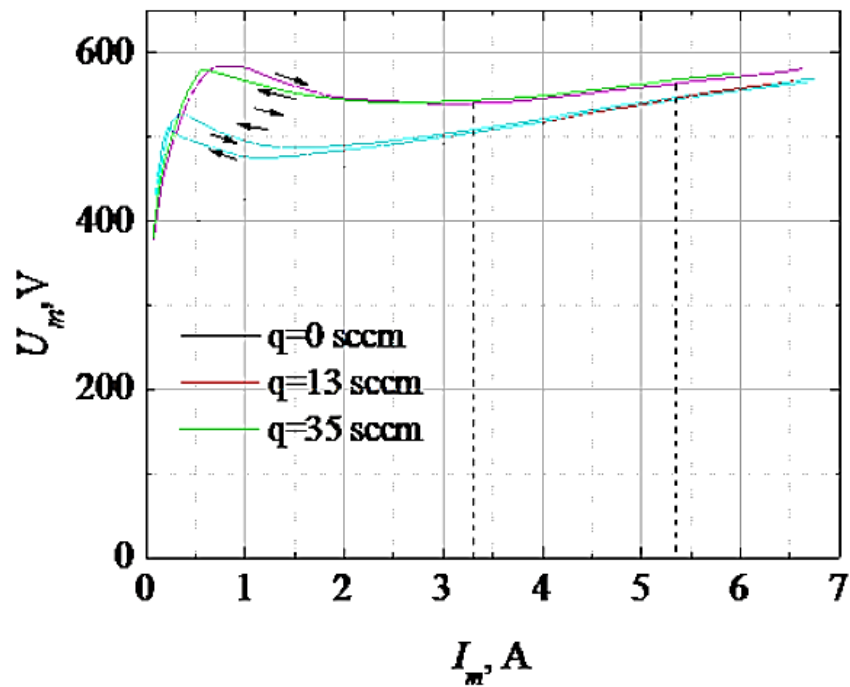


Рис. 2.21. ВАХ магнетронного розряду за різних потоків кисню. Тиск аргону $p = 0.8$ мТорр. Матеріал мішені магнетрону – тантал

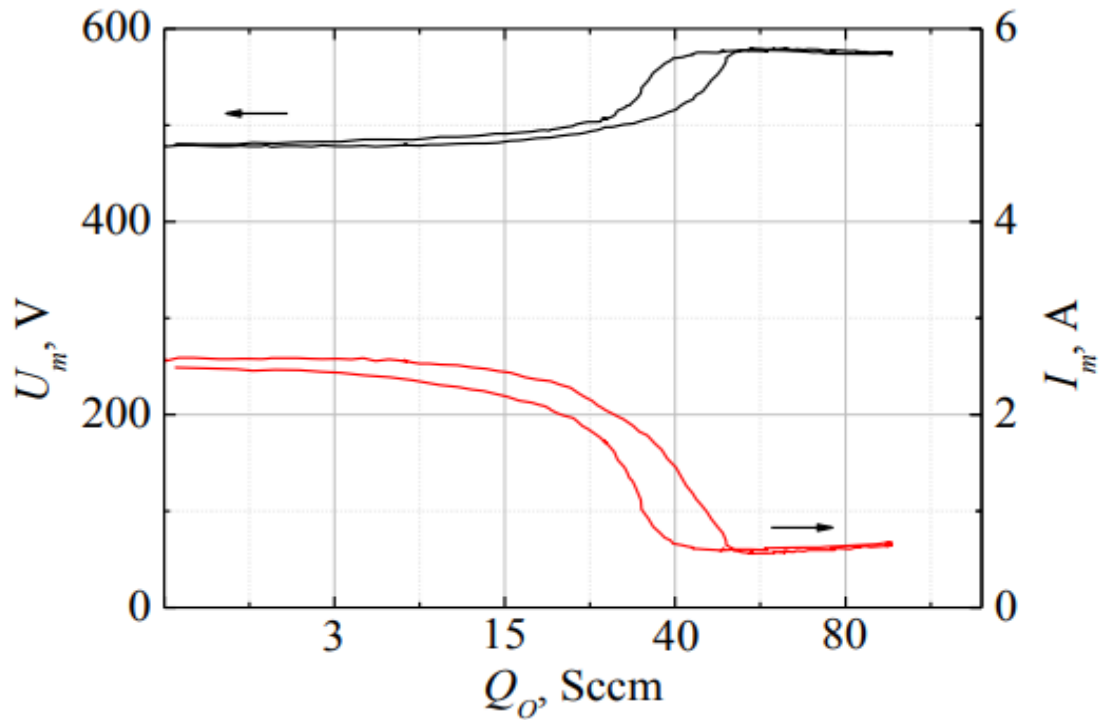


Рис. 2.22. Залежності напруги та струму магнетронного розряду від величини потоку кисню. Тиск аргону $p = 0.8 \text{ мТорр}$, матеріал мішені магнетрону – тантал

Для порівняння, на Рис. 2.23 представлено ВАХ МР з алюмінієвою та танталовою мішенями в чистому аргоні та суміші Ar/O_2 .

Привертає увагу, що ВАХ МР з алюмінієвою мішенню має форму літери *S* та складається з трьох областей: перехідної, верхньої та нижньої. Верхня область насичення спостерігається в чистому аргоні, тоді як нижня виникає при пасивації. Для середніх значень потоку кисню спостерігається область з від'ємним нахилом ВАХ.

У той же час, ВАХ МР з танталовою мішенню в суміші Ar/O_2 має форму літери *N* та має більше значення напруги порівняно з ВАХ розряду в чистому аргоні.

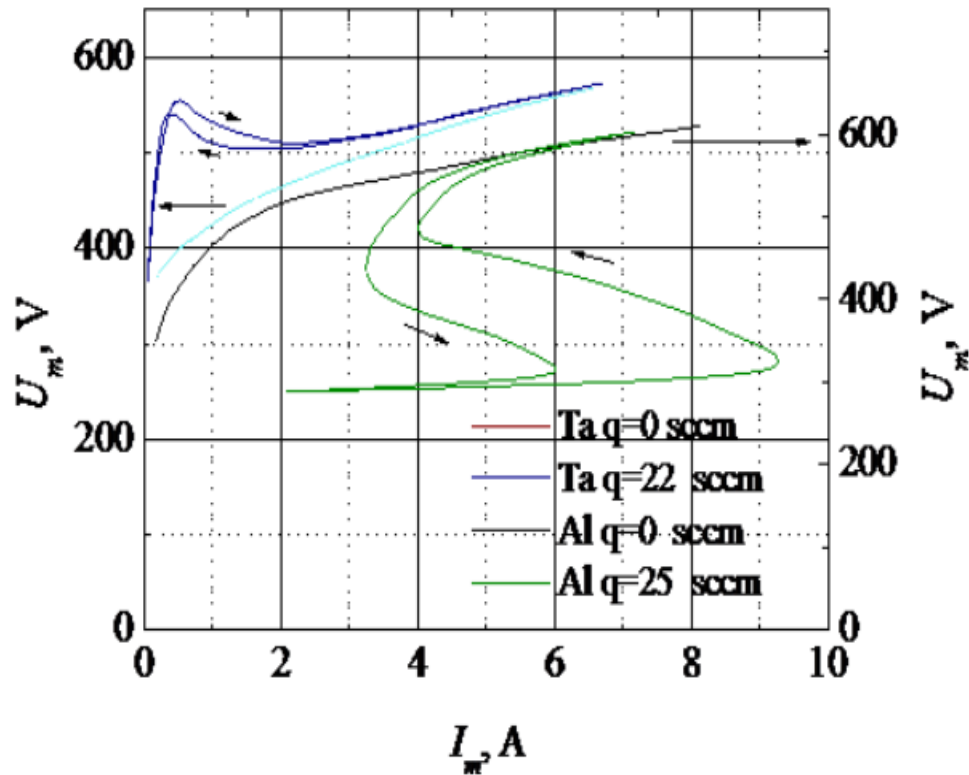


Рис. 2.23. ВАХ магнетронного розряду з мішенню із танталу та алюмінію за різних газопотоків кисню. Тиск аргону – $p = 0.8 \text{ мТорр}$

Наведені результати дозволили визначити оптимальне «технологічне вікно» для отримання стехіометричних покриттів з пентооксиду танталу та зробити наступні рекомендації:

- Синтез Ta_2O_5 оптимально проводити в «металевому» режимі розпорошення мішені магнетронного розряду при величині потоку кисню, меншій за критичну для переходу в режим «пасивації» мішені.
- У той же час, порівняння гістерезисів ВАХ розряду з алюмінієвою і танталовою мішенями свідчить про те, що робота з танталом не призводить до різкого падіння напруги магнетрона.
- Таким чином, обмежуючим фактором для «технологічного вікна» є нестехіометричність покриття та падіння швидкості осадження при високому потоку кисню.

У кінцевому результаті, для технологічного процесу нанесення плівок з Ta_2O_5 в КПС було визначено оптимальні режими роботи системи при різній потужності розряду, досягнуто стехіометричний склад покриття без впливу «отруєння» мішені та утворення мікродуг або мікрокрапель, забезпечено стабільний ріст плівки.

У подальшому було проведено оснащення КПС додатковим обладнанням для контролю технологічного процесу. Так, при нанесенні покриттів на зразки та вироби здійснювався постійний моніторинг ключових параметрів технологічних процесів – напруги, струму, тиску, та їх автоматична фіксація у часі на комп'ютері. Для цього було визначено типові часові залежності цих параметрів на різних етапах технологічного процесу. На Рис. 2.24 та Рис. 2.25 представлено протокол процесу нанесення одношарових та багатшарових плівок Ta_2O_5/Ta [120].

Етапи процесу

I

II

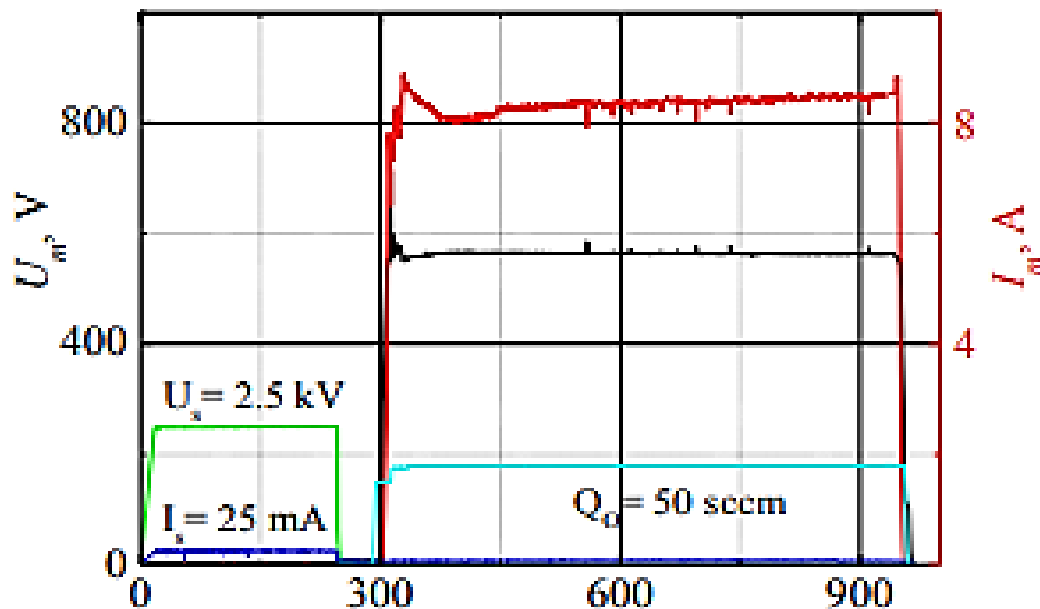


Рис. 2.24. Моніторинг від часу (сек) напруги та струму розряду магнетрона при нанесенні одношарового покриття Ta_2O_5 . Етапи техпроцесу: I – очищення зразків; II – нанесення покриття

Етапи процесу: I II III

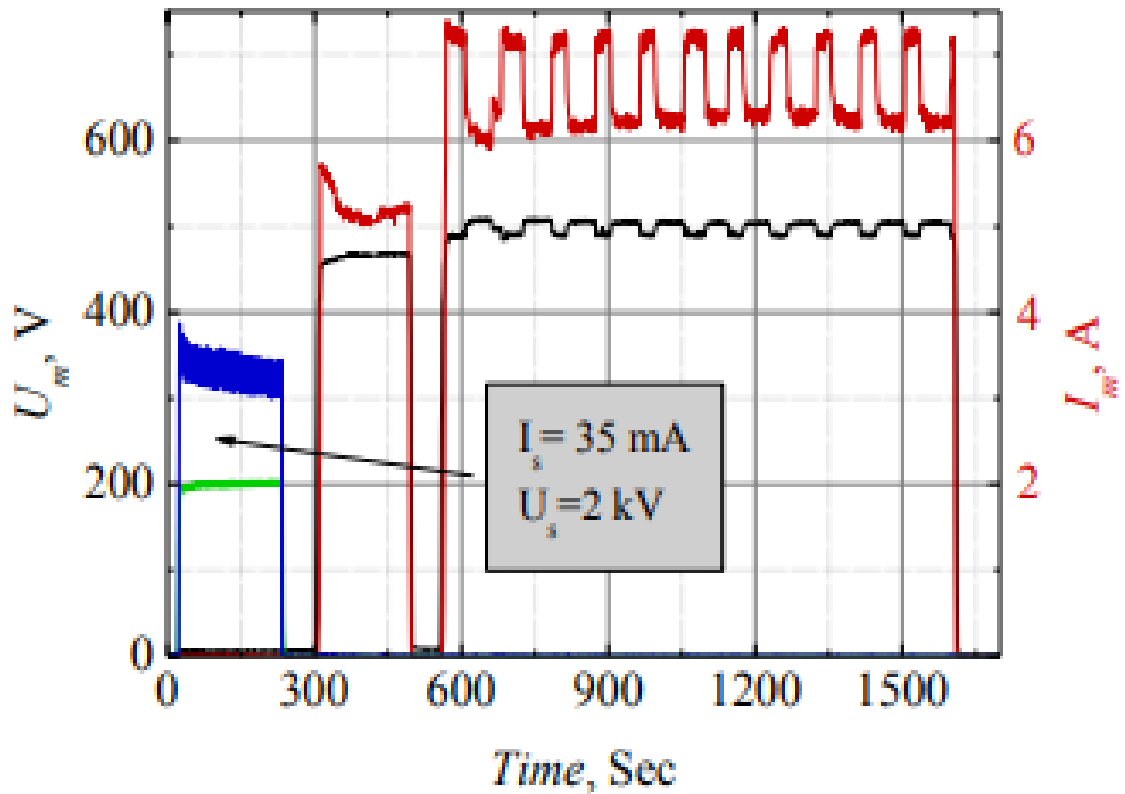


Рис. 2.25. Часовий протокол параметрів КІПС при нанесенні багатошарового покриття Ta₂O₅/Ta.

Етапи процесу:

I – очищення зразків за допомогою ДІ (напруга – 2 кВ, струм – 35 мА);

II – нанесення підшару Та магнетроном (без напуску кисню);

III – нанесення покриття при періодичному напуску кисню.

Висновки до розділу 2

У другому розділі роботи представлено оригінальну кластерну іонно-плазмову систему (КПС) для нанесення складно-композиційних наноструктурних покриттів та її принципи роботи. Розглянуто основні плазмові модулі, які складають систему – магнетрон низького тиску та ВЧ індукційне джерело низькотемпературної плазми та хімічно-активних частинок, та їхні розрядні характеристики.

Досліджено розподіли заряджених частинок у робочій камері КПС зондовим методом як при автономній роботі магнетрона та джерела, так і при їх одночасному використанні. Встановлено, що взаємне розташування плазмових модулів, технологічної оснастки та системи кріплення та обертання зразків суттєво впливає на розподіл густини струму іонів і електронів на поверхню, що обробляється. Показано значний взаємовплив магнетронного та ВЧ індукційного розрядів при їх одночасній роботі.

Проведено оптичний та мас-спектрометричний аналіз плазми в магнетронному та ВЧ індукційному розрядах, вивчено еволюцію спектрів при запалюванні розрядів та в технологічних процесах нанесення плівок оксинітриду та пентооксиду танталу в сумішах аргону, кисню та азоту.

Показано суттєву кореляцію концентрації кисню в плівці танталу з концентрацією кисню в робочому газі.

Досліджено гістерезисні ефекти при роботі магнетрона з танталовою мішенню і реактивними газами – киснем та азотом, визначено оптимальне «технологічне вікно» та зроблено рекомендації для отримання стехіометричних покриттів з пентооксиду танталу в КПС.

Проведено оснащення КПС додатковим обладнанням для контролю і моніторингу в часі ключових параметрів технологічного процесу нанесення покриттів на зразки та медичні вироби для імплантології. Результати цієї роботи представлено в **Додатку Б**.

РОЗДІЛ 3

РОЗРОБКА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМБІНОВАНОЇ МАГНЕТРОННОЇ ІОННО-ПРОМЕНЕВОЇ СИСТЕМИ

Останні дослідження показали, що пластичні надтверді покриття без внутрішнього напруження можуть формуватися в T-зоні діаграми Торнтон, яка визначається співвідношенням T/T_m (температури зразка T і температури плавлення матеріалу T_m), а також бомбардуванням іонами покриття під час його зростання. Критичним параметром впливу на фізичні властивості покриттів є енергетичний потік на підкладку на один сконденсований атом [14]. Складовими частинами енергетичного потоку є:

- рівноважний нагрів зразка;
- нерівноважний нагрів поверхні через релаксацію кінетичної енергії іонів, електронів та швидких нейтралів;
- екзотермічної енергії хімічних реакцій;
- потік радіаційної енергії від джерела нейтральних частинок.

Саме нерівноважне нагрівання поверхні за рахунок іонно-атомних потоків може зсунути зону T до області нижчих температур зразка [13]. У той же час, проблема визначення ступеня впливу різних компонентів нерівноважного нагрівання поверхні на структуру та властивості конденсату залишається невирішеною.

Існуюче технологічне обладнання не дозволяє варіювати енергію та щільність потоку іонів на покриття в широкому діапазоні, незалежно від потоку нейтральних атомів. Тому завдання розробки спеціального дослідницького технологічного обладнання, яке дозволяє незалежно варіювати параметри розпорошення атомів та іонного бомбардування зростаючої плівки, є актуальним. Додаткова проблема виникає в разі непровідного покриття. Звичайний метод подачі потенціалу на підкладку,

який дозволяє контролювати енергію іонів для провідних покриттів, не є ефективним для діелектриків.

Для вирішення цих проблем було розроблено нову комбіновану магнетронну іонно-променеву систему (МПС), яка поєднує газорозрядний магнетрон та джерела іонів. У роботі [115] описано конструкцію та характеристики МПС, включаючи криві запалювання, вольт-амперні характеристики в залежності від тиску газу, величини та топології магнітного поля.

Комбінована магнетронна іонно-променева система (МПС) дозволяє проводити дослідження процесів нанесення як провідних, так і діелектричних композиційних покриттів з використанням іонного бомбардування. Завдяки широкому діапазону енергії ($10-1000$) eV і густини струму ($0-10$) mA/cm² іонів, МПС дозволила здійснити синтез складнокомпозиційних наноструктурних плівок з металів *Al*, *Ti*, *Zn*, *Ta*. Завдяки МПС було отримано високоякісні покриття, що можуть бути використані в різних галузях, включаючи електроніку, механіку та біомедицину.

У даному розділі описується новий, оптимізований дизайн МПС та наводяться її фізичні та технологічні характеристики. Дослідження було спрямовано на вимірювання іонних та електронних потоків на оброблювану поверхню, зокрема на контроль енергії іонів, які бомбардують зростаючу плівку. Особлива увага приділяється конкретному випадку непровідних покриттів типу Al_2O_3 , Ta_2O_5 .

3.1. Експериментальне обладнання та конструкція МПС

Дослідницька установка складалася з вакуумної камери розміром $240 \times 240 \times 120$ мм, яка відкачується турбомолекулярним насосом з продуктивністю 700 л/с до остаточного тиску нижче $1 \cdot 10^{-5}$ Torr протягом 10 хвилин без прогріву та МПС. При проведенні більшості експериментів тиск

робочого газу в камері складав менше 1 мТорр , що забезпечувало направлений рух іонів та розпорошених атомів без зіткнень з атомами газу.

Схему робочої камери експериментальної установки з діагностичним обладнанням та конструкцію МПС представлено Рис. 3.1. Система включає конічне джерело іонів (ДІ) холлівського типу та планарний магнетрон, які об'єднані в єдину конструкцію.

Конічне джерело іонів відноситься до холлівського типу із замкнутим дрейфом електронів у схрещених ЕН-полях у прианодному шарі та забезпечує ефективне формування пучка іонів у діапазоні енергії $(0.4-2) \text{ кеВ}$ та густини струму $(0.1-10) \text{ мА/ см}^2$. Джерело формує конічний пучок іонів робочого газу з кутом сходження 60° , що має початковий діаметр 100 мм і товщину близько 5 мм (Рис. 3.1).

Планарний магнетрон складався з корпусу (діаметр 76 мм , довжина 45 мм), який виготовлено з магнітом'якої сталі, постійного магніту (з поверхневою напруженістю магнітного поля до $3,5 \text{ кОе}$), який було розташовано всередині корпусу магнетрону по його осі, та мішень, виготовлену з необхідного матеріалу. Мішень діаметром 76 мм була встановлена на корпусі магнетрона з вакуумним ущільненням і охолоджувалася водою.

Столик для зразків складався з плоского електрода діаметром 140 мм , виготовленого з нержавіючої сталі та розташовувався на відстані 100 мм від мішені магнетрона. Столик одночасно використовувався для вимірювання струму пучка іонів міліамперметром, який з'єднував столик з робочою камерою. Цей метод був зручним у визначенні величини іонного бомбардування у різних умовах синтезу покриттів та моніторингу технологічного процесу.

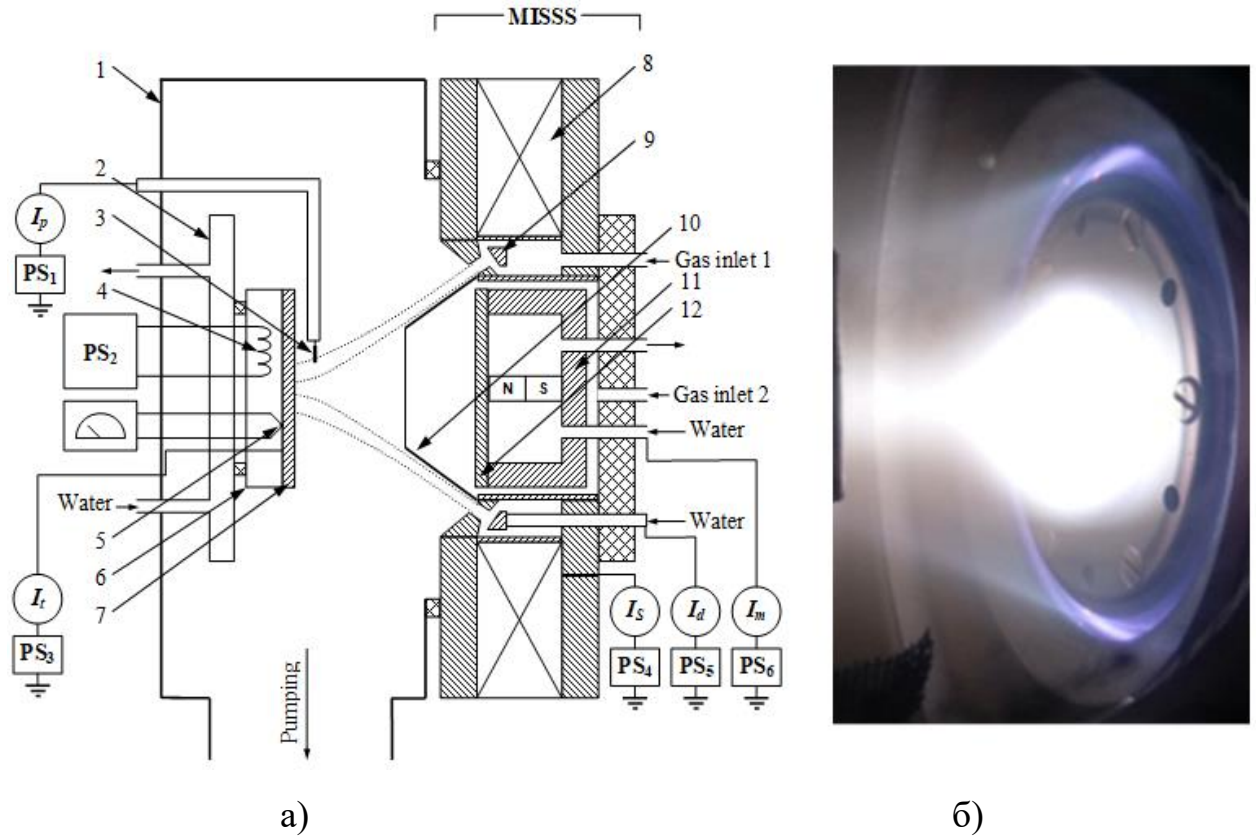


Рис. 3.1. а) Схема експериментальної установки та МІПС:

1 – вакуумна камера; 2 – столик для зразків, який охолоджувався водою, 3 – плоский зонд для вимірювання щільності іонного струму; 4 – інфрачервоний нагрівач; 5 – термопара; 6 – екран нагрівача; 7 – зразок; 8 – соленоїд; 9 – анод джерела іонів; 10 – додатковий конічний анод магнетрона, 11 – магнетрон, 12 – мішень магнетрона. Пучок іонів показаний пунктирною лінією;

б) Зображення МІПС при одночасній роботі іонного джерела та магнетронної розпорошувальної системи

На Рис. 3.2 представлено зображення комбінованої магнетронної іонно-променевої системи з боку робочої камери.

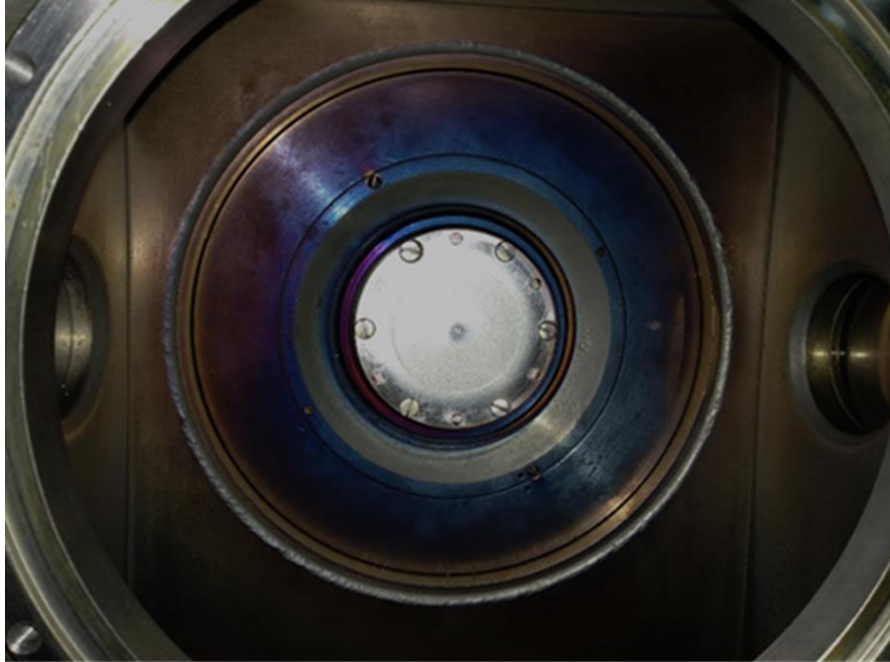


Рис. 3.2. Зображення зовнішнього вигляду МІПС з боку робочої камери

Спільна магнітна система для іонного джерела та магнетронної системи дозволяла за допомогою соленоїда 8 змінювати конфігурацію силових ліній магнітного поля (СЛМП) в МІПС і створювати збалансований або незбалансований типи магнетрона.

Топологія силових ліній магнітного поля (СЛМП) була розрахована за допомогою програми "Femm 4.2" при різному струмі, що протікає через соленоїд і наведена на Рис. 3.3. Як показали розрахунки, напруженість магнітного поля в центрі мішені магнетрону можливо регулювати в діапазоні (300-600) Oe. У той же час, радіальна напруженість магнітного поля в розрядному проміжку джерела іонів змінюється лінійно в діапазоні (0-4000) Oe при струмі соленоїда I_s від 0 до 4 A.

Для вимірювання струму електронів, напруги на аноді та струму соленоїда використовувалися штатні прилади блоків електроживлення. Під час вимірювання було дотримано межі пульсації струму та напруги не більше 5%. Це забезпечило точність вимірювань та надійність отриманих даних. Одночасно на Рис. 3.1 представлено схеми живлення та вимірювання

параметрів у зовнішніх електричних ланцюгах для джерела іонів, магнетрона, столика для зразків та засобів діагностики.

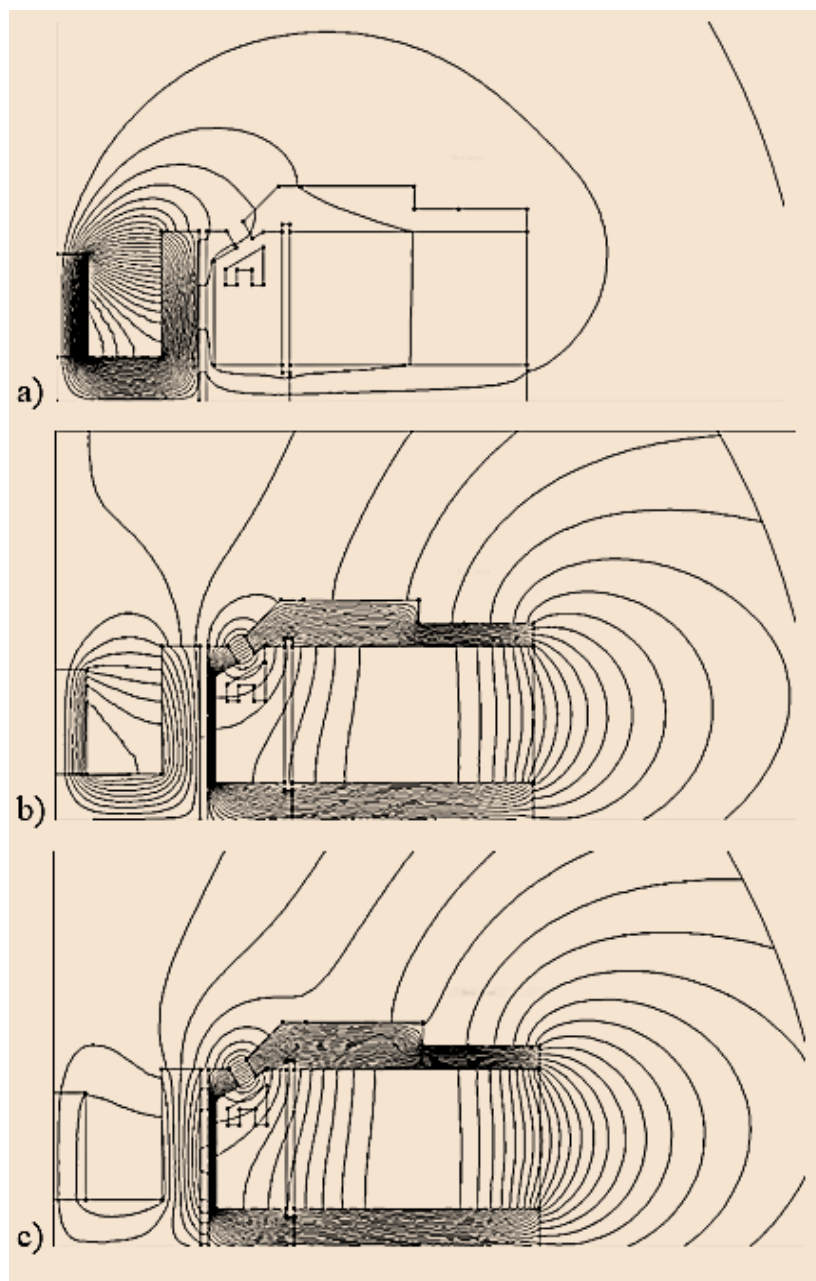


Рис. 3.3. Топологія силових ліній магнітного поля в МПС при різних струмах соленоїда: а) $I_s = 0$ А; б) $I_s = 0,5$ А; в) $I_s = 3$ А

Для зручності введено позначення для кожного блоку живлення, а саме: PS1 – блок живлення електричного зонда 3; PS2 – блок живлення нагрівача 4; PS3 – блок живлення столика 2; PS4 – блок живлення соленоїда з

діапазоном від 0 до 4 А; PS5 – блок живлення джерела іонів з діапазоном від 0 до 3 кВ та від 0 до 500 мА; PS6 – блок живлення магнетрона з діапазоном від 0 до 1 кВ та від 0 до 500 мА. Блоки живлення PS1, PS2, PS3, PS5 є серійними та стабілізованими за струмом навантаження.

Газодинаміка в МПРС значно впливає на характеристики іонного джерела та магнетронної системи. Робочі гази можуть вводитись у пристрій через два різні канали: через кільцевий зазор в анодній порожнині джерела іонів (канал 1), або через кільцевий зазор між внутрішнім катодом джерела іонів і корпусом 11 магнетрона (канал 2). Газовий канал 1 призначений для введення газів Ar , O_2 та N_2 , тоді як газовий канал 2 використовувався для напуску газу Ar .

Для поліпшення характеристик в МПРС було використано додатковий конічний анод магнетрона. Конічний анод, виготовлений з немагнітного матеріалу, мав довжину 30 мм і виконував декілька важливих функцій в системі.

По-перше, він забезпечував перепад тиску проміж магнетроном та робочою камерою, коли газ надходить в канал 2.

По-друге, він обмежував потік реактивного газу в магнетрон з робочої камери, коли газ вводиться до джерела іонів (вхід газу 1).

По-третє, він фокусував потік іонів з плазми магнетрона на поверхню, яка обробляється.

Нарешті, конічний анод обмежував потік розпоршених атомів на стінки робочої камери.

Для вимірювання радіального розподілу густини іонного струму застосовувався зонд 3 розміром (5x5) мм, який радіально переміщувався вздовж поверхні столика для зразків. Також, в експериментах було використано тримач зразків з нагрівачем 4, який був змонтований на керамічних ізоляторах (Рис. 3.1).

Для вивчення розрядних характеристик та властивостей потоків заряджених частинок мішень магнетрона була виготовлена з нержавіючої сталі. Для технологічної апробації МПС використовувалися мішені чистих матеріалів: алюмінію, титану, танталу та інше.

Осадження плівок проводилося на різні підкладки, зокрема на кремнієві та скляні пластини, зразки з нержавіючої сталі різних розмірів. Типова товщина покриття становила 1-3 мкм, а час осадження склав від 10 до 30 хвилин.

Твердість осаджених покриттів вимірювалась у 5-10 різних точках кожного зразка за допомогою мікротвердоміра *Micron-Gamma*. Кристалічний та фазовий склад покриттів оцінювали за спектрами *XRD*, які було виміряно рентгенівським дифрактометром *XRD-6100 (Shimadzu)*.

Зображення магнетронного розряду без додаткового кінцевого анода та з анодом представлено на рисунку 3.4.

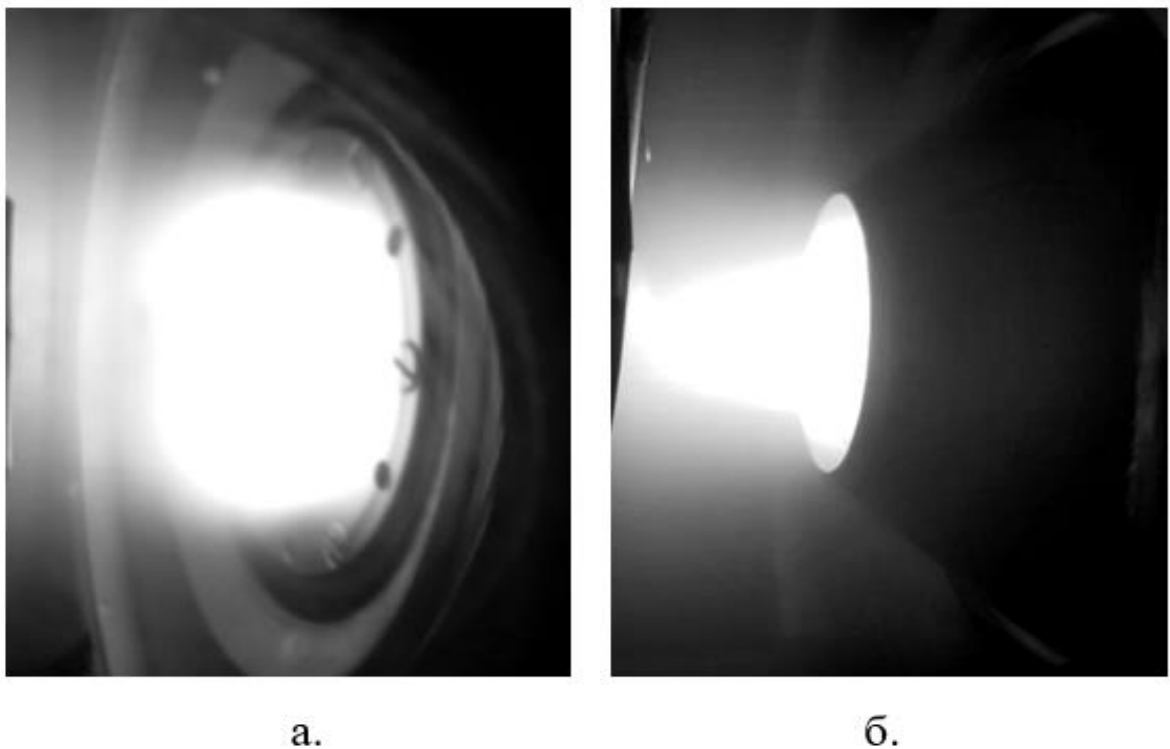


Рис. 3.4. Зображення магнетронного розряду з боку робочої камери:
(а) без додаткового кінцевого анода, (б) за наявності додаткового анода

Важливо зазначити, що величини напруги та струму ДІ можуть значно змінюватися протягом технологічного процесу. Це залежить від стабільності зовнішніх параметрів, таких як тиск і сорт робочого газу, температури столика для зразків, остаточного тиску в робочій камері та інших факторів. Таким чином, для забезпечення стабільних умов роботи джерела іонів необхідно використовувати належні методи діагностики та контролю і постійно моніторити всі параметри для кожного режиму роботи ДІ.

3.2. Основні розрядні характеристики МПС

В експериментальній частині роботи було виміряно криві виникнення розряду в джерелі іонів (ДІ) та магнетронного розряду (МР) – залежності порогового значення напруги U_p від напруженості магнітного поля H , вольт-амперні характеристики (ВАХ) за різних H і тиску робочого газу у вакуумній камері p_k . Також було досліджено залежності струму розряду I_p і струму на столик I_m від H за різних U_p і p_k .

Однією з важливих характеристик газорозрядного джерела іонів є процес запалювання/виникнення розряду, який відбувається при приподачі потенціалу на анод при заданих H і p . Криві запалювання надають інформацію про діапазон зовнішніх параметрів системи, при яких існує розряд в різних режимах і дозволяють належним чином окреслити «технологічне вікно» для цих величин.

Детальні дослідження запалювання розряду в ДІ «Радікал», близького за параметрами до нашого пристрою, було проведено в роботах [126–129]. У цілому, проведені дослідження відповідають результатам цих робіт. На Рис. 3.5 наведено типові криві запалювання розряду в кінчному джерелі іонів МПС в залежності від струму соленоїда для різних значень тиску газу в робочій камері. За характером наведених кривих видно, що зменшення тиску призводить до зміщення кривих у бік вищих значень напруги, проте їх загальна форма залишається незмінною.

На Рис. 3.6 наведено порівняльний аналіз залежності струму розряду I_d та струму мішені I_t від тиску в робочій камері для трьох різних випадків напуску робочого газу. У першому випадку подача газу здійснювалася в розрядний проміжок через анодну порожнину, у другому випадку газ подавався безпосередньо до камери, а в третьому випадку – одночасно в обидві області. За результатами порівняння графіків можна зробити висновок, що максимальний перепад тиску між джерелом іонів та камерою становить приблизно $p/p_k \approx 7$.

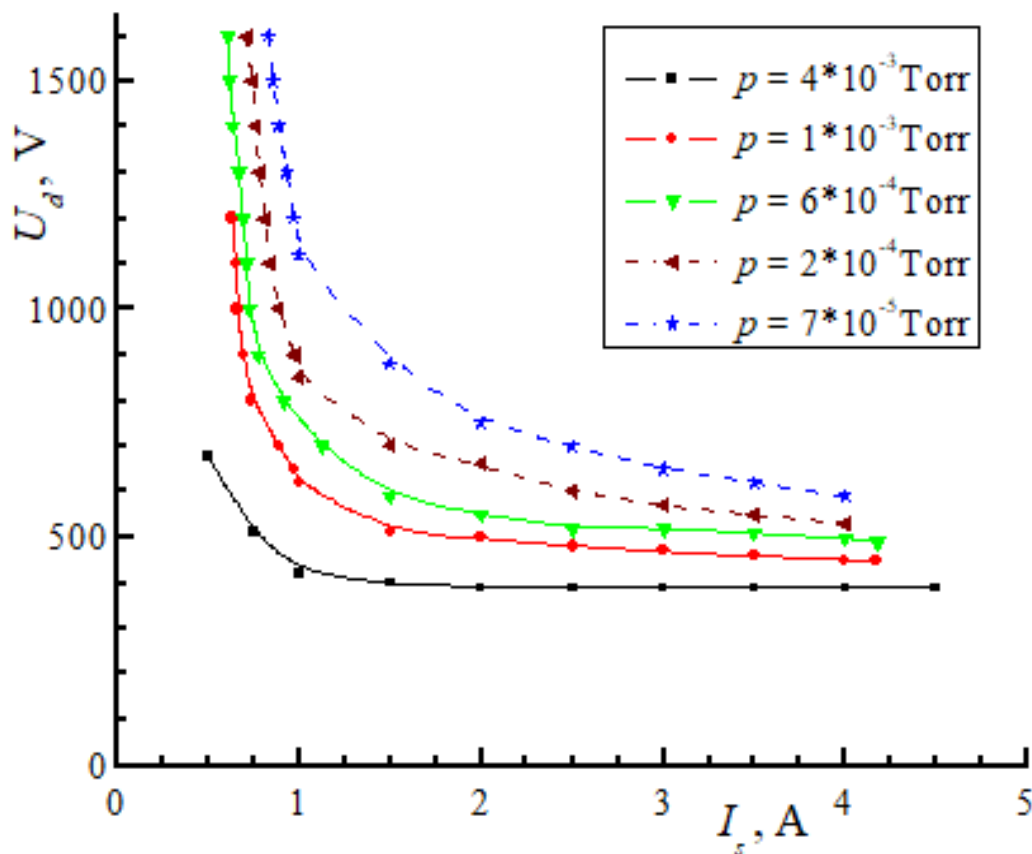


Рис. 3.5. Напряга запалювання розряду U в джерелі іонів в залежності від струму соленоїда I_c при різних тисках робочого газу (аргон)

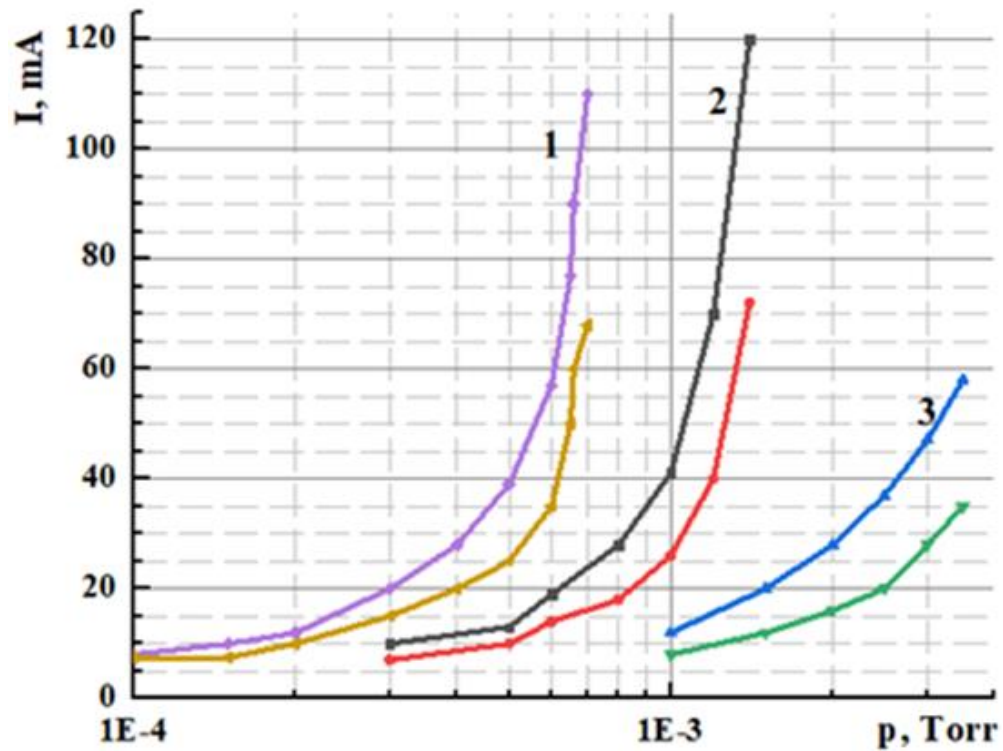


Рис. 3.6. Залежність струму розряду I_d (верхні криві) і струму мішені I_t від тиску в робочій камері для трьох напрямків введення газу. 1). Напуск газу в анодну порожнину. 2). Напуск газу одночасно в обидві області. 3). Напуск газу до робочої камери

Як свідчить графік 3 на Рис. 3.6, режим розряду змінюється з прискорювального на плазмовий, коли тиск газу в розрядному проміжку досягає критичного значення $p_i = (3-4) \text{ мТор}$. Ці режими відрізняються вольт-амперними характеристиками (ВАХ) та розподілом густини іонного струму в пучку. Рис. 3.7 демонструє ВАХ розряду в прискорювальному режимі при різних значеннях тиску в робочій камері p_k , а Рис. 3.8 відображає радіальний розподіл густини іонного струму для прискорювального та плазмового режимів роботи джерела іонів.

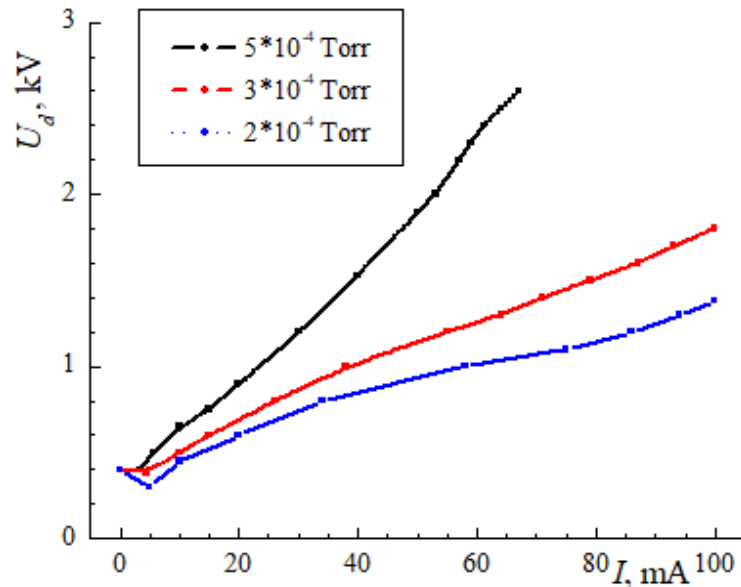


Рис. 3.7. Вольт-амперні характеристики джерела іонів у прискорювальному режимі при різних тисках робочого газу (аргон) в камері

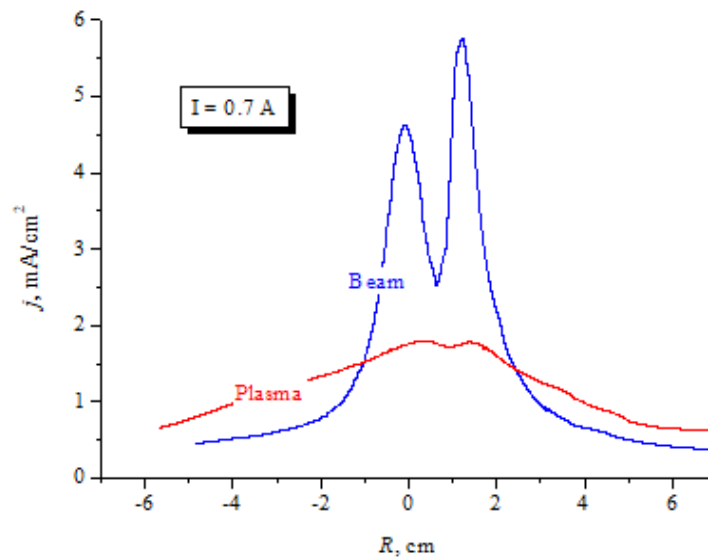


Рис. 3.8. Радіальний розподіл густини іонного струму в прискорювальному та плазмовому режимі роботи джерела іонів

На Рис. 3.9 представлено криві згасання магнетронного розряду за тиском робочого газу в залежності від струму соленоїда для трьох різних умов. У першому випадку столик для зразків було заземлено, у другому столік був під плаваючим потенціалом, а в третьому випадку – одночасно працювали магнетрон і джерело іонів.

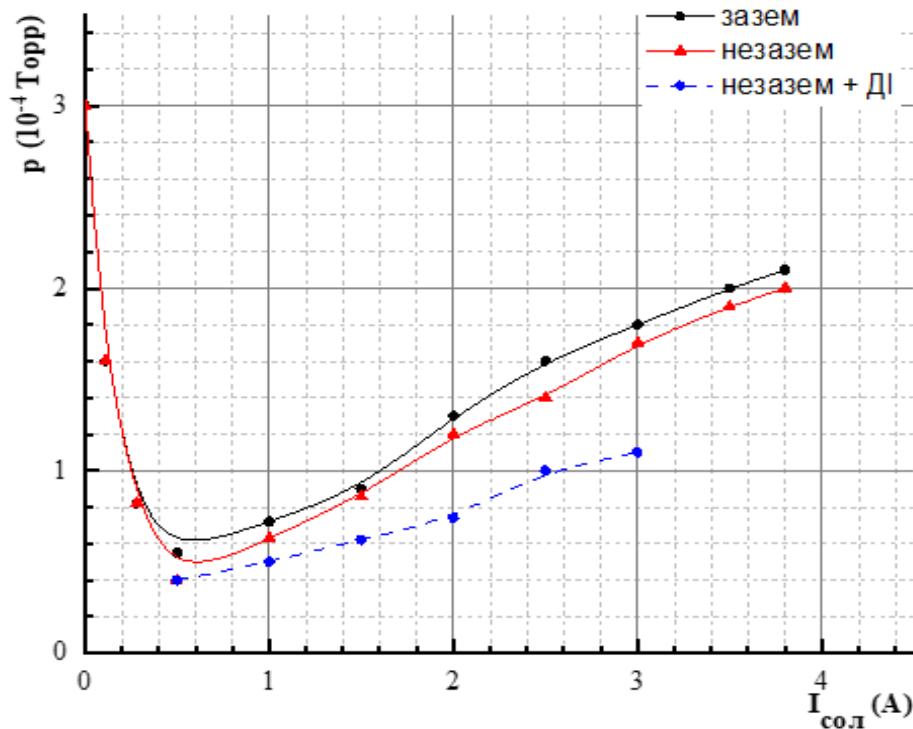


Рис. 3.9. Криві згасання магнетронного розряду за тиском робочого газу p в залежності від струму соленоїда I_s . Робочий газ – повітря

Порівняння кривих згасання магнетронного розряду з топологією силових ліній магнітного поля показало, що мінімальний тиск згасання відповідає збалансованому магнетрону, коли висота арок СЛМП, що виходять і повертаються на катод магнетрона, досягає свого максимуму.

Рис. 3.10 ілюструє вплив конічного анода на магнетронний розряд. З кривих запалювання видно, що обмеження об'єму магнетронного розряду конічним анодом при подачі газу в джерело іонів приводить до збільшення мінімального тиску p_{min} , необхідного для роботи магнетронного розряду, у 1,5 рази. Також струм соленоїда, який відповідає p_{min} , збільшується з 0,7 А до 1,5 А. Коли газ інжектуються в порожнину магнетрона, мінімальний тиск зменшується вдвічі (криві 2, 3) через виникнення перепаду тиску між магнетроном та робочою камерою.

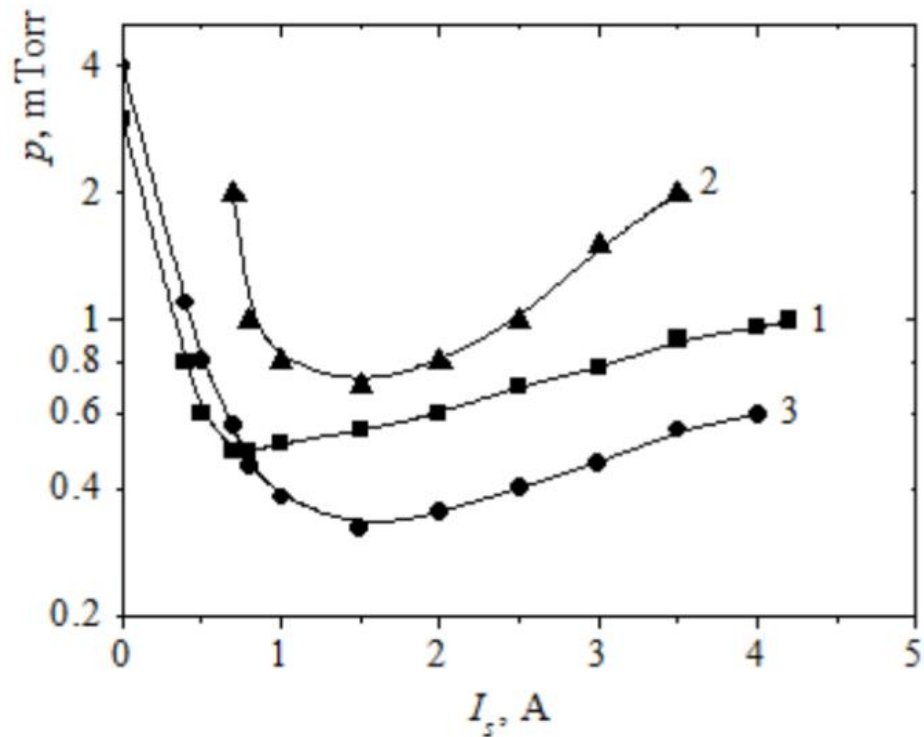


Рис. 3.10. Криві запалювання магнетронного розряду при різних каналах газонапуску: 1) без кінчного анода, напуск газу через канал 1; 2) з кінчним анодом, напуск газу через канал 2; 3) з кінчним анодом, напуск газу через канал 1

Для порівняння, Рис. 3.11 одночасно демонструє залежності струму та напруги від тиску робочого газу в камері для магнетрона (а) та джерела іонів (Рис. 3.11 б) при їх автономній роботі.

Як свідчать наведені графіки, при збільшенні тиску в камері напруга магнетрону монотонно зменшується при постійному струмі розряду.

У той же час, при тиску менше 1 мТор та постійній напрузі струм розряду джерела іонів зростає пропорційно тиску робочого газу. У цій області ДІ ефективно генерує сфокусований іонний пучок, який має значну (до 10 мА/см^2) густину струму іонів, а струм іонів, що надходить до столика, становить понад 80% струму розряду.

При досягненні тиску вище 3 мТорр джерело іонів переходить у плазмовий режим роботи, який характеризується значним струмом розряду,

відносно низькою напругою та відсутністю сфокусованого іонного пучка. У цьому режимі плазма повністю заповнює об'єм робочої камери, а струм іонів з ДІ розподіляється між усіма поверхнями, що обмежують плазму, включаючи столик для зразків, стінки камери та мішені магнетрона.

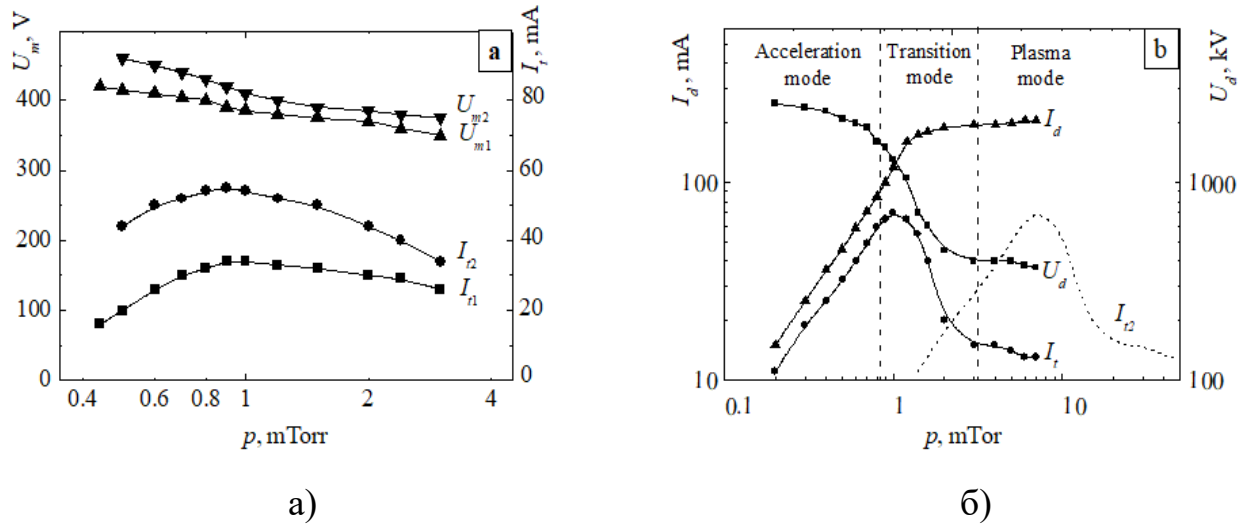


Рис. 3.11. (а) Напруга на магнетроні U_m і струм на столик I_t ($U_t = -75$ В) в залежності від тиску p (аргон подається через канал 2) при постійному струмі розряду: (1) $I_m = 300$ мА, (2) $I_m = 500$ мА.

(б) Напруга анода ДІ U_d , струм розряду I_d та струм на столик I_t ($U_t = 0$) в залежності від тиску робочого газу p (аргон подається через канал 1) при постійній потужності. Пунктирною лінією показано струм на столик I_2 при подачі аргону через канал 2

Ефективність роботи джерела іонів значно залежить від каналу подачі робочого газу. На Рис. 3.12 (а, б) для порівняння представлено воль-амперні характеристики ДІ для різних тисків газу в робочій камері при різних каналах подачі газу. Рис. 3.13 надає можливість порівняти ВАХ двох розрядів: магнетронного та джерела іонів у плазмовому режимі.

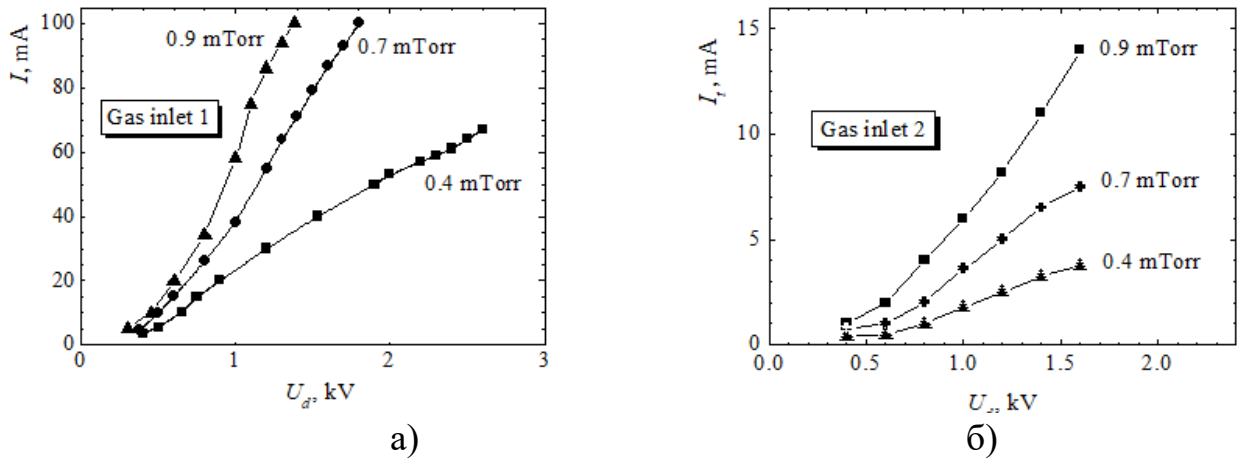


Рис. 3.12. Вольт-амперні характеристики джерела іонів у прискорювальному режимі при різних тисках аргону та різних каналах газонапуску. $I_s = 2$ А.

а) напуск газу в анодну порожнину, б) напуск газу в робочу камеру

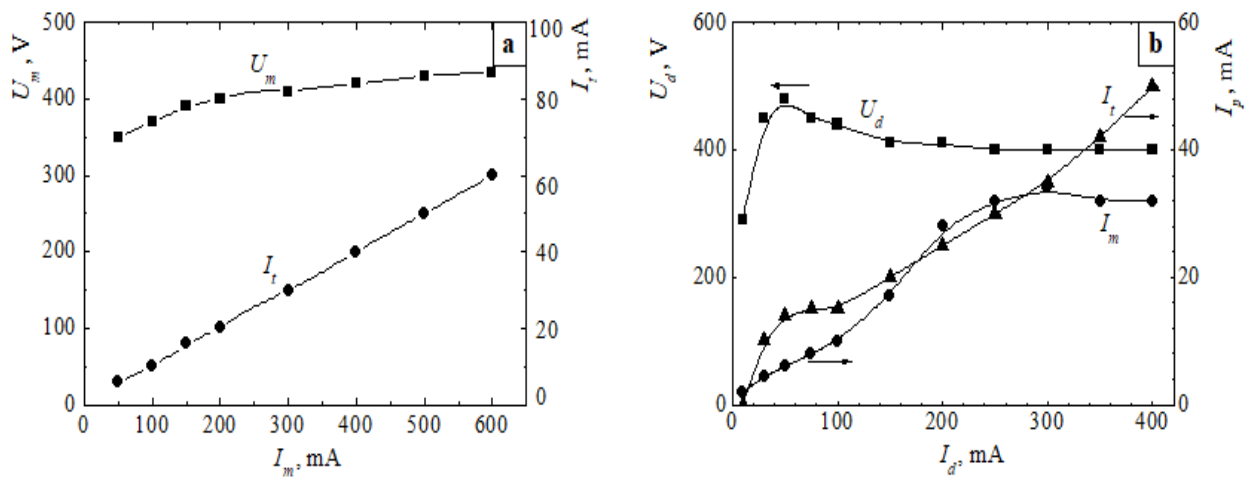


Рис. 3.13. (а) Напруга магнетрона U_m та струм на столик I_t в залежності від струму розряду магнетрона I_m ($p = 0,8$ мТорр); (б) Напруга на аноді ДІ U_d , струм на мішені магнетрона I_m і струм на столик I_t в залежності від струму на анод джерела іонів у плазмовому режимі ($p = 3$ мТорр)

У залежності від конфігурації магнітного поля можуть бути реалізовані різні типи режиму роботи магнетрона, зображення яких представлено на Рис 3.14.

У першому випадку (Рис. 3.14 а), коли силові лінії магнітного поля (СЛМП), що починаються від мішені, закінчуються на стінках вакуумної камери (Рис. 3.3 а), маємо незбалансований магнетрон першого типу.

У другому випадку (Рис. 3.14 б), коли майже всі СЛМП, що виходять із центру мішені, повертаються на мішень (Рис. 3.3 б), маємо збалансований тип магнетрона.

У третьому випадку (Рис. 3.14 в), коли значна частина периферійних СЛМП закінчується на столику для зразків (Рис. 3.3 в), реалізується незбалансований магнетронний розряд другого типу.



а.

б.

в.

Рис. 3.14. Зображення магнетронного розряду в трьох режимах при різних струмах соленоїда I_c : $I_c = 0$ (а), $I_c = 2$ А (б), $I_c = 4$ А (с)

Експерименти також демонструють, що зміна топології магнітних силових ліній також значно впливає на основні параметри магнетронного розряду – область існування розряду за тиском робочого газу і його вольт-амперні характеристики.

Важливо зазначити, що столик для зразків 2 (Рис. 3.1) є важливим елементом МПС. В залежності від потенціалу, він виконує різні функції та має значний вплив на параметри розряду. На графіках, зображених на Рис. 3.15 (а), показані типові вольт-амперні характеристики столика для

зразків при різних струмах соленоїда, а на Рис. 3.15 (б) представлено залежності струму на столик і його плаваючого потенціалу від струму соленоїда в різних режимах роботи МПС.

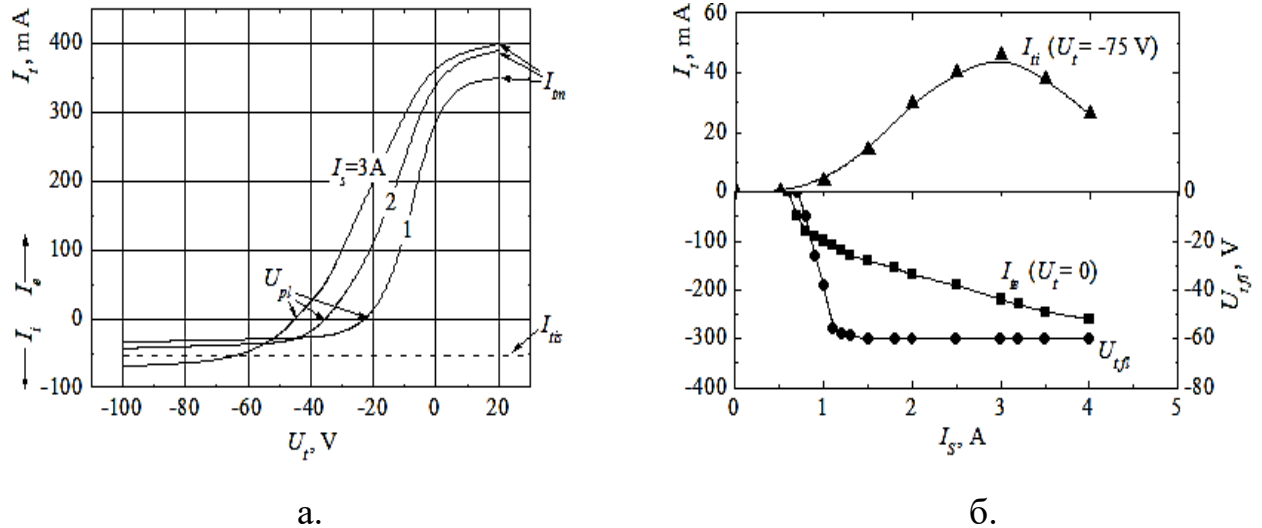


Рис. 3.15. а) Вольт-амперні характеристики столика для зразків при різних струмах соленоїда; б) залежності струму до столика при $U_t = (0,75)$ В та його плаваючого потенціалу U_p від струму соленоїда при автономній роботі магнетрона та джерела іонів.

$I_m = 400$ мА, $U_m = 400$ В, $I_d = 70$ мА, $U_d = 1,6$ кВ, $p = 0,8$ мТор (Аргон).

При роботі магнетрона плаваючий потенціал столика U_p залежить від магнітного поля. Як демонструє Рис. 3.15 (б), величиною струму соленоїда I_s , яка визначає магнітне поле, можна змінювати потенціал столика в діапазоні $U_p = -(20-60)$ В. У цьому випадку більшість електронів потрапляє на заземлений кінцевий анод та стінки камери. При роботі джерела іонів столик служить колектором іонного пучка. Плаваючий потенціал у цьому випадку є додатним та складає близько 40% анодної напруги джерела іонів.

Залежно від потенціалу столик може бути анодом ($U_t > 0$) та збирати електронний струм, що дорівнює струму іонів на мішень магнетрона I_m . Це приводить до збільшення потенціалу плазми та зменшенню U_m .

При негативних значеннях потенціалу $U_t < (-50) \text{ В}$, іонний струм на столик досягає насичення, а його величина визначається параметрами вторинної плазми магнетронного розряду.

У наведених на Рис. 3.11-Рис. 3.13 графіках представлено інтегральне значення струму заряджених частинок на столик для зразків. Однак, розподіл цих частинок по поверхні столика є неоднорідним. Для вивчення радіального розподілу потоків іонів й електронів було використано рухомий біля поверхні столика плоский зонд під різним потенціалом.

На Рис. 3.16 (а) представлено вольт-амперну характеристику зонда, розташованого на осі системи на відстані 10 мм від поверхні столика. Залежно від потенціалу зонд може збирати іони або електрони, що надходять із плазми магнетронного розряду. Рис. 3.16 (б) демонструє радіальний розподіл струму зонда при різних потенціалах.

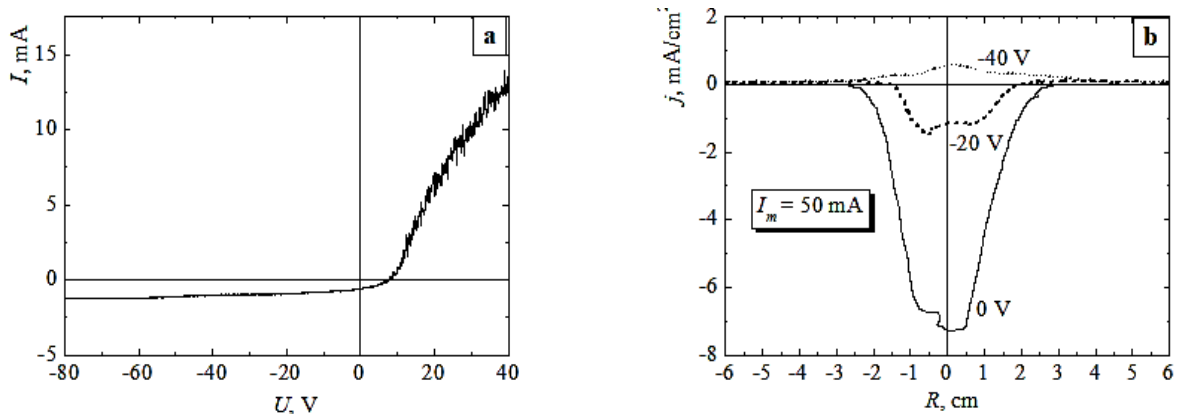


Рис. 3.16. (а) Типова вольт-амперна характеристика плоского зонда біля поверхні столика під час роботи магнетрона; (б) Радіальні розподіли струму зонда при різних потенціалах. $I_M = 50 \text{ мА}$

На Рис. 3.17 наведено радіальні профілі потоків іонів на столик, виміряні зондом у режимі іонного насичення, для магнетронного розряду (а) та джерела іонів (б) у залежності від струму соленоїда. З наведених графіків видно, що магнетронний розряд генерує максимальну густину іонного

струму на осі системи, яка швидко зменшується по радіусу, а магнітне поле впливає лише на амплітуду піку, а не на його форму.

На відміну від цього, іонне джерело створює кільцевий розподіл густини струму іонів з порожнечою в центрі. Змінюючи величину струму соленоїда, можливо дефокусувати пучок іонів і проводити його радіальне сканування.

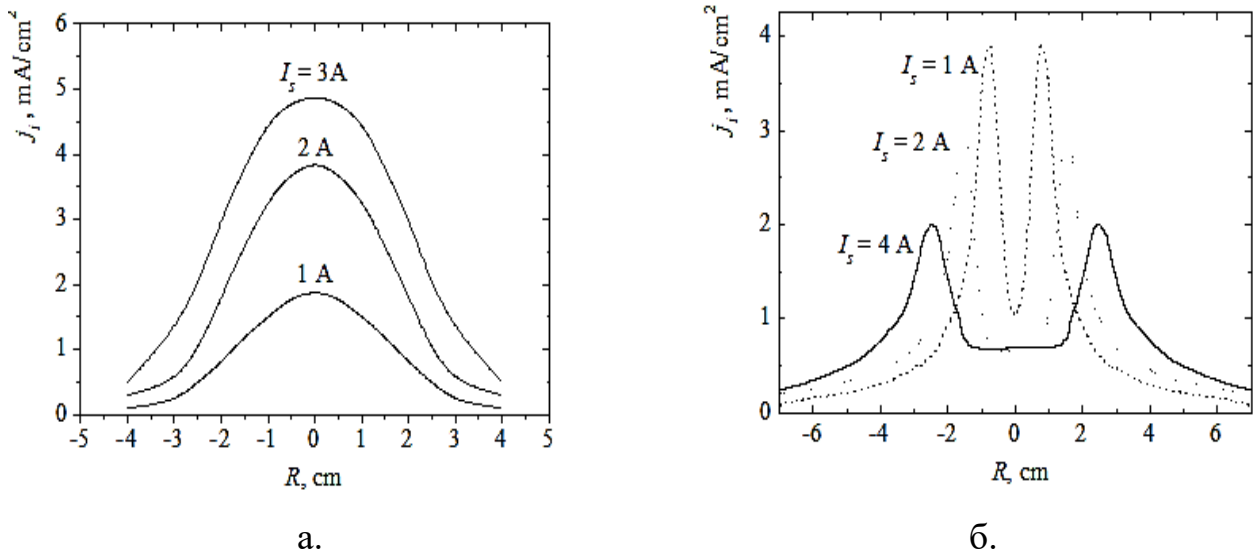


Рис. 3.17. Радіальні профілі густини струму іонів поблизу столика для магнетронного розряду (а) та джерела іонів (б) в залежності від струму соленоїда

3.3. Технологічна апробація МПС

Метою проведення технологічних випробувань було визначення оптимальних режимів роботи МПС для нанесення високоякісних алюмінієвих сполук типу Al_2O_3 на тестові зразки та дослідження їхніх параметрів.

Алюміній було обрано як матеріал для нанесення покриттів, оскільки властивості його сполук досконало вивчено й представлено в численних наукових роботах [130 – 135]. Також, останнім часом, було проведено багато досліджень з осадження стехіометричних плівок Al_2O_3 різними методами. Метою випробувань МПС було виявлення переваг та недоліків МПС у порівнянні з іншими пристроями, що використовуються для нанесення тонких плівок. Це дозволило зробити висновки про ефективність та перспективність використання МПС для нанесення покриттів для прикладних застосувань у різних галузях.

Процес нанесення покриттів складався з декільких етапів. Спочатку зразок було очищено спиртом в ультразвуковій ванні. Потім зразок розміщувався на столику в робочій камері, яку відкачували до залишкового тиску менше за (1×10^{-5}) Torr, щоб забезпечити мінімальну концентрацію домішок, і здійснювався напуск аргону до робочого тиску $(0,5-1,2)$ mTorr.

Наступним кроком було проведення очищення і активації поверхні зразка іонами аргону за допомогою ДІ. Для цього поверхню зразка сканували пучком іонів, змінюючи струм соленоїда.

Для нанесення покриття з Al_2O_3 на зразок, при закритій заслонці магнетрона, вмикався магнетронний розряд і проводилося його тренування протягом 5 хвилин. Далі через канал 1 (Рис. 3.1) в ДІ подавався потік кисню до величини, оптимальної для реактивного синтезу покриття з стехіометричного Al_2O_3 в площині столика для зразків.

Визначемо основну проблему реактивного іоно-плазмового синтезу покриттів у магнетронному розряді. На рисунку 3.18 представлено графіки,

які демонструють важливу особливість роботи МПС з реактивними газами, а саме: пасивація мішені та гістерезиси залежності напруги магнетрону та парціального тиску кисню в робочій камері від величини газопотоку O_2 . Залежності приведено для двох випадків: при використанні в системі додаткового конічного анода магнетрона та за його відсутності.

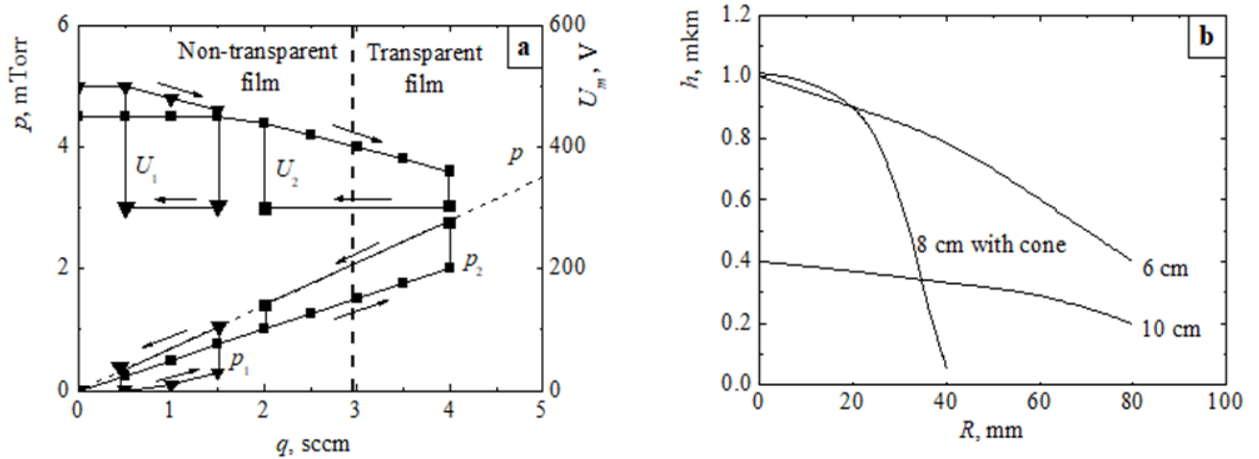


Рис. 3.18. Вплив наявності додаткового конічного анода магнетрона на технологічні параметри МПС:

а) напруга магнетрона U та парціальний тиск кисню в залежності від швидкості потоку O_2 . $p_{Ar} = 0,8$ м Torr, $I_m = 500$ mA (U_1 – без анода, U_2 – з конічним анодом);

б) залежність товщини покриття з Al_2O_3 від радіусу на різних відстанях від мішені магнетрона (6 см і 10 см без конічного анода, 8 см з конічним анодом).

Час осадження 10 хв, $I_m = 500$ mA, $p = 0,8$ м Torr.

Як видно з графіка для напруги магнетрона U (Рис. 3.18 а), за відсутності конічного анода магнетрона перехід розряду в режим пасивації, («отруєння» мішені) і суттєве зниження напруги до 300 В відбувається при низькому парціальному тиску кисню ($p = 0,2$ мTorr) і його потоку ($q(O_2) = 1,5$ sccm). Отримані покриття Al_2O_3 у всіх режимах були нестехіометричними, тобто непрозорими, чорними або коричневими.

Застосування конічного анода призвело до зсуву критичного переходу розряду в режим пасивації мішені в область більш високого парціального тиску кисню та його газопотоку та забезпечило можливість отримання прозорих стехіометричних покриттів по всій поверхні зразка при $q(O_2) > 3scst$ в досить широкому «технологічному вікні».

Зображення профілів товщини плівки чистого алюмінію вздовж радіусу зразка на різних відстанях від мішені магнетрона з конічним анодом та без нього представлені на Рис. 3.18 (б). Встановлено, що поверхня анода обмежує площу покриття, а однорідність близько 90% досягається на діаметрі 50 мм.

Швидкість нанесення покриття становила 16 нм/сек при струмі магнетронного розряду 500 мА.

З метою вивчення можливості керування процесом формування різних кристалічних фаз Al_2O_3 за допомогою іонного бомбардування було проведено серію експериментів, в яких варіювали температуру зразка та параметри іонного потоку. Результати досліджень впливу температури зразка та іонного бомбардування на властивості стехіометричних покриттів Al_2O_3 представлено на Рис. 3.19. З наведених графіків можна зробити наступні висновки:

- При температурі нижче $300^\circ C$ плівки Al_2O_3 , отримані методом магнетронного осадження без використання іонного джерела, завжди мають аморфну структуру. Це було підтверджено XRD аналізом, який показав низький рівень кристалічності та значення твердості.
- При збільшенні температури у плівках спостерігається зростання кристалічності, що приводить до збільшення значень твердості. При температурах вище $500^\circ C$ домінуючою стає γ -фаза Al_2O_3 , що приводить до зростання твердості.
- Додавання іонного бомбардування в процесі осадження плівки, підтверджує його значний вплив на параметри покриття. Так, твердість

плівки зростає до пікових значень близько 25 ГПа, що вказує на утворення α -фази.

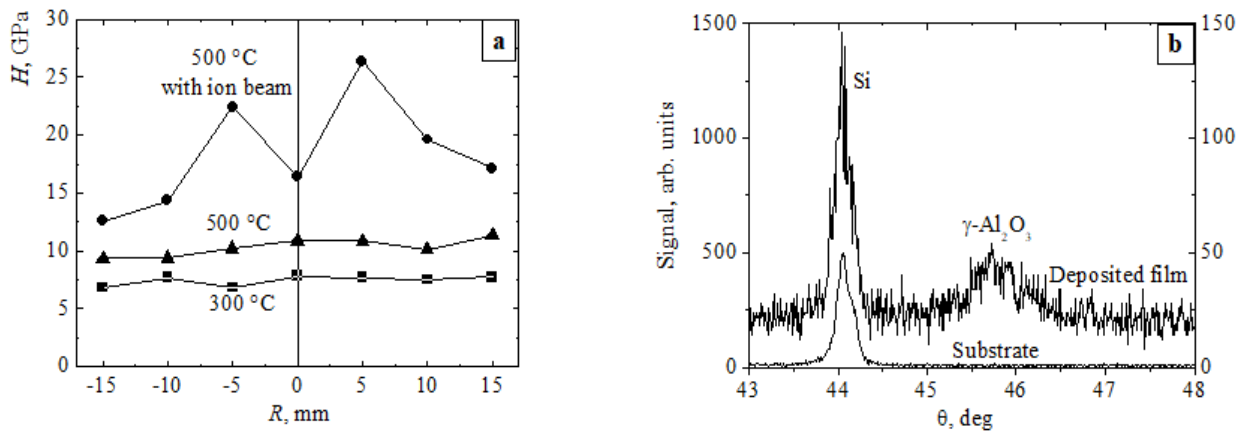


Рис. 3.19. Твердість покриттів з Al_2O_3 осаджених при різних температурах зразка та при різних умовах іонного бомбардування (а); XRD спектр покриття, осадженого при $500\text{ }^\circ\text{C}$ з іонним бомбардуванням (б)

Важливо зазначити, що максимальна температура, яка може бути досягнута за допомогою системи нагрівання зразка, становить $500\text{ }^\circ\text{C}$. Однак максимальна твердість була виявлена тільки в певній кільцевій області, що відповідає максимальній щільності струму іонного пучка ($0,2\text{ mA/cm}^2$), тоді як решта зразка заповнена покриттям в γ -фазі.

Інтегральна кількість α -фази Al_2O_3 в області вимірювання XRD була недостатньою, щоб виділити пік α -фази (Рис. 3.19 б). Це може бути пов'язано з тим, що розмір нанокристалітів, визначений за формулою Шеррера, складає 12 нм . При цьому спостерігається значне розширення піків γ -фази, що дозволяє оцінити розмір нанокристалітів.

Висновки до розділу 3

У розділі представлено новий, оптимізований за допомогою додаткового кінчного анода, дизайн комбінованої МПІС та наведено її фізичні та технологічні характеристики. Досліджено параметри іонного та

електронного потоків, які бомбардують зростаючу плівку. Проведена технологічна апробація МПС шляхом синтезу діелектричних покриттів типу Al_2O_3 з різною структурою.

Система забезпечує іонне бомбардування покриття, що зростає, з незалежним керуванням енергії в діапазоні (100-1000) eV та густини струму (0,1-10) mA/cm² потоку іонів і повну зарядову взаємокомпенсацію потоків іонів та електронів на діелектричні поверхні. Завдяки цьому доведено можливість контролювати кінетику росту стехіометричного покриття з Al_2O_3 при знижених температурах та отримати аморфні або нанокристалічні покриття розміром (10-12) нм з γ та α фазами.

Також одночасна робота магнетрона та джерела іонів продемонструвала переваги МПС перед МРС, а саме:

1. Зниження мінімального тиску, необхідного для утворення магнетронного розряду в 1,5-2 рази.
2. Зменшення напруги магнетронного розряду на (50-100) В і стабілізація його функціонування при тисках газу, менших за 1 мТорр.
3. Можливість компенсації струму іонного пучка потоком електронів з магнетронної плазми й синтезу тонких діелектричних плівок без пошкоджень.
4. Спроможність проводити реактивний іонно-плазмовий синтез стехіометричних покриттів при параметрах поза зони пасивації мішені магнетрона.

РОЗДІЛ 4

КОМБІНОВАНА МАГНЕТРОННА ІОННО-ПЛАЗМОВА РОЗПОРОШУВАЛЬНА СИСТЕМА

Для формування наноструктурних покриттів на термочутливі матеріали та зниження внутрішніх напруг у зростаючих плівках необхідно формувати іон-електронні потоки з відносно низькою енергією ($1,0-200$) eV та керувати густиною струму заряджених частинок у діапазоні ($0-10$) mA/cm². Також при нанесенні діелектричних покриттів додатковою умовою є повна зарядова взаємна компенсація струмів іонів та електронів на плівки в процесі їх утворення.

Комбінована магнетронна іонно-променева система, яка представлена в 3 розділі, у першу чергу, призначена для синтезу надтвердих пластичних покриттів в області великого співвідношення потоку нерівноважної енергії на один конденсований атом ($10-1000$) eV/ат. діаграми Торнтон. Для синтезу покриттів в області малих значень цього параметра (менше 10 eV/ат.) в МПС необхідно було провести перевлаштування конструкції джерела іонів. Головною метою реконструкції МПС була оптимізація плазмового режиму роботи ДІ шляхом зменшення напруги на розряді та відпрацювання ефективних засобів керування величиною густини струму іон-електронного потоку на столик для зразків.

Таким чином, завданнями цього етапу роботи було:

- визначення факторів, які впливають на генерацію вторинної плазми та, відповідно, розподіл потоків низькоенергетичних іонів;
- дослідження параметрів іон-електронного потоку на столик: величини та просторового розподілу густини струму іонів, енергетичних спектрів іонів і вплив зовнішніх факторів на ці величини;
- вивчення механізму формування прианодного шару електронів у плазмовому режимі роботи ДІ.

4.1. Експериментальне обладнання та методики вимірювань

Модифіковану для роботи в плазмовому режимі схему магнетронної іонно-плазмової системи (МПС) представлено на Рис. 4.1. У порівнянні з іонно-променевою системою (Рис. 3.1), у цій конструкції було розширено вихідний канал джерела іонів до *15 мм* та змінено місце знаходження анода. Оптимізація розташування та геометрії анода та катодів-магнітопроводів джерела іонів проводилося відповідно до топології силових ліній магнітного поля (СЛМП), яку було розраховано за допомогою програми «COMSOL Multiphysics 5.6.» (Рис. 4.2).

Метою цих перетворень було забезпечити більш ефективне постачання первинних електронів в прианодний шар ДІ та поліпшення магнітної ізоляції поверхні аноду.

Для вимірювань інтегрального просторового розподілу потоку іонів у камері було змонтовано додатковий ізольований циліндричний електрод діаметром *120 мм* та довжиною *60 мм*.

Також у робочій камері було розташовано рухомий по радіусу плоский зонд 3 для вимірювання розподілу густини струму заряджених частинок.

За центральним отвором (діаметр *5 мм*) у столику для зразків 2 було змонтовано односітковий зонд для вимірювання енергетичних спектрів іонів. Діаметр колектора зонда – *7 мм*, сітка зонда мала прозорість *50%* та розміром комірок *0,3* на *0,3 мм*. Щоб відхиляти струм електронів, на сітку подавався негативний відносно камери постійний потенціал (*-100 В*), а позитивний відносно камери потенціал величиною (*0-1000 В*) для гальмування іонів подавався на колектор зонда.

Дослідження енергетичних спектрів іонів проводилося двома засобами. Для попередніх вимірювань та відпрацювання методики використовувалася графічна побудова гальмівних характеристик потоку іонів у ручному режимі за допомогою аналогових приладів з подальшим диференціюванням чисельним методом.

У подальшому було використано універсальний прилад «Plasmameter», призначений для автоматизованих вимірювань параметрів плазми в широкому діапазоні величин струму та енергії заряджених частинок. Результати вимірювань виводились безпосередньо на комп'ютер.

Решта складових елементів системи та сама, як в іонно-променевому варіанті, що детально описано в розділі 3.1.

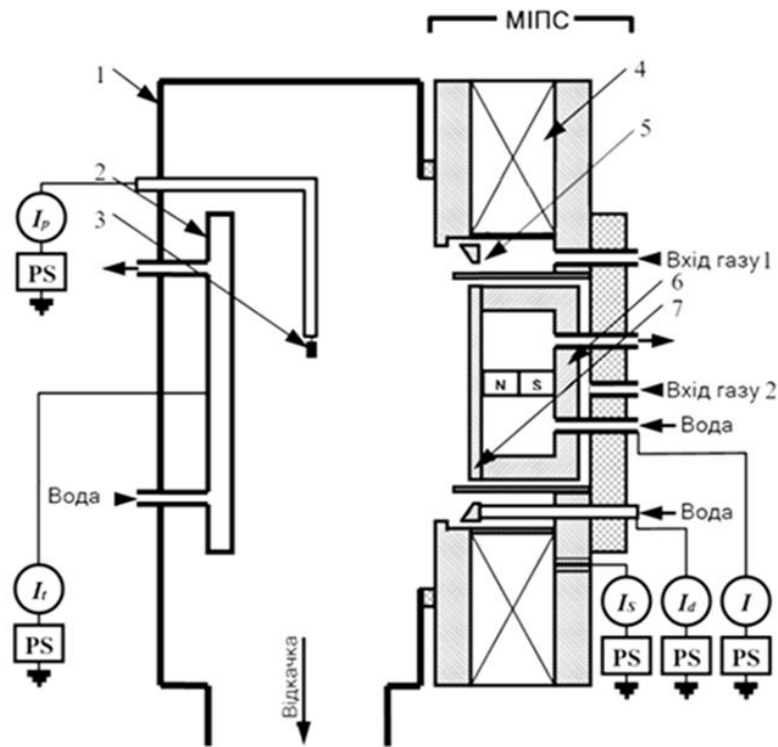


Рис. 4.1. Принципова схема конструкцій МІПС:

1 – вакуумна камера, 2 – столик для зразків з водяним охолодженням, 3 – плоский зонд для вимірювання густини струму заряджених частинок, 4 – соленоїд, 5 – анод джерела іонів, 6 – магнетрон, 7 – мішень магнетрона.

На Рис. 4.3 представлено вигляд комбінованої магнетронної іонно-плазмової системи з боку робочої камери.

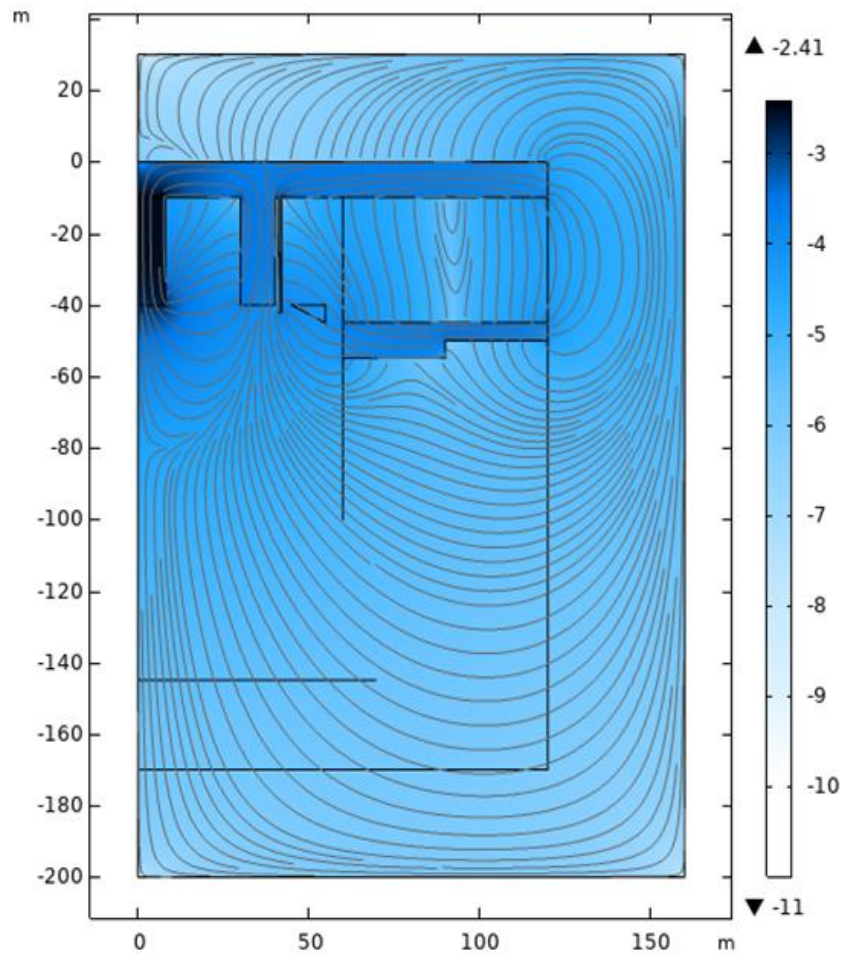


Рис. 4.2. Топологія силових ліній магнітного поля в МІПС, що розраховано за допомогою програми «COMSOL Multiphysics 5.6.». $I_c = 2 A$

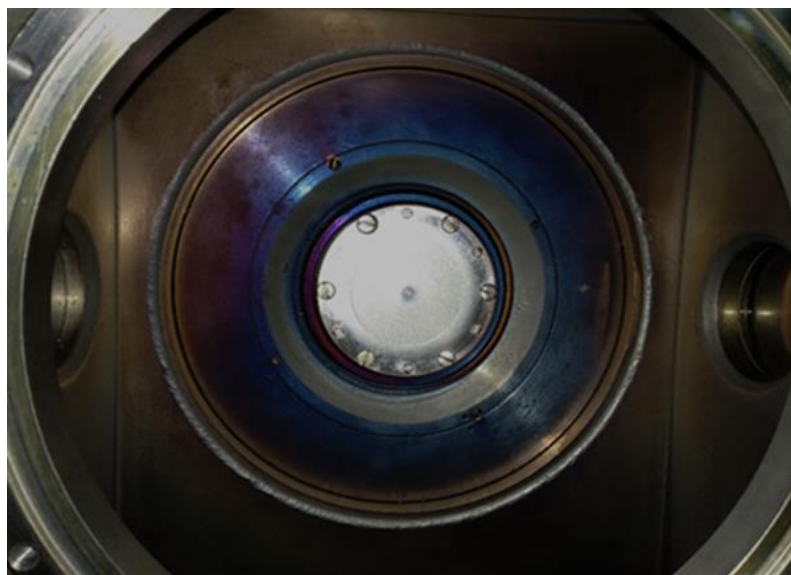


Рис. 4.3. Зовнішній вигляд комбінованої магнетронної іонно-плазмової системи з боку робочої камери

4.2. Експериментальні результати

У модифікованій МПС було проведено дослідження параметрів джерела іонів (ДІ) та магнетронного розряду (МР) при їх автономній та одночасній роботі від тиску робочого газу p у вакуумній камері, струму соленоїда I_S , а також вольт-амперні характеристики та проаналізовано зміну цих характеристик у порівнянні з іонно-променевою системою. В усіх експериментах матеріалом мішені магнетрона була нержавіюча сталь, а робочим газом служили повітря або аргон.

2.4.1. Залежності параметрів МПС від тиску робочого газу

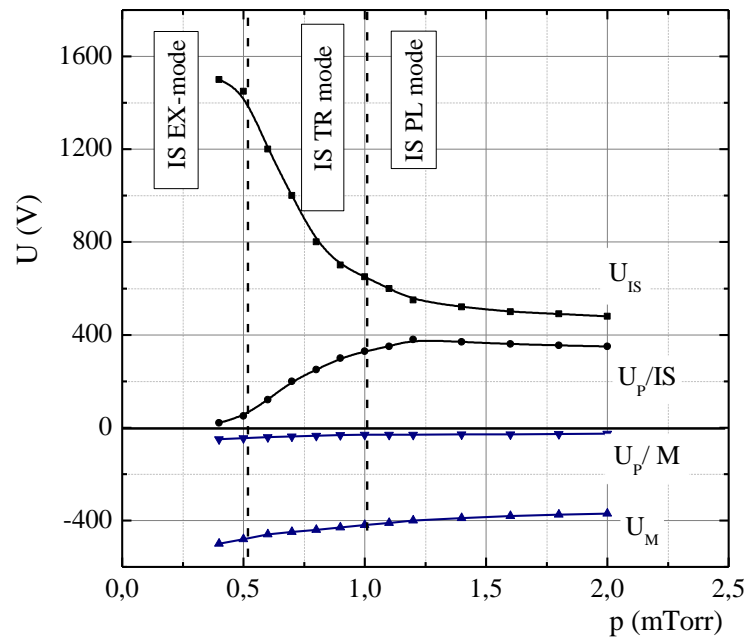
На Рис. 4.4 (а) представлено залежності напруг U_{IS} ДІ, U_M МР та плаваючого потенціалу зонда U_P від тиску p у робочій камері. Цим графіками відповідають залежності струму розряду ДІ - I_{IS} , струму МР - I_M , а також струму іонів на столик для зразків для цих розрядів (I_T / MD , I_T / IS), які наведені на Рис. 4.4 (б).

За характером цих залежностей і величиною U і I можна виділити два режими роботи ДІ, що істотно відрізняються за параметрами:

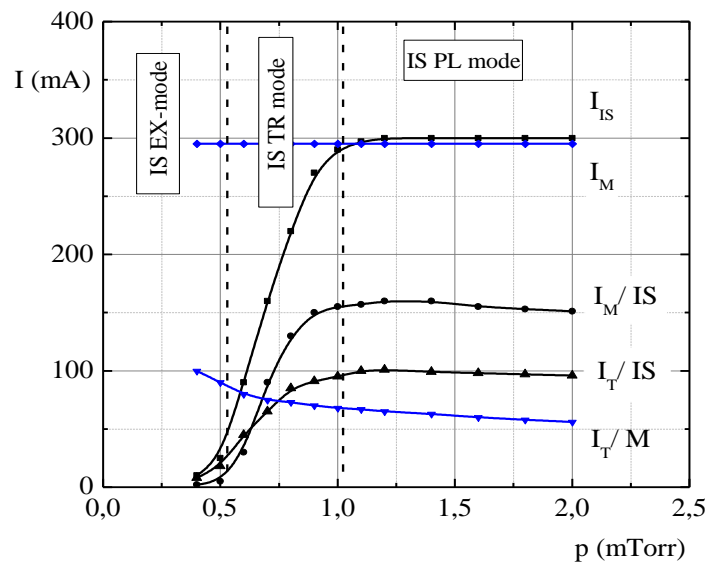
- низьковольтний, потужнострумний (плазмовий) режим, який на рисунках 4.4 (а, б) виділений як IS PL mode;
- високовольтний, слабкострумний (прискорювальний) режим – IS EX mode.

Аналогічні режими спостерігались в іонно-променевої системі, але перехід у плазмовий режим (TR mode) був за тиску 7 mTorr при напуску газу в робочу камеру (Рис. 3.6). У той же час, при зниженні тиску робочого газу магнетронний розряд згасав без переходу у високовольтний режим. На Рис. 4.5 представлено криві виникнення ($MD \text{ on}$)/згасання ($MD \text{ off}$) магнетронного розряду та границі перехідного режиму ДІ за тиском робочого газу p в залежності від величини струму соленоїда I_S . Як видно з наведених графіків,

існує оптимальна конфігурація СЛМП у системі для роботи при p менше за 1 мТорр. Дослідження магнітного поля, які наведено далі, показали, що цей мінімум відповідає максимальній висоті арко СЛМП, які виходять з мішені магнетрона.



а.



б.

Рис. 4.4. а) Залежності напруг на ДІ U_{IS} і МР U_M , а також плаваючого потенціалу зонда U_P від тиску p у робочій камері; б) Залежності струму розряду ДІ - I_{IS} , струму МР - I_M , струмів іонів на столик I_T / MD , I_T / IS і мішеней магнетрона I_M / IS при роботі ДІ від тиску p у робочій камері.

$$I_S = 1.25 \text{ A}, I_M = I_{IS} = 300 \text{ mA}$$

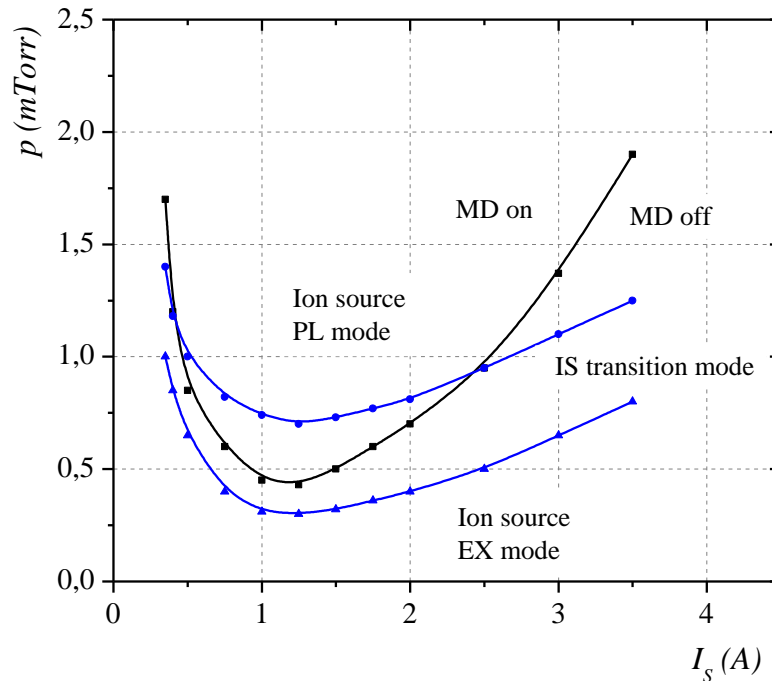


Рис. 4.5. Криві виникнення (*MD on*)/згасання (*MD off*) магнетронного розряду від величини струму соленоїда I_S та межі існування за тиском робочого газу p для різних режимів ДІ в залежності від величини струму I_S . $I_M = I_{IS} = 300 \text{ mA}$

2.4.2. Вольт-амперні характеристики МПС

Необхідно відзначити, що при автономній роботі ДІ в плазмовому режимі МПС катодами системи, тобто електродами, на які виходить струм іонів з плазми та з прианодного шару, є столик (3), мішень магнетрона (6) та стінки робочої камери (Рис. 4.1). Для більш детальних вимірювань розподілу струму іонів у камері було змонтовано додатковий циліндричний електрод, діаметром 120 мм та довжиною 60 мм, електрично ізольований від камери. Цей електрод локалізував об'єм плазми між магнетроном та столиком і дозволяв більш точно вимірювати інтегральний струм іонів та його розподіл по катодах. У той же час, було визначено суттєвий взаємозв'язок між потенціалом електродів та напругою на розряді й інтенсивністю генерації

іонів. На Рис. 4.6 наведено вольт-амперні характеристики ДІ та величину насичення струму іонів на столик (потенціал (-30) В) від струму розряду ДІ I_{IS} при заземленому й ізольованому електроді.

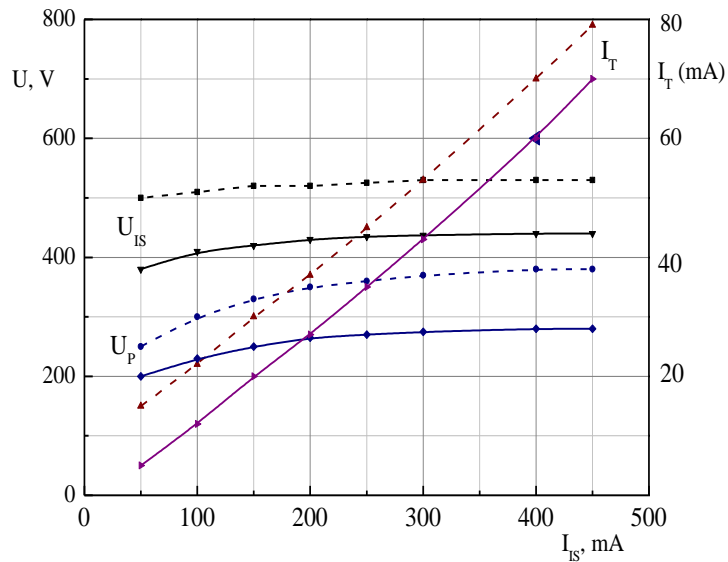


Рис. 4.6. Вольт-амперна характеристика джерела іонів $U_{IS} = f(I_{IS})$, залежності струму іонів на столик I_T (потенціал зміщення (-100) В) та плаваючого потенціалу U_p від струму розряду ДІ I_{IS} у плазмовому режимі. Суцільні лінії – електрод під «землею», пунктирні лінії – електрод під плаваючим потенціалом. $p = 1.2 \text{ мТорр}$, $I_s = 1.25 \text{ А}$

Як демонструють наведені графіки, ВАХ ДІ має стабілітронний по напрузі характер, струм іонів на столик лінійно залежить від струму розряду, а потенціал плазми складає $U_p = (0,5-0,75) U_{IS}$. У той же час, наявність ізольованої поверхні додаткового електрода приводить до суттєвого підвищення (приблизно на 25%) величини цих параметрів.

Гальмівні характеристики струму іонів із плазми, які наведено на Рис. 4.7, підтверджують, що основна частина іонів генеруються в плазмі і, відповідно, мають енергію близько до U_p . Одночасно існують високоенергетичні «хвости» в енергетичному спектрі іонів, які досягають потенціалу аноду U_{IS} .

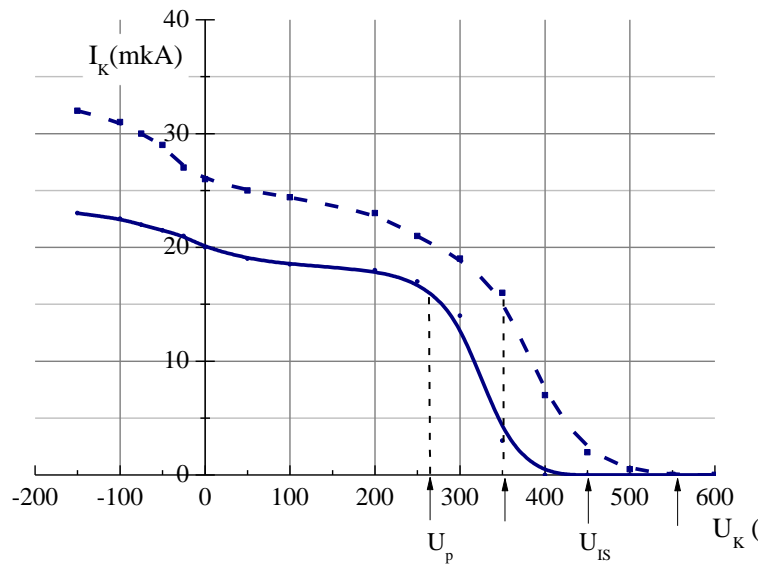


Рис. 4.7. Гальмівні характеристики струму пучка іонів відповідно до режиму на Рис. 4.6. Неперервна лінія – електрод під «землею», пунктирна лінія – електрод під плаваючим потенціалом. $I_{IS} = 200 \text{ mA}$

Наступним етапом досліджень було вивчення ВАХ МПІС при спільній системі електроживлення ДІ та МР, повністю електрично ізольованій від камери та інших електродів. Зазначимо, що при такому засобі живлення системи, негативний відносно камери потенціал магнетрона автоматично встановлюється на рівні, який забезпечує інжекцію в робочу камеру струму електронів з магнетрона з величиною, що рівна струму іонів з плазми та прианодного шару ДІ. Таким чином у системі генерується повністю скомпенсований за струмом іонно-електронний потік, або, іншими словами, направлений зовні потік плазми. Цей режим, значною мірою, еквівалентний режиму автономної роботи ДІ при ізольованих столику та електроду, за винятком часткового відходу іонів на камеру.

На Рис. 4.8 представлено залежності напруги між анодом ДІ та катодом МР – $U(IS-MD)$, плаваючого потенціалу корпусу магнетрона відносно камери $U_P(MD)$ та іонного струму на столик I_T (потенціал відносно камери $(-50) \text{ B}$) від струму розряду. Також на рисунку зображено плаваючий

потенціал зонда φ_p відносно камери. Різниця між $U(IS-MD)$ та $U_p(MD)$ складає додатний відносно камери потенціал анода ДІ і показана на рисунку.

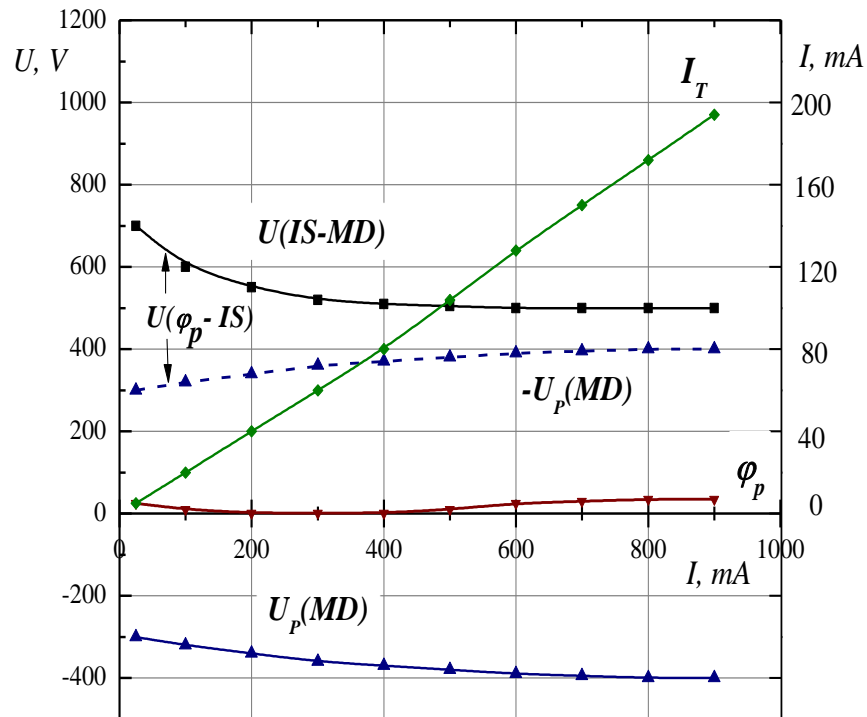


Рис. 4.8. Залежності напруги між анодом ДІ та катодом МР – $U(IS-MD)$, плаваючого потенціалу корпусу магнетрона відносно камери $U_p(MD)$ та іонного струму на столик I_T (потенціал відносно камери $(-50)V$) від струму розряду. Робочий газ – аргон, $p = 1.2 \text{ мТорр}$, $I_s = 1.25 \text{ А}$

Детальні характеристики автономної роботи магнетронного розряду при різних зовнішніх параметрах системи представлено в третьому розділі (п. 3.2). У цьому режимі анодом МР була робоча камера, столик та додатковий електрод, а негативний потенціал подавався на корпус магнетрона. Як показали дослідження, в іон-променевої модифікації МПС розряд в ДІ суттєво не впливає на параметри МР.

У іон-плазмовій модифікації МПС з окремими джерелами електроживлення ДІ і МР було встановлено значний взаємовплив цих розрядів. На Рис. 4.9 (а) представлено поєднану ВАХ магнетрона та ВАХ ДІ

за присутності МР з постійним струмом розряду $I_M = 300 \text{ mA}$. На цьому рисунку також показано, як змінюється потенціал плазми U_P та напруга на МР U_M при зростанні струму розряду ДІ. На Рис. 4.9 (б) представлено залежності струму іонів на столик від розрядних струмів МР і ДІ для $I_S = (1,0 \text{ та } 2,5) \text{ A}$, відповідно до Рис. 4.9 (а).

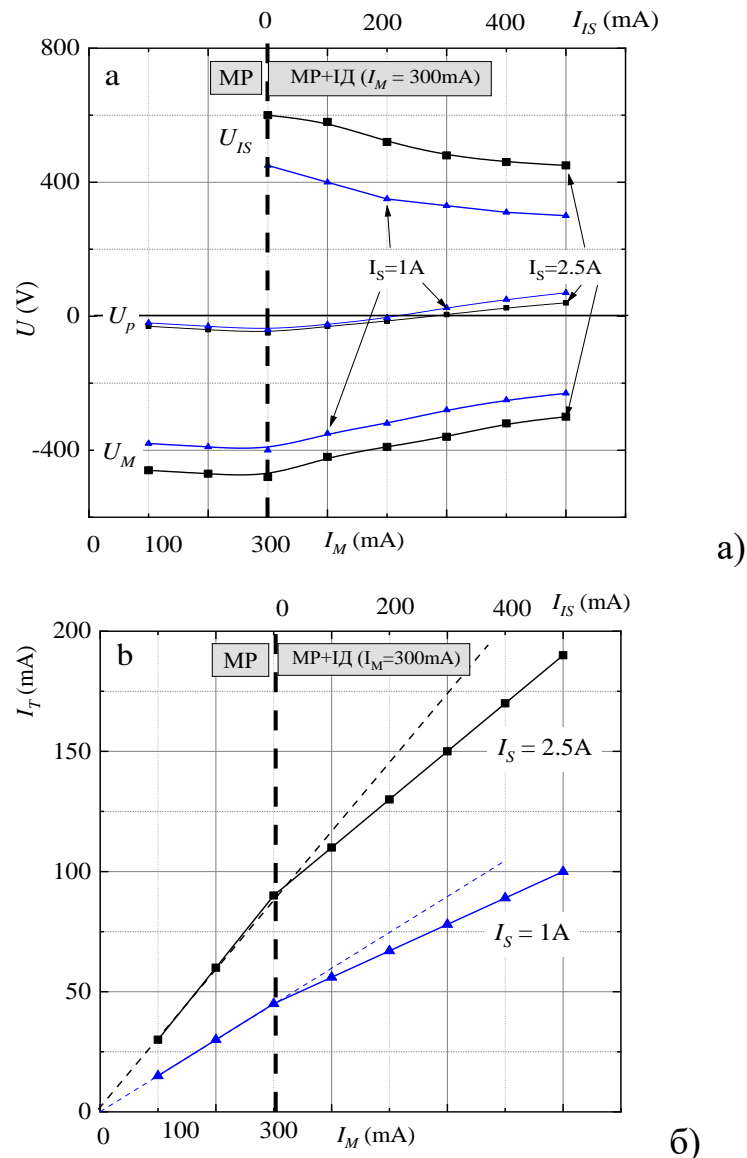


Рис. 4.9. а) ВАХ магнетронного розряду поєднана з ВАХ джерела іонів за присутності МР з постійним струмом розряду $I_M = 300 \text{ mA}$ та залежність потенціалу плазми U_P від I_M та I_{IS} ; б) Залежності струму на столик ($U_T = -30 \text{ V}$) від розрядних струмів МР та ДІ. $I_S = (1,0; 2,5) \text{ A}$. Тиск робочого газу (повітря) $p = 0,9 \text{ mTorr}$

На Рис. 4.10 наведено енергетичні спектри потоку іонів на столик, які отримано за допомогою приладу «Plasmameter», при автономній роботі МР та одночасній роботі МР та ДІ при однакових струмах розряду 300 мА .

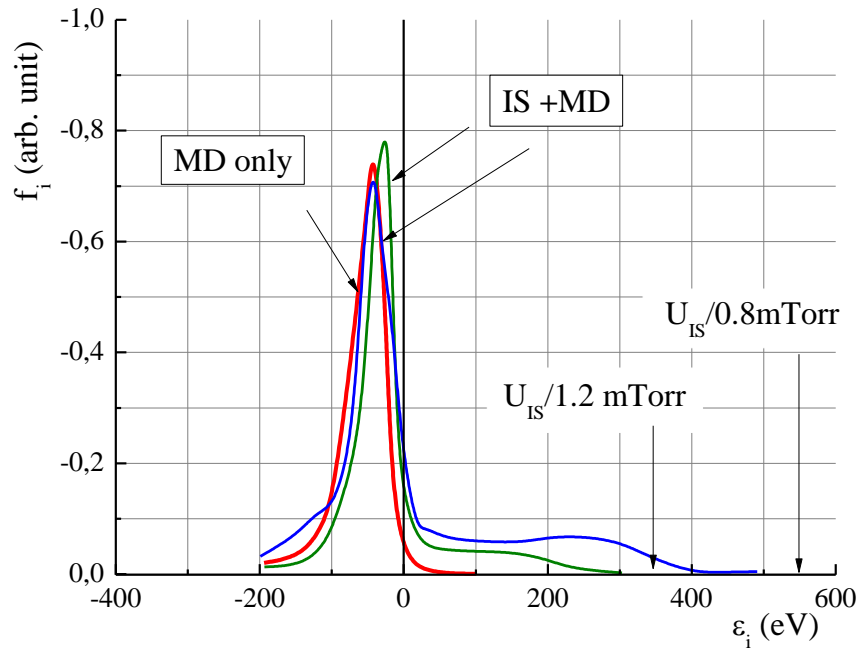


Рис. 4.10. Енергетичні спектри потоку іонів при різних режимах роботи МПС, які отримано за допомогою приладу «Plasmameter». (МР) – при автономній роботі магнетронного розряду, (МР+ДІ) – одночасно працюють магнетрон та ДІ

$p = 0,8\text{ мТорр } U_{IS} = 550\text{ В}; p = 1,2\text{ мТорр } U_{IS} = 350\text{ В}. I_M = I_{IS} = 300\text{ мА}.$

Наведені спектри свідчать про те, що МР генерує низькоенергетичну ($10\text{-}30\text{ eV}$) складову потоку іонів, яку визначає потенціал плазми відносно камери та струм МР, а ДІ – високоенергетичну, яка пропорційна струму розряду ДІ (Рис. 4.10 б). Як видно з рисунку, високоенергетична складова має вид «плато» з максимумом енергії відповідно до наруги на аноді ДІ U_{IS} . Таким чином, при спільній роботі МР та ДІ з незалежними джерелами електроживлення можна окремо керувати низько- та високоенергетичними складовими потоку іонів.

Одночасно МР є джерелом струму електронів, який може повністю компенсувати заряд струму іонів, про що свідчить зміна знаку плаваючого потенціалу зонда U_P при $I_M \approx I_S$. Цей режим еквівалентний роботі МПС із загальним джерелом живлення ДІ і МР.

2.4.3. Залежності параметрів МПС від магнітного поля

Топологію силових ліній магнітного поля (СЛМП) в МПС та в робочій камері, яку було розраховано за допомогою програми «COMSOL Multiphysics 5.6.», при різних струмах соленоїда I_C представлено на Рис. 4.11.

Як видно з Рис. 4.11, магнітне поле розповсюджується у всьому просторі робочої камери, а його величина складає десятки ерстед при струмі соленоїда більше 0,5 А. Цього достатньо для намагнічування низькоенергетичних електронів і формування амбіполярного електричного поля в плазмі відповідно до структури СЛМП, що відомо як плазмо-оптичний ефект. Це демонструє перерозподіл струму іонів по електродах у камері при зміні магнітного поля, який представлено на Рис. 4.12.

Після порівняння залежностей, приведених на Рис. 4.12, з топологією СЛМП, що наведено на Рис. 4.11, можна зробити наступні висновки:

1. При роботі ДІ в автономному режимі з заземленими електродами перерозподіл струму іонів на столик, електрод і мішень магнетрона визначається розміром області в просторі між мішенню магнетрона і столиком, обмеженою арками СЛМП. Максимум струму I_M / I_S (Рис. 4.12 б) відповідає максимальній висоті арок (близько 100 мм) при $I_S = 0.4$ А (Рис. 4.11).

2. При зростанні струму соленоїда та збільшенні області, з якої СЛМП йдуть на столик і електрод, струми іонів I_T та I_E зростають (Рис. 4.12 б).

3. Магнітне поле суттєво не впливає на напругу на аноді ДІ та потенціал плазми.

4. Мінімальний тиск згасання МР (Рис. 4.3) відповідає максимальній висоті арок СЛМП, які виходять та повертаються на мішень магнетрона при $I_S = 1,0 A$, що відповідає збалансованому типу магнетронного розряду.

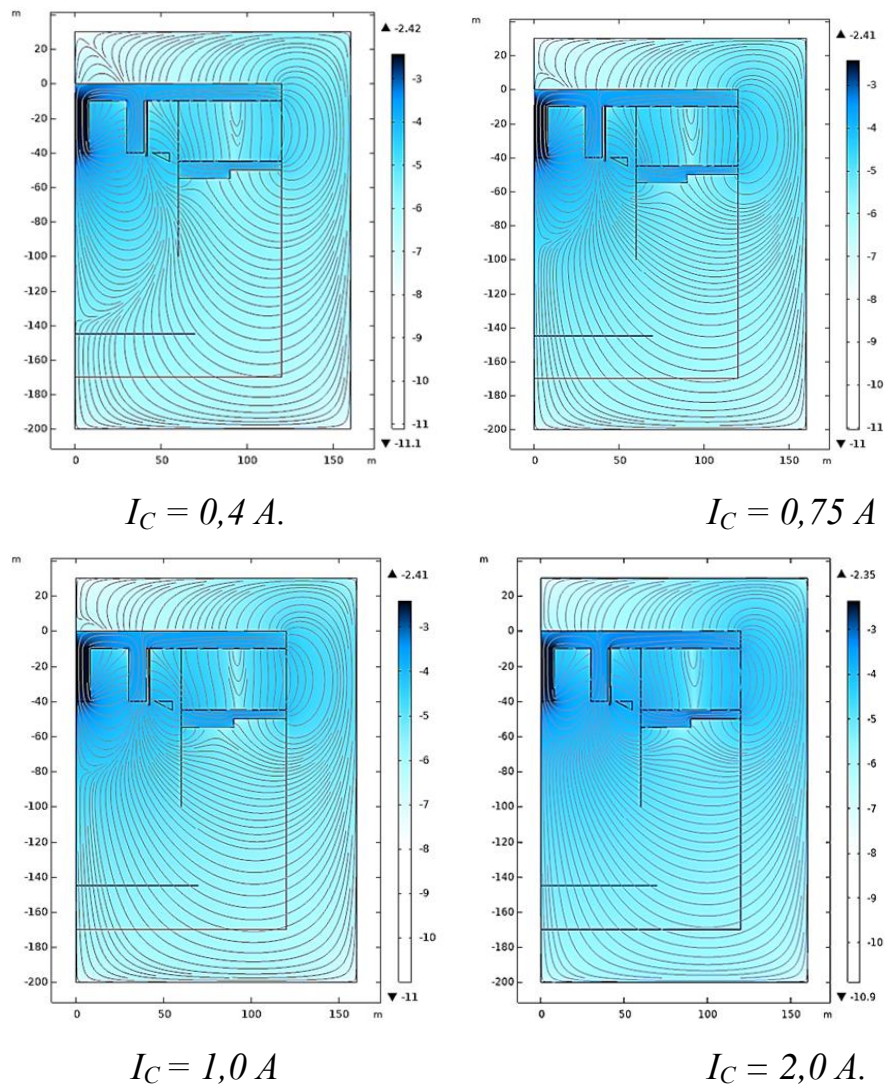


Рис. 4.11. Структура СЛМП у МПС та робочій камері при різних струмах соленоїда I_C , яку розраховано за допомогою програми «COMSOL Multiphysics 5.6.»

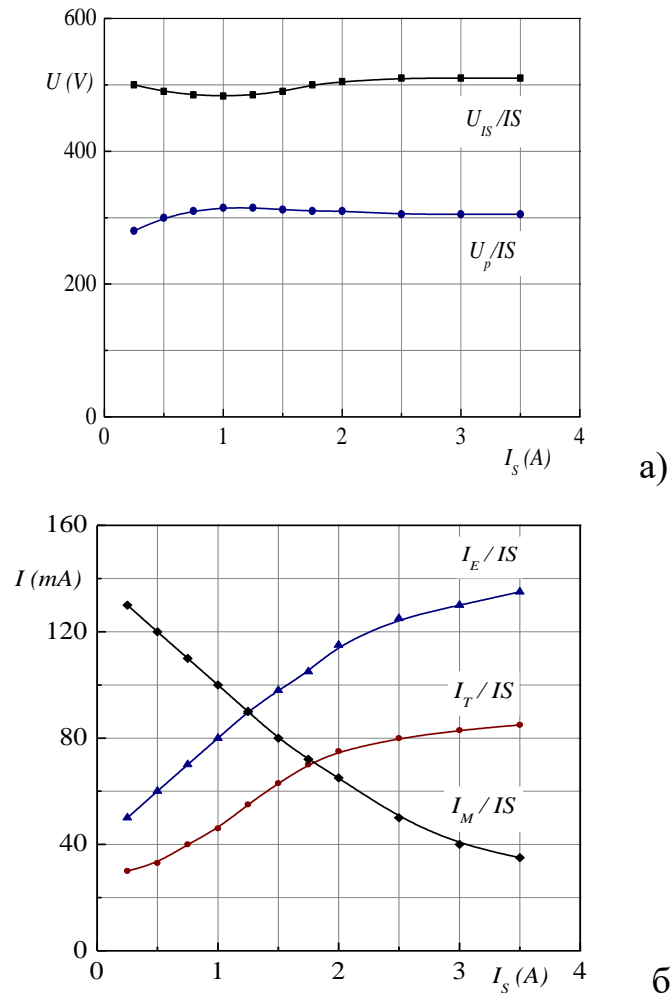


Рис. 4.12. Залежності напруги на аноді ДІ U_{IS} та плаваючого потенціалу зонда U_p (а) та залежності струмів на столик I_T , на електрод I_E та мішень магнетрона I_M (б) від величини струму соленоїда I_s при автономній роботі ДІ. $I_{IS} = 300 \text{ mA}$, $p = 0,9 \text{ мТорр}$

На Рис. 4.13 (а) представлено графіки залежності напруги U_M/M та потенціалу плазми U_p/M при автономній роботі МР і напруги на ДІ $U_{IS}/M + IS$ та потенціалу $U_p/M + IS$ при спільній роботі ДІ та МР з рівними по величині розрядними струмами $I_M = I_{IS} = 300 \text{ mA}$ від струму соленоїда I_s . Відповідно до Рис. 4.13 (а), на Рис. 4.13 (б) приведено залежності струму іонів на столик I_T/M ; $I_T/M + IS$ від I_s , які якісно не відрізняються від характеристик на Рис. 4.12 (б).

У той же час, звернемо увагу на принципову зміну величини потенціалу плазми U_p і залежність напруги розряду ДІ $U_{IS}/M + IS$ від струму

соленоїда I_S у порівнянні з автономним режимом роботи ДІ (Рис. 4.12 а). Як видно з рисунку, магнітне поле суттєво не впливає на напругу МР, і навпроти, напруга ДІ зростає в чотири рази, майже пропорційно величині магнітного поля в діапазоні $I_S=(0,75-3,5)A$.

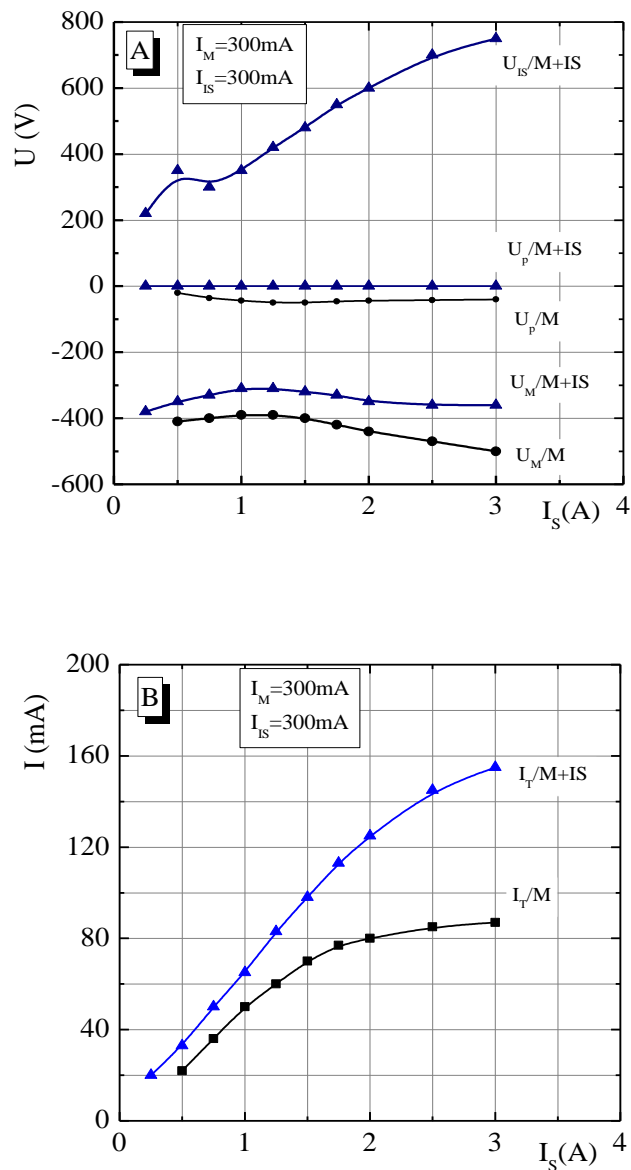


Рис. 4.13. Залежності параметрів МР U_M , I_T/M , а також напруги $U_{IS}/(M + IS)$, $U_M/(M + IS)$ (А); струму іонів на столик $I_T/(M + IS)$ (Б) при спільній роботі МР та ДІ від величини струму соленоїда I_S .

$$I_M = I_{IS} = 300 \text{ mA}, p = 0.9 \text{ мТорр}$$

У цьому режимі було проведено вимірювання гальмівних характеристик струму іонів на столик при різних струмах соленоїда I_S , результати котрих наведено на Рис. 4.14. Також було досліджено розподіл густини струму іонів поблизу столика для різних режимів роботи МПС (Рис. 4.15).

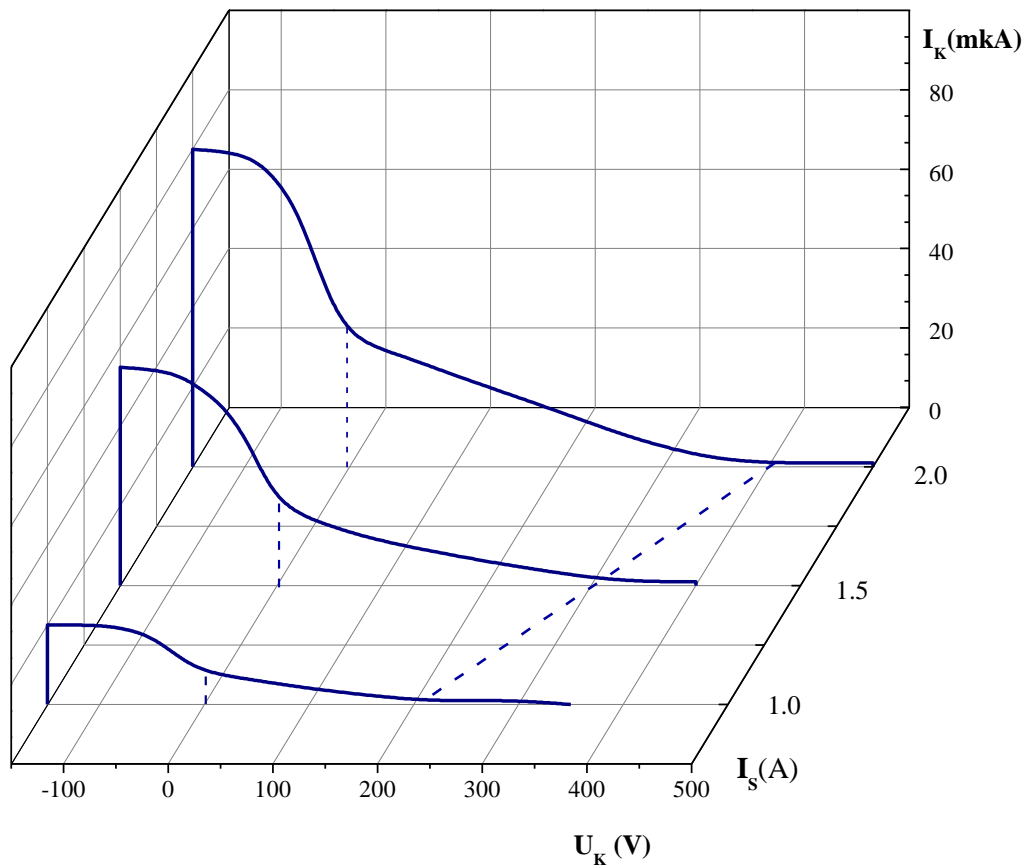


Рис. 4.14. Гальмівні характеристики струму іонів на столик при різних струмах соленоїда $I_S=(1,0; 1,5; 2,0)$ А при одночасній роботі ДІ та МР, відповідно характеристикам, наведеним на Рис. 4.13.

$$I_M = I_S = 300 \text{ mA}, p = 0,9 \text{ мТорр}$$

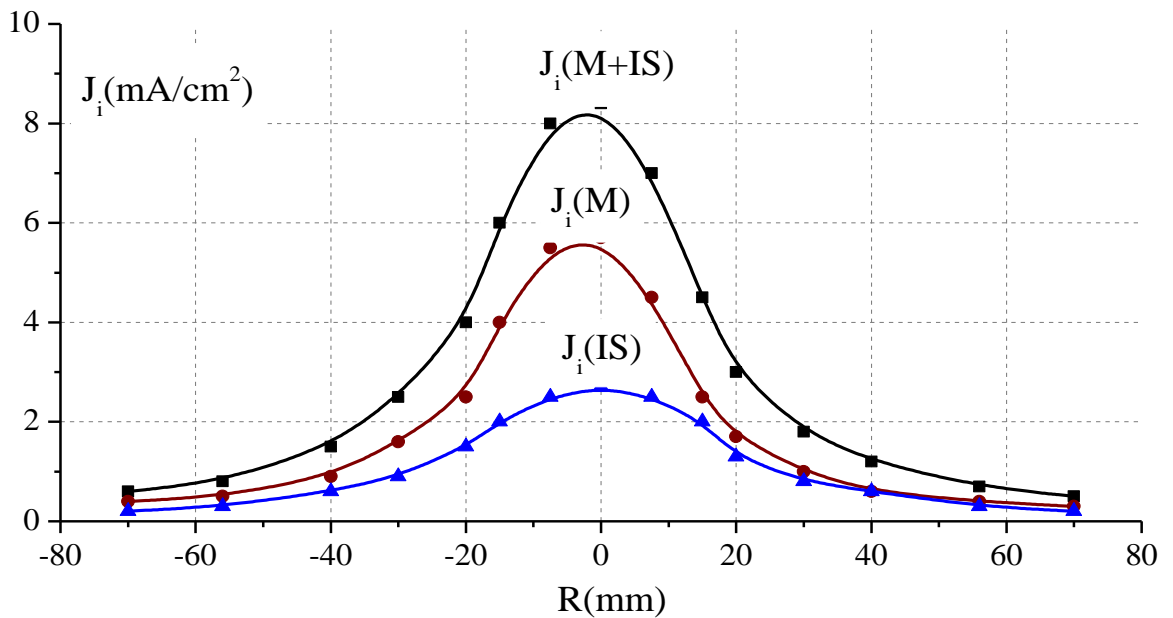


Рис. 4.15. Профілі густини струму іонів на столик $J_i(R)$ при автономній $J_i(M)$, $J_i(IS)$ та спільній $J_i(M+IS)$ роботі ДІ та МР.

$$I_M = I_{IS} = 300 \text{ mA}, I_S = 1,5 \text{ A}$$

Наведені на Рис. 4.14 характеристики потоку іонів свідчать про те, що за допомогою магнітного поля при одночасній роботі МР та ДІ можна ефективно керувати високоенергетичною складовою спектру іонів, як за енергією, так за величиною густини струму. У той же час, профілі густини струму іонів якісно не змінюються (Рис. 4.15).

На Рис. 4.16 представлено залежності параметрів МПС від струму соленоїда аналогічні характеристикам на Рис. 4.13, але при спільній системі електроживлення ДІ та МР повністю електрично ізольованій від камери та інших електродів. При порівнянні, як очікувалося, при $I_M = I_{IS}$ ці характеристики співпадають.

На Рис. 4.17 представлено вигляд робочої камери при одночасній роботі МР та ДІ у плазмовому режимі.

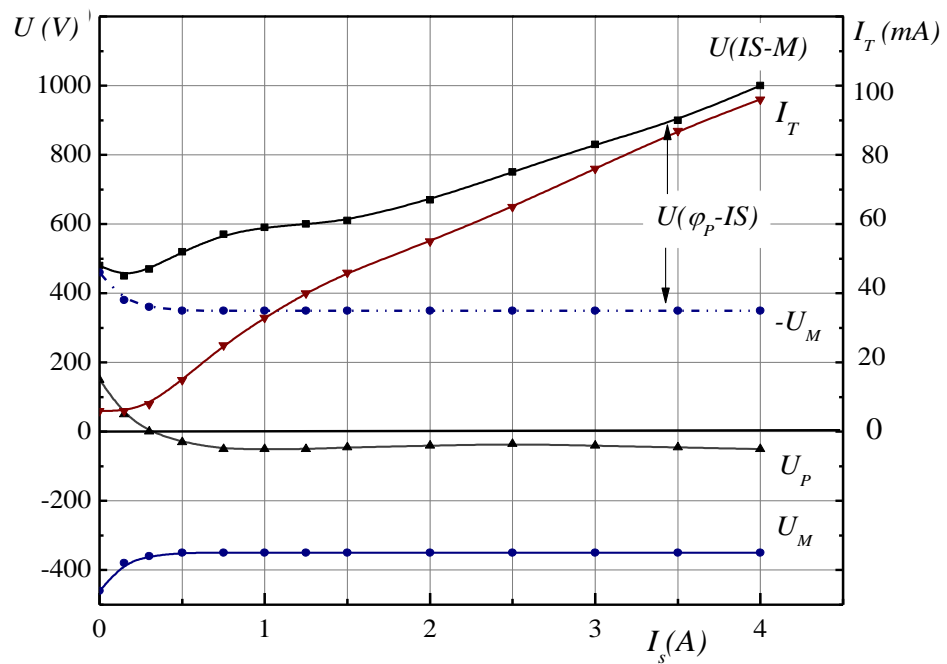


Рис. 4.16. Залежності напруги між анодом ДІ та МР $U(IS-M)$, напруги між камерою та МР U_M , плаваючого потенціалу зонда U_p та струму іонів на столик I_T від струму соленоїда I_s . Спільна для ДІ та МР система електроживлення. $I(ДІ+МР) = 200 \text{ mA}$. Робочий газ – повітря, $p = 1.5 \text{ мТорр}$

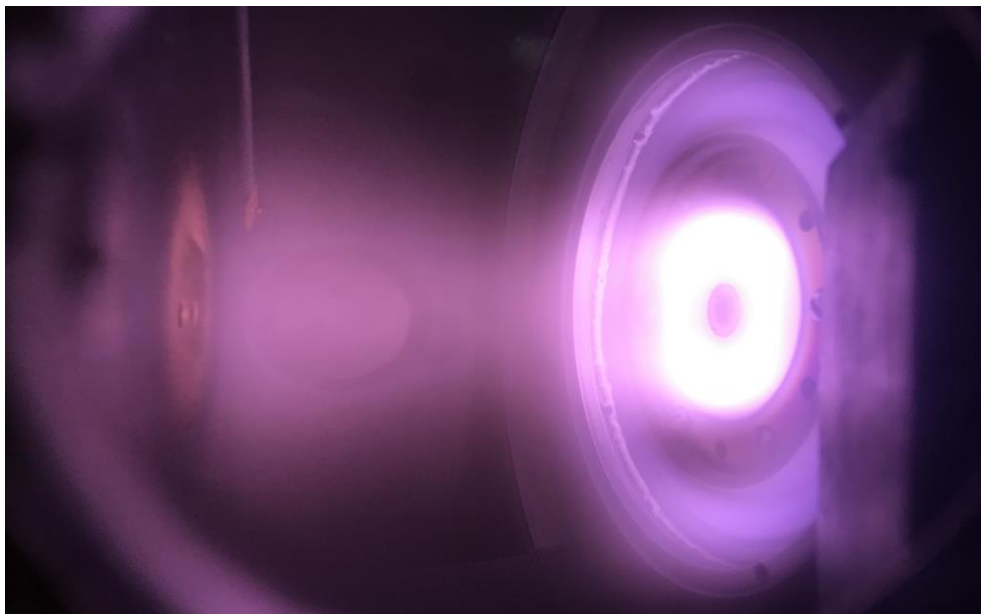


Рис. 4.17. Зовнішній вигляд робочої камери МППС при одночасній роботі магнетронного розряду та джерела іонів у плазмовому режимі

Висновки до розділу 4

Проведено оптимізацію плазмового режиму роботи ДІ в комбінованій МПС та експериментальні дослідження параметрів системи. Розроблена конструкція МПС, яка дозволяє використовувати єдине джерело живлення для джерела іонів та магнетрона.

Доказано принципову можливість поєднання магнетронного розряду та джерела іонів холлівського типу в спільну систему, яка генерує скомпенсований іон-електронний (плазмовий) потік зі струмом, пропорційним потужності розряду до 1 кВт .

Визначено основні закономірності поведінки розрядних характеристик системи від електричної потужності, величини магнітного поля і конфігурації СЛМП, тиску робочого газу при автономній та спільній роботі МР і ДІ,

Продемонстрована можливість керування енергією та густиною струму іонів у широкому діапазоні величин за допомогою магнітного поля.

Найбільш важливими для практичного застосування характеристиками комбінованої МПС є спроможність генерувати потоки заряджених, активованих та розпорошених частинок у широкому діапазоні густини струму та енергії при тиску робочого газу, що забезпечує направлений рух частинок без зіткнень.

З точки зору розробки іонно-плазмового обладнання, найбільш цікавим є демонстрація можливості поєднати магнетронний розряд та джерело іонів холлівського типу в єдину систему, яка генерує скомпенсований за струмом і зарядом направлений іон-електронний (плазмовий) потік з керованою енергією іонів. Відсутність розжареного катода для інжекції первинних електронів у систему відкриває можливість тривалої роботи з реактивними газами при значній потужності розряду.

РОЗДІЛ 5

ФЕНОМЕНОЛОГІЧНІ МОДЕЛІ СТАЛОГО СТАНУ ГАЗОВИХ РОЗРЯДІВ У МАГНІТНОМУ ПОЛІ В ПЛАЗМОВОМУ РЕЖИМІ

На теперішній час на основі законів збереження частинок та енергії розроблені та добре верифіковані дрейфові моделі ВЧ ємнісного та індукційного розрядів, магнетронного розряду [136], модель прианадного шару електронів у схрещених ЕН полях [126, 127], іонно-променевої плазми [143] та інше. Розглянемо основні положення цих моделей, які знадобляться для опису процесів у комбінованому магнетронному іонно-плазмовому розряді.

5.1. Енергетична ціна іона

Енергетична ціна іона η є інтегральною характеристикою плазми або шару заряджених частинок і залежить від функції розподілу електронів за енергіями (ФРЕЕ) та розподілу потенціалу. Величина η складається з втрат енергії електрона при непружних і пружних зіткненнях з атомами при утворенні одного іона ε_c і витрат енергії ε_k на винесення іон-електронної пари на межу плазми або набрану на довжині іонізації кінетичну енергію в електричному полі: $\eta = \varepsilon_c + \varepsilon_k$ [136, 137].

У слабо іонізованій плазмі, коли функція розподілу за енергіями електронів (p -електрони) близька до максвеллівської з рівноважною електронною температурою T_e , непружні втрати енергії електронів $\varepsilon_{cp}' = \varepsilon_{cp}/I$ апроксимуються емпіричною формулою $\varepsilon_{cp}' = 1,73 \cdot \exp(0,16/\tau)$ [138], а витрати енергії для відходу іон-електронної пари на межу плазми – $\varepsilon_k' = 2\tau = 2 T_e/I$, де I – енергія іонізації атома. Тоді сумарна енергетична ціна іона при іонізації p -електронами в плазмі визначається виразом:

$$\eta_p' = \varepsilon_{cp}' + \varepsilon_k' = 1,73 \cdot \exp(0,16/\tau) + 2\tau. \quad (5.1)$$

У сильному електричному полі в прианодному шарі, коли спрямований рух електронів уздовж E є переважним і ФРЕЕ – суттєво не рівноважна, величина сумарної енергетичної ціни іонів визначається середньою енергією електрона (s -електрони), що він набирає на довжині іонізації l_i : $\eta = eEl_i$, де враховано витратити енергії на непружні зіткнення. Вважаючи, що $l_i = v_D / v_i$; $v_i = n_a K_i$, а швидкість реакції іонізації апроксимується рівнянням Ареніуса [138] $K_i = K_0 e^{-I/\varepsilon_e}$, де $K_0 = \text{const}$, для η_s отримуємо вираз:

$$\eta_s = \varepsilon_e e^{I/\varepsilon_e} \quad (5.2)$$

На Рис. 5.1 представлено графіки функцій (5.1) та (5.2). Усі величини нормовані на енергію іонізації I , і в подальшому також будуть використані безрозмірні енергія $\varepsilon' = \varepsilon/I$ та температура $\tau = T_e/I$.

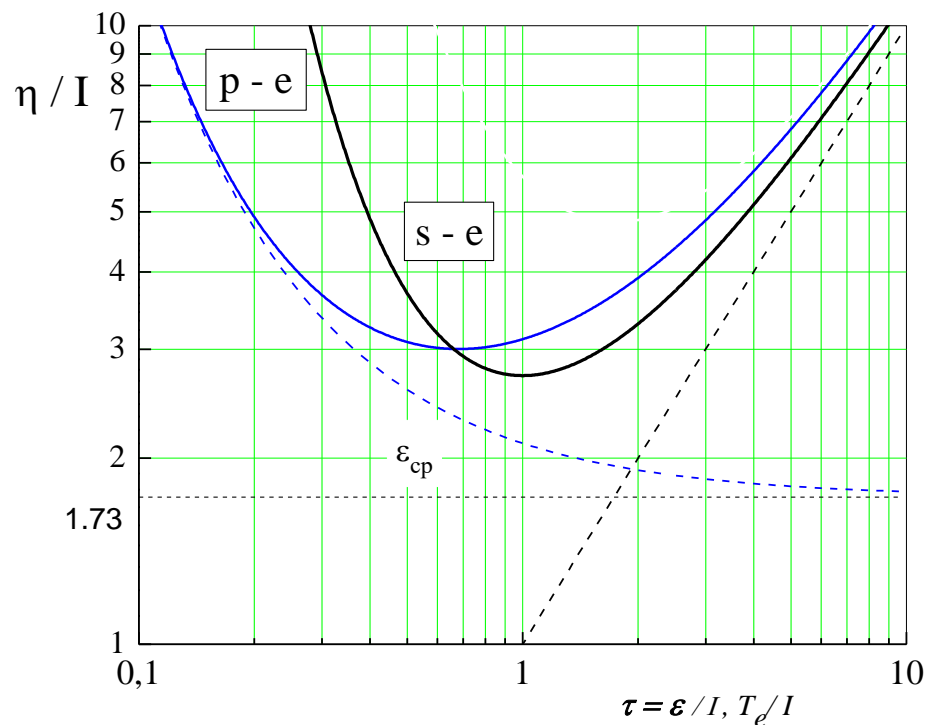


Рис. 5.1. Залежність сумарної енергетичної ціни іона η/I для p - і s - електронів від нормованої енергії $\varepsilon' = \varepsilon/I$ а температури $\tau = T_e/I$

5.2. Магнетронний розряд

Просторово усереднена, «глобальна» за визначенням Лібермана, модель магнетронного розряду заснована на рівнянні балансу енергій первинних γ - електронів, вибитих з поверхні катода внаслідок іонного бомбардування і представлена в роботах [136,140].

Основними положеннями моделі є:

- Об'єм плазми в електромагнітній пастці для електронів V обмежено катодом-мішенню площею S , яка бомбардується іонами, і арками силових ліній магнітного поля (СЛМП) заввишки d , що двічі перетинають катод, $V \approx S \cdot d$. Максимальне значення d відповідає СЛМП, з яких електрони йдуть на анод або у вторинну плазму.
- Довжина вільного пробігу іонів λ_i більша за характерні розміри іонізаційної пастки $\lambda_i > d$, що визначає верхню межу застосування моделі по тиску робочого газу.
- Функція розподілу за енергіями електронів близька до максвеллівської, з відповідною рівноважною електронною температурою T_e .
- Щільності електронів та іонів в плазмі передбачаються однорідними.
- У плазмі має місце аномальна рухливість електронів у магнітному полі. Тому швидкість відходу електронів із плазми v_e обмежується швидкістю іонів v_i , яка відповідає критерію Бома $v_e = v_i \approx (T_e/M_i)^{1/2}$ [141].
- Первинні γ - електрони віддають всю енергію плазмовим р-електронам у результаті кулонівських зіткнень та колективних процесів.
- Швидкість іонізації плазмовими електронами K_i апроксимується рівнянням Арреніуса, де $K_i = K_0 \cdot \exp(-I/\varepsilon_e)$, де $K_0 = \text{const}$. $\varepsilon_e = T_e$, [136].

Відповідно до моделі, іонізація робочого газу здійснюється р-електронами, а напруга на розряді U знаходиться з рівняння балансу енергії в системі:

$$P = I_p \cdot U = U \cdot I_i + \gamma_{eff} \cdot U \cdot I_i = U \cdot I_i + \varepsilon_c \cdot I_i + \varepsilon_k \cdot I_k, \quad (5.3)$$

де

U – напруга розряду;

I_p – струм у зовнішньому колі;

$I_i = I_e$ – струми іонів та електронів, що утворилися в плазмі;

$\varepsilon_k I$ – потужність, що електрони виносять на анод;

ε_c – непружні втрати електронів при утворенні іон-електронної пари;

$\gamma_{eff} = \gamma\chi$ – ефективний коефіцієнт вторинної іон-електронної емісії, що враховує, що частина γ - електронів повертається на катод вздовж магнітних силових ліній;

$\chi < 0,5$ – коефіцієнт захоплення γ - електронів у плазмі, що залежить від тиску, напруженості магнітного поля, конфігурації СЛМП, шорсткості поверхні катода [142].

Таким чином, з рівняння збереження енергії напруга на розряді визначається співвідношенням:

$$U = \frac{\eta}{e\gamma_{eff}}, \quad (5.4)$$

а вольт-амперна характеристика (ВАХ) магнетронного розряду має стабілітронний характер. Тобто напруга на розряді U не залежить від розрядного струму I_p , а струм розряду пропорційний потужності. За основними наближеннями ця модель близька до «глобальної» просторово усередненої моделі ВЧ індукційного розряду [136, 137].

5.3. Прианодний шар з іонізаційним посиленням струму первинних електронів

Для якісного пояснення основних характеристик прианодного шару електронів можна скористатися одномірною (ID) дрейфовою моделлю струму електронів у схрещених EH полях, що аналогічна теорії Таунсенда [136]. Припускаючи, що електричне поле E спрямовано уздовж осі x до поверхні анода, а магнітне поле H має компоненту, яка паралельна поверхні анода, ID рівняння збереження густини струму електронів j_x можна записати у вигляді:

$$\frac{dj_x}{dx} = \alpha \cdot j_x, \quad (5.5)$$

де

$\alpha(E) = E/\eta(E)$ – коефіцієнт іонізації Таунсенда;

η – енергетична ціна іона в сильному електричному полі.

Відповідно:

$$\frac{dj_x}{dx} = \frac{E}{\eta(E)} \cdot j_x. \quad (5.6)$$

Рішення рівняння (5.6) розглянемо для різних областей ID моделі, в якій якісний розподіл нормованого потенціалу φ/η у прианодній області має вигляд, що представлено на Рис. 5.2. Згідно з рисунком у моделі анодного шару електронів виділено три характерні області:

1. Область квазінейтральної ($n_e \approx n_i$) іон-електронної пучкової плазми (ІЕПП) (на рисунку позначено як «*plasma*»), у якій генерується потік первинних електронів з низькою енергією та густиною струму j_0 .
2. Область *передшару* (*anode prelayer*), де в електричному полі первинні електрони з невеликою початковою швидкістю набирають енергію до величини η_{min} , що необхідна для ефективної іонізації.

3. Прианодний шар (*near anode layer*), у якому первинні електрони мають енергію, більшу за величину η_{min} , і яка достатня для інтенсивної іонізації атомів робочого газу, однак, величина електричного поля E недостатня для розвитку електронних лавин вторинними електронами.

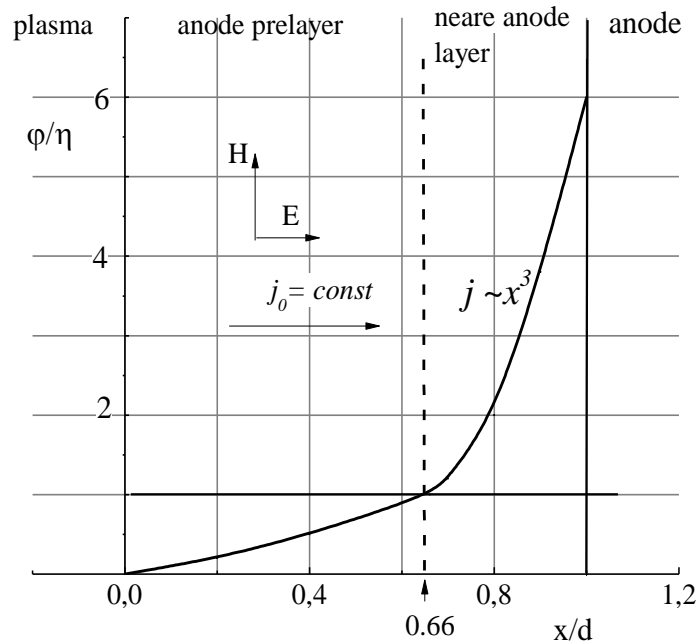


Рис. 5.2. Якісний просторовий розподіл нормованого потенціалу φ / η у прианодній області ДІ згідно з моделлю

Розглянемо рішення рівняння (5.6) для цих областей.

У *передшарі* іонізація відсутня, а первинні електрони з невеликою початковою швидкістю та густиною струму j_0 набирають енергію до величини η_{min} , що необхідна для іонізації. Тоді рівняння (5.6) має вигляд $dj_x/dx = 0$, його рішенням є:

$$j_0 = en\mu_{He}E = const, \quad (5.7),$$

де μ_{He} – рухливість електронів поперек магнітного поля H ; e та n – заряд та густина електронів.

Скориставшись рівнянням Пуассона, легко отримати відомий вираз для густини струму електронів у шарі із замагніченими електронами:

$$j_0 = \frac{9\mu_{He}}{32\pi} \cdot \frac{\varphi^2}{x^3}, \quad (5.8)$$

який дає взаємозв'язок густини струму j , товщини шару x та напруги φ , аналогічний закону Чальда – Ленгмюра для шару без магнітного поля.

У *прианодний шар* первинні електрони потрапляють з енергією η , яка достатня для іонізації атомів робочого газу. Тоді рівняння (5.5) має вигляд:

$$\frac{dj_{ex}}{dx} = \frac{E_x}{\eta} \cdot j_0 \quad (5.9)$$

Вважаючи, що $j_0 = const$, $\eta = const$ та скориставшись співвідношенням $E_x = d\varphi/dx$ можна отримати зв'язок між густиною струму та потенціалом. При граничних умовах $x = 0$; $j = j_0$; $\varphi = \eta$ він має вигляд:

$$j = \frac{\varphi}{\eta} \cdot j_0 \quad (5.10)$$

З рівняння Пуассона та виразу (5.9) для густини струму можна отримати рішення для φ та j відносно x у вигляді:

$$\varphi = \frac{2\pi}{9\mu_H} \cdot \frac{j_0}{\eta} \cdot (x)^3, \quad (5.11)$$

$$j = \frac{2\pi}{9\mu_H} \cdot \left(\frac{j_0}{\eta}\right)^2 \cdot (x)^3 \quad (5.12)$$

З цих рівнянь легко отримати взаємозв'язок трьох параметрів при анодного шару з іонізаційним підсиленням, - j , x та φ , який має вигляд:

$$j = \frac{9\mu_{He}}{2\pi} \cdot \frac{\varphi^2}{(x)^3}. \quad (5.13)$$

З точністю до постійного коефіцієнта (1/16) рівняння (5.13) співпадає з рівнянням (5.4). Формально це означає, при однакових H , товщини шару x та

напруги φ величина густини струму електронів на анод підвищується в 16 разів.

Розглянемо баланс заряджених частинок у прианодному шарі з іонізацією первинними електронами (густина струму j_0) при постійному значенні струму в зовнішньому колі:

$$J = j S = \text{const}, \quad (5.14)$$

де j – густина струму електронів на аноді; S – площа поверхні аноду, відповідно до Рис. 5.2.

Згідно з законом збереження частинок, на межі шару, де $\varphi = \eta$, $j = j_i + j_0$, а на аноді, де потенціал $\varphi = \varphi_{An}$, $j = j_e + j_0$. Враховуючи, що іонізація однократна, густина струму електронів на аноді дорівнює густині струму іонів на межі передшару – $j_e = j_i$. Скориставшись співвідношенням (5.9) $j = j_0 \cdot (\varphi/\eta)$, отримуємо, що $j_i = j_0 \cdot (\varphi/\eta - 1)$. Якщо $j = \text{const}$, отримуємо залежності відносного вкладу в густину струму розряду струму первинних електронів (j_0/j) та іонів (j_i/j) від нормованої величини падіння потенціалу в прианодному шарі (φ/η), а саме:

$$j_0/j = 1/(\varphi/\eta); j_i/j = (\varphi/\eta - 1)/(\varphi/\eta), \quad (5.15)$$

які графічно представлено на Рис. 5.3.

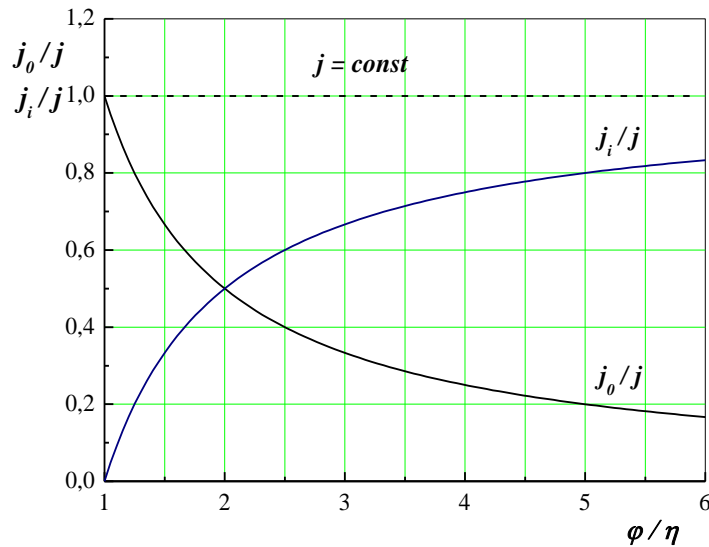


Рис. 5.3. Графіки залежностей відносного вкладу густини струмів первинних електронів та іонів в струм при анодного шару від величини падіння потенціалу в при анодному шарі φ/η

5.4. Просторово усереднена модель комбінованого магнетронного іонно-плазмового розряду

Визначимо загальний баланс заряджених частинок в моделі МПРС, яку представлено на Рис. 5.4. На рисунку введено наступні позначення струмів заряджених частинок:

J_M – струм іонів із плазми на мішень-катод магнетрона;

J_E – струм іонів та електронів з плазми на зовнішній електрод, який знаходиться під плаваючим потенціалом;

J_T – струм іонів із плазми на катод-столик для зразків;

J_γ – струм вторинних γ - електронів з поверхні столика та мішені магнетрона в плазму;

J_{iS} – струм іонів з анодного шару на столик;

J – загальний струм іонів, що генеруються в плазмі.

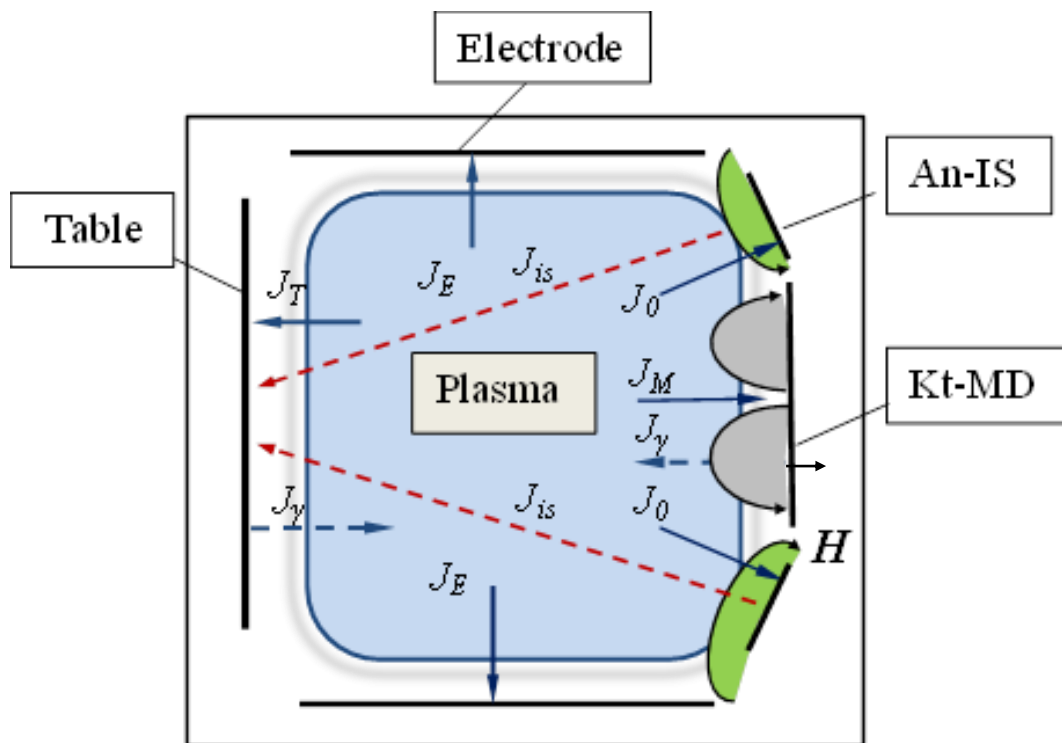


Рис. 5.4. Принципова схема розташування електродів та розподілу струмів заряджених частинок згідно до просторово усередненої моделі МІПС

Для потоків іонів з плазми виконується співвідношення:

$$J = J_M + J_E + J_T \quad (5.16)$$

На Рис. 5.5 наведено якісний розподіл потенціалу в системі уздовж осі симетрії X відносно потенціалу камери ($U = 0$, вісь ліворуч) та відносно потенціалу плазми (вісь праворуч) відповідно до Рис. 5.4. На рисунку введено наступні позначення:

U_M – напруга магнетронного розряду;

U_{IS} – напруга на аноді джерела іонів;

$U = (U_M + U_{IS})$ – повна напруга на розряді;

U_P – напруга на електроді, відносно потенціалу плазми (плаваючий потенціал);

φ_{pl} – потенціал плазми відносно камери;

φ – потенціал аноду відносно потенціалу плазми;

φ_1 – потенціал катодів відносно потенціалу плазми, між якими виконується співвідношення: $U = \varphi + \varphi_1$.

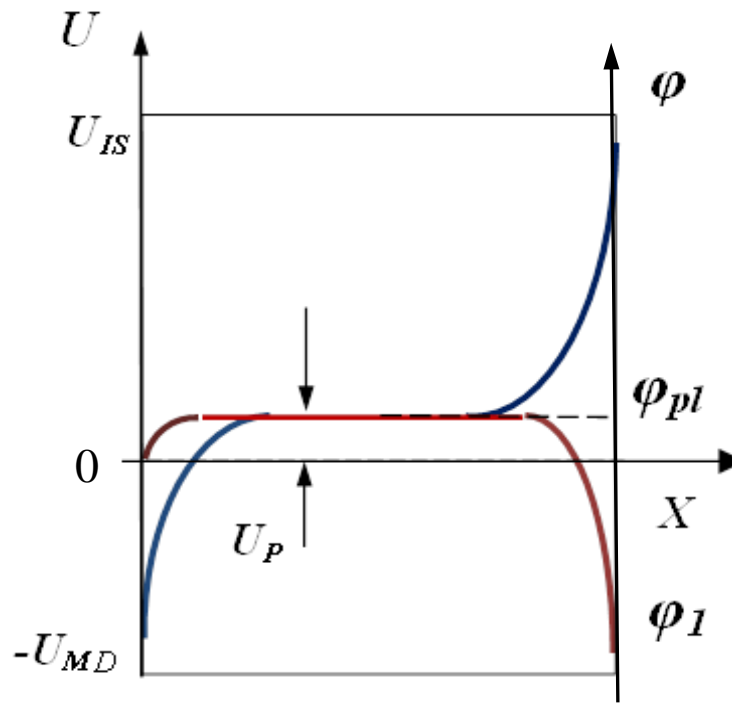


Рис. 5.5. Якісний розподіл потенціалу в системі уздовж осі симетрії X відповідно до Рис. 5.4. Червона лінія – розподіл потенціалу відносно катода-мішені магнетрона при автономному магнетронному розряді. Синя лінія – розподіл потенціалу відносно катода-столика при автономній роботі ДІ

Необхідно пояснити, що розподіл потенціалу на Рис. 5.5 представлено в двох системах відліку. Для теоретичних розрахунків відлік потенціалу в системі зручно проводити відносно потенціалу плазми φ_{pl} . У той же час, експериментальні вимірювання напруг U проводилися відносно «заземленої» робочої камери.

Розглянемо енергетичний баланс у системі згідно з розподілом потенціалу на Рис. 5.5. Відповідно до закону збереження енергії падіння потенціалу біля катода φ_1 визначається напругою магнетронного розряду відповідно до виразу (5.4), але з додатковим множником, який враховує

додаткове бомбардування катода іонами, що генеруються в анодному шарі ДІ:

$$e \varphi_1 = \eta_1 (J / J_\gamma) = (\eta_1 / \gamma) \cdot (J / (J + J_i)), \quad (5.17)$$

де

J – загальний струм іонів, що генеруються в плазмі;

J_i – струм іонів з анодного шару ДІ;

$J_\gamma = \gamma \cdot (J + J_{is})$ – повний струм вторинних електронів у плазму;

η_1 – сумарна енергетична ціна іона для плазмових р-електронів;

φ_1 – падіння потенціалу в при катодному шарі іонів.

У залежності від підключення електроживлення до електродів системи розглянемо два режими роботи МПС.

Режим «порожнього катода»

У випадку, коли столик, який бомбардується іонами з прианодного шару, та катод-мішень магнетрона електрично поєднані, а електрод знаходиться під плаваючим потенціалом $-J_\gamma = \gamma \cdot (J - J_E + J_i)$, отримуємо:

$$e \varphi_1 / \eta_1 = 1 / \gamma \cdot (1 - J_E / (J + J_i / J)). \quad (5.18)$$

У рівнянні (5.18) вважається, що внесок вторинних електронів з ізолюваної поверхні електродів, які знаходяться під плаваючим потенціалом φ_p , в енергобаланс плазми відносно малий ($\varphi_p \ll \varphi_1$). У той же час, винос енергії іон-електронними парами на ізолювані електроди дає суттєвий внесок в енергобаланс плазми й приводить до зростання φ_1 .

Плазмові електрони знаходяться в електростатичній пастці відносно катодів і йдуть на анод, формуючи струм первинних електронів J_0 у прианодному шарі. Величина J_0 повинна відповідати кількості іонів, що йдуть на заземлені електроди.

Струм іонів з анодного шару в камеру J_{is} та зустрічний потік електронів з плазми $J_0 = J_\gamma + J - J_E = \gamma \cdot J (1 - J_E/J + J_i/J) + J (1 - J_E/J)$ забезпечують взаємозв'язок цих областей. Враховуючи, що $j_i = j_0 \cdot (\varphi/\eta - 1)$ (підр. 5.3) можна записати:

$$J_i/J_0 = J_i/J ((1+\gamma) \cdot (1 - J_E/J) + \gamma \cdot J_i/J) = (\varphi/\eta) - 1. \quad (5.19)$$

З цього рівняння отримуємо вираз для співвідношення J_i/J :

$$\frac{J_i}{J} = \frac{C (\varphi/\eta - 1)}{1 - \gamma \cdot (\varphi/\eta - 1)}, \quad \text{де} \quad C = (1 + \gamma) (1 - J_E/J) \quad (5.20)$$

Підставивши цей вираз у (5.18) маємо зв'язок між φ та φ_1 в вигляді:

$$\frac{\varphi_1}{\eta} = \frac{\eta_1 \cdot C}{\eta} \cdot \frac{(1 + \frac{1}{\gamma})}{\varphi/\eta} - 1. \quad (5.21)$$

У результаті, для нормованої напруги на розряді маємо залежність від падіння напруги в анодному шарі:

$$\frac{U}{\eta} = \frac{\varphi}{\eta} + \frac{\varphi_1}{\eta} = \frac{\varphi}{\eta} + B \cdot \left(\frac{1 + 1/\gamma}{\varphi/\eta} - 1 \right), \quad (5.22)$$

де $B = \eta_1 / \eta \cdot (1 - J_E/J)$ – постійний коефіцієнт, який визначається іон-електронним потоком на ізольований електрод J_E та співвідношення енергетичної ціни іона в прианодному шарі та в плазмі.

На Рис. 5.6 і Рис. 5.7 представлено графіки залежностей U/η від падіння потенціалу в анодному шарі (φ/η) при різних коефіцієнтах вторинної емісії γ та коефіцієнту B відповідно до рівняння (5.20). На рисунках крапковими лініями визначено падіння потенціалу в катодному шарі φ_1/η , що відповідає потенціалу плазми відносно катода. Відмітимо, що в цьому режимі величина (U/η) суттєво залежить від стуму іонів та електронів на ізольований зовнішній електрод.

Найбільш цікавим та важливим, що демонструють наведені графіки, є наявність мінімуму розрядної напруги $(U/\eta)_{min}$ в усьому діапазоні параметрів при одночасному існуванні катодного та анодного шарів просторового заряду.

За відсутності прианодного шару електронів ($\varphi / \eta \rightarrow 1$), наприклад, коли немає магнітної ізоляції анода, напруга зростає до величини $U = \eta I / \gamma_{eff}$, що відповідає існуванню тільки магнетронного розряду.

При $\varphi / \eta \rightarrow I / \gamma_{eff}$ значне катодне падіння потенціалу зникає і в анодному шарі формується прискорений потік іонів. Згідно з експериментальними даними, цей режим спостерігається при низькому тиску робочого газу. Відповідно до цього, прискорювальний режим з великим значенням прианодного падіння потенціалу відповідає випадку $\varphi / \eta > I / \gamma_{eff}$, коли розвиваються електронні лавини.

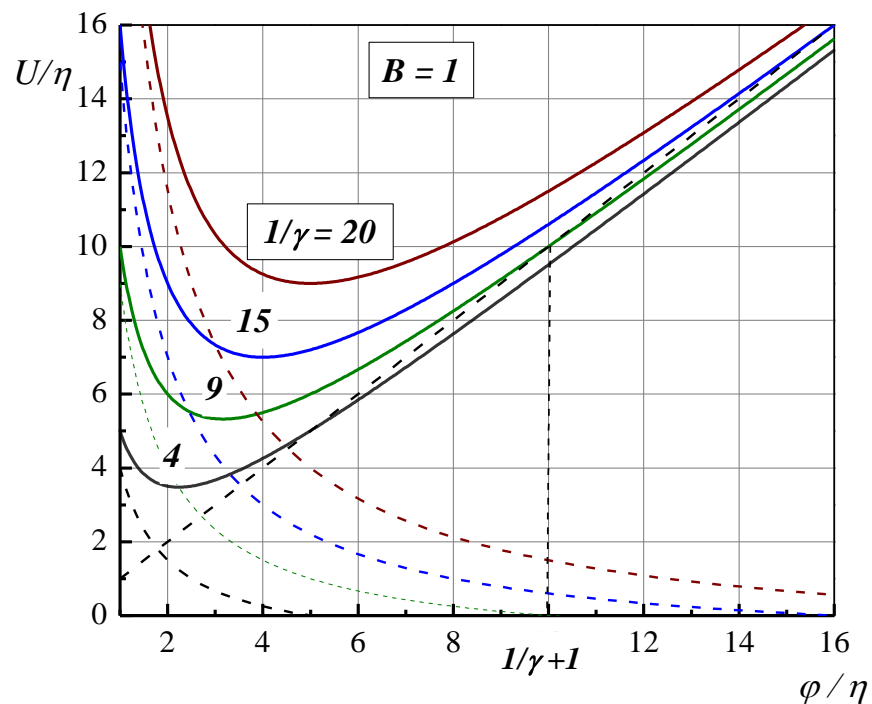


Рис. 5.6. Залежності U/η від падіння потенціалу в анодному шарі (φ / η) при різних коефіцієнтах вторинної емісії γ при $B = 1$ згідно рівнянню (5.20). Пунктирними лініями позначено падіння потенціалу в катодному шарі φ_1 / η

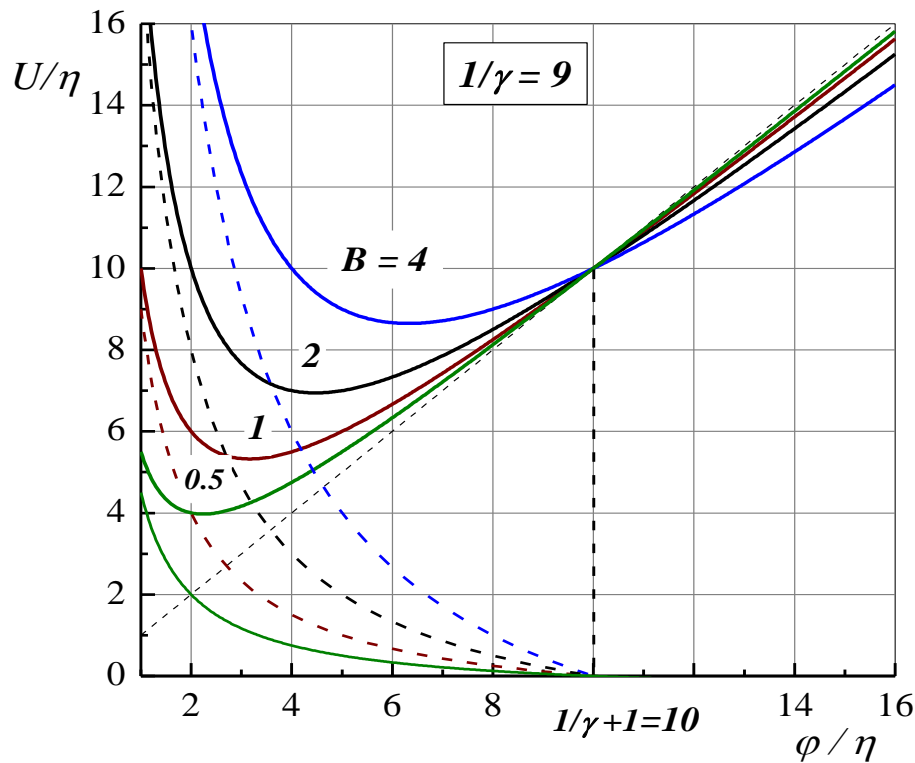


Рис. 5.7. Графіки залежностей U/η від падіння потенціалу в анодному шарі (ϕ/η) при різних значеннях коефіцієнту B відповідно до рівняння (5.20). (коефіцієнт вторинної емісії $\gamma = 1/9$). Пунктирними лініями позначено падіння потенціалу в катодному шарі ϕ_1/η

Режим «джерело плазми»

У режимі «порожнистого катода» роботи системи іони, які генеруються в анодному шарі, потрапляють на катод та забезпечують додаткову інжекцію γ - електронів у плазму магнетронного розряду і, відповідно, додаткову енергію для плазмових електронів. Це забезпечувало позитивний зворотній зв'язок між анодним шаром та плазмою, яку створює магнетронний розряд, та самоузгоджений режим системи з мінімальною напругою на розряді $(U/\eta)_{\min}$, згідно з Рис. 5.6, Рис. 5.7. Відповідно до рівняння (5.5), $(U/\eta)_{\min}$ визначає струм первинних електронів у прианодний шар ДІ.

Але якщо столик знаходиться під плаваючим потенціалом як і електрод, такий зворотний зв'язок зникає, або сильно ослаблюється. Такий

випадок відповідає повністю електрично ізольованій системі електроживлення між анодом ДІ та катодом МР і на столик та електрод попадає повністю скомпенсований за струмом іон-електронний потік. Такий режим роботи системи можна назвати «джерелом іон-електронної променевої плазми».

У такому випадку виникає питання – який механізм визначає, скільки електронів з плазми інжектуються в прианодний шар і, відповідно, скільки генерується іонів? Експериментальні данні свідчать (Рис. 4.13, Рис. 4.16), що визначальним фактором є ступінь магнітної ізоляції поверхні анода, тобто величина магнітного поля або конфігурація його силових ліній.

Щоб визначити цей механізм, розглянемо більш детально структуру прианодного шару електронів на основі рівнянь (5.13 -5.18).

Якщо ввести для нормування (масштабування) координати x , електричного поля E та струму J наступні величини:

$$\rho^2 = \frac{2\eta}{m\omega_H^2}; \quad E_0 = \eta / e \rho; \quad J_H = 9 v E_0 / 4\pi;$$

рівняння (5.13) та (5.18) можна представити в вигляді:

$$\frac{e\varphi}{\eta} = \frac{J_0}{J_H} \cdot \left(\frac{x}{\rho}\right)^3; \quad \frac{J}{J_0} = \frac{J_0}{J_H} \cdot \left(\frac{x}{\rho}\right)^3, \quad (5.23)$$

а рівняння (5.13) приймає вигляд:

$$\frac{J}{J_0} = \frac{J_0}{J_H} \cdot \frac{(e\varphi/\eta)^2}{(x/\rho)^3}, \quad (5.24)$$

де $J_H = 9 v \eta / 4\pi e \rho$ – величина, яка нормує струм розряду.

Скориставшись граничною умовою, що при $x = \rho_0$, $-e\varphi = \eta$; $J = J_0 = J_H$, за величиною струму розряду можна визначити мінімальну величину магнітного поля H_0 для формування прианодного шару та максимальну товщину шару ρ_0 .

Якщо в режимі «джерело плазми» вважати товщину при анодного шару постійною величиною ($\rho = \rho_0 = const$), то при фіксованому струмі розряду ($J = const$) виявляється залежність падіння напруги в анодному шарі φ та струму первинних електронів з плазми J_0 від магнітного поля, а саме:

$$\frac{e\varphi}{\eta} = \left(\frac{H}{H_0} \right) \quad \frac{J_0}{J} = \left(\frac{H_0}{H} \right).$$

Таким чином, представивши ларморовський радіус електронів вигляді $\rho = \rho_0 (H_0/H)$, де $\rho_0^2 = \frac{2\eta}{m\omega_{H_0}^2}$, рівняння (5.23) приймають вид:

$$\frac{e\varphi}{\eta} = \frac{J}{J_0} = \left(\frac{x}{\rho_0} \right)^3 \cdot \left(\frac{H}{H_0} \right). \quad (5.25)$$

Графіки функції (5.25) при різних параметрах (H/H_0) та ($x/\rho_0 < 1$) представлено на Рис. 5.8.

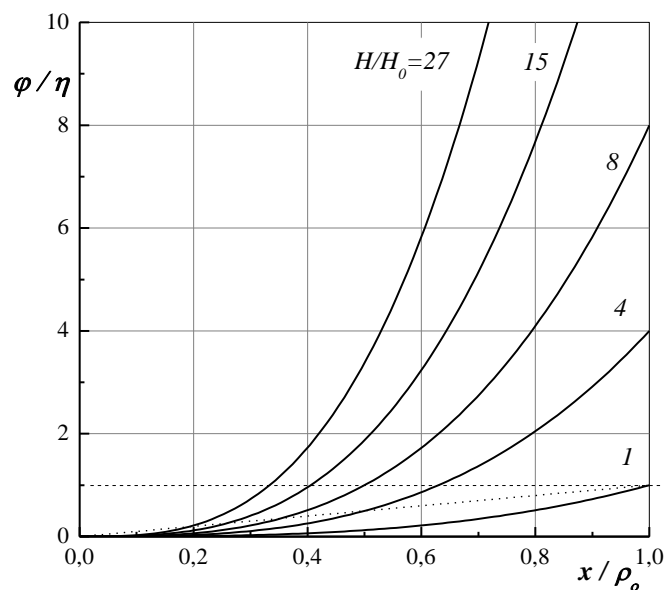


Рис. 5.8. Розподіл нормованого потенціалу в прианодному шарі ДІ в режимі «джерело плазми» при різній величині магнітного поля (H/H_0). $\rho = const$

Відмітимо, що в режимі «порожнього катода» магнітне поле суттєво не впливає на напругу та струм розряду, що вимагає зміни товщини анодного шару x , відповідно до (5.25), згідно з рівнянням:

$$\left(\frac{x}{\rho_0}\right) = \left(\frac{H_0}{H}\right)^{1/3}$$

5.5. Порівняння результатів моделювання та експерименту

Проведемо порівняльний аналіз результатів експериментальних досліджень та розрахунків, згідно з феноменологічною моделлю МПС.

1. За тиском робочого газу існування плазмового режиму складових системи – МР та ДІ, а саме: криві запалення / згасання, залежності напруги і струму від тиску, добре узгоджуються з відомими моделями [136]. У той же час, при одночасній роботі МР та ДІ, експерименти свідчать про поліпшення (стабілізацію) цих характеристик поблизу порога згасання за рахунок взаємної компенсації струмів електронів з МР та іонів з ДІ.

2. У плазмовому режимі роботи МПС напруга на розряді та просторовий розподіл потенціалу в системі слабо залежить від струму розряду, тобто воль-амперна характеристика має стабілізаційний по напрузі вигляд (Рис. 4.12). У запропонованій моделі системи було враховано одночасне існування двох областей з інтенсивною іонізацією робочого газу – плазми МР із замагніченими електронами і прианодного шару електронів в ДІ. Встановлено взаємозв'язок цих областей за рахунок струму первинних електронів з плазми в шар і додаткової іон-електронної емісії в плазму за рахунок струму іонів з ДІ.

Таким чином було виявлено енергетично оптимальний режим роботи системи з максимальним струмом при мінімальній напрузі розряду та

визначено параметри, які впливають на величину U_{min} , катодне й анодне падіння потенціалу (Рис. 5.4; Рис. 5.5). Наявність U_{min} пояснює стабілізаційний характер ВАХ, а оцінки величини потенціалу плазми при $\eta = (3 - 5) I$ (Рис. 4.6) добре відповідають експериментальним даним.

При цьому величина анодного падіння потенціалу визначає величину струму первинних електронів з плазми в анодний шар та струм іонів у плазму незалежно від магнітного поля (Рис. 4.12).

Наявність ізольованого електрода в системи під плаваючим потенціалом приводить до додаткових витрат енергії на створення плазми й зростання напруги розряду в цілому, але не змінюють механізм розряду.

Дослідження енергетичних спектрів іонів (Рис. 4.7, Рис. 4.10) підтверджують розрахований розподіл потенціалу в системі. Особливо відмітимо, що вид високоенергетичного спектру в формі «плато» з ДІ (Рис. 4.10) відповідає механізму іонізації первинними електронами в прианодному шарі згідно до рівняння (5.10).

3. Як показали експерименти, магнітне поле впливає на роботу МПС двома факторами – величиною напруженості поблизу поверхні аноду ДІ і мішені МР та топологією СЛМП у робочій камері. Саме висота арок СЛМП, які виходять і повертаються на мішень магнетрона, визначають розподіл потоків іонів на столик, зовнішній електрод (камеру) та мішень магнетрона при автономній роботі як ДІ (Рис. 4.12), так і МР (Рис. 4.13). Це явище відомо як плазмо-оптичний ефект [136].

4. Вплив величини напруженості магнітного поля найбільше проявляється при спільній роботі МР та ДІ з загальним, ізольованим від камери джерелом електроживлення. У цьому випадку величина H визначає значення падіння напруги в прианодному шарі ДІ і струм іонів (Рис. 4.16). Як показали розрахунки, саме магнітне поле формує передшар з одноларморовськими орбітами високоенергетичних електронів і струм первинних електронів і, відповідно, генерацію іонів у прианодному шарі.

5. Умовою сталого існування плазми з замагніченими електронами в МПС є зарядова квазінейтральність – $n_e \approx n_i$ і відсутність сильного електричного поля. З іншого боку, закон збереження заряджених частинок вимагає, щоб вихід електронів із плазми дорівнював струму іонів $J_i = J_e$, тобто аномально високої рухливості електронів у магнітному полі. Це явище відоме, як аномальна Бомовська дифузія, що не залежить від частоти зіткнень електронів з атомами робочого газу і пов'язана з наявністю інтенсивних коливань електричного потенціалу в плазмі. Це підтверджує факт незалежності струму розрядів у магнітному полі в плазмовому режимі від тиску робочого газу, на відміну від прискорювального режиму. Досить інтенсивні негармонічні коливання потенціалу також були присутні в усіх режимах роботи МПС.

6. У той же час, для іонізаційного підсилення струму електронів треба припустити, що в прианодному шарі ДІ має місце класична рухливість електронів поперек магнітного поля, обумовлена зіткненнями з атомами робочого газу – $\mu_{He} = e \cdot \nu / m \omega_{He}$, де ν – частота зіткнень, ω_{He} – електронна циклотронна частота. Це визначає значне падіння потенціалу, просторову структуру прианодного шару (Рис. 5.3; Рис. 5.4) і відповідає експериментальним даним. Таким чином, треба припустити, що в різних областях розряду – плазмі та прианодному шарі – МПС має місце різний механізм рухливості електронів поперек магнітного поля.

Висновок до розділу 5

Розроблена феноменологічна просторово-усереднена модель комбінованого газового розряду в ЕН полях, побудована на загально визнаних у фізиці газового розряду і низькотемпературної плазми величинах.

У цілому модель якісно та кількісно пояснює основні характеристики роботи комбінованої МПС від зовнішніх параметрів: тиску робочого газу, електричної потужності та магнітного поля.

Отримані результати можуть бути застосовані для розрядів з різною геометрією електродів та ЕН полів, а саме: розряд Пеннінга, циліндричний іонний магнетрон, ДІ «Радикал», торцевий прискорювач та інше.

ВИСНОВКИ

Відповідно до поставлених мети й завдань у дисертаційній роботі експериментально й теоретично досліджено характеристики плазмових систем з комбінованими EH полями та встановлено закономірності ефективного формування комбінованих потоків іонів, електронів, радикалів та розпоршених атомів. Розглянуто два концептуально різних типи ІПС: кластерну систему (КІПС), яка складається з декількох незалежних плазмових модулів (двох магнетронів, джерела іонів холлівського типу та джерела плазми на базі ВЧ-індукційного розряду) та комбіновану магнетронну іонно-пучкову/плазмову систему (МІПС). МІПС складається з магнетронного розряду та джерела іонів з прианодним шаром електронів, поєднаних у загальний розрядний пристрій. Як доведено в роботі, кожна система має свої переваги і недоліки, але також продемонстрували високу ефективність при вирішенні технологічних завдань синтезу конкретних складно композиційних наноструктурних покриттів.

Параметри КІПС за швидкістю та площею нанесення покриттів, а також надійності в роботі відповідають вимогам сучасного промислового виробництва. Модернізація КІПС шляхом додаткового обладнання для зондової, оптичної та мас-спектрометричної діагностики плазми й комп'ютерного моніторингу ключових параметрів технологічного процесу дозволила визначити оптимальне «технологічне вікно» для синтезу покриттів з оксидів, нітридів та оксинітридів танталу й алюмінію. Таким чином, було розроблено рекомендації, щодо нанесення високоякісних функціональних покриттів на медичні вироби для імплантології.

Новітня комбінована МІПС призначена для досліджень процесів синтезу покриттів із додатковим іонним бомбардуванням в області критичних за енергією і густиною струму потоку іонів. За цим параметром діапазон роботи МІПС значно ширший, ніж кластерна ІПС.

Роботу МПС було досліджено в двох модифікаціях: іонно-променевої та іонно-плазмовій. В іонно-променевої системі магнетронний розряд було поєднано з джерелом іонів холлівського типу, налаштованому на роботу в прискорювальному режимі. У цьому режимі було можливо забезпечити високе співвідношення додаткової нерівноважної енергії на один конденсований атом ($100-1000$) $eV/at.$ за рахунок значної енергії іонів – ($500-1000$) eV . Це дозволило формувати щільні, надтверді покриття з високою внутрішню напругою типу TiN та αAl_2O_3 . Завдяки цьому, було доведено можливість контролювати кінетику росту стехіометричного покриття з Al_2O_3 при знижених температурах і отримати аморфні або нанокристалічні покриття розміром 10-12 нм з γ та α фазами.

Також одночасна робота магнетронного розряду та джерела іонів продемонструвала переваги КПС перед МРС, а саме:

- зниження мінімального тиску, необхідного для утворення розряду, в 1,5-2 рази;
- зменшення напруги магнетронного розряду на (50-100) В і стабілізація його функціонування при тисках газу, менших за 1 мТорр;
- можливість компенсації струму іонного пучка потоком електронів з магнетронної плазми і синтезу тонких діелектричних плівок без пошкоджень;
- спроможність проводити реактивний іонно-плазмовий синтез стехіометричних покриттів при параметрах поза зони пасивації мішені магнетрона.

Іонно-плазмова модифікація МПС призначена для синтезу покриттів з низькою енергією іонів ($10-100$) eV додаткового бомбардування, але з високою густиною струму до 20 mA/cm^2 . Цей діапазон параметрів іонного бомбардування дозволив наносити покриття без внутрішніх напружень на термочутливі матеріали.

З фізичного боку в дисертаційній роботі експериментально доведено можливість формування прианодного шару електронів у плазмовому режимі

роботі джерела іонів холлівського типу без розжарювального катоду завдяки інжекції первинних електронів з магнетронного розряду.

Також експериментально встановлено й теоретично обґрунтовано самоузгоджене керування напругою прианодного шару електронів у джерелі іонів холлівського типу в плазмовому режимі за допомогою магнітного поля та отримання направленої компенсованої іон-електронного потоку з керованою енергією іонів в діапазоні $(30-500) \text{ eV}$ і густиною струму до 30 mA/cm^2 .

Найбільш важливими для практичного застосування характеристиками комбінованої МПС є спроможність генерувати потоки заряджених, активованих та розпорошених частинок у широкому діапазоні густини струму та енергії при тиску робочого газу, що забезпечує направлений рух частинок без зіткнень.

У роботі також було розроблено феноменологічну просторово-усереднену модель комбінованого газового розряду в EH полях, яка побудована на загально визнаних в фізиці газового розряду і низькотемпературної плазми величинах.

Було виявлено енергетично оптимальний режим роботи системи з максимальним струмом при мінімальній напрузі розряду та визначити параметри, які впливають на величину U_{min} , катодне й анодне падіння потенціалу. Наявність U_{min} пояснює стабілізаційний характер ВАХ, а оцінки величини потенціалу плазми при $\eta = (3-5)I$ добре відповідають експериментальним даним. У цілому модель, якісно та кількісно пояснює основні характеристики роботи комбінованої МПС від зовнішніх параметрів: тиску робочого газу, електричної потужності та магнітного поля.

Отримані результати можуть бути застосовані для розрядів з різною геометрією електродів та EH полів, а саме: розряд Пеннінга, циліндричний іонний магнетрон, ДІ «Радикал», торцевий прискорювач та інше.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Rauschenbach B. Ion beam assisted deposition—a processing technique for preparing thin films for high-technology applications. *Vacuum*. 2003. Vol. 69, No 1-3. P. 3–10.
2. Smidt F. A. Use of ion beam assisted deposition to modify the microstructure and properties of thin films. *International Materials Reviews*. 1990. Vol. 35. P. 61-128.
3. Manova D., Jürgen W., Mändl S. Thin Film Deposition Using Energetic Ions. *Materials*. 2010. Vol. 3. P. 4109-4141.
4. Bradley R.M., Harper J.M.E, Smith D.A. Theory of thin film orientation by ion bombardment during deposition. *Journal of Applied Physics*. 1986. Vol. 60, No 12. P. 4160-4164.
5. Marinov M. Effect of ion bombardment on the initial stages of thin film growth. *Thin Solid Films*. 1977. Vol 46. P. 267-274.
6. Roth J.R. Industrial Plasma Engineering. Volume 2: Application to Nonthermal Plasma Processing. Bristol and Philadelphia. IOP Publishing, 2001. P. 477- 500.
7. Зиков О.В., Яковін С.Д., Дудін С.В. Синтез діелектричних сполук на базі магнетрона постійного струму // Фізична інженерія поверхні. 2009. № 3. С. 195 – 203.
8. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. Москва : Энергоатомиздат, 1989. 328 с;
9. Кузьмічов. А.І. Магнетронні розпилювальні системи : введення в фізику і техніку магнетронного розпилення. Київ: Аверс, 2008. 244 с.
10. Pelleg J., Zervin L.Z., Lingo S., Croitoru. N. Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates. *Thin Solid Films*. 1991. Vol. 197, No 1-2. P. 117-128.

11. Musil J., Vlček J. A perspective of magnetron sputtering in surface engineering. *Surface and Coatings Technology*. 1999. Vol. 112, No 1-3. P. 162-169.
12. Dudin, S., Yakovin S., Zykov A., Yefymenko N., Dakhov O. *Challenges of Coating Deposition on Polymer Substrate by Magnetron Sputtering* : proceedings of the 2021 IEEE 11th International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties", Odesa, 5-11 Sept. 2021. Odesa, 2021. P. 1-5.
13. Musil J. Flexible Hard Nanocomposite Coatings. *RSC Advances*. 2015. Vol. 5, No 74. P. 60482-60495.
14. Musil J., Barocha P., Vlčeka J., Namc K.H., Hanc J.G. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends. *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 475, No 1-2. P. 208-218.
15. Penning C. H. Physical Characteristics and Commercial Possibilities of Chlorinated Diphenyl. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1930. Vol. 22, No 11. P. 1180–1182.
16. Данилин Б.С., Сырчин В.К. Магнетронные распылительные системы. Москва: Радио и связь, 1982. 72с.
17. Musil J. Low-pressure magnetron sputtering. *Vacuum*. 1998. Vol. 50, No 3–4. P. 363–372.
18. Safi I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. *Surface and Coatings Technology*. 2000. Vol. 127, No 2. P. 203–218.
19. Chen M., Pei Z.L., Wang X., Sun C., Wen L.S. Structural, electrical, and optical properties of transparent conductive oxide ZnO:Al films prepared by dc magnetron reactive. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2001. Vol. 19, No 2. P. 963.

20. Park K.C., Ma D.Y., Kim K.H. The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 1997. Vol. 305, No 1-2. P. 201-209.
21. Murti D.K. Substrate biased RF sputtering of zinc oxide films. *Applications of Surface Science*. 1982. Vol. 11–12. P. 308-314.
22. Kim J., Meng J., Lee D., Yu M., Yoo D., Kang D. W., Jo J. ZnO Thin-Film Transistor Grown by rf Sputtering Using Carbon Dioxide and Substrate Bias Modulation. *Journal of Nanomaterials*. 2014. Vol. 2014. P. 1-7.
23. Hu Y., Diao X., Wang C., Hao W., Wang T. Effects of heat treatment on properties of ITO films prepared by rf magnetron sputtering. *Vacuum*. Vol. 75, No 2. 2004. P. 183–188.
24. Saf I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. *Surface and Coatings Technology*. 2000. Vol. 127. P. 203-219.
25. Subramanyam T.K., Srinivasulu Naidu B., Uthanna S. Physical Properties of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures. *Crystal Research and Technology*. 2000. Vol. 35, No 10. P. 1193–1202.
26. Koski K., Hölsä J., Juliet P. Properties of aluminium oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 1999. Vol. 339, No 1-2. P. 240–248.
27. Schiller S., Heisig U., Korndrfer Chr., Beister G., Reschke J., Steinfelder K., Strqmpfel J., Reactive DC high-rate sputtering as production technology. *Surface and Coat Technology*. 1987. Vol. 33. P. 405-423.
28. Belkind A., Gerristead W., Orban Z., Dow D., Felts J., Laird R. Reactive co-sputtering of oxides and nitrides using a C-Mark ratable cylindrical cathode. *Surface and Coat Technology*. 1991. Vol. 49. P. 155 – 160.

29. Schneider J.M., Sproul W.D. Reactive pulsed DC magnetron sputtering and control. Handbook of Thin Film Process Technology. Boca Raton : IOP Publishing,. 1998. P. 1–12.
30. Yakovin S., Zykov A., Dudin S., Yefymenko N. Synthesis of thin-film TA_2O_5 coatings by reactive magnetron sputtering. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2016. Vol. 106, No 6. P. 248–251.
31. Window B, Savvides N. Charged particle fluxes from planar magnetron sputtering sources *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1986. Vol. 4, No 2. P. 196-202.
32. Golosov D. Balanced magnetic field in magnetron sputtering systems. *Vacuum*. 2017. Vol. 139. P. 109-116.
33. Nyaiesh AR. The characteristics of a planar magnetron operated at a high power input. *Thin Solid Films*. 1981. Vol. 86, No 2-3. P. 267-277.
34. Kelly P.J., Arnell R.D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*. 2000. Vol. 56, No 3. P. 159-172.
35. Howson R.P., Ja'afer H.A., Spencer A.G. Substrate effects from an unbalanced magnetron. *Thin Solid Films*. 1990. Vol. 193-194. P. 127-137
36. Sproul W.D. High-rate reactive DC magnetron sputtering of oxide and nitride superlattice coatings. *Vacuum*. 1998. Vol. 51, No 4. P. 641-646.
37. Кустов В.В. Особенности обработки подложки несбалансированным магнетроном // Физика и техника плазмы: Материалы международной научно-технической конференции. Минск, 1994. № 2. С. 397 - 399
38. Данилин Б.С., Какурин М.В., Минайчев В.Е., Одинокоев В.В., Сырчин В.К. и др. Осаждение металлических пленок путем распыления из жидкой фазы. Электронная техника. Сер. Микроэлектроника. 1978. Вып. № 2 (74). С.84-87
39. Thomanna A.L., Caillarda A., Razab M., Mokha M. El, Cormiera P.A., Konstantinidis S. Energy flux measurements during magnetron sputter

- deposition processes. *Surface & Coatings Technology*. 2019. Vol. 377. P. 124887.
40. Bimal K. Sarma, Arup R. Pal, Heremba Bailung, Joyanti Chutia. Role of ion energy on growth and optical dispersion of nanocrystalline TiO₂ films prepared by magnetron sputtering with ion assistance at the substrate. *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 258, No 15. P. 5659-5665.
41. Daoming You, Weihua Liu, Yu Jiang, Yingchun Cao, Wentao Guo, Manqing Tan. Effect of ion assistance on silicon nitride films deposited by reactive magnetron sputtering. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2023. Vol.157. P. 107312.
42. Shin C.S., Gall D., Kim Y.W., Hellgren N., Petrov I., Greene J. E. Development of preferred orientation in polycrystalline NaCl-structure δ -TaN layers grown by reactive magnetron sputtering: Role of low-energy ion surface interactions. *Journal of Applied Physics*. 2002. Vol. 92. P. 5084–5093.
43. Sridharan M., Sillassen M., Bøttiger J., Chevallier J., Birkedal H. Pulsed DC magnetron sputtered Al₂O₃ films and their hardness. *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 202, No 4-7. P. 920-924.
44. Yakovin S., Zykov A., Dudin S., Dakhov A., Yefymenko N. Investigation of interaction between ion-beam plasma and processed surface during the synthesis of tantalum diboride and pentaoxide. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2019. Vol. 119, No 1. P. 229–232.
45. Wasa K., Haya Kawa S. Sputtering in crossed electromagnetic fields. *IEEE Transactions on Parts, Materials and Packaging*. 1967. Vol.3, No 3. P. 70 – 76.
46. Kaiser N. Review of the fundamentals of thin-film growth. *Applied Optics*. 2002. Vol. 41, No 16. P. 3053-3060.
47. Thornton J.A. The microstructure of sputter-deposited coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1974. Vol. 4, No 6. P. 3059-3065.

48. A. Anders. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching. *Thin Solid Films*. 2010. Vol. 518, No 15. P. 4087-4090.
49. Mahieu S., Ghekiere P., Depla D., De Gryse R. Biaxial alignment in sputter deposited thin films. *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 515, No 4. P. 1229–1249.
50. Thornton J.A. Substrate heating in cylindrical magnetron sputtering sources. *Thin Solid Films*. 1978. Vol. 54, No 1. P. 23-31.
51. Andritschky M., Guimarães F., Teixeira V. Energy deposition and substrate heating during magnetron sputtering. *Vacuum*. 1993. Vol. 44, No 5. P. 809-813.
52. Wendt R., Ellmer K., Wiesemann K. Thermal power at a substrate during ZnO:Al thin film deposition in a planar magnetron sputtering system. *Journal of Applied Physics*. 1997. Vol. 82, No 5. P. 2115-2122.
53. Ball D.J. Plasma diagnostics and energy transport of a dc discharge used for sputtering. *Journal of Applied Physics*. 1972. Vol. 43, No 7. P. 3047-3057.
54. Kersten H., Rohdes D., Berndt J., Deutsch H., Hippler R. Investigations on the energy influx at plasma processes by means of a simple thermal probe. *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 585, No 5. P. 377–378.
55. Gardon R. An instrument for the direct measurement of intense thermal radiation. *Review of Scientific Instruments*. 1953. Vol. 24, No 5. P. 366-370.
56. Donald M. Mattox. *Film Deposition Using Accelerated Ions*. United States : Electrochemical Technology, 1964.
57. Weissmantel C., Reisse G., Erler H.-J., Henny F., Bewilogua K., Ebersbach U., Schürer C. Preparation of hard coatings by ion beam methods. *Thin Solid Films*. 1979. Vol. 63, No 2. P. 315-325.
58. Pranevičius L., Markelis A. The influence of ion-implantation-induced stress on the properties of magnetic bubble garnets. *Thin Solid Films*. 1979. Vol. 60, No 1, P. 109-111.

59. James M.E. Harper, Jerome J. Cuomo, Richard J. Gambino, Harold R. Kaufman. Modification of thin film properties by ion bombardment during deposition. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1985. Vol. 7–8, No 2. P. 886-892.
60. Takagi T. Role of ions in ion-based film formation. *Thin Solid Films*. 1982. Vol. 92, No 1–2. P. 1-17.
61. Martin P.J., Netterfield R.P., Sainty W.G. Modification of the optical and structural properties of dielectric ZrO₂ films by ion-assisted deposition. *Journal of Applied Physics*. 1984. Vol. 55 P. 235-241.
62. Satou M., Andoh Y., Ogata G., Suzuki Y., Matsuda K., Fujimoto F. Coating Films of Titanium Nitride Prepared by Ion and Vapor Deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1985. Vol. 24, No 6R. P. 656-660.
63. McNeil J.R., Barron A.C., Wilson J.R., Herrmann W.C. Ion-assisted deposition of optical thin films: low energy vs high energy bombardment. *Applied Optics*. 1984. Vol. 23, No 4. P. 552-559.
64. Colligon J.S., Hill A.E., Kheyrandish H. Applications of dynamic recoil mixing (DRM). *Vacuum*. 1984. Vol. 34, No 10-11. P. 843-846.
65. Kant R.A., Sartwell B.D., Singer I.L., Vardiman R.G. Adherent TiN films produced by ion beam enhanced deposition at room temperature. *Nuclear Instruments and Methods B*. 1985. Vol. 7-8, No 2. P. 915-919.
66. Bieli A.V., Kheyrandish H., Colligon J.S. A comparison of TiN films produced by reactive d.c. sputtering and ion-assisted deposition. *Thin Solid Films*. 1991. Vol. 200, No 2. P. 283-291.
67. Gautherin G., Weissmantel Chr. Some trends in preparing film structures by ion beam methods. *Thin Solid Films*. 1978. Vol. 50. P. 135-144.
68. Hirsch E.H., Varga I.K.. Thin film annealing by ion bombardment. *Thin Solid Films*. 1980. Vol. 69, No 1. P. 99-105.

69. Kennemore C.M., Gibson U.J. Ion beam processing for coating MgF₂ onto ambient temperature substrates. *Applied Optics*. 1984. Vol. 23, No 20. P. 3608-3611.
70. Sato T., Ohata K., Asahi N., Ono Y., Oka Y., Hashimoto I. A new machine for metal surface treatment by dynamic mixing using a high current ion source. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1986. Vol. 4, No 3. P. 784-787.
71. Ensinger W. Ion sources for ion beam assisted thin-film deposition. *Review of Scientific Instruments*. 1992. Vol. 63, No 11. P. 5217–5233.
72. Ellmer K., Welzel T. Reactive magnetron sputtering of transparent conductive oxide thin films: Role of energetic particle (ion) bombardment. *Journal of Materials Research*. 2012. Vol. 27, No 5. P. 765-779.
73. Hubler G.K. Fundamentals of ion-beam-assisted deposition: Technique and film properties. *Materials Science and Engineering A*. 1989. Vol. 115. P. 181-192.
74. Jae-Man Choi, Hyoun-Ee Kim, In-Seop Lee. Ion-beam-assisted deposition (IBAD) of hydroxyapatite coating layer on Ti-based metal substrate. *Biomaterials*. 2000. Vol. 21, No 5. P. 469-473.
75. Smidt F. A. Use of ion beam assisted deposition to modify the microstructure and properties of thin films. *International Materials Reviews*. 1990. Vol. 35, No 1. P. 61-128.
76. Wolf G.K. Modification of mechanical and chemical properties of thin films by ion bombardment. *Surface and Coatings Technology*. 1990. Vol. 43–44, No 2. P. 920-935.
77. Wolf G.K., Ensinger W. Ion bombardment during thin film deposition and its influence on mechanical and chemical surface properties. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 1991. Vol. 59–60, No 1. P. 173-181.

78. Colligon J.S. Applications of ion-beam-assisted deposition. *Materials Science and Engineering: A*. 1991. Vol. 139. P. 199-206.
79. Cuomo J. J., Harper J. M. E., Guarnieri C. R., Yee D. S., Attanasio L. J., Angilello J., Wu C. T., Hammond R. H. Modification of niobium film stress by low-energy ion bombardment during deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1982. Vol. 20, No 3. P. 349–354.
80. Parmigiani F., Kay E., Huang T. C., Perrin J., Jurich M., Swalen J. D. Optical and electrical properties of thin silver films grown under ion bombardment. *Physical Review B*. 1986. Vol. 33, No 2. P. 879-888.
81. Takagi T., Yamada I., Sasaki A. Ionized-cluster beam deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1975. Vol. 12. P. 1128–1134.
82. Yehoda J. E., Yang B., Vedam K., Messier R. Investigation of the void structure in amorphous germanium thin films as a function of low-energy ion bombardment. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1988. Vol. 6, No 3. P. 1631–1635.
83. James K. Hirvonen. Ion beam assisted thin film deposition. *Materials Science Reports*. 1991. Vol. 6, No 6. P. 215-274.
84. Kluge A., Haji-Sayed Javadi B., Ruoff H., Ochsner R., Ryssel H. Ion-beam-assisted deposition and ion beam synthesis of wear resistant coatings on technical surfaces. *Surface and Coatings Technology*. 1992. Vol. 51, No 1–3. P. 237–242.
85. Kaufman H. R. Broad-beam ion sources: Present status and future directions. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1986. Vol. 4, No. 3. P. 764-771.
86. Kaufman H. R., Cuomo J.J., Harper J.M.E. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1988. Vol. 1. P. 2582.
87. Kaufman H.R., Robinson R.S. Operation of Broad-Beam Sources. Virginia : Commonwealth Scientific Corporation, 1987. P. 99-106.

88. H.R. Kaufman, J.J. Cuomo and J.M.E. Harper, *J. Vacuum Sci. Tecbno.* 21 (1982) 725.
89. Jean-Pierre Boeuf. Tutorial: Physics and modeling of Hall thrusters. *Journal of Applied Physics*. 2017. Vol. 121, No 1. P. 011101.
90. Wolf B. Handbook of Ion Sources. Boca Raton : CRC Press., 1995.
91. Helmersson U., Lattemann M., Bohlmark J., Arutiun P. Ehiasarian, Gudmundsson J.T. Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications. *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 513. P.1–24.
92. Klawuhn E., D’Couto G.C., Ashtiani K. A., Rymer P., Biberger M. A., Levy K. B. Ionized physical-vapor deposition using a hollow-cathode magnetron source for advanced metallization. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2000. Vol. 18, No 4. P.1546–1549.
93. Zhehui Wang, Samuel A Cohen. Hollow cathode magnetron. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1999. Vol. 17, No 1. P. 77-82.
94. Маишев Ю.П. Источники ионов и ионно-лучевое оборудование для нанесения и травления материалов. Москва : Вакуумная техника и технология, том 2 №3,4, 1992. С. 53.
95. Маишев Ю.П. Ионные и ионно плазменные системы и пути их развития для задач микроэлектроники // Микроэлектроника. – 1977. – т. 3, № 2(81). – с. 21-34.
96. Маишев Ю.П. Источники ионов для реактивного ионно-лучевого травления и нанесения пленок // Электронная промышленность. – 1990. - № 5. – с. 15-18.
97. Валиев К.А., Великов Л.В., Маишев Ю.П., Терентьев Ю.П. Физические принципы формирования пучков ионов химически активных газов в источниках ионов, предназначенных для травления и нанесения пленок // Ионно-лучевая обработка материалов в микро- и нанoeлектронике. Труды ФТИАНТ15. – М.: Наука. Физматлит. – 1990. – с. 18-26.

98. Маишев Ю.П., Терентьев Ю.П., Шевчук С.П., Татаренко А.И., Голиков В.А. Установка прецизионного реактивного ионно-лучевого травления наноструктур для автоэмиссионных приборов // Микроэлектроника. 2010. – т. 39. - № 4. – с. 274-283.
99. Lieberman M. A., Lichtenberg A. J. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, 2nd ed. Wiley : New York, 2004.
100. Rius G., Llobet J., Esplandiú M.J., Sole L., Borrise X., Perez-Murano F. Electron- and ion-beam lithography for the fabrication of nanomechanical devices integrated on CMOS circuits. *Microelectronic Engineering*. 2009. Vol. 86, No 4-6. P. 1046-1049.
101. Minoru Sugawara, Barry L. Stansfield, Plasma etching: fundamentals and applications. USA : Oxford University Press, 1998.
102. Chen F.F., Chang J.P. Lecture notes on Principles of plasma processing. Los Angeles : Kluwer Publishers, 2002. P. 249.
103. John H Keller. Inductive plasmas for plasma processing. *Plasma Sources Science and Technology*. 1996. Vol. 5. P. 166-172
104. Зыков А.В., Положий К.И. Стационарные состояния ВЧ индукционного разряда низкого давления вблизи порога погасания//Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26, Вып. 11. – С. 68-74.
105. Denysenko I., Dudin S., Zыkov A., Azarenkov N. Ion flux uniformity in inductively coupled plasma sources. *Physics of Plasmas*. 2002. Vol. 9, No. 11. P. 4767-4775.
106. Gapon A., Dahov A., Dudin S., Zыkov A., Azarenkov N. 2D fluid model for interactive development of ICP technological tools. *Problems of Atomic and Technology*. 2006. No. 6. P. 186-188.
107. Dudin S., Zыkov A., Dahov A., Farenik V. Experimental research of ICP reactor for plasma-chemical etching. *Problems of Atomic and Technology*. 2006. No. 6. P. 189-191.

108. Будянский А.М., Зыков А.В., Фареник В.И. Высокочастотный источник ионов. Патент РФ №1570549 от 27.06.1993 г., Патент Украины №2426 от 15.02.94 г.
109. Bather K.H., Herrmann U., Schroer A. Ion-beam-assisted deposition of magnetron-sputtered metal nitrides. *Surface and Coatings Technology*. 1995. Vol. 74-75, No 2. P. 793-801.
110. Min J. Jung, Y.M. Kim, Yun M. Chung, S.H. Ahn, J.G. Kim, Jeon G. Han. Deposition of TiN thin films using grid-assisting magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 475, No 1-2. P. 323– 326.
111. Gnanarajan S., Savvides N. Dual ion beam assisted magnetron deposition of biaxially textured YSZ and YBCO/YSZ thin films. *Surface & Coatings Technology*. 2006. Vol. 305. P. 116–122.
112. Kudlacek P., Vlceka J., Houskaa J., Jeon G. K., Butther H., Mucha A., Han J.G., Min J. Jungb, Yong M. Kim. Ion-bombardment characteristics during deposition of TiN films using a grid-assisted magnetron system with enhanced plasma potential. *Vacuum*. 2007. Vol. 81, No 9. P. 1109–1113.
113. Ji Cheng Ding, Teng Fei Zhang, Rajaram S. Mane, Kwang-Ho Kim, Myung Chang Kang, Chang Wei Zou, Qi Min Wang. Low-temperature deposition of nanocrystalline Al₂O₃ films by ion source-assisted magnetron sputtering. *Vacuum*. 2018. Vol 149. P. 284-290.
114. Andoh Y., Suzuki Y., Matsuda K., Satou M., Fujimoto F. A new machine for film formation by ion and vapor deposition. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 1985. Vol. 6, No 1–2. P. 111-115.
115. Dudin S., Tkachenko O., Shchybria A., Yakovin S., Zыkov, A., Yefymenko N. Design and research of combined magnetron-ion-beam sputtering system. *Problems of Atomic and Technology*. 2018. No 6. P. 263-266.

116. Zykov A., Dudin S., Yakovin S., Yefymenko N., Shchibrya, A., Dahov, A. Combined Magnetron-Ion-Source System for Reactive Synthesis of Complex Nanostructured Coatings. *Springer Proceedings in Physics book series (SPPHY)*. 2020. Vol. 240, No 15. P. 161-175.
117. Zykov A., Yefymenko N., Dudin S., Yakovin S. Discharge characteristics of combined low energy ion source – magnetron sputtering system. *Problems of Atomic and Technology*. 2020. Vol. 26, No 6. P. 169-173.
118. Goncharov A., Zykov O., Yunda A., Shelest I., Buranich V. Effect of energy factors on the structure and substructure characteristics of hafnium diboride films deposited by RF magnetron sputtering. *Physics of Metals and Advanced Technologies*. 2019. Vol. 42, No 6. P. 815 -827.
119. Zykov A., Yefymenko N., Korneenkov V., Dudin S., Yakovin S. The Energy and Ion Flux Control in MISSS for Nanostructure Coating Synthesis // Proceedings of the 2021 IEEE 11th International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties". Odesa, 2021. P. 1-5.
120. Yakovin S., Zykov A., Dudin S., Yefymenko N. Synthesis of thin-film Ta₂O₅ coatings by reactive magnetron sputtering. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2016. Vol. 106, No 6. P. 248–251.
121. Yakovin S., Zykov A., Dudin S., Dakhov A., Yefymenko N. Investigation of interaction between ion-beam plasma and processed surface during the synthesis of tantalum diboride and pentaoxide. *Problems of Atomic Science and Technolog*. 2019. Vol. 119, No 1. P. 229–232.
122. Dudin S., Yakovin S., Zykov A., Yefymenko N. Optical and mass spectra from reactive plasma at magnetron deposition of tantalum oxynitride. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2021. Vol. 131, No 1. P. 122–126.

123. Dudin S., Yakovin S., Zykov A., Yefymenko N., Dakhov O. Challenges of Coating Deposition on Polymer Substrate by Magnetron Sputtering // Proceedings of the 2021 IEEE 11th International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties". Odesa, 2021. P. 1-5.
124. Yakovin S., Dudin S., Zykov A., Farenik V. Integral cluster set-up for complex compound composites synthesis. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2011. Vol. 17, No 1. P. 152-154.
125. Zykov A.V., Yakovin S.D., Dudin S.V. Synthesis of dielectric compounds by DC magnetron. *Physical Surface Engineering*. 2009. Vol. 7, No 3. P. 195-203.
126. Jamirzoev A., Yakovin S., Zykov A. Characteristics of discharge in crossed EH fields near breakdown curve in acceleration and plasma regime. *Problems of atomic science and technology*. 2013. Vol. 83, No 1. P. 186-188.
127. Jamirzoev A., Yakovin S., Zykov A. Low pressure gas discharge in magnetically insulated diode. *Problems of atomic science and technology*. 2015. Vol. 21, No 1. P.259-262.
128. Зыков А.В., Дудин С.В., Яковин С.Д. Стационарные и переходные режимы магнетронного разряда. *Физическая инженерия поверхности*. 2015. Т. 12, № 3. С.428-239.
129. Zykov A. V., Azarenkov N. A. Ignition and break-down of the gas discharge in magnetic field. *Problems of atomic science and technology*. 2015. Vol. 98, No 4. P. 224-228.
130. Muralidhar Singh M., Vijaya G., Krupashankara M. S., Sridhara B. K., Shridhar T. N. Deposition and Characterization of Aluminium Thin film Coatings using DC Magnetron Sputtering Process. *Materials Today: Proceedings*. 2018. Vol. 5 No 1. P. 2696–2704.

131. Mwema F.M., Oladijo O.P., Akinlabia S.A., Akinlabi E.T. Properties of physically deposited thin aluminium film coatings: A review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 747. P. 306-323.
132. Effect of Ar gas pressure on growth, structure, and mechanical properties of sputtered Ti, Al, TiAl, and Ti₃Al films. M. Chinmulgund, R.B. Inturi, J.A. Barnard. *Thin Solid Films* Volume 270, Issues 1–2, 1 December 1995, Pages 260-263
133. Kelly P.J., Abu-Zeid O.A., Arnell R.D., Tong J. The deposition of aluminium oxide coatings by reactive unbalanced magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 1996. Vol. 86–87, No 1. P. 28-32.
134. Tadaszak K., Nitsch K., Piasecki T., Osadowsky W.M.P. Properties of aluminium oxide thin films deposited in higheffective reactive pulsed magnetron sputtering process. *Materials Science*. 2012. Vol. 30 No 4. P. 323-328.
135. Iqbal A., Mohd-Yasin F. Reactive Sputtering of Aluminum Nitride (002) Thin Films for Piezoelectric Applications: A Review. *Sensors*. 2018. Vol. 18, No 6. P. 1797- 1818.
136. Lieberman M. A., Lichtenberg A. J. *Principals of Plasma Discharge and Material Processing*. John Wiley and Sons : New York, 1994. P. 465–469.
137. S.V. Dudin, A.V. Zykov, K.I. Polozhi , and V.I. Farenik. Ion energy cost in a combined inductive–capacitive rf discharge // *Tech. Phys. Lett.*, v. 24, 1998, Num. 11, p. 881.
138. Lieberman M., Ashida S. Global models of pulse-power-modulated high-density, low-pressure discharges. *Plasma Sources Science and Technology*. 1996. Vol. 5, No 2. P. 145–158.
139. S.O. Macheret, M.N. Shneider, R.C. Murray, and R.B. Miles. Ionization in Strong Electric Fields and Dynamics of Nanosecond-Pulse

Plasmas // 43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, Nevada, January 10-13, 2005, p. 1

140. А. В. Зыков, С. В. Дудин, С. Д. Яковин. Стационарные режимы магнетронного разряда низкого давления // Фізична інженерія поверхні, т. 13. 2015, № 2. с. 264-275.
141. Sheridan T. E., Goechner M. J., Goree J. Electron and ion transport in magnetron plasma. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1990. Vol. 8, No. 3. P. 1623–1626.
142. Kolev J., Bogaerts A., Gijbels R. Influence of electron recapture by the cathode upon the discharge characteristics in DC magnetrons. *Physical Review E*. 2005. Vol. 72, P. 056402.
143. Dudin S.V., Zykov A.V., Farenik V.I. Low energy ion beam space charge neutralization // *Review of Scientific Instruments*. 1994. V. 65, № 4, part II. P.1451-1453.
144. Zykov A., Yefymenko N., Dudin S., Yakovin S., Azarenkov M. Generation of compensated ion-electron flow in the combined magnetron-ion-plasma system // *Problems of Atomic Science and Technology*. 2023. Vol. 6. P. 90-95.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці в наукових фахових виданнях України, що входять до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science:

1. Zykov A., Yefymenko N., Dudin S., Yakovin S., Azarenkov M. Generation of compensated ion-electron flow in the combined magnetron-ion-plasma system // Problems of Atomic Science and Technology 6, p. 90-95 (2023).

Особистий внесок здобувача: участь у визначенні цілей дослідження, вивчення наявних даних та публікацій, вимірювання залежностей параметрів системи МППС від струму соленоїда, вимірювання гальмівних характеристик іонного потоку на столик, участь у будівництві феноменологічної моделі системи, участь у теоретичних розрахунках, аналіз та пояснення отриманих результатів, обробка отриманих даних
[DOI:10.46813/2023-148-090](https://doi.org/10.46813/2023-148-090)

2. Dudin S., Yakovin S., Zykov A., **Yefymenko N.** Optical and mass spectra from reactive plasma at magnetron deposition of tantalum oxynitride // Problems of Atomic Science and Technology 131(1), p. 122-126 (2021).

Особистий внесок здобувача: участь у визначенні цілей дослідження, вивчення наявних даних та публікацій, участь у вимірюванні оптичних та мас-спектрометричних характеристик плазми [DOI:10.46813/2021-131-122](https://doi.org/10.46813/2021-131-122)

3. Zykov A., **Yefymenko N.**, Dudin S., Yakovin S. Discharge characteristics of combined low energy ion source – magnetron sputtering system // Problems of Atomic Science and Technology 130(6), p. 169-173 (2020).

Особистий внесок здобувача: участь у визначенні цілей дослідження, вивчення наявних даних та публікацій, вимірювання кривих запалення та згасання, вимірювання вольт-амперних характеристик МППС у залежності від тиску системи, обробка та оформлення отриманих даних
[DOI:10.46813/2020-130-169](https://doi.org/10.46813/2020-130-169)

4. Yakovin S., Zikov A., Dudin S., Dakhov A., **Yefymenko N.** Investigation of interaction between ion-beam plasma and processed surface during the synthesis of tantalum diboride and pentaoxide // Problems of Atomic Science and Technology 119(1), p. 229-232 (2019).

Особистий внесок здобувача: участь у визначенні цілей дослідження, вивчення наявних даних та публікацій, участь у вимірюванні радіальних розподілів струму іонів для різних параметрів системи КІПС, а також для різних тисків аргону та кисню, аналіз та пояснення отриманих результатів, обробка отриманих даних

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. Yakovin S., Zikov A., Dudin S., **Yefimenko N.**, Dakhov A. Challenges of Coating Deposition on Polymer Substrate by Magnetron Sputtering // IEEE 11th International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties", September 5-11, 2021, Odessa, Ukraine.

Особистий внесок здобувача: участь у визначенні оптимальних режимів нанесення, а також у нанесенні покриттів на основі танталу на системі КІПС, аналіз та пояснення отриманих результатів, обробка отриманих даних. DOI:10.1109/NAP51885.2021.9568593

2. Yakovin S., Zikov A., Dudin S., **Yefimenko N.**, Korneenkov V. The Energy and Ion Flux Control in MISSS for Nanostructure Coating Synthesis // IEEE 11th International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties", September 5-11, 2021, Odessa, Ukraine.

Особистий внесок здобувача: участь у визначенні цілей дослідження, вивчення наявних даних та публікацій, отримання залежностей напруги магнетронного розряду та джерела іонів від струму соленоїда, розрахунок топології силових ліній магнітного поля, порівняння отриманих

експериментальних даних зі структурою цих ліній, вимірювання вольт-амперних характеристик магнетронного розряду та джерела іонів, вимірювання енергетичного розподілу іонів для різних режимів роботи МППС, аналіз та пояснення отриманих результатів, обробка та оформлення отриманих даних. DOI: 10.1109/NAP51885.2021.9568535

3. Yakovin S., Zykov A., Dudin S., **Yefimenko N.** A New Combined Sputtering System for Complex Nanostructured Coatings Synthesis // IEEE International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties", November 9-13, 2020, Sumy, Ukraine: Abstracts.

Особистий внесок здобувача: участь у визначенні цілей дослідження, вивчення наявних даних та публікацій, участь у вимірювання основних фізичних характеристиках системи (напруга магнетронного розряду, напруга джерела іонів у залежності від струму розряду, вольт-амперні характеристики системи, радіальний розподіл іонного струму до тримача зразків), участь у дослідженні технологічних характеристик МППС (вплив кінцевого аноду на параметри системи, залежність твердості нанесеного покриття (Алюмінію) від температури зразка), аналіз та пояснення отриманих результатів, обробка та оформлення отриманих даних

4. Zykov A., Dudin S., Yakovin S., Yefymenko N., Shchibrya A., Dahov A. Combined Magnetron-Ion-Source System for Reactive Synthesis of Complex Nanostructured Coatings // Springer Proceedings in Physics 240, p. 161-175 (2020).

Особистий внесок здобувача: участь у визначенні цілей дослідження, вивчення наявних даних та публікацій, участь у вимірювання основних фізичних характеристиках системи (напруга магнетронного розряду, напруга джерела іонів у залежності від струму розряду, вольт-амперні характеристики системи, радіальний розподіл іонного струму до тримача зразків), участь у дослідженні технологічних характеристик МППС (вплив кінцевого аноду на параметри системи, залежність твердості нанесеного

покриват (Алюмінію) від температури зразка), аналіз та пояснення отриманих результатів, обробка та оформлення отриманих даних
DOI:10.1007/978-981-15-1742-6_15

5. Yakovin S., Zykov A., Dudin S., **Yefymenko N.**, Shchibrya A., Dahov A. Combined Magnetron-Ion-Source System for Reactive Synthesis of Complex Nanostructured Coatings // 9th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties, September 15-20, 2019, Odessa, Ukraine: Abstracts.

Особистий внесок здобувача: участь у визначенні цілей дослідження, вивчення наявних даних та публікацій, участь у вимірювання основних фізичних характеристиках системи (напруга магнетронного розряду, напруга джерела іонів у залежності від струму розряду, вольт-амперні характеристики системи, радіальний розподіл іонного струму до тримача зразків), участь у дослідженні технологічних характеристик МІПС (вплив кінцевого аноду на параметри системи, залежність твердості нанесеного покриват (Алюмінію) від температури зразка), аналіз та пояснення отриманих результатів, обробка та оформлення отриманих даних

ДОДАТОК Б
ЗАХИСНІ БІОТОЛЕРАНТНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ОКСИДІВ І
НІТРИДІВ АЛЮМІНІЮ ТА ТАНТАЛУ ДЛЯ ВИРОБІВ
ІМПЛАНТОЛОГІЇ

У 2005-2015 роках у рамках виконання держбюджетних прикладних НДР на кафедрі МРБФТ було розроблено та виготовлено багатофункціональну кластерну установку реактивного іонно-плазмового синтезу складнокомпозиційних, зміцнювальних та корозійно-стійких покриттів [124]. Установка включає два магнетрони низького тиску з діаметром мішені 170 мм, джерело іонів з енергією $(2 \div 5)$ *keV* типу «Радикал-М» з діаметром пучка 100 мм, який монтується на фланцях робочої камери, та ВЧ індукційне джерело хімічно активних частинок та плазми з енергією іонів $(30-50)$ *eV* і щільністю струму до 5 *mA/cm²*. На Рис. Б1, Рис. Б2 представлені фотографії зовнішнього вигляду та робочої камери установки з магнетроном та джерелом плазми. На установці були відпрацьовані технології синтезу одношарових та багатошарових покриттів оксидів та оксинітридів групи перехідних металів типу *TiN*, *TiAlN*, *TiO*, *Al₂O₃*, *TiN/Al₂O₃*, *TiN/TiO* та ін. [125].

У процесі відпрацювання технології було визначено область синтезу стехіометричних покриттів *Al₂O₃* з швидкістю нанесення до 15 мкм/год та проведено автоматизацію діагностики основних параметрів технологічного процесу у часі.

У подальших дослідженнях було розроблено технології нанесення оксидів, нітридів та оксинітридів алюмінія та танталу і багатошарових покриттів [121]. На Рис. Б3 представлено протокол процесу нанесення багатошарового покриття *Ta /Ta₂O₅*.



Рис. Б1. Зображення зовнішнього вигляду установки КПС



Рис. Б2. Зображення магнетрону та ВЧ індукційного джерела плазми в КПС з боку робочої камери

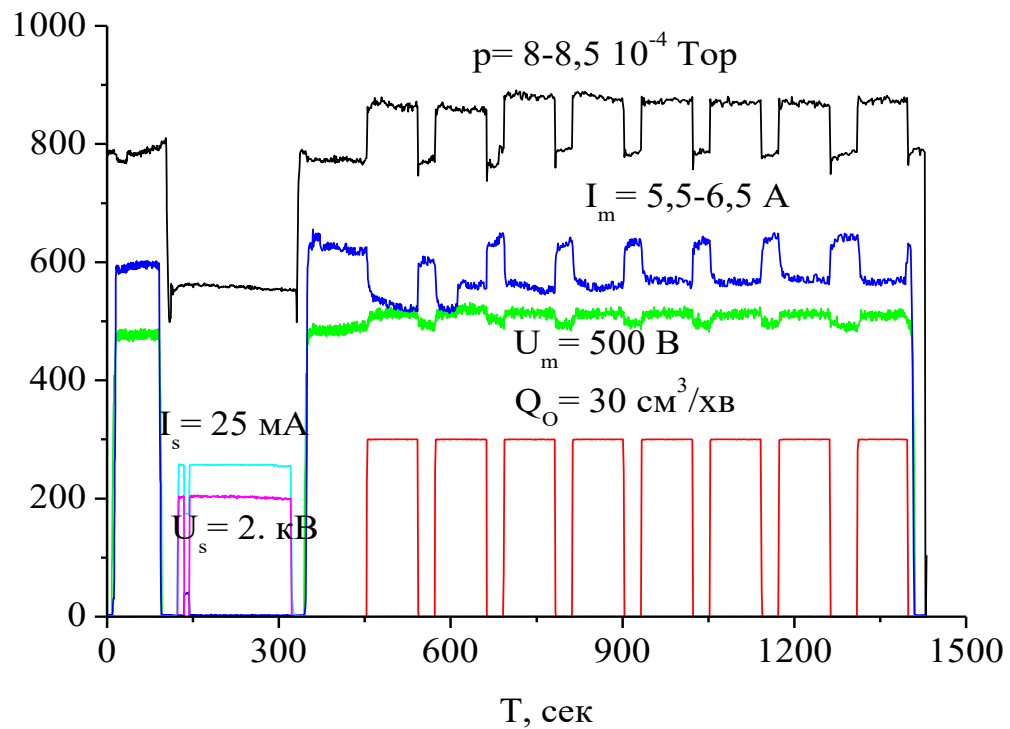


Рис. Б3. Моніторинг процесу нанесення багатошарового покриття Ta/Ta_2O_5 .

У Таблиці 1 представлено параметри технологічних режимів КІПС для нанесення покриття з Al_2O_3 .

Таблиця 1.

Параметри процесу нанесення покриття Al_2O_3 на зразки зі сталі SW7M

| Зразок, № | Тиск Ar [$\times 10^{-3}$ мбар] | Потік O_2 [cm^3/c] | ВЧ потужність [Вт] | Напруга магнетрону [В] | Струм магнетрону [А] | Потенціал зразка [В] | Час процесу [хв] |
|-----------|----------------------------------|--------------------------|--------------------|------------------------|----------------------|----------------------|------------------|
| 1 | 3.12 | 28 | 500 | 700 | 6.5 | 0 | 45 |
| 2 | 2.85 | 26.7 | 500 | 775 | 6 | 0 | 45 |
| 3 | 2.84 | 23.5 | 500 | 780 | 6 | -1000 | 45 |
| 4 | 2.84 | 23.5 | 500 | 780 | 6 | -1000 | 45 |
| 5 | 2.8 | 23.5 | 500 | 780 | 6 | -500 | 45 |
| 6 | 2.8 | 23.5 | 500 | 780 | 6 | -500 | 45 |

На Рис. Б4, Рис. Б5 наведено зображення поверхні зразків з покриттями Al_2O_3 та Ta_2O_5 , отриманих в КІПС. Рис. Б6 демонструє поперечний зріз плівок Al_2O_3 та AlN .

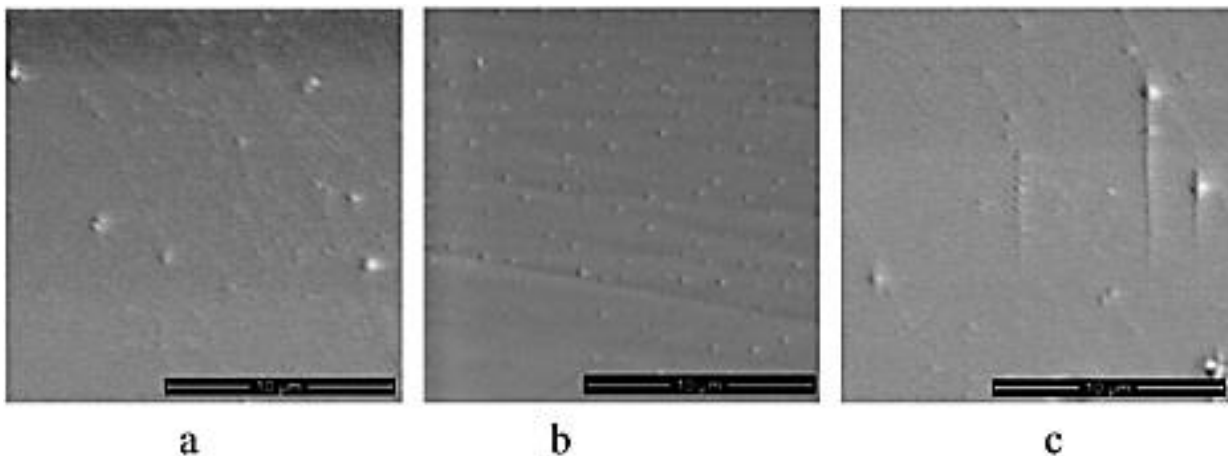


Рис. Б.4. Зображення поверхні керамічного покриття Al_2O_3 , нанесеного методом магнетронного осадження, які отримано методом ПЕМ.

- а) Покриття нанесено без бомбардування.
- б) Покриття нанесено з одночасним бомбардуванням іонами аргону.
- с) Покриття Al_2O_3 , опромінені після нанесення пучком електронів.

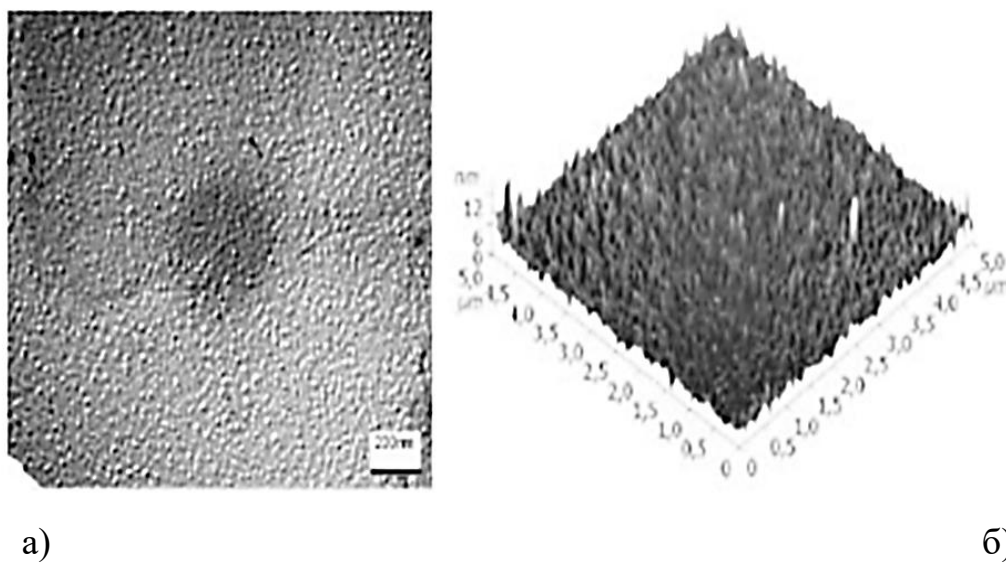


Рис. Б5. Зображення поверхні керамічного покриття Ta_2O_5 , нанесеного методом магнетронного осадження, які отримано методом ПЕМ (а) та методом АСМ (б)

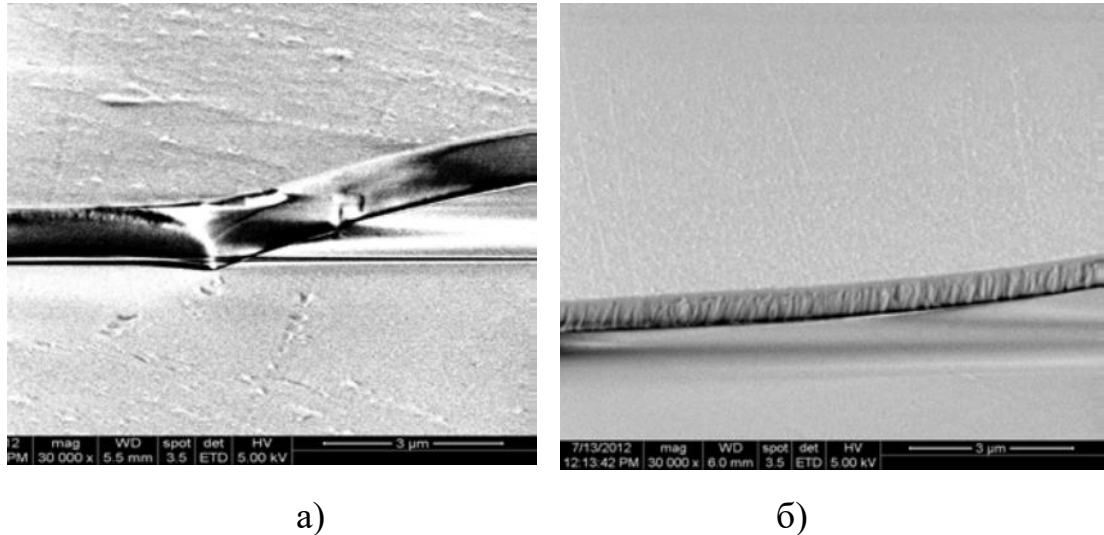


Рис. Б6. Зображення поперечного зрізу плівок Al_2O_3 (а) та AlN (б), зроблене скануючим електронним мікроскопом.

На Рис. Б7 наведено анодні поляризаційні криві, побудовані потенціодинамічним методом, для зразків зі сталі SW7M без покриття та з покриттями TiN , Al_2O_3 та двошаровим покриттям TiN/Al_2O_3 , а Рис. Б7 демонструє зображення поверхні зразків після електрохімічних випробувань.

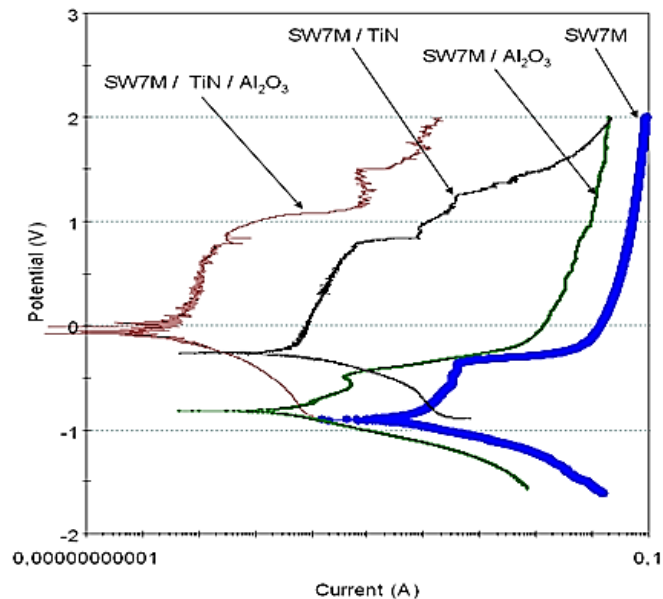


Рис. Б6. Анодні поляризаційні криві, побудовані потенціодинамічним методом для зразків зі сталі SW7M без покриття та з покриттями TiN , Al_2O_3 та двошаровим покриттям $TiN-Al_2O_3$

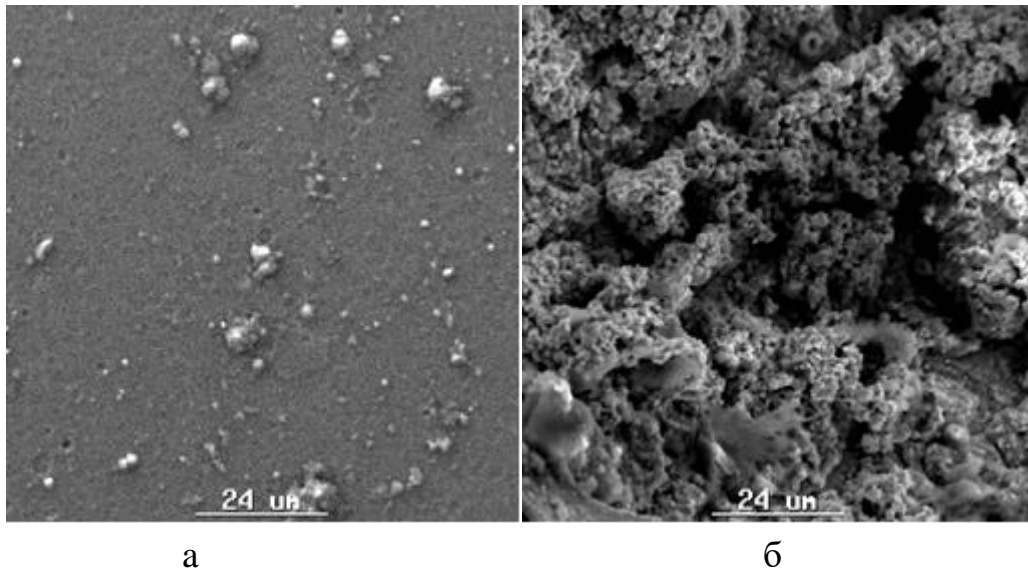


Рис. Б7. Зображення поверхні зразків зі сталі *SW7M* з двошаровим покриттям TiN/Al_2O_3 (а) та TiN (б) після електрохімічних досліджень у розчині $NaCl$, отримані на металографічному мікроскопі Nikon.

На Рис. Б8 наведено поляризаційні криві для зразків зі сталі та титану без покриття та з покриттям Al_2O_3 .

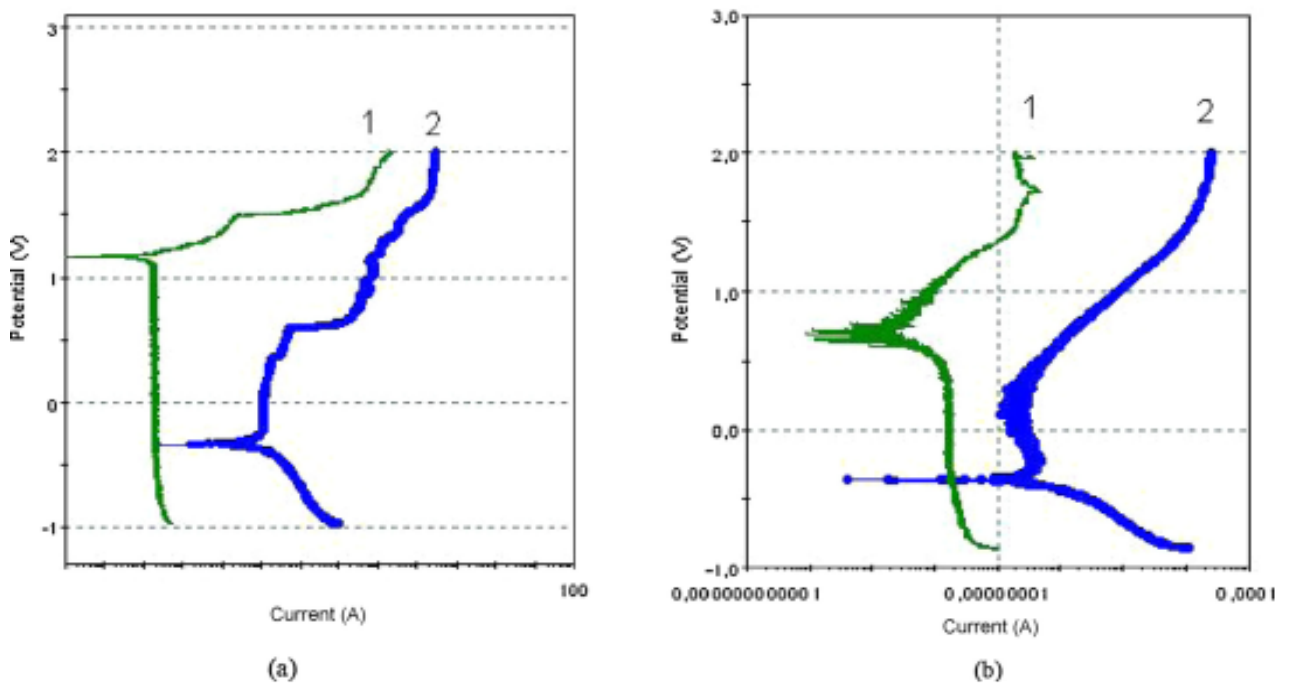


Рис. Б8. Анодні поляризаційні криві в розчині SBF для зразків:
(а) SS/Al_2O_3 – 1, SS – 2. (б) Ti/Al_2O_3 – 1, Ti – 2.

Роботи [120-122] було присвячено дослідженням параметрів керамічних покриттів з пентаоксиду танталу, які було нанесено методом магнетронного розпорощення з додатковим іонним бомбардуванням на установці КПС. У цілому, покриття відзначалися прозорістю, аморфною структурою та відсутністю тріщин на поверхні. На Рис. Б5 представлено зображення поверхні плівки з Ta_2O_5 , які отримано методами просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) та атомно-силової мікроскопії (АСМ). У роботах було проаналізовано вплив іонного бомбардування на властивості оксиду танталу та проведено порівняльний аналіз покриттів Ta_2O_5 , нанесених на установці КПС з покриттями, отриманими шляхом електронно-променевого випаровування. На Рис. Б9, Рис. Б10 представлено зображення поверхні покриттів з Ta_2O_5 , отриманих у різних умовах у КПС.

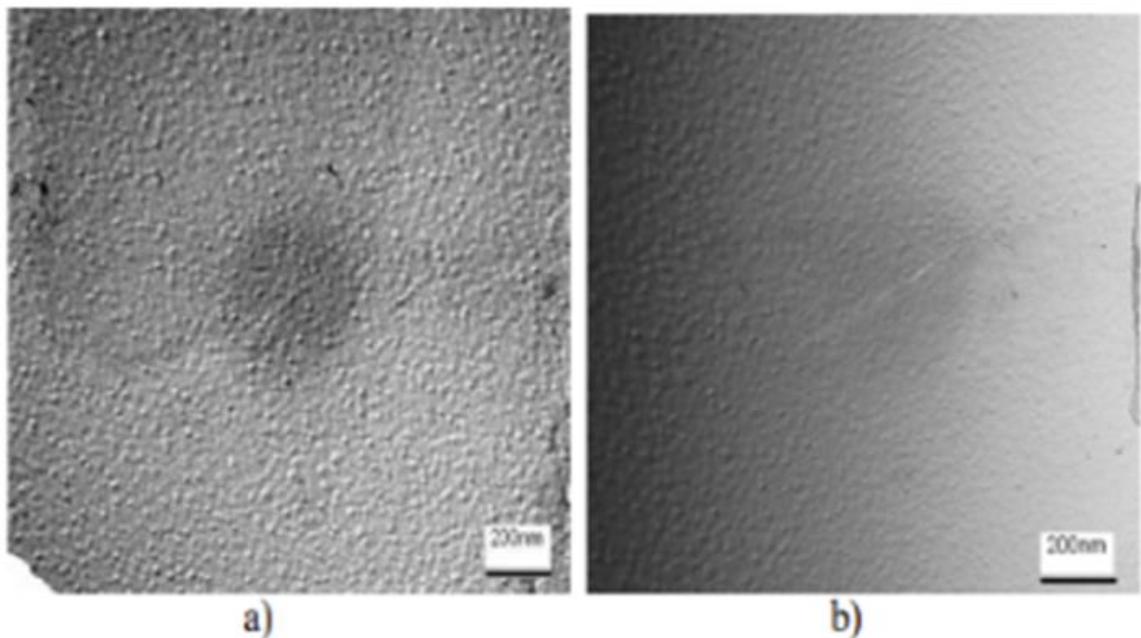


Рис. Б9. Зображення поверхні покриттів Ta_2O_5 , отриманих у КПС без додаткового бомбардування іонами (а) та з одночасною поверхневою обробкою іонами аргону (б).

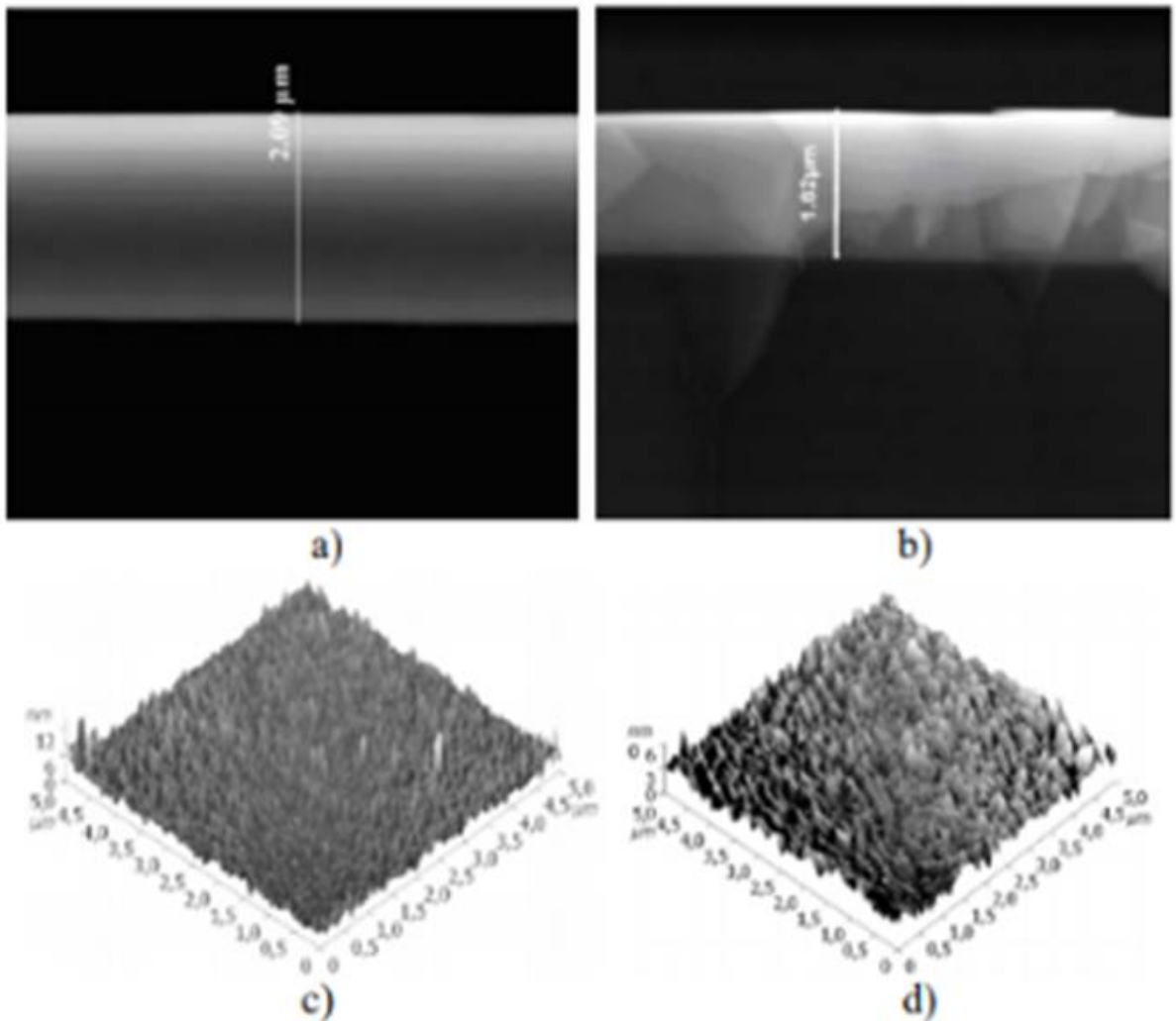


Рис. Б10. Зображення поперечного перерізу покриттів Ta_2O_5 , отриманих з растрового електронного мікроскопу (а, б) та їх поверхні, отриманих за допомогою атомно силового мікроскопу (с, д):

(а, с) покриття Ta_2O_5 , нанесені без іонного бомбардування;

(б, д) покриття Ta_2O_5 , нанесені з одночасною обробкою поверхневою іонами аргону.

У Таблиці 2 наведено товщину та механічні властивості покриттів з Ta , Ta_2O_5 і Ta/Ta_2O_5 , нанесених на підкладках з нержавіючої сталі *AISI 316*, а в Таблиці 3 наведено поверхневу енергію покриттів з Ta_2O_5 . На Рис. Б11 представлено адгезивну активність клітин на покритті Ta_2O_5 , нанесеного за різними умовами.

Таблиця 2.
Механічні властивості покриттів

| Матеріал/Покриття | Механічні параметри (усереднені результати 10 тестів) | | | | |
|--|---|--------------------|-------|-----------------|--------------|
| | Твердість, H_V | Модуль Юнга, (GPa) | H/E | H^3/E^2 (GPa) | Адгезія, (N) |
| SS / Ta | 681.2 | 127.3 | 0.05 | 0.02 | 14.6 |
| SS / Ta ₂ O ₅ | 846.4 | 108.1 | 0.07 | 0.05 | 24.8 |
| SS / Ta/Ta ₂ O ₅ | 861.5 | 109.0 | 0.08 | 0.06 | 15.9 |

Таблиця 3.
Поверхнева енергія та її полярні й дисперсні частини покриттів

| Матеріал/тип покриття | γ [мН/м] | γ^d [мН/м] | γ^p [мН/м] | $\gamma^p/\gamma^d+\gamma^p$ [мН/м] |
|--|--------------------|----------------------|----------------------|--|
| Скло | 56.28 | 30.31 | 25.97 | 0.46 |
| Скло/ Ta ₂ O ₅ | 43,96 | 31.06 | 12.90 | 0.29 |
| Скло/ Ta ₂ O ₅ (бомбардування іонами аргону) | 41,11 | 30,03 | 11,08 | 0.26 |

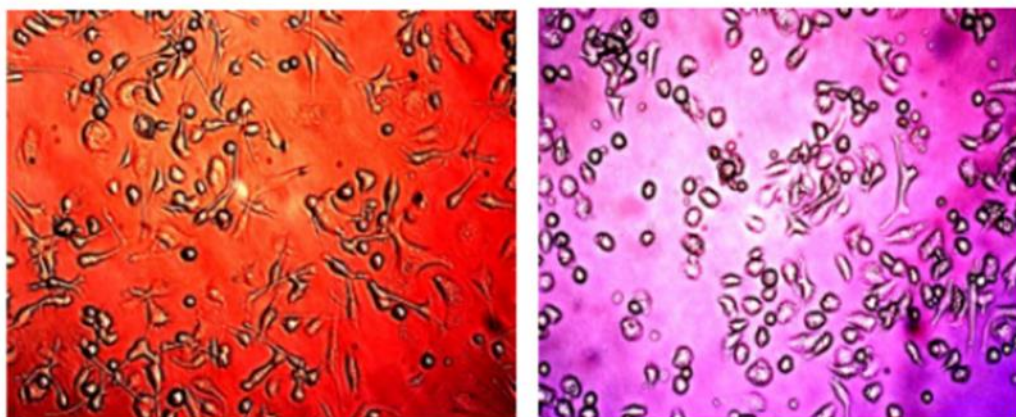


Рис. Б11. Адгезивна активність клітин на покритті Ta₂O₅, нанесеному магнетронним розпиленням без обробки іонами аргону та з одночасною обробкою іонами аргону

На установці КПС, на основі фізичних, електрохімічних та біомедичних досліджень одношарових та багатшарових покриттів з оксидів та нітридів алюмінію та танталу, сумісно з фахівцями Інституту ортопедії і травматології імені Сітенка (м. Харків) було розроблено технології нанесення захисних, біотолерантних покриттів на головки тазостегнового суглобу (Рис. Б12, 13).



Рис. Б12. Головки тазостегнового суглобу з неіржавіючої сталі з керамічним багатшаровим покриттям AlN/Al_2O_3 .



Рис. Б13. Однополюсний протез тазостегнового суглобу з неіржавіючої сталі з керамічним багатшаровим покриттям AlN/Al_2O_3 головки суглоба. Протез виготовлено фірмою "Інмайстерс", захисне покриття нанесено на установці КПС в ХНУ імені В.Н. Каразіна.

Онлайн сервіс створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

ПРОТОКОЛ
створення та перевірки кваліфікованого та удосконаленого електронного підпису

Дата та час: 01:44:38 09.12.2023

Назва файлу з підписом: Єфименко Ніна ННІ ФТФ.pdf.xml
Розмір файлу з підписом: 16.3 КБ

Перевірені файли:
Назва файлу без підпису: Єфименко Ніна ННІ ФТФ.pdf
Розмір файлу без підпису: 4.3 МБ

Результат перевірки підпису: Підпис створено та перевірено успішно. Цілісність даних підтверджено

Підписувач: ЄФИМЕНКО НІНА ОЛЕКСАНДРІВНА
П.І.Б.: ЄФИМЕНКО НІНА ОЛЕКСАНДРІВНА
Країна: Україна
РНОКПП: 3465312326
Організація (установа): ФІЗИЧНА ОСОБА
Час підпису (підтверджено кваліфікованою позначкою часу для підпису від Надавача): 01:44:36
09.12.2023
Сертифікат виданий: КНЕДП АЦСК АТ КБ "ПРИВАТБАНК"
Серійний номер: 5E984D526F82F38F04000000F0473601ACEBA104
Алгоритм підпису: ДСТУ-4145
Тип підпису: Удосконалений
Тип контейнера: Підпис XML-файла (XAdES)
Формат підпису: З повними даними для перевірки (XAdES-B-LT)
Сертифікат: Кваліфікований