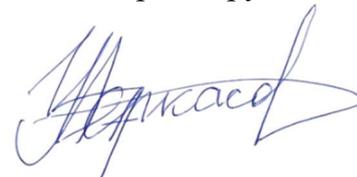


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт сильноточной электроники
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Черкасов Александр Алексеевич

**СИЛЬНОТОЧНЫЙ ИМПУЛЬСНЫЙ МАГНЕТРОННЫЙ РАЗРЯД
С ИНЖЕКЦИЕЙ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ ПЛАЗМЫ ВАКУУМНОЙ ДУГИ
ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ И ГЕНЕРАЦИИ ИОННЫХ ПУЧКОВ**

Специальность 2.2.1 – вакуумная и плазменная электроника

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук,
Шандриков М.В.

ТОМСК – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ФИЗИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ В ВАКУУМЕ	10
1.1. Методы осаждения покрытий на основе планарных магнетронных распылительных систем.....	10
1.2. Методы снижения рабочего давления в магнетронных распылительных системах	13
1.1.1. Магнетронные распылительные системы с модификацией магнитного поля .	13
1.1.2. Магнетронные распылительные системы с модифицированной мишенью	14
1.1.3. Магнетронные распылительные системы с жидкофазной мишенью	17
1.1.4. Магнетронные распылительные системы с ассистирующими разрядами.....	18
1.3. Магнетронный разряд с инжекцией электронов в катодный слой.....	21
1.3.1. Магнетрон с эмиттером электронов на основе тлеющего разряда с полым катодом.....	21
1.3.2. Эмиттеры электронов на основе вакуумной дуги	24
1.4. Источники ионов металла и газа для имплантации	26
1.4.1. Источники ионов на основе вакуумно-дугового разряда	26
1.4.2. Источники ионов на основе планарного магнетрона	29
1.5. Выводы и постановка задач исследований.....	31
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ПАРАМЕТРОВ МАГНЕТРОННОЙ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ С ИНЖЕКЦИЕЙ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ ПЛАЗМЫ ИМПУЛЬСНОГО ВАКУУМНОГО ДУГОВОГО РАЗРЯДА	34
2.1. Магнетронная распылительная система с внешней инжекцией электронов из плазмы импульсного вакуумного дугового разряда.....	34
2.2. Методика измерения масс-зарядового состава ионов плазмы с использованием модифицированного квадрупольного масс-спектрометра RGA-200	45
2.3. Методика измерения масс-зарядового состава ионов плазмы с использованием времяпролетного спектрометра	50
2.4. Зондовые измерения параметров плазмы магнетронного разряда.....	54
2.5. Выводы по главе 2	58

ГЛАВА 3. ПРОЦЕССЫ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ СИЛЬНОТОЧНОГО ИМПУЛЬСНОГО МАГНЕТРОННОГО РАЗРЯДА С ИНЖЕКЦИЕЙ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ ПЛАЗМЫ ВАКУУМНОЙ ДУГИ.....	60
3.1. Влияние инъекции электронов на параметры магнетронного разряда и плазмы в области предельно низких давлений.....	60
3.2. Влияние инъекции электронов на условия перехода магнетронного разряда в режим самораспыления.....	68
3.3. Генерация плазмы магнетронного разряда с преобладанием газового ионного компонента.....	74
3.4. Выводы по главе 3.....	78
ГЛАВА 4. ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ И ИОННЫХ ПУЧКОВ НА ОСНОВЕ ИМПУЛЬСНОЙ МАГНЕТРОННОЙ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ С ИНЖЕКЦИЕЙ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ ПЛАЗМЫ ВАКУУМНОЙ ДУГИ.....	80
4.1. Использование магнетронной распылительной системы с инъекцией электронов для осаждения покрытий.....	80
4.1.1. Методика и техника эксперимента.....	80
4.1.2. Влияние инъекции электронов на скорость осаждения и качество покрытий.....	83
4.1.3. Влияние снижения рабочего давления на скорость осаждения и качество покрытий.....	86
4.2. Ионный источник на основе импульсного магнетронного разряда с инъекцией электронов.....	89
4.2.1. Имплантация ионами азота образцов синтетического алмаза.....	96
4.2.2. Имплантация ионами азота образцов полимеров.....	98
4.2.3. Имплантация ионами хрома образцов фторопласта Ф4.....	100
4.2.4. Имплантация ионами хрома образцов стали ВСН-5.....	101
4.3. Выводы по главе 4.....	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	105
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	107
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	119

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время планарные магнетронные распылительные системы являются наиболее распространёнными устройствами для нанесения тонких пленок, используемых в качестве износостойких покрытий, пленок на оптических элементах, металлизации интегральных схем и многих других приложениях. В тоже время, возрастающая потребность в новых и более качественных покрытиях требует дальнейшего совершенствования магнетронных распылительных систем. Одним из наиболее важных и перспективных направлений исследований остается реализация устойчивого функционирования магнетронного разряда в области более низкого рабочего давления при сохранении скорости напыления. Снижение рабочего давления позволяет уменьшить количество транспортных потерь распылённых атомов и тем самым увеличить энергетическую эффективность процесса осаждения, а также повысить энергетическое воздействие на подложку в процессе осаждения покрытия. Ранее в лаборатории плазменных источников Института сильноточной электроники (ИСЭ) СО РАН было продемонстрировано, что наиболее эффективным способом снижения рабочего давления магнетронного разряда является дополнительная инжекция в магнетронный разряд электронов, ускоренных в его прикатодном слое. На момент начала представляемой работы такая система была исследована только в относительно слаботочном (до 1 А) непрерывном режиме. В таком разряде степень ионизации распыляемого материала не превышает несколько единиц процентов, а плазма состоит преимущественно из ионов рабочего газа.

В исследуемом последние два десятилетия сильноточном импульсном магнетронном разряде т.н. HIPIMS («High Power Impulse Magnetron Sputtering») концентрация плазмы практически на два порядка превышает концентрацию в непрерывном режиме. В этом случае, поток материала распыляемой мишени находится в частично ионизованном состоянии, что позволяет за счет использования дополнительного электрического смещения подложки регулировать энергию поступающих на подложку частиц. Это, в свою очередь, позволяет управлять структурой и свойствами осаждаемого покрытия. В стандартном диапазоне рабочего давления магнетронных распылительных систем (0,1 Па и выше) длина свободного пробега частиц материала мишени соизмерима или даже меньше характерных

расстояний от распыляемой мишени до подложки либо экстрактора, что снижает преимущества режима HIPIMS. Столкновительный характер движения распыленных атомов и ионов в пространстве дрейфа приводит к снижению энергии ионов и их транспортным потерям, что отрицательно сказывается на качестве осаждаемых покрытий и энергетической эффективности процесса магнетронного напыления.

Относительно высокая степень ионизации материала катода и рабочего газа позволяет также в перспективе использовать сильноточный магнетронный разряд в качестве генератора плазмы. Однако в стандартном диапазоне рабочего давления из-за близости параметра $p \cdot d$ к минимуму кривой Пашена, возможность приложения высокого ускоряющего ионы напряжения ограничена электрической прочностью ускоряющего промежутка.

Обеспечение устойчивого функционирования сильноточного (несколько десятков ампер) импульсного магнетронного разряда в области низких значений рабочего давления (ниже 0,1 Па) является актуальной задачей и позволяет реализовать бесстолкновительный (или баллистический) режим движения распыленных атомов и ионов материала мишени, а также обеспечивает переход разряда в т.н. режим самораспыления, в котором доля ионов металла в плазме является преобладающей. Такой переход обеспечивает положительное изменение условий осаждения, как с точки зрения повышения качества покрытий, так и получения новых функциональных покрытий с уникальными свойствами. Снижение рабочего давления обеспечивает также возможность формирования и ускорения пучков ионов, генерируемых в плазме магнетронного разряда.

В магнетронном разряде с инжекцией электронов реализация сильноточного режима магнетронного разряда предполагает и соответствующие повышение тока инжекции электронов. Необходимость повышения тока инжекции электронов делает целесообразным использование в сильноточном импульсном режиме магнетрона инжекции электронов из плазмы вакуумной дуги. Поскольку вакуумная дуга не требует напуска рабочего газа, то использование для инжекции электронов дуговой плазмы также будет способствовать снижению рабочего давления магнетронных распылительных систем.

Цель диссертационной работы заключается в реализации и комплексном исследовании сильноточного импульсного магнетронного разряда в планарной

геометрии электродов с инъекцией электронов из плазмы вакуумной дуги применительно к использованию данной разрядной системы для осаждения покрытий и генерации ионных пучков.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих основных **задач**:

1. Исследование влияния дополнительной инъекции электронов из плазмы импульсного вакуумного дугового разряда, ускоренных в катодном слое магнетронного разряда, на параметры и условия функционирования сильноточного импульсного магнетронного разряда в режиме самораспыления в области низкого рабочего давления (ниже 0,1 Па).

2. Определение оптимальной конфигурации магнетронной разрядной системы для достижения минимального рабочего давления и стабильного функционирования магнетронного разряда в сильноточной форме, а также для увеличения скорости и качества осаждаемых покрытий.

3. Разработка и исследование ионного источника на основе сильноточного импульсного магнетронного разряда с инъекцией электронов. Измерение и оптимизация рабочих параметров источника, проведение ионной имплантации различных материалов и изделий ионами как газа, так и металла.

Научная новизна исследований заключается в том, что впервые:

1. Реализован и детально исследован сильноточный импульсный магнетронный разряд с инъекцией электронов из плазмы вакуумной дуги, функционирующий в режиме самораспыления, в области низкого рабочего давления (ниже 0,1 Па).

2. Определена оптимальная конфигурация магнетронной разрядной системы с инъекцией электронов для достижения стабильного функционирования сильноточной формы разряда в области низкого рабочего давления (ниже 0,1 Па), а также для увеличения скорости и качества осаждаемых покрытий.

3. На основе сильноточного импульсного магнетронного разряда с инъекцией электронов разработан источник ионов, обеспечивающий рабочие режимы как с преобладанием в пучке ионов металла (режим самораспыления), так и с преобладанием ионов газа (нераспыляющий режим), а также комбинированные газо-металлические режимы с различным соотношением доли ионов газа и металла. Исследованы рабочие характеристики такого источника.

Научная и практическая ценность заключается в том, что:

1. Результаты проведенных исследований вносят вклад в понимание физических процессов устойчивого функционирования сильноточного импульсного магнетронного разряда с инжекцией электронов при пониженных давлениях. Они также могут быть использованы в иных разрядных системах, для которых требуется снижение рабочего давления.

2. Достигнутое снижение рабочего давления сильноточного импульсного магнетронного разряда с инжекцией электронов обеспечивает наряду с более высокой скоростью осаждения и улучшение качества покрытий.

3. Созданный на основе исследуемой разрядной системы ионный источник может быть эффективно использован для модификации поверхностных слоёв материалов и изделий комбинированными газо-металлическими ионными пучками с регулируемым долевым соотношением ионных компонентов и высокой плотностью тока.

Методология и методы исследования. Для достижения цели и решения поставленных задач работы использовались различные методы диагностики параметров плазмы магнетронного разряда (зондовая диагностика, исследования масс-зарядового ионного состава с использованием квадрупольного и времяпролетного спектрометров). Для исследования свойств и характеристик напыляемых покрытий использовалась ИК-спектроскопия, атомно-силовая микроскопия (АСМ), рентгенофазовый анализ (РФА), растровая электронная микроскопия (РЭМ), профилометрия.

По результатам, полученным в ходе исследований, на защиту выносятся следующие **научные положения**:

1. Инжекция электронов из плазмы импульсной вакуумной дуги и их ускорение в катодном падении потенциала магнетронного разряда обеспечивает стабильное функционирование магнетронного разряда в сильноточном импульсном режиме в области низкого рабочего давления (ниже 0,1 Па). При этом использование электродной системы вакуумно-дугового плазменного эмиттера с центральным иницирующим и внешним кольцевым катодом обеспечивает двукратное увеличение ресурса эмиттера.

2. Снижение рабочего давления в сильноточной импульсной магнетронной распылительной системе обеспечивает для материалов распыляемой мишени магнетрона, для которых реализуется режим самораспыления (Cu, Cr, Zr и др.), увеличение скорости напыления покрытий в 1,3–1,7 раза, а также снижение

шероховатости поверхности покрытий и их более высокие адгезионные свойства. Увеличение тока инжекции в режиме стабилизации напряжения горения магнетронного разряда способствует увеличению концентрации генерируемой плазмы и плотности ионного тока на подложку, что в свою очередь, приводит к увеличению плотности и степени кристалличности напыляемого покрытия.

3. В сильноточном импульсном магнетронном разряде с инжекцией электронов из плазмы вакуумной дуги долевое соотношение между током инжекции электронов и током разряда определяет напряжение горения разряда, которое, в свою очередь, оказывает влияние на ионный состав разрядной плазмы со степенью варьирования доли ионов металла от нулевого значения в нераспыляющем режиме до 90 % в режиме самораспыления. При функционировании такого разряда в области низкого рабочего давления (ниже 0,1 Па) обеспечивается возможность его использования в источнике широкоапертурных пучков ионов газов и металлов, перспективном для модификации поверхностных свойств материалов.

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы подтверждается систематическим характером исследований, использованием различных дублирующих экспериментальных методик, сопоставлением экспериментальных результатов и численных оценок, сравнением результатов экспериментов с результатами других исследователей, а так же практической реализацией научных положений и выводов при создании конкретных устройств.

Материалы диссертационной работы опубликованы в восьми статьях [54, 55, 89, 90, 96, 97, 98, 121] в журналах, входящих в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук» или учитываемых в библиографических базах данных научного цитирования Web of Science и Scopus.

Апробация результатов. Результаты работы докладывались и обсуждались на 8-м и 9-м Международном конгрессе по потокам энергии и радиационным эффектам (EFRE) (Томск, Россия, 2022 г., 2024 г.), на 10-й международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, Россия, 2023 г.), на 7-м международном Крейнделевском семинаре «Плазменная эмиссионная электроника» (Республика Бурятия, Россия, 2023 г.), на 16-й

международной конференции «Газоразрядные плазмы и их применения» (Уфа, Россия, 2023 г.) на 5-м научно-техническом семинаре по электронно-пучковому оборудованию и технологиям (Новосибирск, Россия, 2024 г.), на Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Вакуумная техника и технологии» (Санкт-Петербург, Россия, 2025 г.), на 15-й и 17-й международной конференции «Газоразрядная плазма и ее применения» (Екатеринбург, Россия, 2021, 2025 г.).

Личный вклад автора заключается в комплексном исследовании сильноточного импульсного магнетронного разряда с дополнительной инжекцией электронов. Выдвигаемые научные положения, а также основные выводы по работе, были сделаны автором диссертации лично. Обсуждение задач исследования и методов их решения осуществлялось совместно с научным руководителем к.т.н. М.В. Шандриковым, с учетом рекомендаций д.т.н., профессора Е.М. Окса. Проведение отдельных экспериментов и обсуждение их результатов осуществлялись при участии соавторов, фамилии которых указаны в списке опубликованных по теме диссертации работах.

Диссертационная работа выполнялась в Институте сильноточной электроники СО РАН, в лаборатории плазменных источников. Исследования по тематике диссертации проводились в рамках Государственного задания ИСЭ СО РАН, проект FWRM-2021-0006, а также были поддержаны грантами РФФИ № 21-19-00136 и № 24-19-00031.

Автор диссертационной работы был удостоен стипендии Президента Российской Федерации для аспирантов и адъюнктов, проводящих научные исследования в рамках реализации приоритетов научно-технологического развития Российской Федерации.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений, изложена на 122 страницах, содержит 87 рисунков и 3 таблицы. Список литературы включает 121 источник.

ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ФИЗИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ В ВАКУУМЕ

На сегодняшний день тонкие металлические пленки нашли широкое применение во многих областях науки и промышленности. Среди большого разнообразия методов осаждения покрытий, включая электрохимическое осаждение, химическое осаждение из газовой фазы (т.н. CVD – «chemical vapor deposition»), и многие другие, методы физического осаждения из паровой фазы (т.н. PVD – «physical vapor deposition») имеют ряд ключевых преимуществ. К ним относятся повышенная прочность и долговечность покрытия, улучшенная коррозионная стойкость и внешний вид, а также экологичность процесса осаждения.

Среди методов физического осаждения покрытий в вакууме можно выделить три основных направления: термическое испарение [1–6], вакуумно-дуговое осаждение [7–10] и магнетронное распыление. Наиболее качественные покрытия позволяет получать именно метод магнетронного распыления. Тем не менее, у данного метода существует ряд недостатков, одним из которых является относительно высокое рабочее давление.

В данной главе рассматриваются основные особенности метода магнетронного осаждения. В том числе, особый акцент сделан на существующие способы снижения рабочего давления в процессе магнетронного распыления, а также рассмотрена возможность применения магнетронной распылительной системы в качестве ионного источника.

1.1. Методы осаждения покрытий на основе планарных магнетронных распылительных систем

Магнетронный разряд за счет использования скрещенных электрических и магнитных полей способен эффективно удерживать электроны вблизи поверхности катода и, как следствие, имеет существенно большую степень ионизации и концентрацию плазмы [11–13] по сравнению с ранее исследованными диодными распылительными системами [14]. Увеличение концентрации плазмы вблизи мишени, в свою очередь, обеспечивает увеличение скорости осаждения покрытия и плотности ионного тока на подложку [15]. На рисунке 1.1 представлена схема типичной планарной магнетронной распылительной системы. Электроны в таком разряде движутся по

сложной траектории, близкой по форме к циклоиде, однако движение частицы происходит в трех координатах [15]. С одной стороны, из-за наличия магнитного поля, электроны вращаются вокруг магнитных силовых линий с определенной частотой, называемой циклотронной. С другой стороны, наложение электрического поля приводит к дрейфу электронов в перпендикулярном векторам B и E направлении. Связанный с этим движением ток называют Холловским [16]. Таким образом, электроны в магнетронном разряде попадают в своеобразную «ловушку» и удерживаются вблизи мишени, создавая плотную плазму. Электрические и магнитные поля в такой системе достаточно сильно неоднородны. Как и в диодной системе, большая часть приложенного напряжения разряда сосредоточена в темном катодном пространстве. По этой причине, вторичные электроны, эмитируемые с мишени, ускоряются в катодном падении магнетронного разряда и имеют большую энергию по сравнению с плазменными электронами [17].

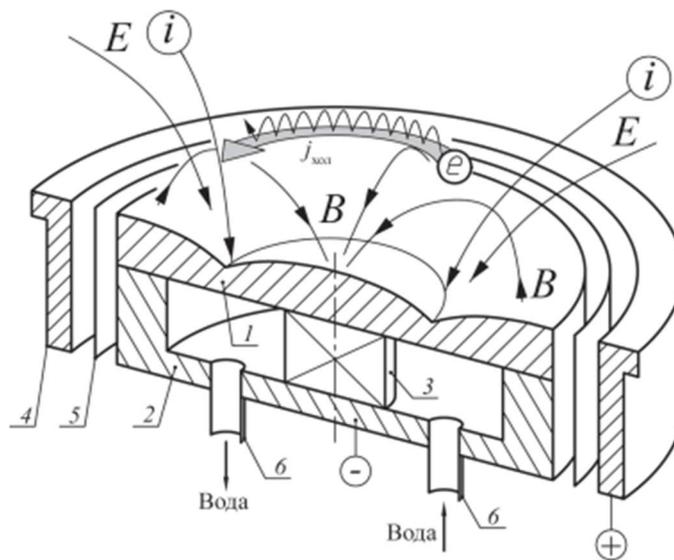


Рисунок 1.1 – Схема магнетронной распылительной системы [18] : 1 – распыляемый катод-мишень, 2 – магнитопровод, 3 – магнит, 4 – анод, 5 – электростатический экран, 6 – штуцеры подачи охлаждающей воды

В разрядных системах постоянного тока, результирующий поток частиц на подложку содержит преимущественно атомарную составляющую. Для ряда применений представляет интерес повышение степени ионизации распыленного материала. Использование дополнительного электрического смещения подложки, дает

возможность управления энергией ионов, приходящих на неё [19, 20]. Повышение доли ионов распылённого материала с высокой энергией в потоке частиц на подложку способствует улучшению качества формируемого покрытия. Покрытия, полученные в таких условиях, демонстрируют увеличение плотности [21], твердости [22], адгезии [23], а также снижение шероховатости [24].

Формирование плотной плазмы с высокой степенью ионизации непосредственно вблизи мишени магнетрона возможно при подведении к разрядной системе высокой мощности. Однако очевидно, что для предотвращения перегрева катода, режим с высокой мощностью может быть реализован только в импульсной форме. Развитие импульсных магнетронных распылительных систем началось с 1990-х [25, 26]. На сегодняшний день наиболее распространённой формой магнетронного разряда такого типа является т.н. «HIPIMS» [16, 27–29]. Характерными рабочими параметрами таких разрядов является напряжение $300\div 1200$ В, плотность тока $3\div 4$ А/см², пиковая плотность мощности на распыляемой мишени $0,5\div 10$ кВт/см², частота следования импульсов $50\div 5000$ Гц [30].

Метод сильноточного импульсного магнетронного распыления (СИМР) близок по параметрам к режимам HIPIMS, но характеризуется существенно большей энергией (до 3 кДж) и большей длительностью импульса (до 50 мс) [31]. Такие параметры разряда обеспечивают еще более высокую степень ионизации потока распыленных атомов материала мишени, в результате чего разряд потенциально может функционировать в т.н. режиме самораспыления без напуска газа. Однако такие условия реализуются только в течение одного импульса, по окончании которого плазма рекомбинирует, и для нового пробоя вновь необходимо наличие рабочего газа в разрядном промежутке.

Типичный диапазон рабочих давлений магнетронных распылительных систем составляет $0,1\div 2,7$ Па, что ниже стандартного давления диодной распылительной системы, однако при таком давлении длина свободного пробега распыленных атомов соизмерима или даже меньше характерных расстояний от мишени до подложки [32]. Столкновительный характер движения частиц от мишени к подложке приводит к снижению энергии ионов и их транспортным потерям, что отрицательно сказывается на качестве осаждаемых покрытий и энергетической эффективности процесса магнетронного распыления. Решение вопроса устойчивого функционирования сильноточной (несколько десятков ампер) импульсной формы магнетронного разряда в

области низких значений рабочего давления (менее 0,1 Па) является актуальной задачей и позволяет реализовать бесстолкновительный (или баллистический) режим движения частиц до подложки, а также обеспечивает переход разряда в т.н. режим самораспыления [16, 28], в котором доля ионов металла в плазме является преобладающей.

1.2. Методы снижения рабочего давления в магнетронных распылительных системах

Проблема реализации устойчивого функционирования магнетронного разряда в области низкого рабочего давления заключается в недостатке заряженных частиц вблизи мишени, необходимых для самоподдержания разряда. Данная проблема решается как за счет мер, направленных на дополнительное улучшение условий удержания плазмы вблизи мишени, так и за счет дополнительной ионизации атомов рабочего вещества вблизи мишени.

1.1.1. Магнетронные распылительные системы с модификацией магнитного поля

В работе [33] для удержания плазмы использовалось многополюсное магнитное поле, которое создавалось двумя группами постоянных магнитов, имеющих различную ориентацию (рис. 1.2). Удержание плазмы между мишенью магнетрона и подложкой создавало условия для увеличения плотности плазмы и, как следствие, увеличения степени ионизации атомов рабочего газа, что подтверждалось ростом ионного тока на подложку. Минимальное рабочее давление такой разрядной системы составляло $2 \cdot 10^{-2}$ Па при диаметре мишени магнетрона 100 мм.

Другим возможным вариантом удержания плазмы вблизи мишени является использование системы с двумя магнетронами, где внешнее магнитное кольцо создаёт общий контур магнитных силовых линий (рис. 1.3) [34, 35]. Осциллирующее движение электронов вдоль магнитных линий между катодами способствует дополнительной ионизации атомов рабочего газа [36], что позволяет снизить минимальное рабочее давление данных систем до 0,1 Па. В тоже время такие разрядные системы с дополнительным удержанием плазмы исследовались только в непрерывной форме функционирования разряда с максимальным значением тока до нескольких ампер.

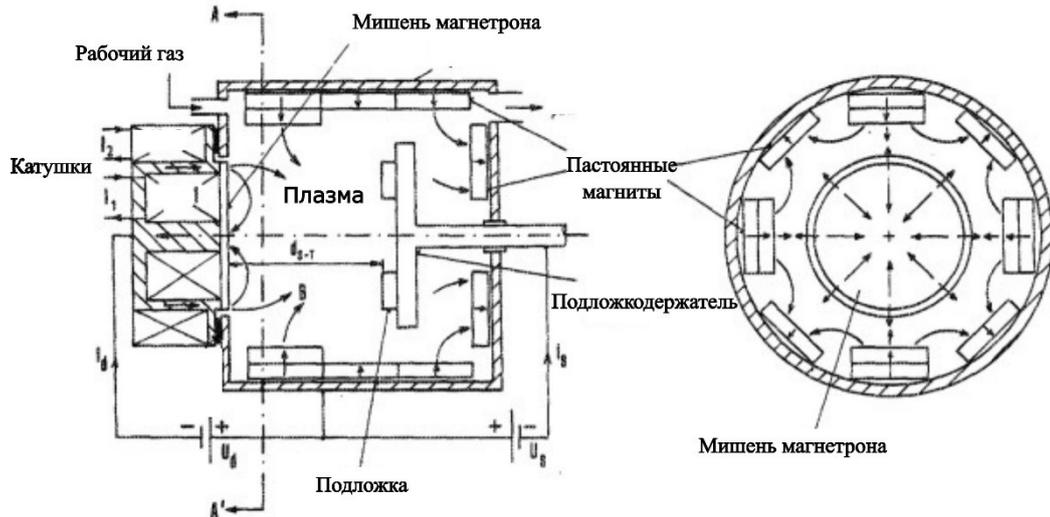


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение устройство напыления покрытий с удержанием плазмы многополярным магнитным полем [33]

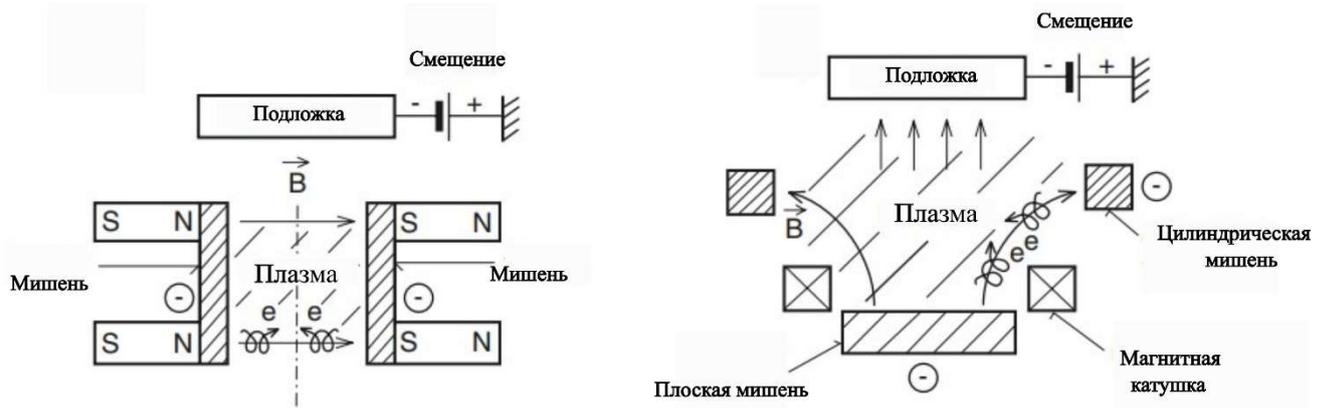


Рисунок 1.3 – Схематическое изображение магнетронных распылительных систем с электрическими зеркалами [36]

1.1.2. Магнетронные распылительные системы с модифицированной мишенью

В работе [37] продемонстрирован метод снижения рабочего давления за счет использования профилированной мишени. Выполненные в мишени проточки прямоугольного сечения (рис. 1.4) выполняют роль полого катода. Дополнительная ионизация в образованных полостях способствуют увеличению плотности плазмы и, как следствие, увеличению количества заряженных частиц, которые способствуют поддержанию магнетронного разряда при низком рабочем давлении. Кроме того, магнитное поле на дне полостей больше, чем магнитное поле на поверхности мишени.

Это позволяет зажигать разряд при более низком давлении и поддерживать определенное значение тока разряда при меньшем напряжении горения. Исследования показали, что в такой электродной геометрии минимальное рабочее давление магнетронного разряда составляет $7 \cdot 10^{-2}$ Па при токе 5 А.

Несмотря на достигнутый эффект, необходимость изготовления канавок усложняет процесс подготовки мишеней магнетрона для промышленного применения. Кроме того, по мере функционирования разряда отмеченный эффект будет снижаться за счет интенсивного распыления канавок вплоть до их полного исчезновения.

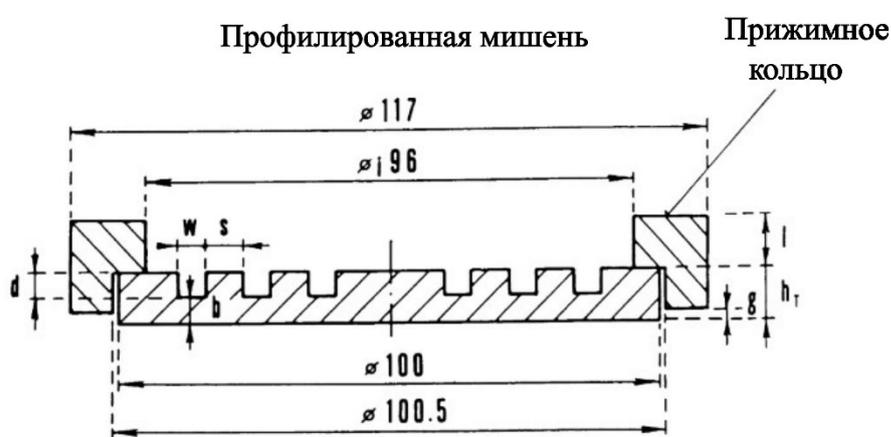


Рисунок 1.4 – Схематичное изображение рифленой мишени $d=2$ мм, $w=2$ мм $b=2$ мм
 $s=3$ мм [37]

В работе [38] для снижения рабочего давления в области наиболее интенсивного распыления (т.н. рейстреке) мишени были выполнены отверстия для напуска рабочего газа (рис. 1.5). В этом случае, отверстия, через которые подается рабочий газ, также выполняют роль полого катода. Таким образом, подаваемый в область магнетрона газ, проходя через плотный слой плазмы, ионизуется. Такой подход позволил увеличить плотность плазмы в 20 раз вблизи мишени и в 5 раз вблизи подложки. Минимальное рабочее давление, при токе 950 мА, составляло $3 \cdot 10^{-2}$ Па.



Рисунок 1.5 – Схема устройства магнетрона с подачей рабочего газа через полый катод [37]

В работе [39] в области рейстрека была выполнена группа отверстий для напуска рабочего газа. Увеличение количества отверстий обеспечивало снижение рабочего давления (рис. 1.6). Так, при увеличении количества отверстий с одного до четырех происходило снижение минимального рабочего давления с $5 \cdot 10^{-2}$ до $2,5 \cdot 10^{-2}$ Па. Очевидно, что, как и в случае с рассмотренным ранее вариантом профилированной мишени, по мере функционирования разряда будет происходить распыление стенок отверстий, что в конечном итоге приведет к исчезновению эффекта полого катода, обеспечивающего снижение рабочего давления. Кроме того, отверстия, выполненные в области рейстрека, уменьшают его эффективную распыляемую площадь, что негативно сказывается на количестве распыленных атомов и скорости осаждения покрытия, а также ресурсе мишени.

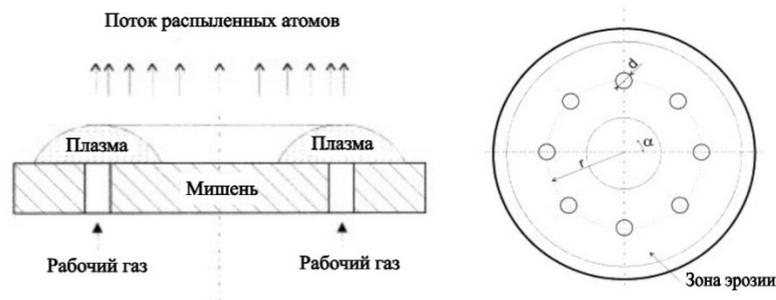


Рисунок 1.6 – Схема планарного магнетрона с газовым питанием, осуществляемым через отверстия в мишени, выполненные в зоне интенсивной эрозии [39]

Для снижения рабочего давления в работе [40] вблизи магнетрона был размещен дополнительный цилиндрический катод (рис. 1.7). Такая конфигурация позволила обеспечить функционирование магнетронного разряда при давлении уровня $4 \cdot 10^{-2}$ Па при токе разряда 300 мА.

Несмотря на достигнутый эффект, данный подход требует организации дополнительного охлаждения цилиндрического катода. Кроме того, наличие дополнительной мишени цилиндрической формы (помимо плоской) усложняет процесс изготовления, а также увеличивает их стоимость.

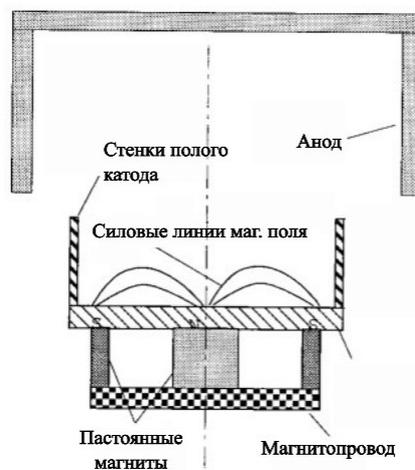


Рисунок 1.7 – Схема магнетронного разряда с модифицированной мишенью в виде полого катода [40]

1.1.3. Магнетронные распылительные системы с жидкофазной мишенью

Принципиально другой подход для достижения минимального рабочего давления используется в магнетронных распылительных системах с жидкофазными катодами [41–43] (рис. 1.8). На начальном этапе для зажигания разряда используется рабочий газ, после чего за счет высокой подводимой мощности (до 500 Вт/см^2) мишень нагревается до температуры испарения. Подача рабочего газа в камеру прекращается, при этом магнетронный разряд продолжает функционировать в собственных парах металла. Фактически данный магнетронный разряд продолжает функционировать в режиме самораспыления.

Вместе с тем данный подход имеет известные недостатки. Покрyтия, полученные таким способом, имеют адгезию хуже, по сравнению с покрyтиями, полученными

обычными магнетронными распылительными системами, по причине более низкой энергии термически испаренных атомов. Это, в свою очередь, приводит к увеличению размеров кристаллитов, снижения твердости и механической прочности покрытий [44]. Кроме того, данный метод имеет ограничения при напылении на термочувствительные подложки ввиду высокого теплового излучения со стороны расплавленной мишени, а также требует размещения магнетронной распылительной системы только в горизонтальном положении.

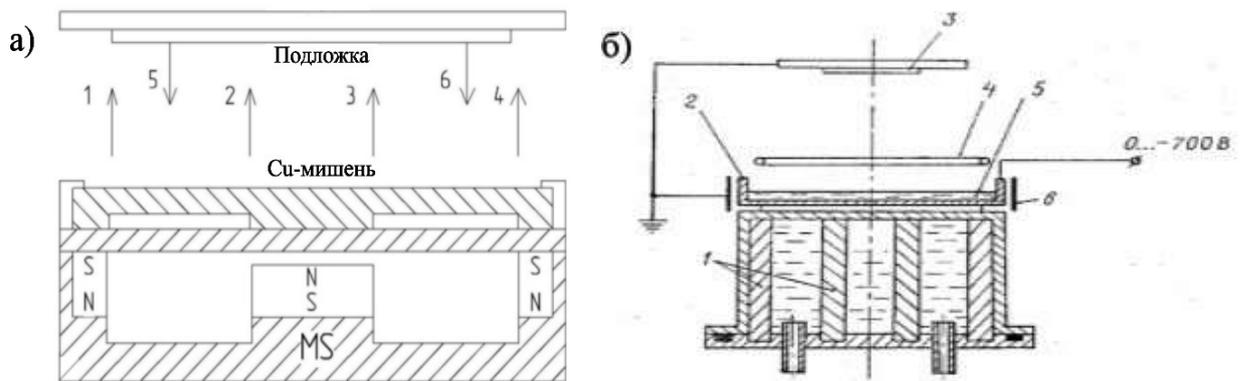


Рисунок 1.8 – а) Поток частиц и энергии при распылении в магнетроне из жидкой фазы: 1 – поток распыленных частиц, 2 – поток сублимированных (испаренных) частиц, 3 – поток теплового излучения, 4 – поток ионизированных частиц, 5 – поток повторно распыленных частиц, 6 – потери на излучение [44]; б) Схема магнетронного устройства для распыления мишени из жидкой фазы [45]: 1 – магнитная система, 2 – тигель, 3 – подложка, 4 – экран, 5 – мишень, 6 – анод

1.1.4. Магнетронные распылительные системы с ассистирующими разрядами

Одним из преимуществ использования дополнительных ассистирующих разрядов для снижения минимального рабочего давления магнетрона является возможность варьировать параметры системы не только за счет изменения параметров магнетронного разряда, но и за счет изменения параметров независимого эмиттерного разряда.

В работе [46] в качестве дополнительного источника ионов использовался торцевой холловский ускоритель (ТХУ), расположенный в непосредственной близости к мишени магнетрона (рис. 1.9). Наличие дополнительных ионов в разрядном

промежутке магнетрона позволило снизить минимальное рабочее давление до $4,4 \cdot 10^{-2}$ Па при токе магнетронного разряда 3 А.

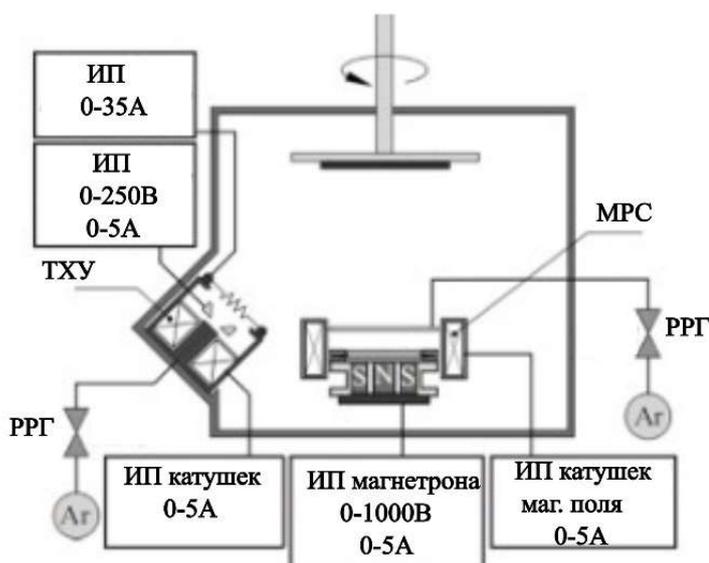


Рисунок 1.9 – Схема экспериментальной установки для ионно-ассистированного магнетронного распыления: ТХУ — торцевой холловский ускоритель, MPC — магнетронная распылительная система, РРГ — регулятор расхода газа [46]

В работе [47] для снижения рабочего давления был использован источник ионов на основе отражательного разряда с полым катодом [48], который располагался на расстоянии 100 мм от мишени. Инжекция ионов в магнетронный разряд позволила снизить минимальное рабочее давление до $8 \cdot 10^{-2}$ Па для диаметра мишени магнетрона 90 мм, при токе разряда 50 мА. Тем не менее, данный подход не отличается высокой энергетической эффективностью, поскольку мощность, затрачиваемая на работу вспомогательного ионного источника, превышает мощность основного магнетронного разряда.

Инжекция электронов в разрядный промежуток обеспечивает преимущество по сравнению с инжекцией ионов или плазмы. Это связано с тем, что в тлеющем разряде при типичных параметрах и энергиях частиц, коэффициент ионизационного усиления составляет порядка 10, в то время как коэффициент вторичной ион-электронной эмиссии при энергии уровня 500 эВ составляет всего порядка 0,1 [49]. Таким образом, инжекция даже небольшого количества электронов существенным образом влияет на

параметры функционирования магнетронного разряда и за счет дополнительной ионизации позволяет снизить его рабочее давление.

В качестве эмиттера электронов могут использоваться различные системы на основе термокатода, тлеющего или дугового разрядов. В работе [50] в качестве эмиттера электронов использовался самокалящийся полый катод (рис. 1.10). Инжекция электронов способствовала увеличению степени ионизации, что, в свою очередь, приводило к увеличению плотности ионного тока на подложку (до 100 mA/cm^2) и уменьшению рабочего давления вплоть до $1 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$.

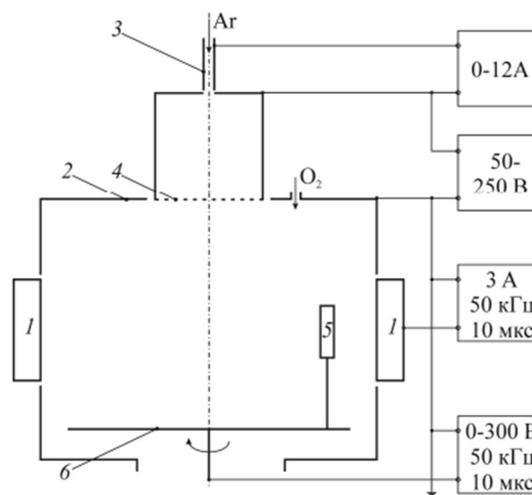


Рисунок 1.10 – Схема магнетронной распылительной системы с инжекцией электронов: 1 – магнетроны, 2 – рабочая камера, 3 – источник электронов, 4 – сетка, 5 – образцы, 6 – манипулятор [50]

Магнетронная распылительная система с эмиттером электронов на основе дугового разряда с полым катодом представлена в работе [51]. Температура катода достигала 2000 К, таким образом, существенный вклад с создание электронного потока в плазму магнетронного разряда вносили термоэмиссионные процессы. Полый катод был расположен вблизи мишени в непосредственной близости от магнетрона (рис. 1.11). Такая электродная конфигурация способствовала удержанию электронов в области магнетронного разряда за счет того, что инжектированные электроны оказывались “замагничены”. Наличие дополнительного источника электронов позволило снизить минимальное рабочее давление до $2,7 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$.

В тоже время, расположение эмиттера с внешней стороны мишени имеет ряд недостатков. Во-первых, поскольку эмиттер располагается на некотором расстоянии от магнетрона, электроны из плазмы эмиттера, прежде всего, оказываются на внешних магнитных силовых линиях магнитного поля. В этом случае высока вероятность ухода электронов на анод магнетрона до их термализации. Во-вторых, энергия инжектированных электронов в такой системе определяется разностью потенциалов между эмиттерным и магнетронным разрядом и составляет всего порядка 40 эВ, что требует значительного (в ряде случаев кратно превышающего ток магнетронного разряда) увеличения тока разряда с полым катодом.

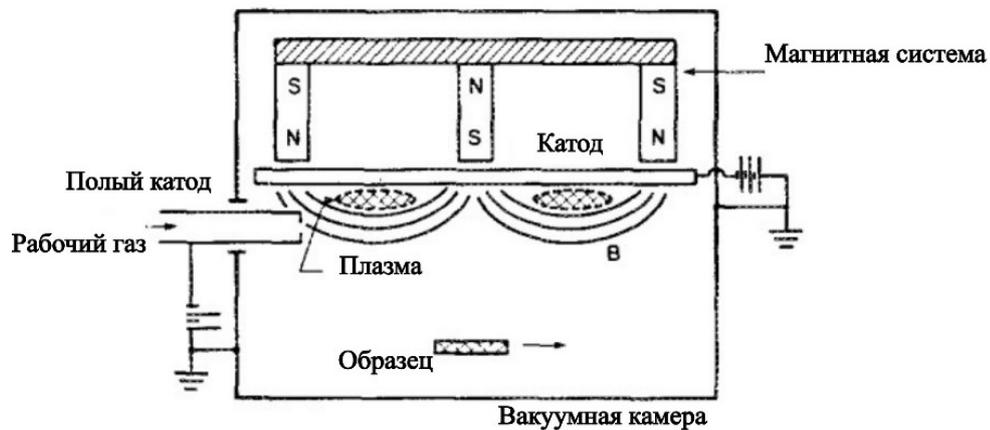


Рисунок 1.11 – Магнетрон с эмиттером электронов на основе дугового разряда с полым катодом [51]

1.3. Магнетронный разряд с инжекцией электронов в катодный слой

1.3.1. Магнетрон с эмиттером электронов на основе тлеющего разряда с полым катодом

В работе [52] представлен магнетрон с эмиттером электронов на основе тлеющего разряда с полым катодом. Существенным отличием данной системы от других систем с дополнительным ассистированием магнетронного разряда является то, что инжекция электронов осуществлялась непосредственно в катодный слой магнетронного разряда. Для этого эмиттер электронов размещался за плоскостью мишени магнетрона, которая выполняла роль анода вспомогательного (эмиттерного) разряда (рис. 1.12). Инжекция

производилась через центральное отверстие в мишени магнетрона. Плазма магнетронного разряда имела более положительный потенциал относительно анода эмиттерного разряда (мишень магнетрона); это, в свою очередь, обеспечивало ускорение электронов в прикатодном слое из области эмиттера в сторону плазмы магнетрона. Инжекция электронов непосредственно в катодный слой имеет ряд преимуществ. Отсутствует необходимость использования дополнительного источника электрического питания для увеличения энергии инжектированных электронов. Электроны в этом случае ускоряются в катодном падении потенциала магнетронного разряда и приобретают энергию, достаточную для ионизации атомов рабочего газа, как и электроны, эмитированные с поверхности мишени в результате вторичной ион-электронной эмиссии.

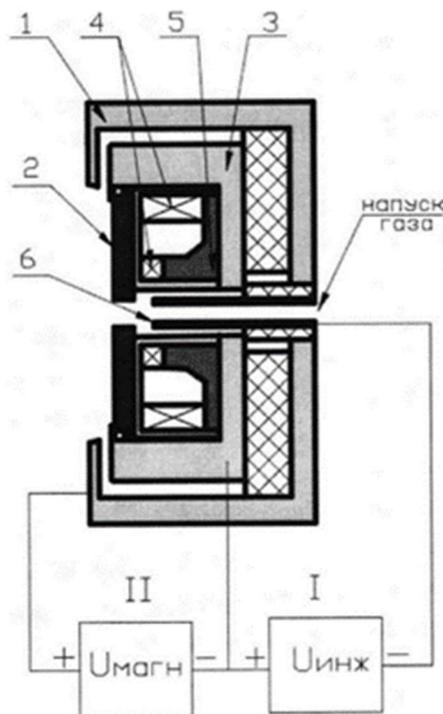


Рисунок 1.12 – Магнетронная распылительная система с ускорением инжектированных электронов в катодном слое магнетрона [52]: 1 – анод; 2 – катод (мишень магнетрона); 3 – корпус магнетрона; 4 – магнитная система; 5 – магнитопровод; 6 – полый катод

Дальнейшая оптимизация такого метода заключалась в предотвращении ухода инжектированных электронов в аксиальном направлении из области магнетронного разряда за счет использования специального конического отражательного электрода,

находящегося под отрицательным потенциалом мишени [53] (рис. 1.13). В системах с инжекцией электронов в катодный слой удалось реализовать функционирование магнетронного разряда при кратном снижении давления в вакуумной камере вплоть до $6,7 \cdot 10^{-2}$ Па при том же токе разряда. Однако, данная разрядная система была исследована только для непрерывной формы функционирования магнетронного разряда с максимальной величиной тока, не превышающей нескольких единиц ампер.

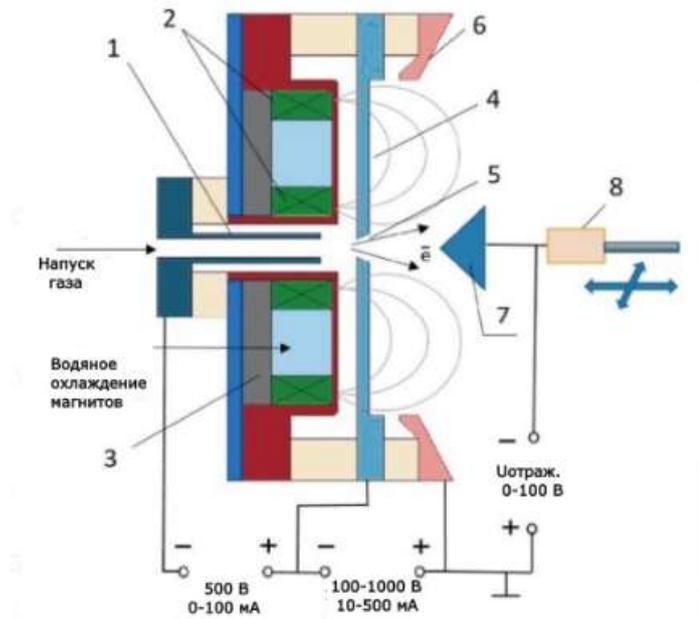


Рисунок 1.13 – Разрядная система на основе планарного магнетрона с инжекцией электронов в катодный слой и дополнительным удержанием инжектированных электронов [53]: 1 – полый катод эмиттера; 2 – NdFeB магнитная система; 3 – водяное охлаждение; 4 – катод-мишень магнетрона; 5 – выходная апертура в катод-мишени; 6 – анод магнетрона; 7 – отражательный электрод; 8 – изолятор

Использование тлеющего разряда с полым катодом в качестве эмиттера электронов в катодный слой в данной системе накладывает ограничения на максимальный диаметр эмиссионного отверстия (апертуры) в мишени магнетрона. Это связано с тем, что апертура дополнительно обеспечивает перепад давления между областями горения вспомогательного эмиттерного и основного магнетронного разрядов. В работе [55] было показано, что при диаметре апертуры 2 мм перепад давления составлял примерно 33 Па, что с одной стороны обеспечивало стабильное

функционирование тлеющего разряда в полой катоде, в то время как давление в области магнетронного разряда составляло $9 \cdot 10^{-2}$ Па. В то же время необходимость увеличения тока магнетронного разряда и, соответственно, тока инжектированных электронов при соответствующем увеличении тока эмиттерного разряда, очевидно, будет приводить к интенсивной эрозии эмиссионного канала и увеличению диаметра апертуры, что, в свою очередь, приведет к уменьшению перепада давления и увеличению давления в области основного магнетронного разряда, либо к снижению стабильности инициирования и функционирования тлеющего разряда в области полого катода эмиттера. Кроме того, увеличение амплитуды тока тлеющего разряда до величины несколько ампер увеличивает вероятность неконтролируемого перехода разряда в дуговой режим.

1.3.2. Эмиттеры электронов на основе вакуумной дуги

Использование импульсного вакуумно-дугового разряда может рассматриваться в качестве альтернативы эмиттеру на основе тлеющего разряда с полым катодом при необходимости снижения давления и увеличения тока эмиссии. Инжекция электронов из плазмы импульсного вакуумно-дугового разряда для создания газовой плазмы с высокой концентрацией широко используется в ускорителях электронов [56–58]. Одним из примеров систем с инжекцией электронов из плазмы вакуумно-дугового разряда в полой анод является ускоритель электронов «Дуэт» (рис. 1.14) [59, 60]. Ток вакуумно-дуговых разрядов в данной системе варьировался в диапазоне от 10 до 150 А с длительностью импульса до 100 мкс и частотой следования от 0,1 до 50 Гц. Вакуумно-дуговой разряд инициировался пробоем по поверхности диэлектрика (капролон) при подаче импульсов с амплитудой напряжения до 10 кВ и током иницирующего разряда до 5 А.

Важным преимуществом использования вакуумной дуги в качестве эмиттера электронов является отсутствие необходимости его газового питания. Как правило, в плазменных источниках вакуумный дуговой разряд функционирует при давлении порядка $10^{-4} \div 10^{-3}$ Па, определяемом преимущественно вакуумной откачной системой. Устранение ограничения на диаметр эмиссионной апертуры для обеспечения требуемого перепада давления между областями эмиттерного и магнетронного разрядов позволяет кратно увеличить эффективную площадь эмиссии, что, в свою очередь,

обеспечивает более равномерную тепловую нагрузку и увеличение ресурса эмиссионного канала, а также более эффективное распределение инжектированных электронов в области магнетронного разряда. При этом более низкое напряжение горения вакуумной дуги позволяет в 4–5 раз снизить мощность эмиттера при тех же значениях разрядного тока по сравнению с тлеющим разрядом, что, в свою очередь, позволяет увеличить энергетическую эффективность эмиттера и всей двухступенчатой разрядной системы в целом.

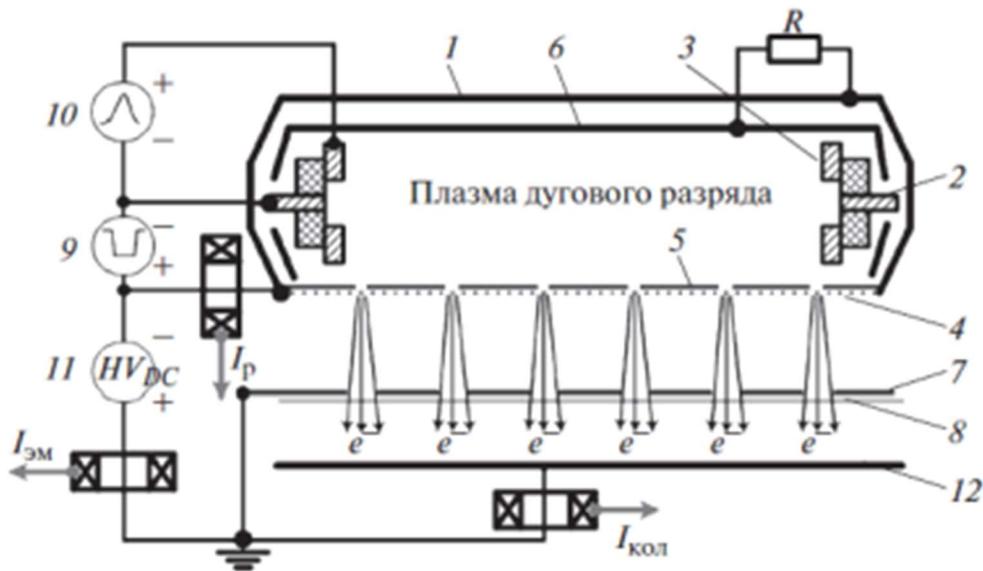


Рисунок 1.14 – Схема ускорителя «Дуэт» с плазменным катодом: 1 – полый анод; 2 – катод; 3 – поджигающий электрод; 4 – эмиссионная сетка; 5 – маска; 6 – экран (полый анод); 7 – опорная решетка; 8 – выпускная фольга; 9 – источник питания разряда; 10 – источник питания поджига; 11 – источник высокого напряжения; 12 – коллектор [59]

Вакуумная дуга характеризуется высокими значениями плотности тока (порядка 10^9 - 10^{10} А/м²), сконцентрированных на небольших участках катода, называемых катодными пятнами [61–66]. Высокая плотность мощности в катодном пятне (порядка 10^{13} Вт/м²) обеспечивает условия для локального фазового перехода твердого материала катода в практически полностью ионизированную плазму. Помимо этого, катодные пятна являются источником микрокапельного «загрязнения» генерируемой плазмы. Для защиты от этого загрязнения могут использоваться известные методы с использованием магнитных фильтров [67–71].

В то же время, при использовании вакуумно-дугового эмиттера электронов в планарной магнетронной распылительной системе, представленной на рисунке 1.13, защита от микрокапельной фракции со стороны катода вакуумной дуги может осуществляться за счет геометрии разрядной системы, как на эмиссионном электроде, так и за счет электрода-отражателя, находящегося непосредственно за эмиссионным отверстием, что исключает возможность прямого пролета микрокапель из эмиттера на подложку. При этом, для предотвращения нежелательных примесей в плазме и осаждаемом покрытии небольшой по размеру катод вакуумно-дугового разряда может быть выполнен из того же материала, что и мишень магнетона.

1.4. Источники ионов металла и газа для имплантации

Ионная имплантация на протяжении многих лет остается универсальным методом поверхностной модификации и обладает большим количеством реальных и потенциальных применений в самых различных областях [72, 73]. Внедрение ионов в приповерхностный слой происходит в условиях, далеких от термического равновесия, с локальными скоростями охлаждения на несколько порядков выше по сравнению с любым другим видом обработки. Это позволяет получить новые метастабильные фазы и материалы. При этом сам процесс чрезвычайно гибок в настройках рабочих режимов, позволяя менять вид имплантируемых ионов, их энергию, плотность ионного тока, угол внедрения и общую экспозиционную дозу.

Несмотря на разнообразие известных ионных источников, особый интерес представляют универсальные разрядные системы, позволяющие формировать пучки ионов, как газов, так и металлов. Это открывает перспективы реализации комбинированных режимов ионной обработки, в т.ч. с возможностью плавной регулировки долевого состава ионных компонентов.

1.4.1. Источники ионов на основе вакуумно-дугового разряда

Традиционно источники на основе вакуумно-дугового разряда используются для генерации пучков ионов металлов. Одним из наиболее широко известных источников на основе вакуумно-дугового разряда является «MEVVA-II» [74] (рис. 1.15).

Инициирование вакуумно-дугового разряда в данной системе осуществлялось пробоем по поверхности керамического изолятора между катодом и иницирующим электродом. Отбор ионов производился с торца полого анода (экспандера), перекрытого сеткой, после чего происходило ускорение ионов и формирование ионного пучка.

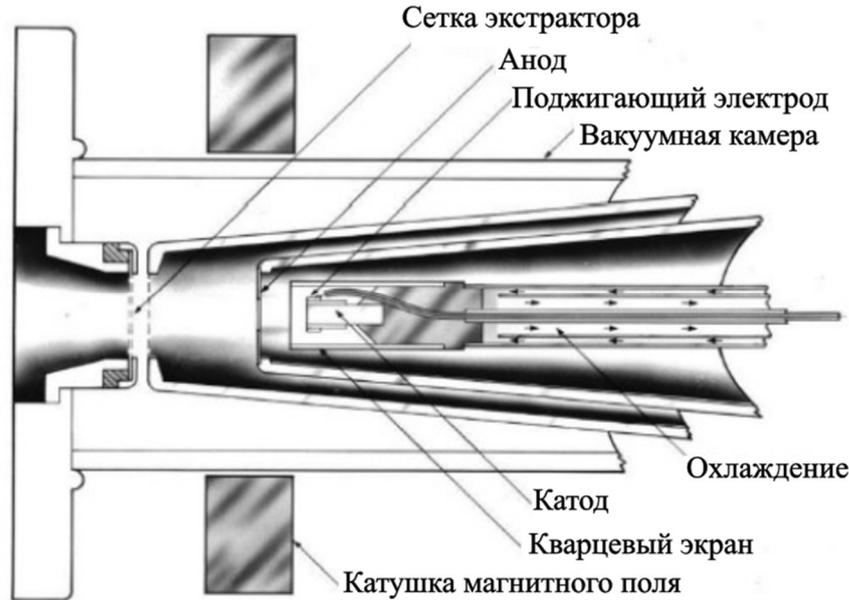


Рисунок 1.15 – Схема ионного источника «MEVVA-II» [74]

Эксперименты по получению гибридных газо-металлических пучков проводились на ионных источниках «MEVVA-V» [75] и «MEVVA-V.Ru» [76] (рис. 1.16). Для этого в катодную область осуществлялся напуск рабочего газа и наложение магнитного поля величиной порядка 20 мТл [77]. Доля ионов рабочего газа регулировалась величиной рабочего давления и магнитного поля и составляла до 80%, а при зажигании тлеющего разряда доходила до 100 % [78]

Еще одним вариантом универсального источника ионов газа и металла является источник «Титан» [79–81] (рис. 1.17). Возможность генерации в одной разрядной системе ионов металла и ионов рабочего газа определялась совместным использованием газового и контрагированного вакуумно-дугового разрядов с полым анодом большой площади. Как отмечалось выше, основным преимуществом источников такого типа является возможность формирования плазмы в области предельно низкого рабочего давления, что позволяет формировать и транспортировать ионные пучки.

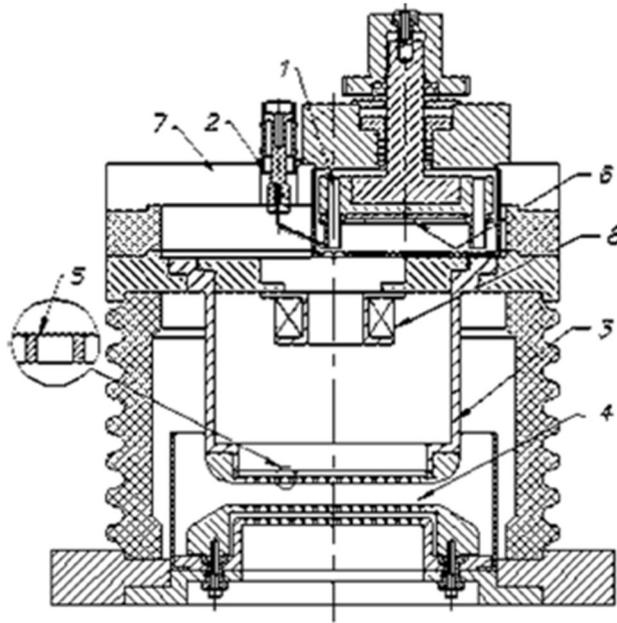


Рисунок 1.16 – Ионный источник «Mevva-V.Ru»: 1 – катод, 2 – иницирующий электрод, 3 – полый анод, 4 – многоапертурная трехэлектродная ускоряюще-замедляющая система, 5 – сетка плазменного электрода, 6 – экран, 7 – катодный фланец, 8 – соленоид магнитного поля [76]

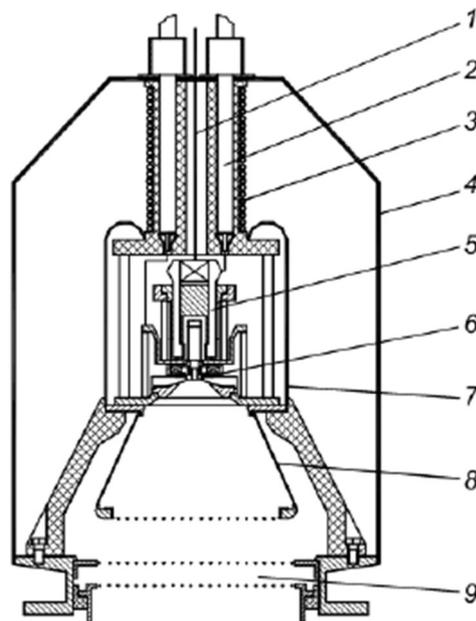


Рисунок 1.17 – Ионный источник «Титан – 3»: 1 – трубка подачи рабочего газа, 2 – высоковольтный кабель, 3 – система охлаждения, 4 – корпус, 5 – катоды контрагированного разряда, 6 – катод вакуумного дугового разряда, 7 – высоковольтный экран, 8 – полый анод, 9 – ускоряющий и отсекающий электроды

1.4.2. Источники ионов на основе планарного магнетрона

Развитие сильноточных импульсных источников электропитания магнетронных распылительных систем с током до нескольких сотен ампер стимулировало интерес к использованию магнетронных разрядов в ионных источниках. Высокая степень ионизации материала катода-мишени и отсутствие микрокапельного загрязнения позволяют рассматривать планарный магнетрон в качестве альтернативы источникам ионов на основе вакуумно-дугового разряда.

В работах [83, 84] представлен пример такого ионного источника на основе сильноточного импульсного магнетронного разряда (рис. 1.18). В сильноточном импульсном режиме доля ионов металла в плазме достигала 99 % при величине полного извлекаемого ионного тока на уровне $100 \div 450$ мА. В тоже время, в данной работе магнетронный разряд функционировал в типичном диапазоне давлений рабочего газа уровня $0,4 \div 2,7$ Па. Такой уровень давления приводит к транспортным потерям ионов не только в области экспандера (разрядной области), но и в пространстве дрейфа сформированного ионного пучка, а также увеличивает вероятность пробоя ускоряющего промежутка. По этой причине, вопрос снижения концентрации нейтралов рабочего газа является первостепенным для возможности использования планарного магнетрона в ионных источниках. Уменьшение размера эмиссионной площади ускоряющей системы для обеспечения перепада давления между областями магнетронного разряда (в экспандере) и областью транспортировки ионного пучка (в вакуумной камере) не является эффективным решением, поскольку такой подход также снижает величину полного извлекаемого ионного тока. Более перспективным вариантом является снижение рабочего давления непосредственно в области магнетронной распылительной системы.

В работе [85] представлен ионный источник на основе планарного магнетрона, функционирующий без дополнительного напуска рабочего газа в камеру. Для инициирования магнетронного разряда в этом случае использовалась плазма импульсной вакуумной дуги, расположенной в непосредственной близости от мишени магнетрона (рис. 1.19). Магнетронный разряд функционировал в импульсной форме при давлении в вакуумной камере $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па.

Однако, использование вакуумной дуги непосредственно перед мишенью магнетрона и осаждение микрокапельной фракции на мишени увеличивает вероятность перехода магнетронного разряда в дуговой даже после длительной «тренировки» мишени. Кроме того, расположенная непосредственно перед мишенью разрядная система вакуумной дуги с иницилирующим электродом препятствует прохождению потока распыленных атомов и ионов со стороны мишени магнетрона, что снижает эффективность данной системы.

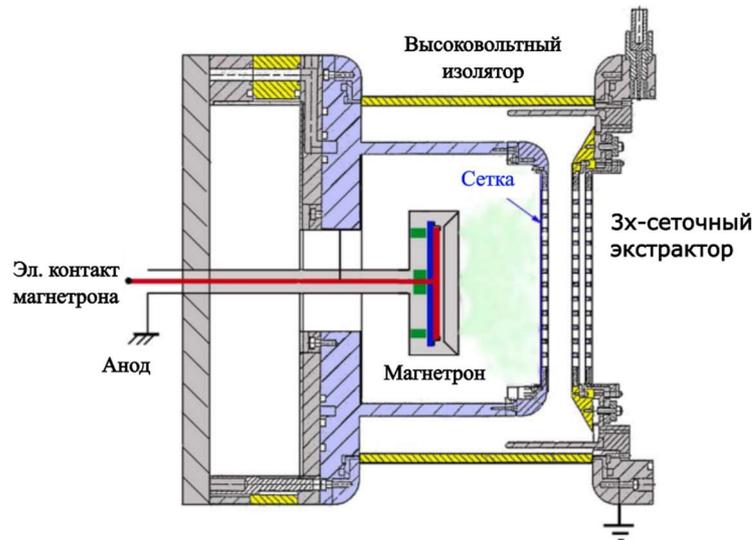


Рисунок 1.18 – Использование планарного магнетрона в режиме HIPIMS в качестве генератора плазмы в источнике ионов «Mevva-V» [84]

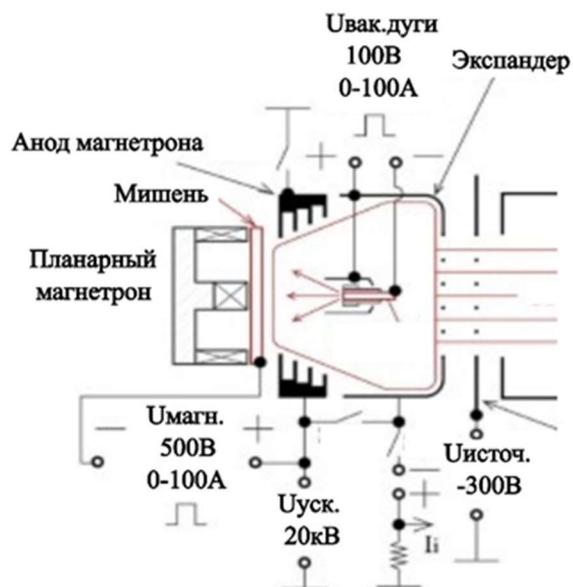


Рисунок 1.19 – Магнетронный разряд, инициируемый плазмой импульсного вакуумного дугового разряда [85]

1.5. Выводы и постановка задач исследований

На основании проведенного в данной главе литературного анализа можно сделать следующие выводы:

1) Отсутствие загрязнения микрокапельной фракцией, а также относительно высокая энергия распыленных атомов делает магнетронное распыление наиболее перспективным методом получения качественных тонких пленок. Особый интерес представляют сильноточные импульсные формы магнетронного разряда с током десятки и сотни ампер. Высокая степень ионизации распыленных атомов позволяет за счет дополнительного электрического смещения подложки управлять энергией осаждаемых частиц, что положительно сказывается на качестве формируемых покрытий.

2) Типичный диапазон рабочего давления планарных магнетронных распылительных систем (0,1 Па и выше) не позволяет реализовать так называемый бесстолкновительный (или баллистический) режим осаждения, что приводит к транспортным потерям и снижению энергии осаждаемых частиц. Относительно высокое рабочее давление стандартного магнетронного разряда в сильноточной форме также ограничивает возможность его использования в качестве генератора плазмы в ионных источниках. В связи с этим, задача снижения минимального рабочего давления магнетронного разряда в сильноточном режиме представляется актуальной.

3) Существующие методы снижения рабочего давления магнетронного разряда в планарной геометрии электродов, основанные на геометрической модификации мишени, обеспечивают только временный эффект, который исчезает в процессе функционирования разряда и ионного распыления мишени. В устройствах, использующих дополнительное ассистирование магнетронного разряда электронными или ионными источниками, мощность ассистирующего разряда сопоставима, либо даже превышает мощность магнетронного разряда, что снижает привлекательность и перспективность таких комбинированных систем.

4) Наиболее энергетически эффективным подходом является использование магнетронной распылительной системы с инъекцией электронов из эмиттера, расположенного с тыльной стороны мишени. Такой подход обеспечивает ускорение инжектированных электронов в катодном слое магнетронного разряда и требует минимальных дополнительных электрических затрат на эмиттер. Вместе с тем, высокая

ионизационная способность инжектированных электронов обеспечивает существенное влияние на параметры магнетронного разряда, в том числе с точки зрения снижения рабочего давления, даже при относительно небольшой величине тока инъекции. Однако такая разрядная система до сих пор была исследована только в непрерывной форме разряда с относительно небольшой степенью ионизации распыляемого материала мишени. Для дальнейшего снижения рабочего давления и увеличения тока инжектированных электронов наиболее целесообразным представляется вариант с использованием эмиттера на основе импульсного вакуумно-дугового разряда.

5) Высокая степень ионизации металла в импульсной сильноточной форме магнетронного разряда (HIPIMS-режим) позволяет рассматривать возможность использования планарного магнетрона в ионных источниках, однако для формирования широкоапертурных ионных пучков необходимо как минимум на порядок снизить давление, прежде всего, в области магнетронного разряда.

На основании проведенного анализа литературных данных для изучения сильноточного импульсного магнетронного разряда с внешней инъекцией необходимо решение следующих задач:

1. Модернизация экспериментальной установки, включающая создание экспериментального макета планарной магнетронной распылительной системы с инъекцией электронов в катодный слой магнетронного разряда из плазмы импульсной вакуумной дуги, оптимизацию электродной конфигурации и параметров дугового плазменного эмиттера электронов, отладку и тестирование диагностического оборудования для исследований параметров инжектированных электронов, магнетронного разряда и разрядной плазмы.

2. Исследование влияния дополнительной инъекции электронов из плазмы импульсного вакуумного дугового разряда, ускоренных в катодном слое магнетронного разряда, на параметры и условия функционирования сильноточного импульсного магнетронного разряда в режиме самораспыления в диапазоне рабочего давления $(3\div 7)\cdot 10^{-2}$ Па.

3. Определение оптимальной конфигурации магнетронной разрядной системы для достижения минимального значения рабочего давления и стабильного функционирования магнетронного разряда в сильноточной форме, а также для увеличения скорости и качества осаждаемых покрытий.

4. Разработка ионного источника на основе сильноточного импульсного магнетронного разряда с инжекцией электронов. Измерение и оптимизация рабочих параметров источника, проведение ионной имплантации различных материалов и изделий ионами, как газа, так и металла.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ПАРАМЕТРОВ МАГНЕТРОННОЙ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ С ИНЖЕКЦИЕЙ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ ПЛАЗМЫ ИМПУЛЬСНОГО ВАКУУМНОГО ДУГОВОГО РАЗРЯДА

В данной главе представлено описание экспериментального макета на основе магнетронной распылительной системы планарной геометрии с дополнительной инжекцией электронов и ускорением их в катодном слое для реализации импульсной сильноточной формы магнетронного разряда. Приведена аргументация в пользу выбора эмиттера электронов на основе импульсного вакуумного дугового разряда для реализации устойчивого сильноточного магнетронного разряда в области низкого рабочего давления (ниже 0,1 Па). Представлены также основные методы исследований параметров генерируемой плазмы.

2.1. Магнетронная распылительная система с внешней инжекцией электронов из плазмы импульсного вакуумного дугового разряда

На рисунке 2.1 представлена схема экспериментального макета разрядной системы с инжекцией электронов и ускорением их в катодном слое магнетронного разряда. Эмиттер электронов на основе вакуумного дугового разряда располагался с обратной стороны мишени магнетрона. Диаметр мишени магнетрона 1 составлял 125 мм. Толщина мишени в зависимости от задач эксперимента и типа мишени варьировалась от 1 мм до 5 мм. Инжекция электронов осуществлялась через эмиссионное отверстие 6, выполненное в центре мишени магнетрона. Диаметр эмиссионной апертуры составлял от 1 мм до 3 мм. Положительный потенциал эмиттерного разряда прикладывался к мишени магнетрона (катод магнетронного разряда и анод эмиттерного разряда одновременно). Инжектируемые из плазмы эмиттера электроны попадали в прикатодный слой магнетронного разряда и ускорялись в нем, как и электроны, выбитые с поверхности мишени в результате вторичной ион-электронной эмиссии. При этом регулирование тока инжектируемых электронов осуществлялась путем изменения тока эмиттерного разряда. Катод-мишень магнетрона устанавливалась на водоохлаждаемый корпус, изготовленный из немагнитной нержавеющей стали. В

качестве анода магнетронного разряда использовался кольцевой неохлаждаемый электрод 2, изготовленный также из нержавеющей стали.

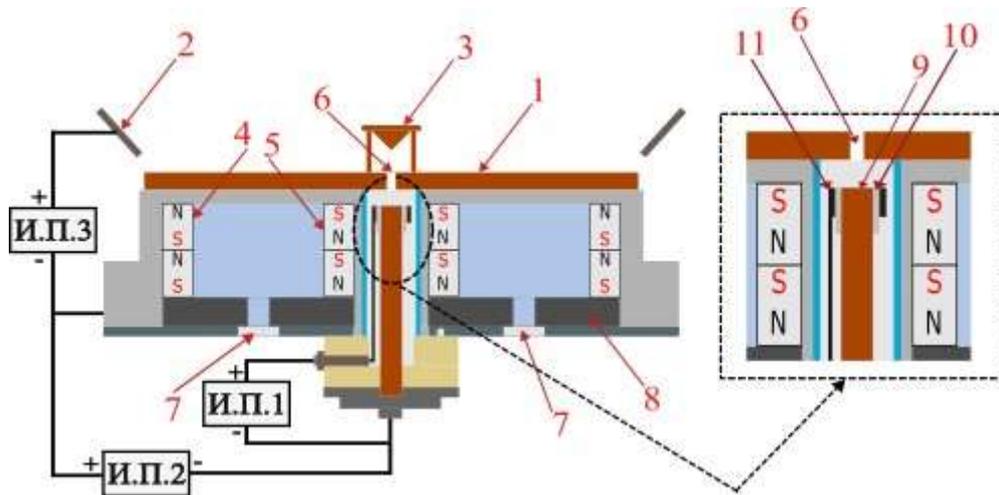


Рисунок 2.1 – Схема разрядной системы на основе планарного магнетрона с инжекцией электронов в катодный слой из плазмы вакуумной дуги: 1 – мишень магнетрона (катод); 2 – анод магнетрона; 3 – отражательный электрод; 4 – внешняя кольцевая магнитная система; 5 – внутренний кольцевой магнит; 6 – эмиссионная апертура в мишени магнетрона; 7 – вход и выход водяного охлаждения; 8 – магнитопровод; 9 – катод вакуумной дуги; 10 – керамический изолятор; 11 – кольцевой иницирующий электрод. Источники питания: ИП1 – иницирующего разряда; ИП2 – вакуумной дуги; ИП3 – магнетронного разряда

Отражательный электрод 3 располагался напротив эмиссионной апертуры 6. Как было показано ранее [53], расстояние от мишени 1 до отражательного электрода 3 имеет характерный оптимум (рис. 2.2), зависящий как от величины рабочего давления, так и от параметров магнетронного разряда. На расстояниях более 8–10 см отражательный электрод практически не влияет на параметры магнетронного разряда (область III). При расстоянии менее 2 см (область I), поток инжектируемых электронов сжимается в виде плазменного шнура и замыкается на торец отражательного электрода, имеющего потенциал анода эмиттера. В этом случае магнетронный разряд без дополнительной инжекции электронов прекращает функционировать. Рабочим диапазоном расстояний является область II, для которой характерно формирование двух областей катодного падения: ускоряющего в области эмиссионной апертуры и замедляющего (отражающего) в области отражательного электрода. Экспериментальные исследования показали, что

оптимальный диапазон расстояний между мишенью и отражательным электродом в широком диапазоне рабочих параметров магнетронного разряда составляет от 2 до 5 см.

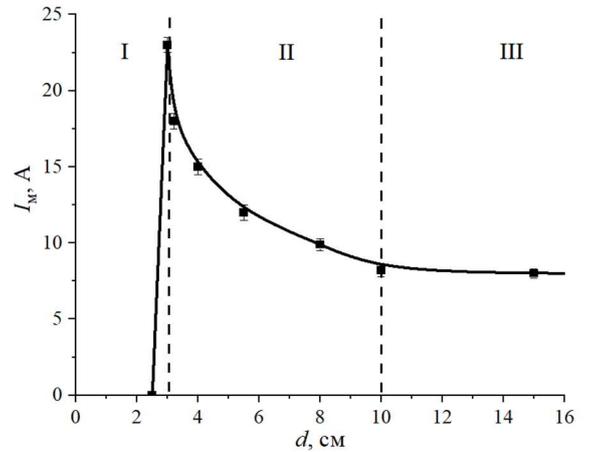
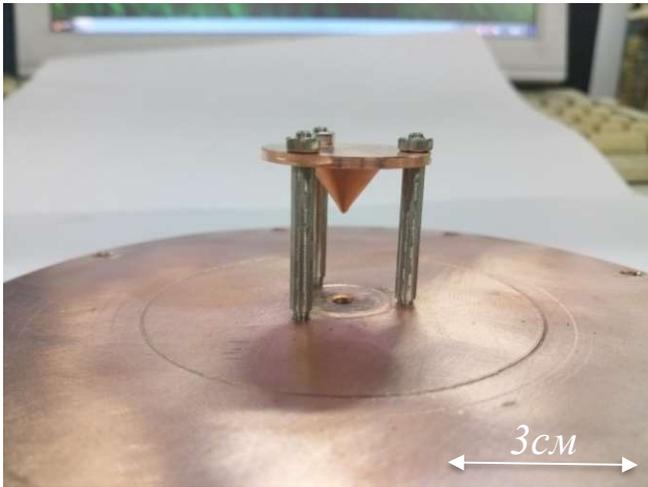


Рисунок 2.2 – Фотография отражательного электрода (а) и зависимость тока магнетронного разряда от расстояния до отражательного электрода (б): I – область переключения инжектируемых электронов на отражательный электрод (нерабочая область); II – основная область влияния отражательного электрода на параметры магнетронного разряда; III – область слабого влияния

Арочное магнитное поле вблизи поверхности распыляемой мишени обеспечивалось системой магнитов, состоящей из центрального кольцевого магнита 5 прямоугольного сечения и набора периферийных магнитов 4. Все магниты были выполнены из сплава NdFeB марки N35. Высота центрального кольцевого магнита составляла 20 мм. Внешний и внутренний диаметры центрального магнита составляли 46 и 26 мм, соответственно. Система периферийных магнитов представляла собой набор из 66 магнитов размером 10×10×10 мм (2 ряда по 33 магнита в каждом) (рис. 2.3). Внешний и внутренний диаметр периферийного кольца магнитов составлял 120 и 100 мм, соответственно. Все магниты размещались на магнитопроводе 8, представляющем собой диск диаметром 120 мм и толщиной 10 мм. Магнитопровод был выполнен из Стали 3. Магнитная система в сборе обеспечивала индукцию магнитного поля на поверхности мишени в области рейстрека на уровне 100 мТл.

Инициирование вакуумно-дугового разряда осуществлялось электрическим пробоем по поверхности керамического изолятора 10 между центральным

цилиндрическим катодом вакуумной дуги (катод) 9 и кольцевым иницирующим электродом (анод) 11 (рис. 2.4).



Рисунок 2.3 Фотография магнитопровода с сепаратором для периферийных магнитов

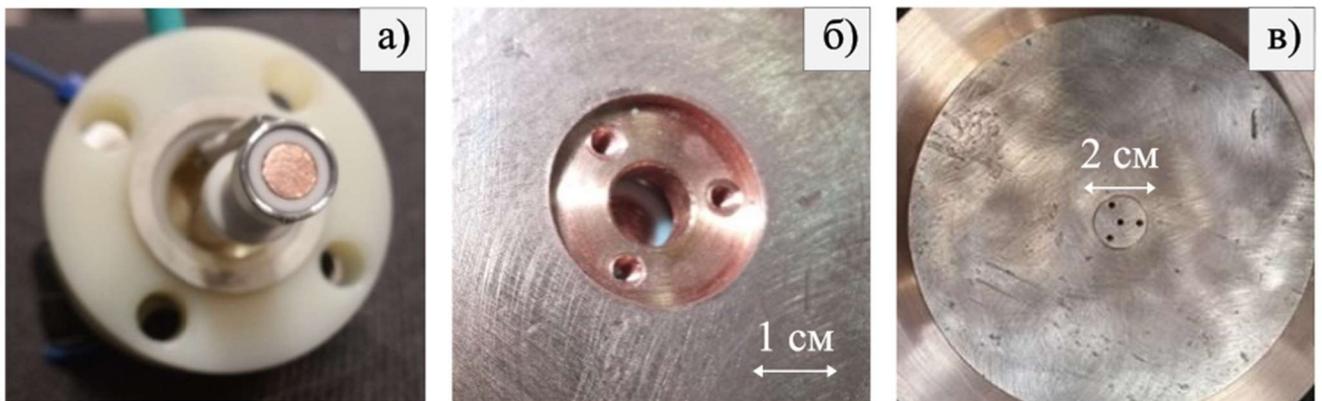


Рисунок 2.4 – Внешний вид электродов планарной магнетронной разрядной системы с эмиттером на основе вакуумно-дугового разряда: а) – катодный узел вакуумно-дугового разряда; б) – отверстие в магнетронной мишени с катодным узлом, расположенным за ним; в) – магнетронная мишень со сменной вставкой с эмиссионной апертурой

Отсутствие необходимости обеспечения перепада давления для стабильного функционирования эмиттерного разряда снимает ограничение на размер выходной апертуры, что, в свою очередь, позволяет увеличить площадь отбора электронного тока. В тех случаях, когда радиус апертуры превышал протяженность прикатодного слоя магнетронного разряда, для стабилизации плазменной границы область эмиссионной апертуры перекрывалась мелкоструктурной вольфрамовой сеткой с размером ячейки $0,3 \times 0,3$ мм и геометрической прозрачностью 50 %.

Разрядная система устанавливалась на вакуумной камере из нержавеющей стали. Размеры камеры составляли 60 см в длину и 40 см в диаметре. Камера откачивалась турбомолекулярным насосом ТМН-500 до остаточного давления $7 \cdot 10^{-3}$ Па. Напуск рабочего газа (аргон) с расходом $5 \div 20$ см³/мин производился в область анода магнетрона и контролировался электронным регулятором (РРГ-10, “Элточприбор”). Вакуумно-дуговой разряд, используемый в качестве эмиттера электронов, для своей работы не требовал напуска рабочего газа. В этом случае минимальное рабочее давление для устойчивого функционирования сильноточного импульсного магнетронного разряда составляло $2,5 \cdot 10^{-2}$ Па.

Электрическое питание разрядов включало источник иницирующих импульсов, источник вакуумно-дугового и магнетронного разрядов. Длительность иницирующего импульса, создающего предварительную плазму для вакуумно-дугового разряда, составляла 25 мкс при амплитуде тока от 1 до 10 А. Напряжение холостого хода составляло 15 кВ. Для электрического питания вакуумного дугового разряда была изготовлена искусственная формирующая линия из 13 секций с волновым сопротивлением 20 Ом (рис. 2.5а), обеспечивающая квазипрямоугольный импульс длительностью 1 мс (рис. 2.5б). В диапазоне токов вакуумно-дугового разряда от 10 до 100 А напряжение горения составляло от 30 до 20 В. Питание магнетронного разряда осуществлялось от блока серии АРЕL-М-10PDC (ООО «Прикладная электроника», г. Томск). Данный блок питания был дополнительно модернизирован увеличением выходных емкостей со 100 до 350 мкФ, что позволило увеличить длительность импульса магнетронного разряда также до 1 мс с амплитудой тока до 100 А и снижением напряжения на разрядном промежутке в течение импульса не более, чем на 10 %. Все блоки питания были синхронизированы между собой через оптические каналы. В качестве генератора задающих импульсов использовался прибор ГИ-1.

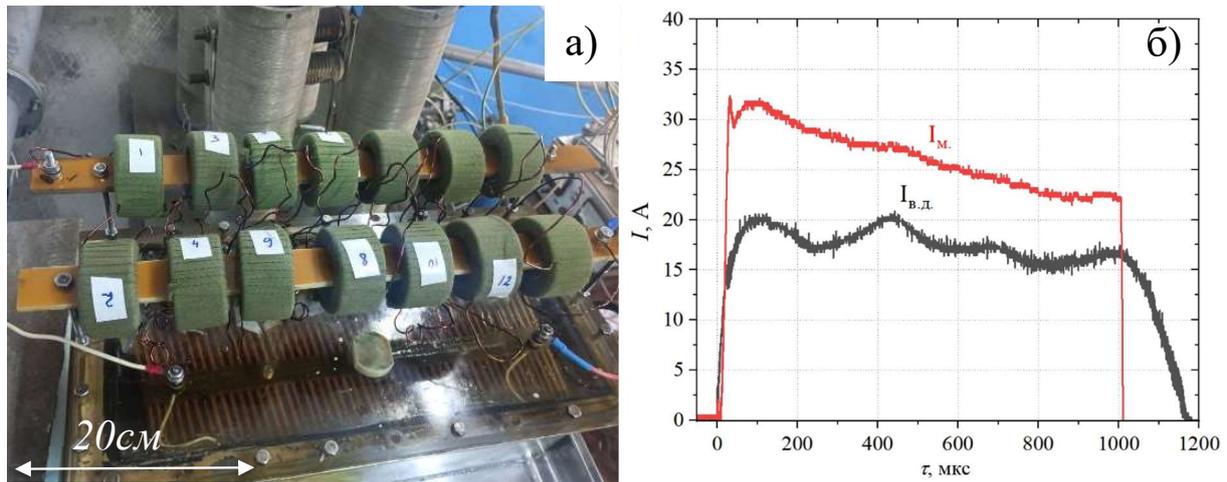


Рисунок 2.5 – Фотография 13-ти секционной искусственной формирующей линии (а) и осциллограммы токов вакуумной дуги и магнетронного разрядов (б)

Проведенные ресурсные испытания показали необходимость увеличения ресурса стандартного катодного узла вакуумного дугового разряда. Испытания показали, что основной причиной снижения ресурса и надежности инициирования вакуумного дугового разряда является неравномерная выработка катода на периферийной части (рис. 2.6). Эрозия материала катода в виде кольцевой канавки (в месте контакта катода с керамическим изолятором) приводит к тому, что плазменный факел вакуумного дугового разряда ориентирован не нормально к торцу катода, в сторону эмиссионной апертуры, а на боковую внутреннюю поверхность канала в корпусе магнетрона, находящегося под потенциалом анода вакуумной дуги. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению тока эмиссии электронов и снижению стабильности инициирования магнетронного разряда.

Для увеличения ресурса эмиттера была реализована и испытана инвертированная схема катодного узла вакуумного дугового разряда (рис. 2.7) [54]. В данной схеме вместо кольцевого используется центральный стержневой инициирующий электрод. Такой электрод имеет меньшую площадь и позволяет использовать керамические изоляторы меньшего размера без ухудшения стабильности срабатывания импульсов инициирующей плазмы. В свою очередь, за счет уменьшения торцевой площади, ранее занимаемой кольцевыми инициирующим электродом и керамическим изолятором, площадь рабочей поверхности катода вакуумной дуги увеличилась с 28 до 85 мм², а период обслуживания катодного узла увеличился минимум в два раза. Помимо этого, использование кольцевых и штыревых разъемов электродов позволяет упростить

процесс сборки и обслуживания катодного узла эмиттера (рис. 2.7). Принудительное водяное охлаждение эмиттера не использовалось.

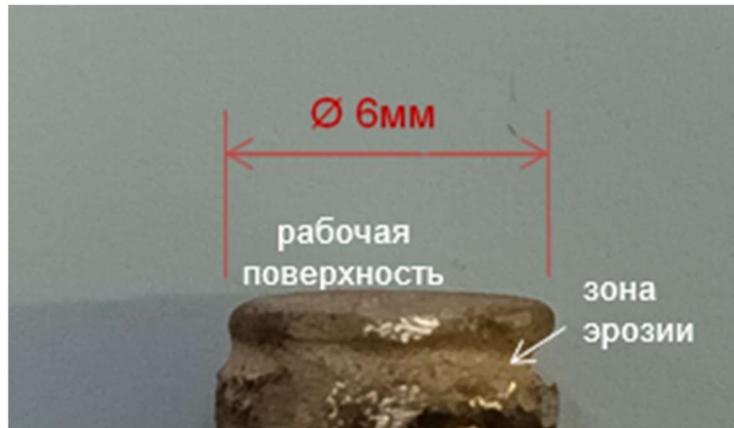


Рисунок 2.6 – Фотография катода вакуумной дуги после 145 тыс. импульсов

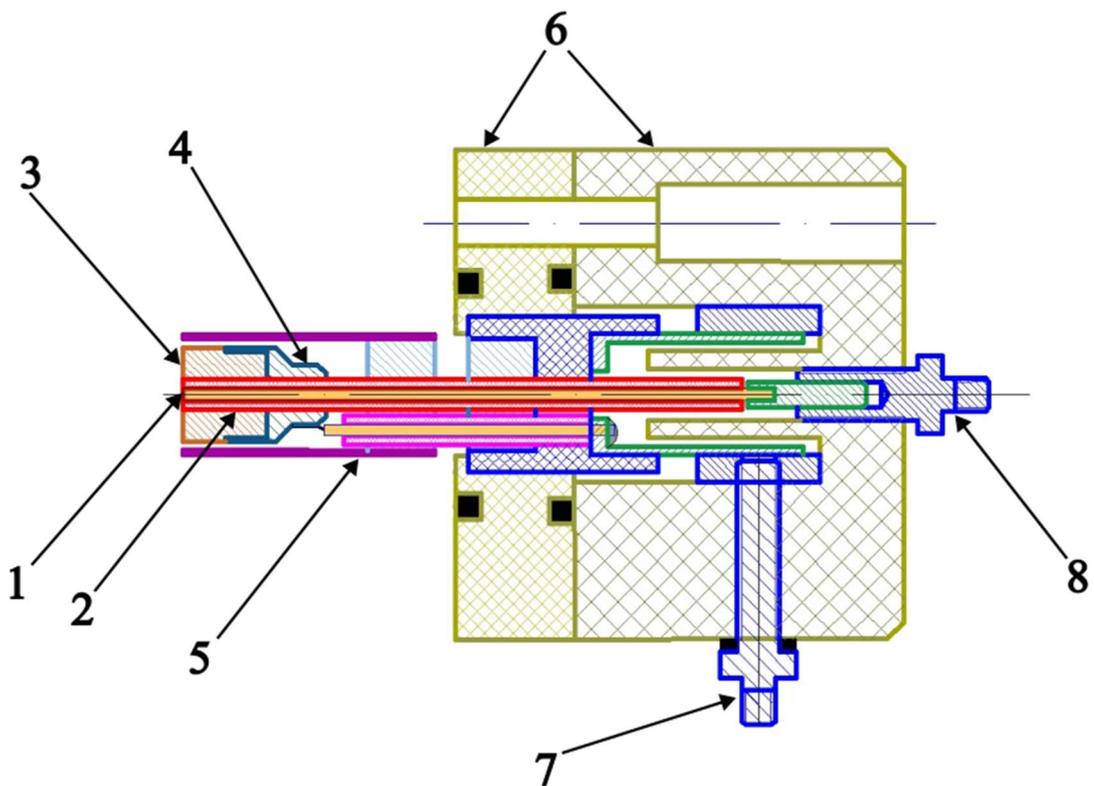


Рисунок 2.7 – Схема модернизированного катодного узла вакуумного дугового эмиттера: 1 – инициирующий электрод; 2 – керамический изолятор; 3 – катод вакуумной дуги; 4 – держатель катода; 5 – кварцевая трубка; 6 – изоляторы; 7,8 – вводы электрического питания

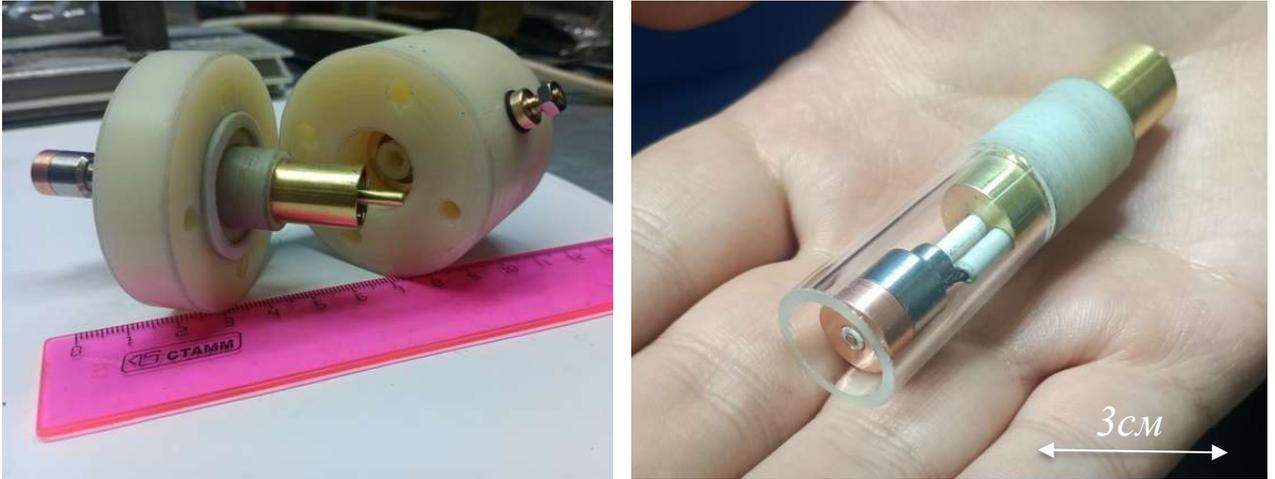


Рисунок 2.8 – Фотографии модернизированного катодного узла вакуумного дугового эмиттера

Для оценки величины тока инжектированных электронов в разрядной системе с эмиттером на основе вакуумно-дугового разряда были проведены эксперименты с измерением электронного тока на коллектор, находящийся за плоскостью выходной апертуры в мишени [55]. Схема измерения показана на рисунке 2.9. Диаметр медного катода дугового разряда составлял 6 мм. Анодом эмиттерного разряда являлся катод-мишень 2 планарного магнетрона. Рабочий газ подавался только в вакуумную камеру, в область мишени магнетрона. На электроды основного магнетронного разряда напряжение в этом случае не подавалось для того, чтобы предотвратить зажигание самостоятельного магнетронного разряда и его вклад в результаты измерений. Анод магнетрона при этом находился под плавающим потенциалом. Коллектор 3 диаметром 40 мм был выполнен из немагнитной нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Расстояние от отверстия в мишени до коллектора составляло 10÷15 мм. Электрический потенциал коллектора относительно катода-мишени составлял величину от -20 до +200 В.

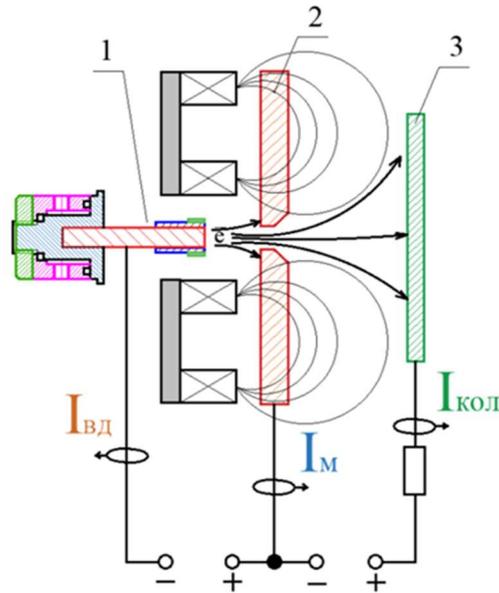


Рисунок 2.9 – Схема измерения тока инжектированных электронов: 1 – катод вакуумно-дугового разряда; 2 – мишень магнетрона (анод вакуумно-дугового разряда); 3 – коллектор электронов

Ток измерялся в цепях катода вакуумно-дугового разряда ($I_{ВД}$), мишени магнетрона (I_M) и коллектора ($I_{КОЛ}$). Измерение тока проводилось с использованием токовых поясов Pearson (Model 101). Для измерения напряжения на разрядных промежутках использовались высоковольтный делитель напряжения Testec HVP-15HF, мультиметры Fluke 17B и Актacom АМ-1118В. Осциллограммы токов и напряжения регистрировались на цифровом осциллографе Tektronix TDS 2024В.

Переключение электронов с анода-мишени на коллектор происходило уже при разности потенциалов между мишенью и коллектором уровня $10 \div 20$ В (рис. 2.10). При этом сумма токов в цепи мишени и коллектора оставалась равна току в цепи катода вакуумно-дугового разряда. Насыщение электронного тока на коллектор наблюдалось при подаче на него положительного потенциала уровня 150 В. Фактически коллектор в данных экспериментах выполнял функцию границы прикатодного слоя плазмы магнетронного разряда. Принимая во внимание тот факт, что величина катодного падения потенциала при типичных параметрах магнетронного разряда составляет не менее 300 В, можно сделать вывод, что электронный ток эмиссии из плазмы вакуумно-дугового разряда будет всегда находиться в режиме насыщения.

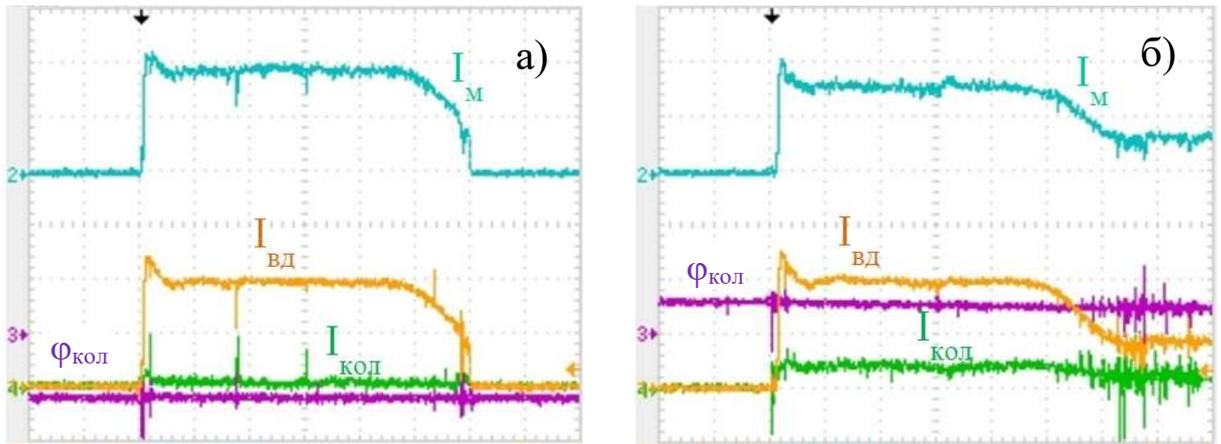


Рисунок 2.10 – Осциллограммы токов в цепях электродов для потенциалов коллектора: - 13 В (а) и 20 В (б). $I_{ВД}$ – ток в цепи катода вакуумно-дугового разряда (10 А/дел.); I_M – ток в цепи мишени магнетрона (10 А/дел.); $\varphi_{КОЛ}$ – потенциал коллектора (10 В/дел.); $I_{КОЛ}$ – ток в цепи коллектора магнетрона (10 А/дел.). Рабочее давление $9,3 \cdot 10^{-2}$ Па

Визуальные наблюдения показывают, что при подаче положительного потенциала на коллектор на выходе апертуры в области прохождения электронов возникает интенсивное свечение с достаточно четкими границами, независимо от использования одно- или многоапертурного эмиссионного электрода (рис. 2.11). С увеличением потенциала коллектора яркость свечения и четкость границ пучка инжектированных электронов увеличивается.

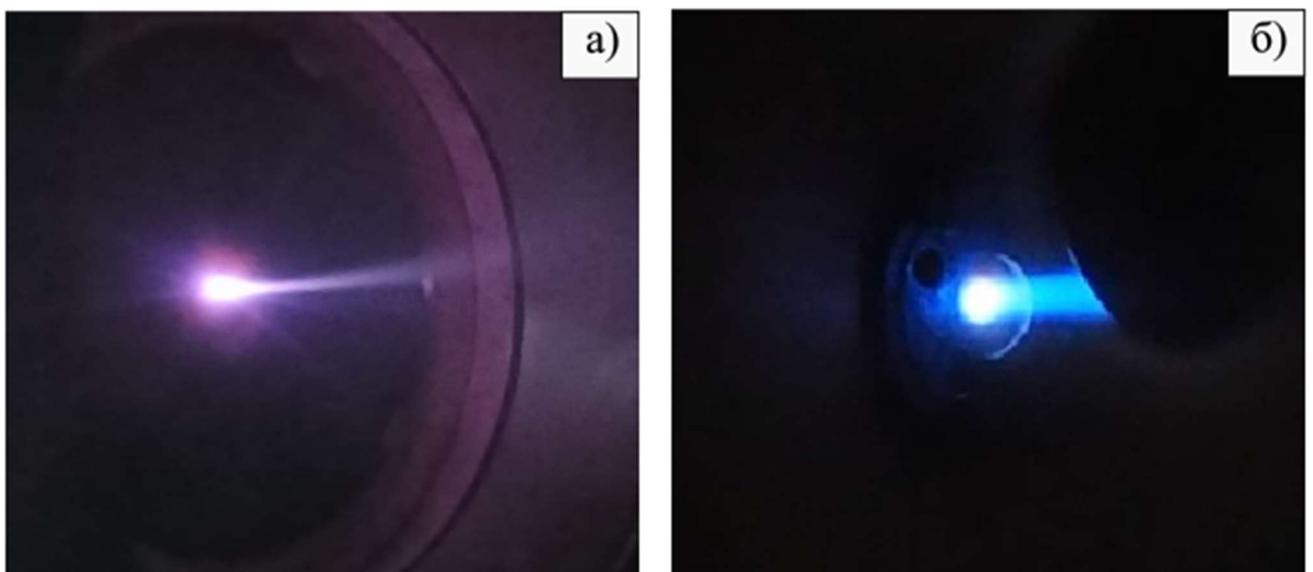


Рисунок 2.11 – Фотография пучка инжектированных электронов в области эмиссионной апертуры диаметром 1,5 мм (а) и 3 мм, перекрытой мелкоструктурной сеткой (б)

Зависимость тока инжектированных электронов от тока вакуумного дугового разряда линейна как для одно- так и для многоапертурного эмиссионного электрода (рис. 2.12а). Однако в отличие от эмиттера на основе тлеющего газового разряда, для которого наблюдается эффект полного переключения электронного тока [53, 86] в эмиттере на основе вакуумного дугового разряда в отсутствие ускоряющего потенциала коллектора, ток анода (мишени магнетрона) не равен току катода (рис. 2.12б).

Данный эффект объясняется тем, что в плазме вакуумной дуги присутствует группа высокоэнергетических электронов, образованных в плазме иницирующего разряда и ускоренных на переднем фронте импульса источника питания дугового разряда, в то время как напряжение, приложенное к разрядному промежутку ($U_{\text{ХХ}}=700 \text{ В}$), еще не снизилось до установившегося значения напряжения горения квазистационарного режима дугового разряда ($\sim 20\div 30 \text{ В}$). Энергия этой группы электронов достигает нескольких сотен эВ и значительно превышает среднюю энергию термализованных электронов вакуумной дуги в установившемся квазистационарном режиме ($2\div 5 \text{ эВ}$). При этом ускорение таких электронов происходит преимущественно в направлении нормали к поверхности катода [87].

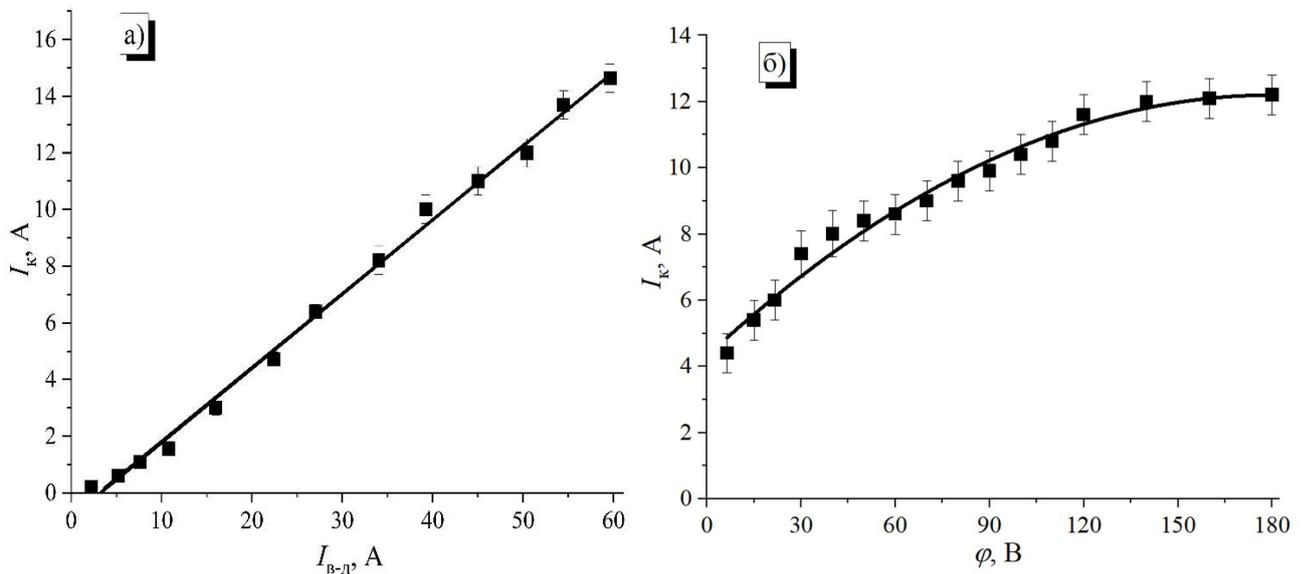


Рисунок 2.12 – Зависимость тока коллектора от потенциала коллектора (ток вакуумной дуги 50 А) (а) и тока вакуумно-дугового разряда (потенциал коллектора 150 В) (б).

Многоапертурный эмиссионный электрод. Давление $9 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$. Медный катод

Таким образом, при извлечении электронов в системе с вакуумным дуговым эмиттером при нулевом потенциале коллектора его ток не равен нулю и определяется, в первую очередь, геометрической прозрачностью эмиссионного электрода. Временная задержка магнетронного разряда относительно вакуумного дугового разряда обеспечивает два характерных скачка плавающего потенциала коллектора, синхронизованных с моментами нарастания токов разряда. Величина плавающего потенциала коллектора резко уменьшалась по мере удаления от эмиссионного отверстия вследствие разлета инжектированных электронов по расходящимся силовым линиям магнитного поля (рис. 2.13). И наоборот, вблизи эмиссионного отверстия отрицательный плавающий потенциал коллектора достигал значений 980 В. При этом, в отсутствие электрического питания магнетронного разряда, потенциал уменьшался до -280 В, что однозначно свидетельствует о том, что максимальная энергия инжектированных электронов определяется не только ускорением в плазме эмиттерного разряда, но и ускорением в прикатодном слое магнетронного разряда.

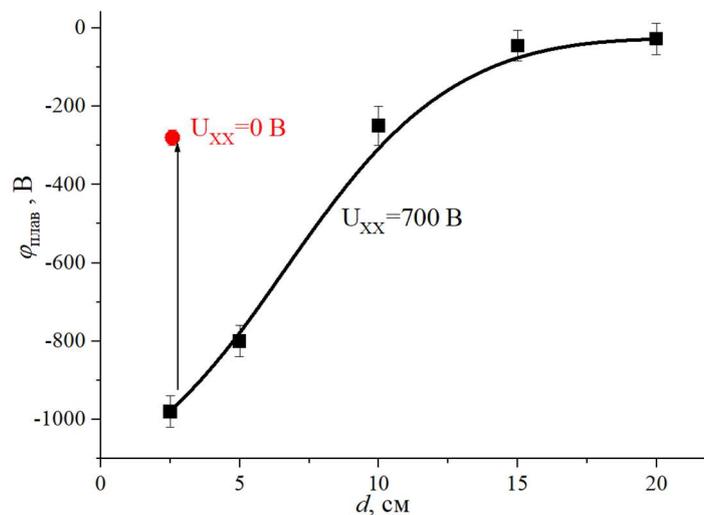


Рисунок 2.13 – Зависимость плавающего потенциала коллектора от расстояния до мишени

2.2. Методика измерения масс-зарядового состава ионов плазмы с использованием модифицированного квадрупольного масс-спектрометра RGA-200

Для анализа масс-зарядового состава плазмы магнетронного разряда использовался модернизированный анализатор остаточной газовой атмосферы на основе

квадрупольного масс-спектрометра RGA компании SRS (рис. 2.14) [88–90]. В стандартной комплектации анализатор RGA предназначен для анализа остаточной атмосферы в вакуумной камере. Для этой цели, на торце квадрупольного масс-спектрометра установлен узел ионизации, включающий источник электронов (накаленный катод), а также дополнительные полые сетчатые катод и анод, обеспечивающие увеличение осцилляции электронов и степени ионизации газа. При этом, для проведения корректных измерений давление рабочего газа в области квадрупольного сепаратора должно составлять порядка $5 \cdot 10^{-3}$ Па, что как минимум на порядок ниже давления в области магнетронного разряда. Поскольку при анализе плазмы магнетронного разряда необходимость в создании ионов отсутствует, стандартный узел ионизатора демонтировался, а на входе анализатора размещалась диафрагма с апертурой диаметром $1 \div 2$ мм для обеспечения перепада давления между областью магнетронного разряда и пространством дрейфа ионов в области квадрупольных стержней спектрометра. При этом, область квадруполя дополнительно откачивалась вакуумным откачным постом Pfeiffer HiCube 80 до давления $5 \cdot 10^{-3}$ Па для снижения эффекта перезарядки в области транспортировки ионов внутри анализатора.

Поскольку коллектор RGA конструктивно находится под потенциалом заземленного корпуса, для формирования ионного потока на вход спектрометра необходимо, чтобы плазма магнетронного разряда имела положительный потенциал относительно входной диафрагмы анализатора. Известно, что в тлеющих разрядах низкого давления при достаточной площади анода потенциал плазмы близок к потенциалу анода [16, 91]. В этом случае возможно изменение потенциала плазмы магнетронного разряда посредством подачи положительного относительно заземленных стенок камеры потенциала на анод магнетронного разряда от дополнительного источника питания.

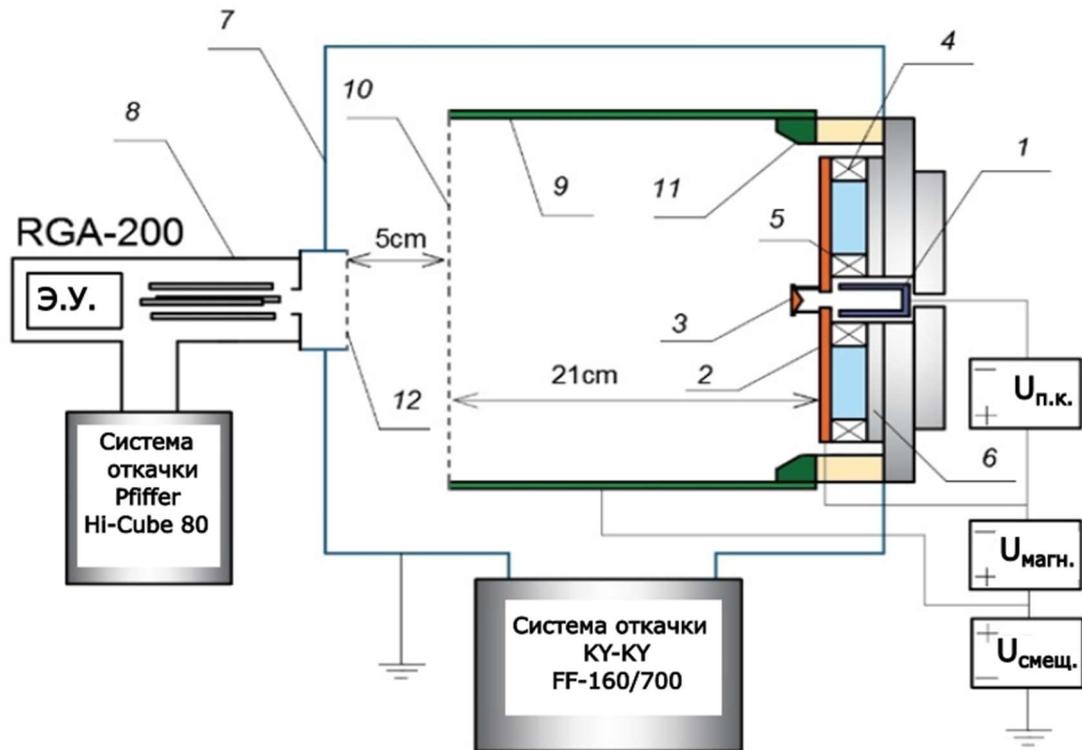


Рисунок 2.14 – Схема экспериментальной установки для анализа масс-зарядового состава плазмы магнетронного разряда с помощью модифицированного квадрупольного масс-спектрометра RGA-200: 1 – полый катод эмиттерного разряда; 2 – мишень магнетрона (анод эмиттерного разряда); 3 – отражательный электрод; 4 – внешняя система магнитов; 5 – внутренний кольцевой магнит; 6 – магнитопровод; 7 – вакуумная камера; 8 – масс-спектрометр RGA-200; 9 – экспандер; 10 – сетка экспандера; 11 – анод магнетрона; 12 – сетка входного узла масс-спектрометра [90]

Для ослабления влияния отбора ионов на процессы функционирования магнетронного разряда в измерительной системе использовался цилиндрический экспандер диаметром 170 мм и длиной 200 мм, выполненный из немагнитной нержавеющей стали. Экспандер подключался к аноду магнетрона. В этом случае, плазма магнетронного разряда заполняла внутренний объем экспандера и имела близкий к нему потенциал. Торец экспандера, с границы которого происходил отбор ионов в спектрометр, был перекрыт мелкоструктурной сеткой из нержавеющей стали с размером ячейки 1×1 мм.

Величина положительного потенциала смещения анода магнетрона и, соответственно, потенциала плазмы, оказывает существенное влияние на долевой состав

регистрируемых ионов (рис. 2.15). При постоянных параметрах разряда, долевое отношение ионов рабочего газа и материала мишени, очевидно, должно оставаться неизменным. Эксперименты показали, что при относительно небольшом смещении (до 20 В) в спектре преобладают ионы металла (меди), а при увеличении потенциала смещения начинает увеличиваться доля ионов рабочего газа. При этом зависимость долевого отношения ионов выходит в насыщение при подаче потенциала смещения уровня 30 В и выше.

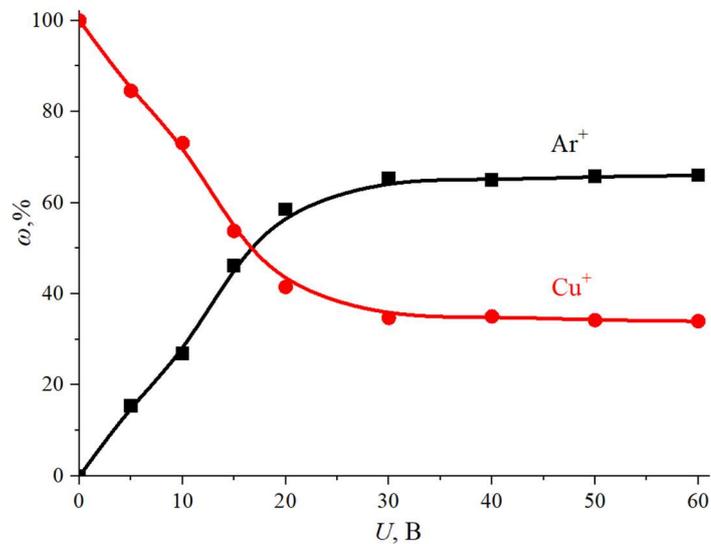


Рисунок 2.15 – Доля измеряемого сигнала ионов газа и металла в зависимости от положительного потенциала смещения анода

Наличие заметного сигнала ионов распыляемой мишени и отсутствие ионов рабочего газа при нулевом смещении потенциала анода объясняется тем, что в магнетронном разряде энергетические спектры ионов газа и ионов распыляемого материала мишени значительно отличаются. Известно, что средняя энергия распыленных атомов составляет несколько единиц эВ [92]. При этом поток распыленных атомов распространяется от мишени в заданном телесном угле [93]. Проходя область плотной плазмы в зоне скрещенных $E \times B$ полей, поток распыленных атомов частично ионизуется, сохраняя энергию и вектор движения в заданном телесном угле в направлении от мишени.

Потенциал плазмы в области предсоя относительно заземлённого анода может иметь отрицательную величину в несколько эВ. В этом случае, часть распыленных

атомов мишени, обладая запасом энергии, преодолевает потенциальный барьер, ионизуется и регистрируется масс-спектрометром даже при нулевом потенциале смещения анода магнетрона (потенциала плазмы относительно стенок заземленной вакуумной камеры и коллектора спектрометра). Атомы рабочего газа, напротив, изначально полностью хаотизированы и имеют низкую кинетическую энергию, соответствующую температуре менее 0,1 эВ. Основным механизмом ускорения ионов рабочего газа в сторону, противоположную от мишени магнетрона (в направлении спектрометра) являются столкновения с более высокоэнергетическими распыленными атомами мишени (металла). В этом случае, без подачи дополнительного ускоряющего потенциала измеряемый сигнал низкоэнергетических ионов рабочего газа оказывается занижен.

Проведенные ранее измерения аксиального распределения масс-зарядового состава ионов в плазме планарного магнетронного разряда показали, что, действительно, с увеличением расстояния от мишени магнетрона в долевом отношении в плазме начинают преобладать металлические ионы ввиду того, что доля ионов рабочего газа снижается быстрее по сравнению с ионами металла [94]. По этой причине, во всех дальнейших экспериментах по измерению масс-зарядового состава ионов величина потенциала смещения анода относительно «земли» составляла не менее 35÷50 В.

Типичный масс-зарядовый спектр ионов плазмы магнетронного разряда, функционирующего в непрерывном режиме, представлен на рисунке 2.16. Ток коллектора представлен преимущественно однозарядными ионами рабочего газа Ar^+ ($m/z=40$ а.е.м.) и ионами материала мишени Cu^+ . Разрешающая способность квадрупольного масс-спектрометра позволяет разделить два стабильных изотопа меди с $m/z=63$ и 65 а.е.м., соотношение долей которых составляет 69 % и 31 %, соответственно. Ток двухзарядных ионов аргона Ar^{2+} ($m/z=20$ а.е.м.) пренебрежимо мал. При этом, необходимо принимать во внимание, что при расчете количества ионов ток должен быть разделен на заряд z . В плазме также присутствуют следы остаточной атмосферы в виде ионов воды H_2O^+ ($m/z=18$ а.е.м.) и азота N_2^+ ($m/z=28$ а.е.м.). Доля этих элементов возрастает после развакуумирования камеры и снижается в процессе функционирования магнетронного разряда.

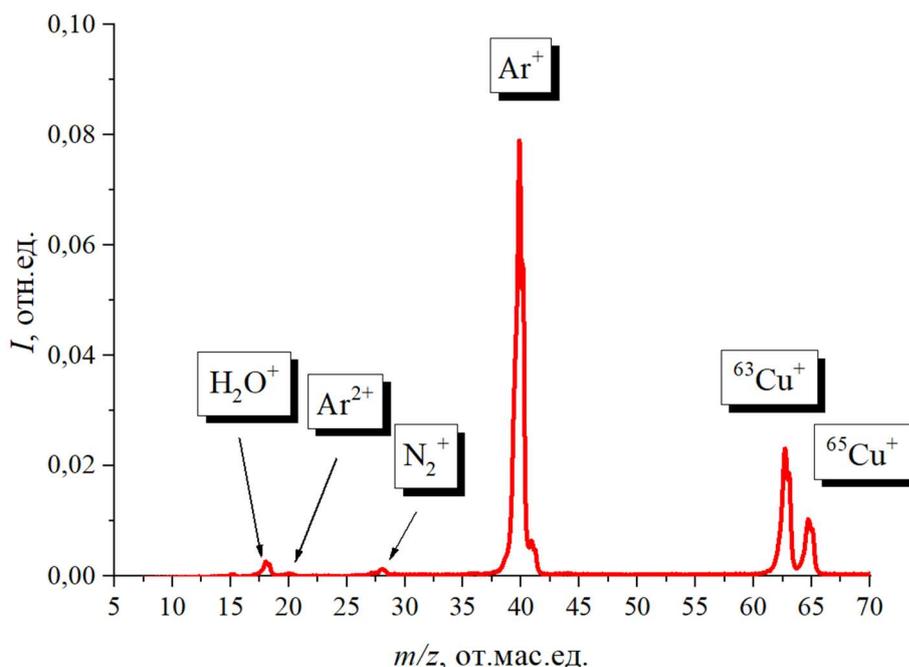


Рисунок 2.16 – Масс зарядовый состав ионов плазмы магнетрона при токе разряда 2 А, непрерывный режим, рабочее давление (аргон) 0,2 Па

2.3. Методика измерения масс-зарядового состава ионов плазмы с использованием времяпролетного спектрометра

Специфика встроенного программного комплекса анализатора RGA-200 состоит в измерениях постоянных параметров. Минимальное время сканирования спектра составляет 10 секунд. При измерениях параметров плазмы импульсно-периодических разрядов, такой способ дает только интегральную картину, включающую как фазу функционирования разряда, так и фазу релаксации плазмы (т.н. послесвечения). Проведенные экспериментальные исследования показали, что для корректного результата измерения долевого соотношения ионов газа и металла в плазме импульсного магнетронного разряда минимальные частота следования и длительность импульсов должны составлять не менее 1 кГц и 50 мкс, соответственно [89].

Для исследования динамики изменения масс-зарядового состава непосредственно в течение импульса, использовался времяпролетный спектрометр [95]. Схема экспериментального стенда представлена на рисунке 2.17. Для проведения диагностики ионного состава плазмы, магнетронная разрядная система «поднималась» до высокого ускоряющего потенциала (15÷20 кВ). Плазма магнетронного разряда заполняла объем

экспандера 6, имеющего с анодом магнетрона близкий электрический потенциал. Отбор ионов из плазмы магнетрона происходил с границы экспандера, отстоящей от плоскости мишени магнетрона на расстоянии 15 см. Для подавления обратного потока вторичных электронов в сторону плазмы магнетронного разряда, к среднему электроду ионно-оптической системы подавался отрицательный потенциал уровня 500 В. Сформированный ионный пучок направлялся в трубу дрейфа времяпролетного спектрометра с пролетной базой 1 м. На входе трубы дрейфа имелся центральный экран 9, препятствующий регистрации ионов на коллекторе цилиндра Фарадея 10 в отсутствие импульсов отклоняющего напряжения на электродах 8. Длительность импульсов отклоняющего напряжения составляла 100 нс при амплитуде напряжения 6 кВ. Синхронизация импульсов отклоняющего напряжения и тока коллектора цилиндра Фарадея позволяла оценить время пролета и рассчитать отношение массы к заряду регистрируемых ионов по выражению (2.1):

$$t = L (q/M)^{1/2} \cdot (2eU_{\text{уск}})^{-1/2}, \quad (2.1)$$

где t – промежуток времени между приложением к затвору спектрометра отклоняющего импульса и сигналом в цепи цилиндра Фарадея; e – заряд электрона; $U_{\text{уск}}$ – ускоряющее напряжение; L – база спектрометра (пролетное расстояние, $L=1$ м).

Синхронизация импульсов отклоняющего напряжения относительно импульса тока магнетронного разряда позволяла проводить диагностику ионного состава плазмы магнетрона по длительности импульса. Осциллограммы регистрировались на цифровом осциллографе Rigol с использованием режимов встроенной математической обработки усредненного значения сигнала по 32÷64 импульсам.

Типичные осциллограммы тока цилиндра Фарадея времяпролетного спектрометра для ионов, извлекаемых из плазмы магнетронного разряда, представлены на рисунке 2.18.

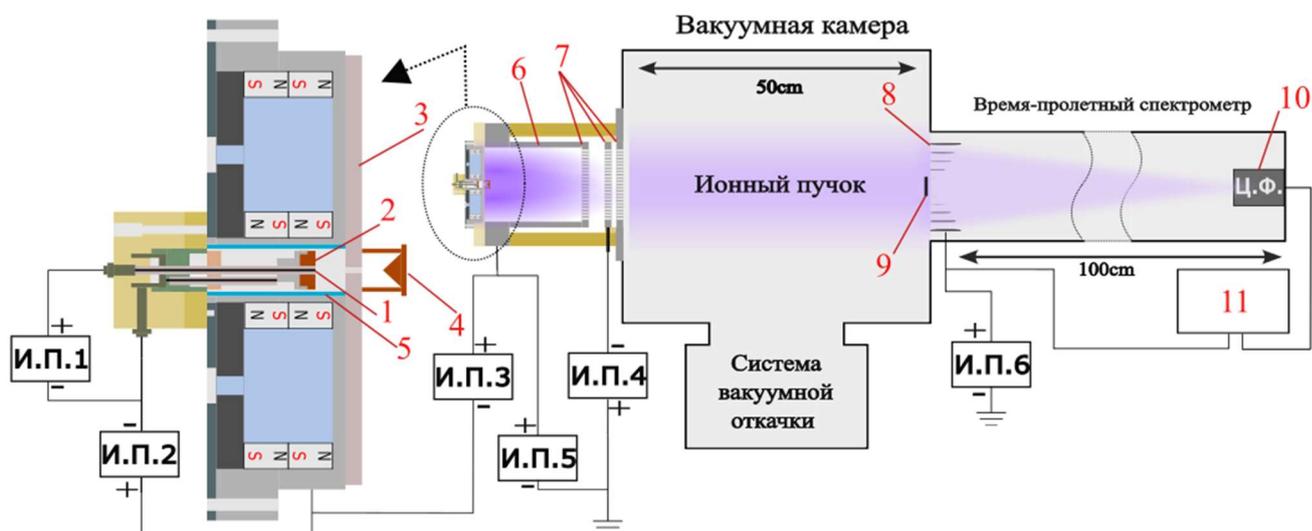


Рисунок 2.17– Схема экспериментальной установки: 1 – инициирующий электрод; 2 – катод вакуумной дуги; 3 – мишень магнетрона (катод) ; 4 – отражательный электрод; 5 – кварцевая трубка; 6 – экспандер (анод магнетрона); 7 – трехэлектродная ионно-оптическая система; 8 – Система отклонения ионного пучка; 9 – центральный экран; 10 – цилиндр фарадея; 11 – осциллограф. Источники питания: ИП1 – инициирующего разряда; ИП2 – вакуумного дугового разряда; ИП3 – магнетронного разряда; ИП4 – отклонения вторичных электронов; ИП5 – ускоряющего напряжения; ИП6 – отклоняющих импульсов

Анализ масс-зарядового состава плазмы магнетронного разряда по длительности импульса показывает, что доля металлической ионной компоненты достигает насыщения приблизительно через $50 \div 70$ мкс от начала импульса (рис. 2.19) [96]. Уменьшение длительности импульса тока магнетронного разряда менее указанной величины нецелесообразно с точки зрения получения сильноточной формы разряда с высоким содержанием ионов материала мишени.

Снижение ионного тока после окончания импульса тока разряда происходит приблизительно в течение $50 \div 100$ мкс. Оптимальным временным масштабом для проведения измерений масс-зарядового состава плазмы был выбран диапазон 150-200 мкс от начала импульса при длительности импульса $250 \div 400$ мкс.

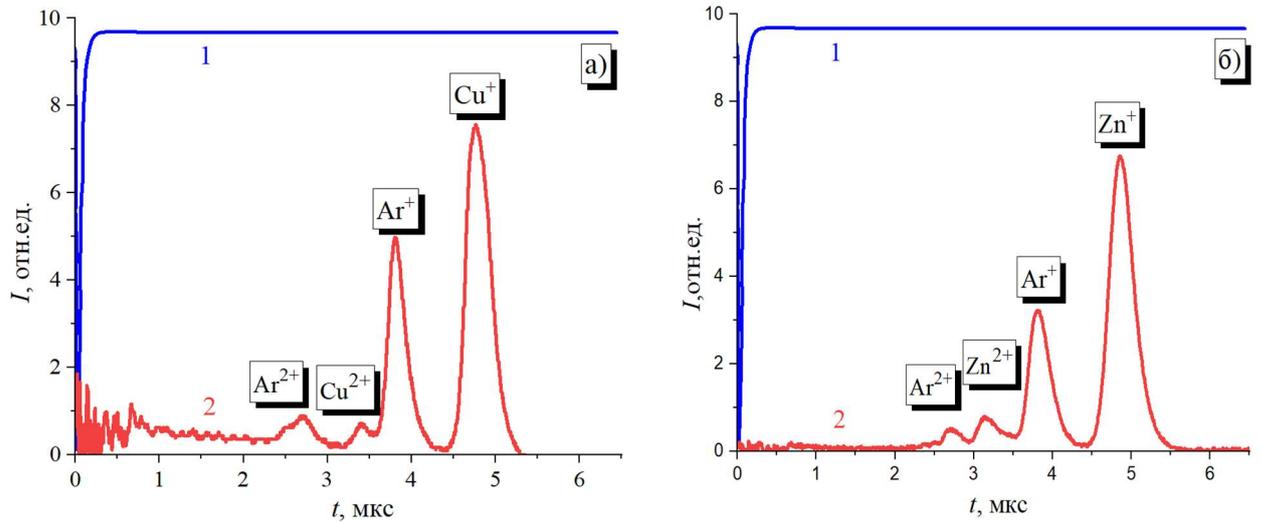


Рисунок 2.18 – Примеры осциллограмм тока коллектора спектрометра для различных материалов мишеней магнетронного разряда: 1 – импульс отклоняющего напряжения; 2 – ток цилиндра Фарадея. а) – материал мишени медь (ток магнетрона 10 А, ток инжектированных электронов 2,5 А); б) – материал мишени цинк (ток магнетрона 15 А, ток инжектированных электронов 5 А). Ускоряющее напряжение 14,5 кВ. Рабочее давление $6,7 \cdot 10^{-2}$ Па

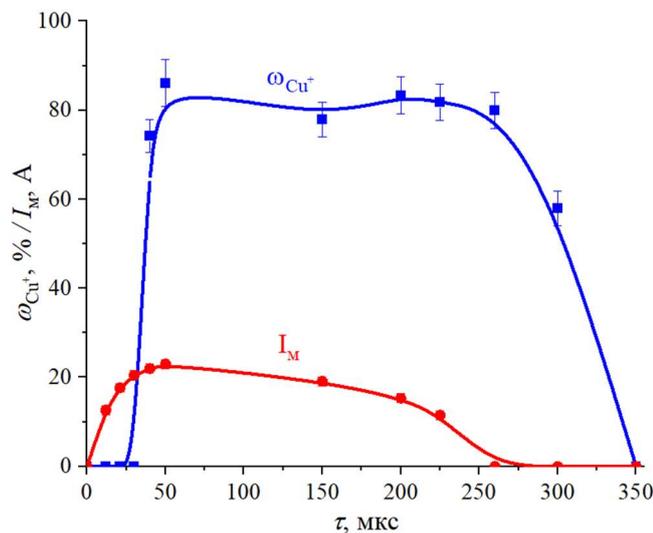


Рисунок 2.19 – Ток магнетронного разряда и доля ионов материала мишени (медь) по длительности импульса. Рабочее давление $6 \cdot 10^{-2}$ Па, частота импульсов 10 Гц, ток инъекции 5 А

Проведенные экспериментальные исследования масс-зарядового состава ионов из плазмы магнетронного разряда показали, что при одинаковой амплитуде тока

результаты, полученные с использованием время-пролетного спектрометра для квазистационарного режима с длительностью импульса от 100 до 1000 мкс и характерным плато на вершине импульса, отличаются от результатов измерения для непрерывной формы магнетронного разряда с использованием квадрупольного спектрометра не более, чем на 10 %, что позволяет использовать обе представленные методики в зависимости от специфики проводимых исследований [97].

2.4. Зондовые измерения параметров плазмы магнетронного разряда

Измерение параметров плазмы (температуры плазменных электронов и концентрации плазмы) и их пространственное распределение осуществлялось с использованием ленгмюровских зондов. Данный метод достаточно прост в реализации и позволяет производить локальные измерения параметров плазмы.

Для измерения температуры электронов и концентрации плазмы использовался метод двойного зонда. Поскольку в данном методе не требуется опорного электрода (электрода с заданным потенциалом), то зонды изолированы от заземленного электрода (вакуумной камеры) и находятся под плавающим потенциалом. При относительно большой разности потенциалов между зондами, практически весь ток на отрицательный зонд ограничен ионным током насыщения, благодаря чему двойной зонд незначительно возмущает окружающую плазму. В методе двойного зонда измерение концентрации заряженных частиц плазмы осуществляется по ионной ветви вольтамперной характеристики зонда.

Критерием применимости зонда в магнитном поле является выполнение условия:

$$d_z < r_L \quad (2.2),$$

$$r_L = m_e V / q_e B \quad (2.3)$$

где r_L – ларморовский радиус; m_e – масса электрона; V – скорость; q_e – заряд электрона; B – величина магнитной индукции.

В экспериментах зонд располагался на расстоянии от мишени от 5 до 15 см. Величина магнитного поля на расстоянии 5 см от мишени составляла не более 0,2 мТл. Ларморовский радиус в данном случае составлял порядка 40 мм, что кратно превышает характерные габариты зонда.

Схема измерения параметров плазмы показана на рисунке 2.20. Зонд представляет собой два вольфрамовых электрода 1, диаметром 0,6 мм с длиной активной части электродов 11 мм. Электроды зонда располагаются на расстоянии 2,5 мм друг от друга, которое задается отверстиями в керамической трубке 2, в которой они закреплены. Зондовая система закреплялась на штоке в виде полый трубки 6, внутри которого располагалась витая пара сигнальных проводов.

Для подавления синфазной наводки (сигнала одинаковой амплитуды и направления в зондах) и тока заряда паразитных емкостей, витая пара пропусклась через ЕМI-фильтр в виде цилиндра из ВЧ феррита (типа «split snap-on core»), встроенного внутрь штока вблизи выходного разъема 7. Ввод зондовой системы в вакуумный объем выполнялся с использованием подвижного вакуумного уплотнения типа Вильсона 4. Таким образом, зонд имел возможность перемещаться вдоль оси магнетрона, а благодаря несоосному расположению зонда и штока за счет вращения зондовой системы – в перпендикулярной плоскости по траектории в виде отрезка дуги радиусом 31 мм. Траектория вращения пересекала центральную ось разрядной системы магнетрона и область пространства, расположенную над мишенью, где располагается зона рейстрека.

Поскольку двойной зонд находится под плавающим потенциалом, для регистрации тока в цепи электродов зонда и напряжения между ними, использовались дифференциальные осциллографические пробники, предназначенные для измерения сигналов устройств под плавающим потенциалом до 1 кВ. Данные пробники отличаются малым значением емкости на заземлённый электрод. На рисунке 2.21 показана схема измерений тока в цепи электродов зонда и напряжения между электродами.

Измерения выполнялись усреднением значений тока как минимум по 32 импульсам с использованием возможностей встроенной математики осциллографа (Tektronix DPO 2024, режим Average). Типичная вольтамперная характеристика (ВАХ) двойного зонда с результатами аппроксимации и линейной экстраполяции, выполненной встроенными функциями математической обработки в программе Origin, приведена на рисунке 2.22. Полученные характеристики отличаются высокой воспроизводимостью, хорошей симметричностью и малым наклоном ионных ветвей насыщения.

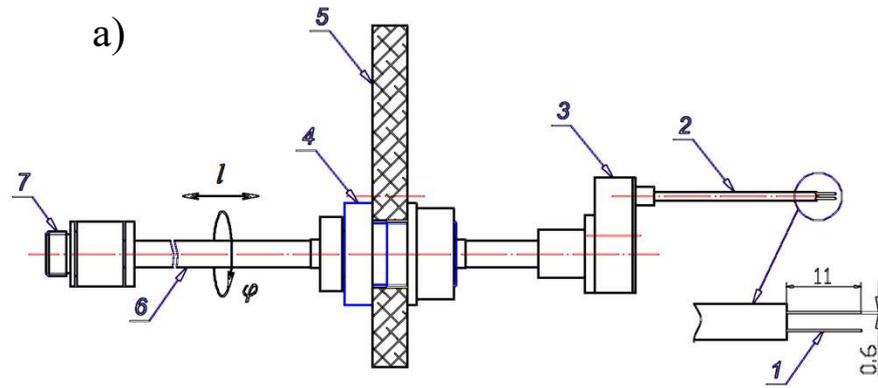


Рисунок 2.20 – Схема (а) и фотография (б) системы измерения параметров плазмы магнетронного разряда методом двойного зонда: 1 – электроды зондовой системы, 2 – керамическая трубка, 3 – коммутационная коробка, 4 – вакуумный ввод Вильсона, 5 – фланец, 6 – шток, 7 – электрический разъем. L – направление линейного перемещения зонда, φ – радиальное вращение зонда

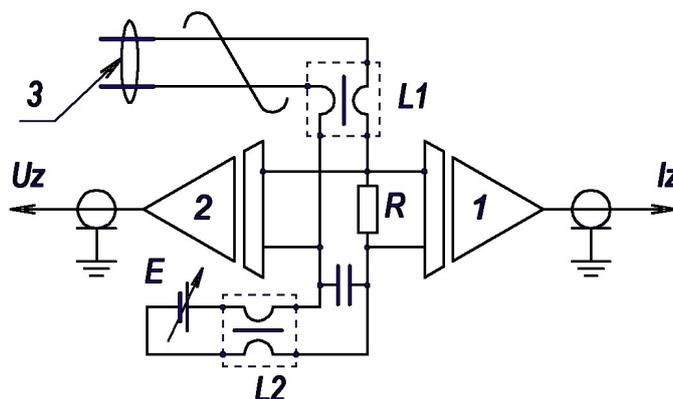


Рисунок 2.21 – Схема регистрации тока и напряжения двойного зонда: 1, 2 – дифференциальные пробники, 3 – двойной зонд, $L1$, $L2$ – ЕМІ фильтры, R – измерительный резистор, C – пленочный конденсатор, E – источник постоянного тока, U_z , I_z – разность потенциалов и ток зонда

Определение параметров плазмы (температуры электронов и концентрации) выполнялось по ВАХ зонда. Так, температура электронов рассчитывалась по углу наклона ВАХ вблизи нулевого потенциала, а концентрация по упрощенной теории ионной ветви зондовой характеристики для цилиндрического зонда при допущении низкой температуры ионов (300 К):

$$I_i = c q_e n_e (2z q_e T_e / M_i)^{1/2} S_p \quad (2.4)$$

где $c = 0,4$ (зонд цилиндрический), n_e – концентрация электронов, q_e – заряд электрона, z – средняя зарядность ионов плазмы, T_e – температура электронов, M_i – масса иона и S_p – площадь зонда, z – зарядность ионов (для меди 1).

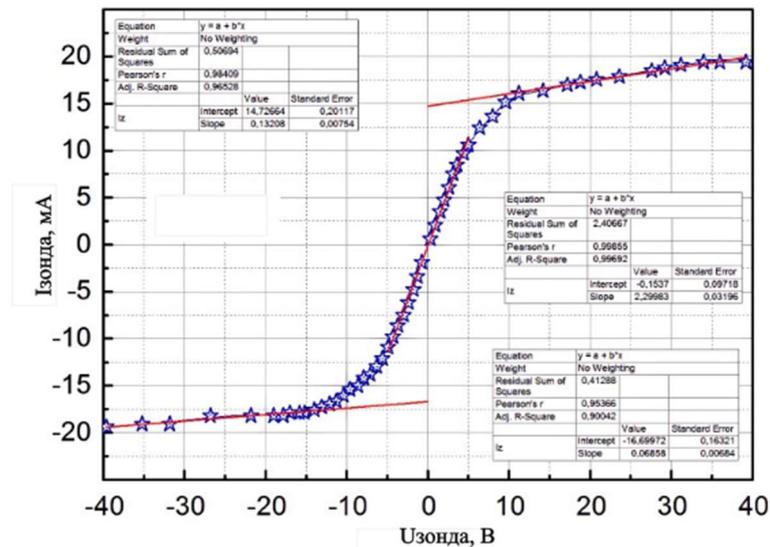


Рисунок 2.22 – Типичная вольтамперная характеристика двойного зонда с результатами аппроксимации и экстраполяции. Условия эксперимента: ток магнетронного разряда 20 А, давление аргона 0,2 Па

При расчете концентрации плазмы по вышеприведенной формуле, учитывалось, что при токах магнетрона более 10 А, доля ионов меди составляет порядка 80 %. При токе 1 А доля ионов меди не превышала 10 %.

Для проведения пространственных измерений плотности ионного тока в плазме магнетронного разряда был сконструирован, изготовлен и испытан подвижный плоский зонд Ленгмюра с охранном кольцом (рис. 2.23). Червячная передача обеспечивала возможность измерения радиального распределения на расстоянии ± 15 см (ограничено габаритами вакуумной камеры) от оси магнетронной системы. Особое

внимание при проектировании было уделено защите подвижных узлов и элементов, находящихся под электрическим потенциалом, ввиду интенсивного запыления поверхностей зонда пленкой металла, в т.ч. при измерениях на малых расстояниях от магнетронной распылительной системы.

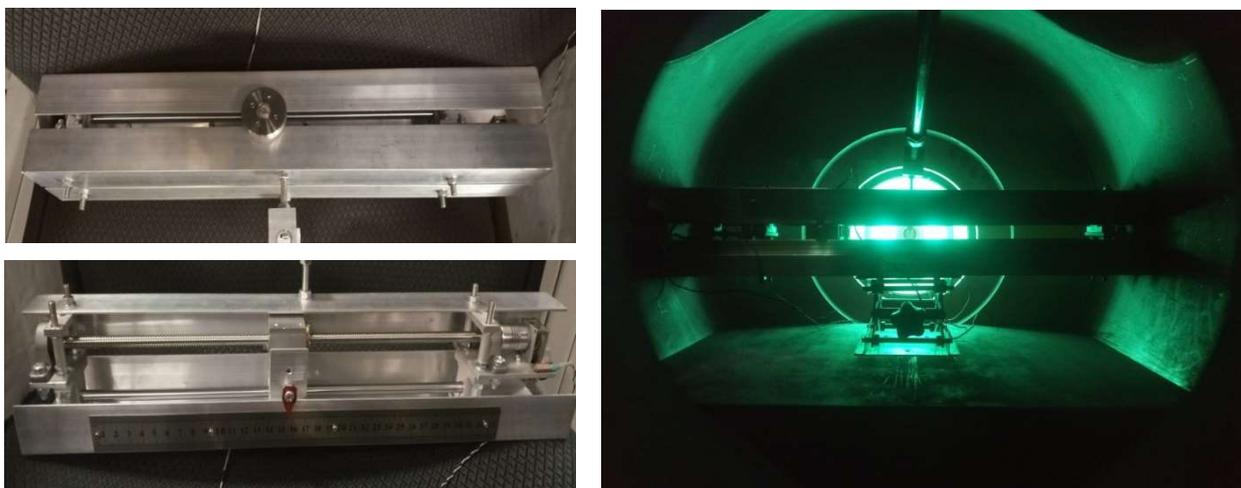


Рисунок 2.23 – Внешний вид конструкции плоского подвижного Ленгмюровского зонда с охранным кольцом для проведения измерений пространственного распределения плотности ионного тока плазмы магнетронного разряда

2.5. Выводы по главе 2

1) Инжекция электронов из плазмы импульсной вакуумной дуги в область катодного падения потенциала магнетронного разряда позволяет обеспечить стабильное функционирование сильноточной импульсной планарной магнетронной распылительной системы в области низкого рабочего давления вплоть до $2,5 \cdot 10^{-2}$ Па при длительности импульса тока магнетрона до 1 мс. Переход к инвертированной схеме вакуумно-дугового эмиттера (с центральным иницирующим электродом) электронов позволяет увеличить ресурс катода вакуумной дуги и период его обслуживания как минимум в два раза.

3) Эффективность извлечения электронов в системе с эмиттером на основе вакуумно-дугового разряда составляет порядка 25 % во всем исследуемом диапазоне тока вакуумно-дугового разряда (от 10 до 100 А). Тем не менее, высокая эмиссионная способность вакуумной дуги позволяет обеспечить инжекцию электронов в область магнетронного разряда с током до десятков ампер. При амплитуде тока вакуумно-

дугового эмиттера до 100 А, длительности импульса до 1 мс и частоте импульсов до 25 Гц средняя мощность эмиттера не превышает 50 Вт, что не требует дополнительного водяного охлаждения.

4) Защита от микрокапельной фракции, являющейся неотъемлемым фактором вакуумной дуги, при использовании вакуумно-дугового эмиттера для инъекции электронов в катодный слой магнетронного разряда может осуществляться за счет геометрии разрядной системы, как на эмиссионном электроде (мишени магнетрона), так и за счет электрода-отражателя, находящегося непосредственно за эмиссионным отверстием. В этом случае, исключается возможность прямого пролета микрокапель из области эмиттера в область расположения подложки. Также, для предотвращения появления нежелательных примесей в плазме и осаждаемом покрытии, относительно небольшой по размерам катод вакуумно-дугового разряда может быть выполнен из того же материала, что и мишень (катод) магнетрона.

5) Для исследования масс-зарядового состава ионов плазмы магнетронного разряда могут быть использованы дублирующие методики на основе времяпролетного и квадрупольного спектрометров, показывающие близкие результаты долевого отношения ионов газа и металла в непрерывной форме разряда и квазистационарном импульсном режиме при длительности импульса больше 50 мкс, когда ионный состав плазмы выходит в насыщение. Обе методики взаимно дополняют друг друга, позволяя получать как динамику изменения ионного состава плазмы по длительности импульса, так и интегральный результат.

ГЛАВА 3. ПРОЦЕССЫ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ СИЛЬНОТОЧНОГО ИМПУЛЬСНОГО МАГНЕТРОННОГО РАЗРЯДА С ИНЖЕКЦИЕЙ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ ПЛАЗМЫ ВАКУУМНОЙ ДУГИ

3.1. Влияние инжекции электронов на параметры магнетронного разряда и плазмы в области предельно низких давлений

Использование вакуумно-дугового разряда в качестве эмиттера электронов, не требующего дополнительного газового питания, позволяет снизить результирующее рабочее давление в магнетронном разряде (рис. 3.1). Уменьшение концентрации нейтралов рабочего газа в области эмиссионной апертуры в зоне прохождения высокоэнергетических инжектированных электронов, в свою очередь, снижает вероятность ионизации рабочего газа и долю ионов рабочего газа в плазме магнетронного разряда.

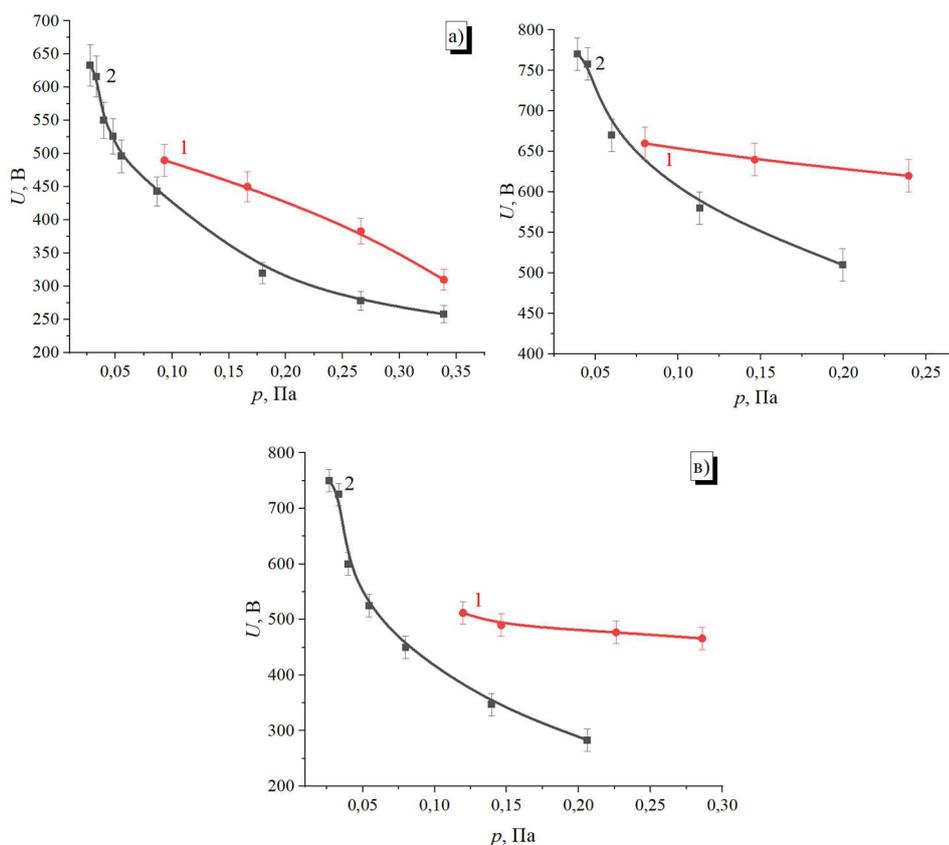


Рисунок 3.1 – Зависимость напряжения горения при снижении рабочего давления: а) мишень из циркония, ток магнетрона 70 А; б) мишень из тантала, ток магнетрона 60 А; в) мишень из хрома, ток магнетрона 30 А. 1 – самостоятельная форма функционирования магнетронного разряда, 2 – ток инжектированных электронов 1,3 А

Инжекция электронов, помимо снижения рабочего давления системы, оказывает влияние на стабильность инициирования магнетронного разряда при более низких рабочих давлениях. На осциллограммах тока в режиме стабилизации напряжения разряда это отражается уменьшением времени выхода тока разряда на максимальное значение (рис. 3.2). Например, без дополнительной инжекции электронов при давлении $8 \cdot 10^{-2}$ Па (рис. 3.2 а, линия 1) через 125 мкс с момента подачи импульса напряжения, ток магнетронного разряда достигает максимального значения и составляет 4,5 А. Дополнительная инжекция электронов с током 1,3 А при том же давлении (рис. 3.2 б, линия 5) обеспечивает условия для более интенсивной ионизации в разрядном промежутке, в результате чего ток магнетронного разряда достигает максимального значения 25 А уже через 25 мкс.

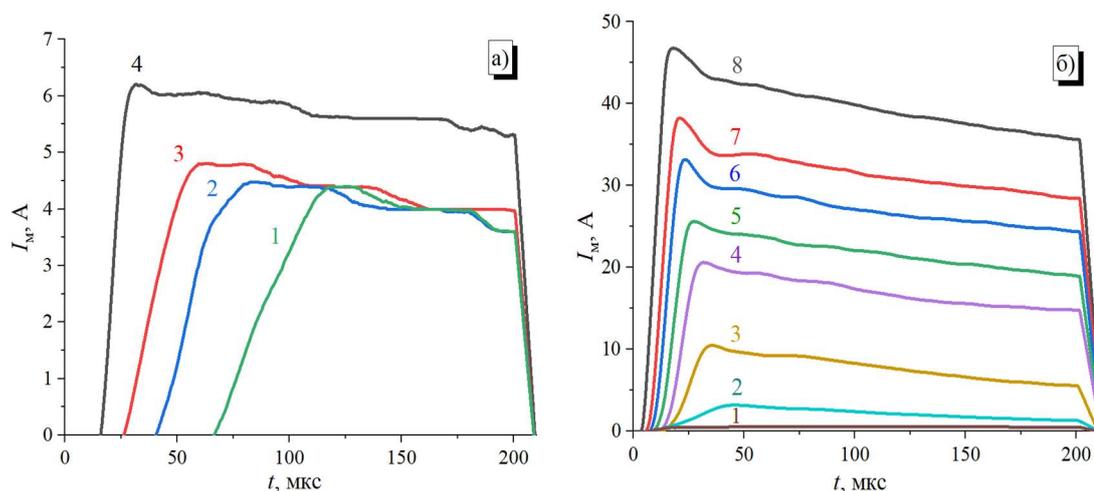


Рисунок 3.2 – Осциллограммы импульсов тока магнетронного разряда в зависимости от давления. Самостоятельный разряд (а): 1 – $8 \cdot 10^{-2}$ Па; 2 – $1,1 \cdot 10^{-1}$ Па; 3 – $1,3 \cdot 10^{-1}$ Па; 4 – $2,7 \cdot 10^{-1}$ Па. Разряд с инжекцией электронов (б), ток инжектированных электронов 1,6 А: 1 – $2,7 \cdot 10^{-2}$ Па; 2 – $4 \cdot 10^{-2}$ Па; 3 – $5,3 \cdot 10^{-2}$ Па; 4 – $6,7 \cdot 10^{-2}$ Па; 5 – $8 \cdot 10^{-2}$ Па; 6 – $1,1 \cdot 10^{-1}$ Па; 7 – $1,3 \cdot 10^{-1}$ Па; 8 – $2,7 \cdot 10^{-1}$ Па. Материал мишени – медь, напряжение магнетрона 470 В

Инжекция в катодный слой магнетронного разряда электронов, осуществляющих дополнительную ионизацию, позволяет опционально либо увеличить ток магнетронного разряда при стабилизации напряжения разряда (рис. 3.3 а), либо снизить требуемое для разряда напряжение при стабилизации тока разряда на заданной величине (рис. 3.3 б).

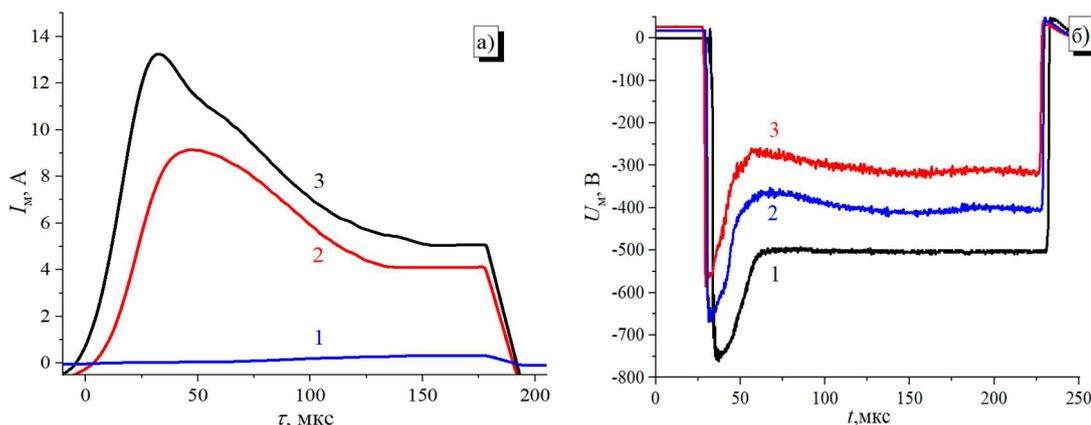


Рисунок 3.3 – Осциллограммы импульсов тока магнетрона (напряжение магнетрона 460 В, рабочее давление $5,4 \cdot 10^{-2}$ Па (а). Осциллограммы импульсов напряжения магнетрона (ток магнетрона 20 А, рабочее давление $1,9 \cdot 10^{-1}$ Па (б). Ток инжектированных электронов: 1 – 0,2 А; 2 – 0,8 А; 3 – 1,6 А

В большинстве случаев снижение напряжения горения магнетронного разряда в распылительной системе является нежелательным, поскольку в этом случае происходит уменьшение коэффициента ионного распыления, а также коэффициента вторичной ион-электронной эмиссии. При работе магнетронной распылительной системы в диапазоне типичных значений рабочего давления ($0,2 \div 0,4$ Па и выше), более предпочтительным является режим стабилизации напряжения разряда, в котором инъекция дополнительной порции высокоэнергетических электронов обеспечивает увеличение тока разряда и, соответственно, скорости распыления мишени. В тоже время при переходе в область предельно низкого рабочего давления ($0,1$ Па и ниже) снижение концентрации нейтралов рабочего газа в условиях ограничения максимальной энергии инжектируемых электронов (при стабилизации напряжения разряда) приводит к снижению тока разряда, уменьшению скорости распыления и доли ионов металла в плазме (рис. 3.4). Инжекция электронов позволяеткратно снизить предельное рабочее давление по сравнению с самостоятельной формой разряда (рис. 3.4, линия 1). При этом, использование инъекции без отражательного электрода (рис. 3.4, линия 2) или с ним (рис. 3.4, линия 3), позволяет увеличить долю металлических ионов при низком давлении в среднем на $5 \div 20$ %. При снижении рабочего давления (ниже $0,1$ Па), магнетронный разряд без инъекции электронов перестает функционировать, а формы разряда с инъекцией электронов (как с

отражательным электродом, так и без него) переходят в слаботочную (сотни мА) форму с преобладающим содержанием в плазме газовых ионов.

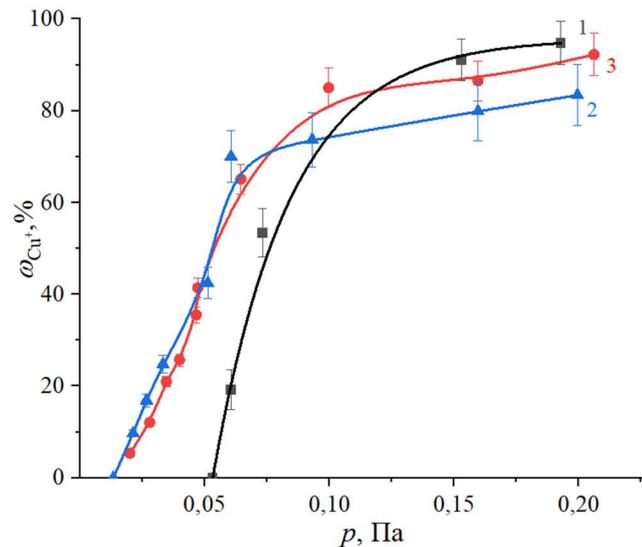


Рисунок 3.4 – Зависимость масс-зарядового состава ионов плазмы магнетронного разряда при снижении рабочего давления в режиме стабилизации напряжения: 1 – магнетронный разряд без инжекции; 2 – магнетронный разряд с инжекцией без отражателя; 3 – магнетронный разряд с инжекцией и отражателем. Напряжение магнетрона 400 В

С этой точки зрения функционирования магнетронного разряда в области предельно низкого рабочего давления, более предпочтительным является режим стабилизации тока разряда. В этом случае, снижение концентрации нейтралов рабочего газа компенсируется повышенной ионизационной способностью электронов, как вторичных, так и инжектированных в результате повышения установившегося напряжения горения и, соответственно, катодного падения магнетронного разряда, обеспечивающего, в свою очередь, увеличение коэффициента ионного распыления и, соответственно, скорости распыления мишени.

На рисунке 3.5 представлены результаты измерения масс-зарядового состава ионов плазмы магнетрона с медной мишенью в режиме стабилизации тока разряда. В стандартном диапазоне значений рабочего давления (выше 0,2 Па), инжекция электронов приводит к снижению доли ионов материала мишени, что связано, в первую очередь, с эффектом снижения напряжения магнетронного разряда. При уменьшении

рабочего давления вплоть до предельного в плазме сохраняется высокая доля ионов металла (материала мишени), позволяя поддерживать магнетронный разряд в режиме, близком к режиму самораспыления. Как и для режима стабилизации напряжения разряда, в режиме стабилизации тока, использование инъекции электронов также позволяет реализовать магнетронный разряд при значении давления кратно ниже самостоятельной формы горения.

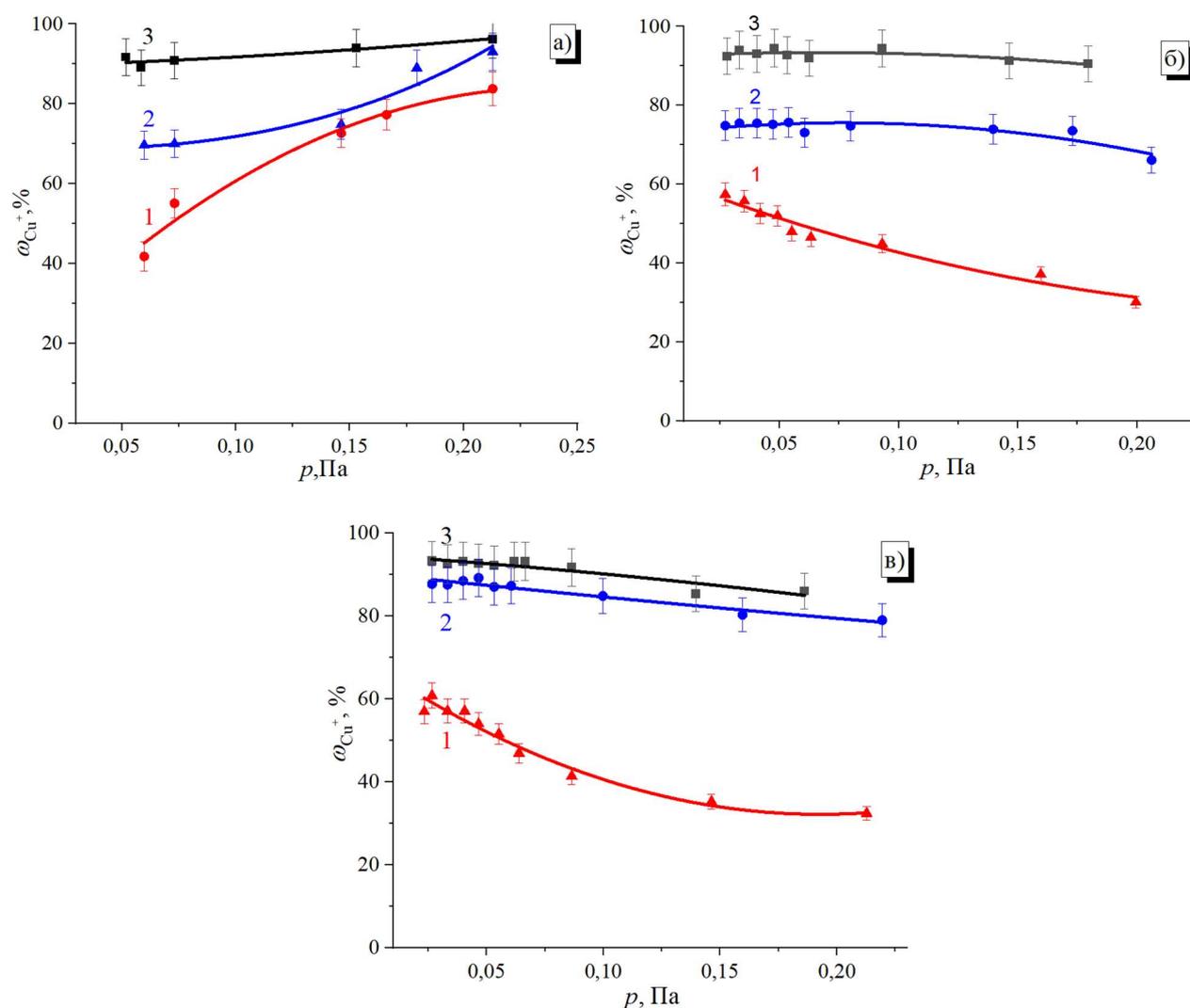


Рисунок 3.5 – Масс-зарядовый состав ионов плазмы магнетронного разряда с медной мишенью и отражательным электродом в зависимости от рабочего давления. Ток инжектированных электронов: а – 0,2 А; б – 2,3 А; в – 5 А. Ток магнетронного разряда: 1 – 5 А; 2 – 10 А; 3 – 20 А

Тем не менее, сам характер поведения зависимостей кардинально отличается от зависимостей, полученных при стабилизации напряжения горения разряда. Доля ионов

металла в плазме даже при относительно низких значениях тока магнетронного разряда (менее 10 А) превышает 50 % и увеличивается при уменьшении рабочего давления. Наблюдается строгая корреляция доли ионов металла в плазме магнетронного разряда с его напряжением горения (рис. 3.6). Областям с наиболее резким возрастанием доли металлического ионного компонента соответствуют области наибольшего роста напряжения разряда [98].

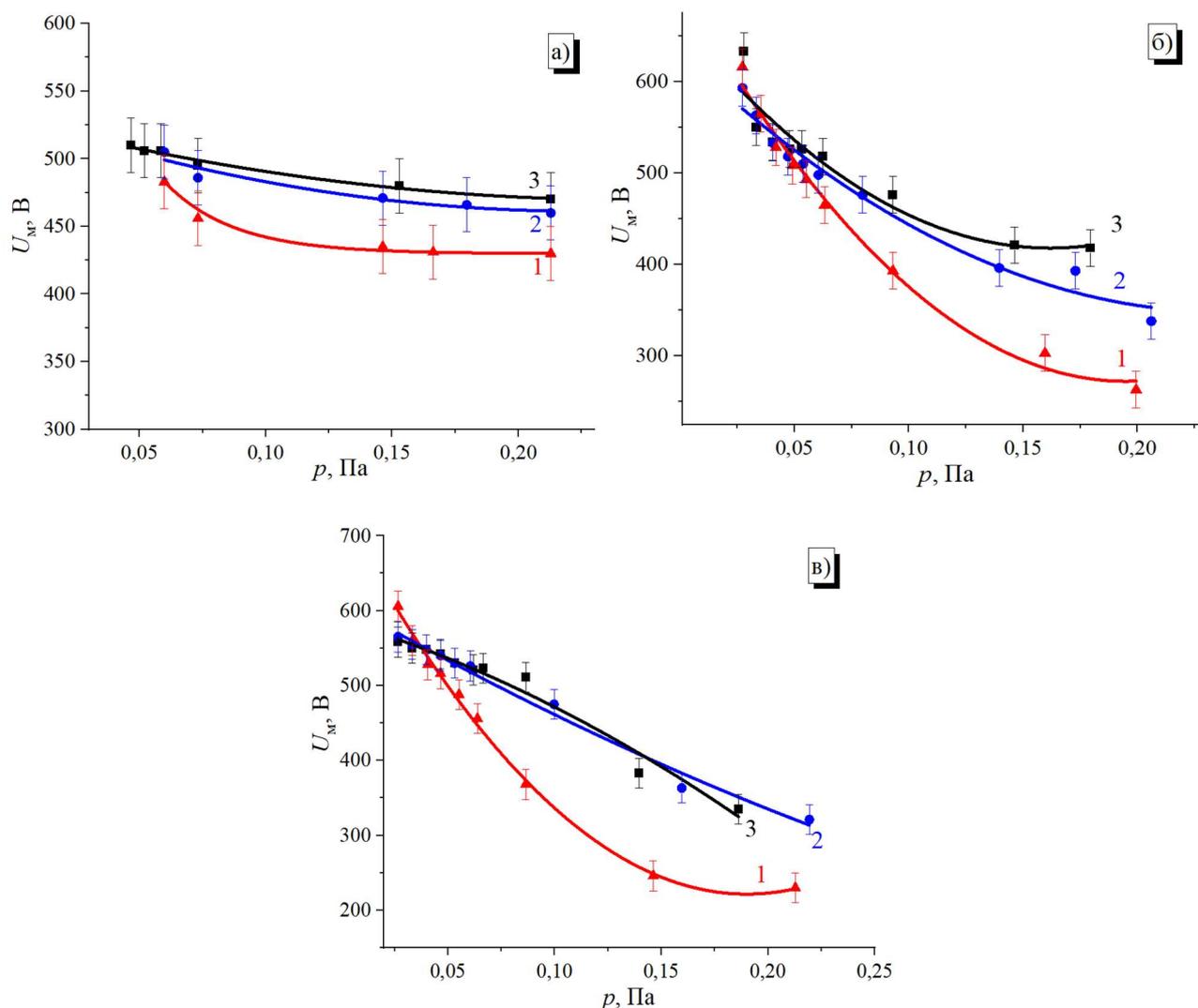


Рисунок 3.6 – Напряжение магнетронного разряда с медной мишенью и отражательным электродом в зависимости от рабочего давления. Ток инжектированных электронов: а – 0,2 А; б – 2,3 А; в – 5 А. Ток магнетронного разряда: 1 – 5 А; 2 – 10 А; 3 – 20 А

Аналогичные зависимости в режиме стабилизации тока получены для магнетронного разряда с цинковой мишенью (рис. 3.7). Для самостоятельного разряда

без инжекции дополнительных электронов также характерно снижение доли металлического ионного компонента при снижении рабочего давления, а также меньшее значение предельного рабочего давления. Снижение доли металлических ионов при снижении рабочего давления в диапазоне от 0,5 Па до 0,27 Па обусловлено увеличением средней температуры плазменных электронов и увеличением степени ионизации газового компонента электронами из т.н. «хвоста» распределения Максвелла по энергии [97, 99].

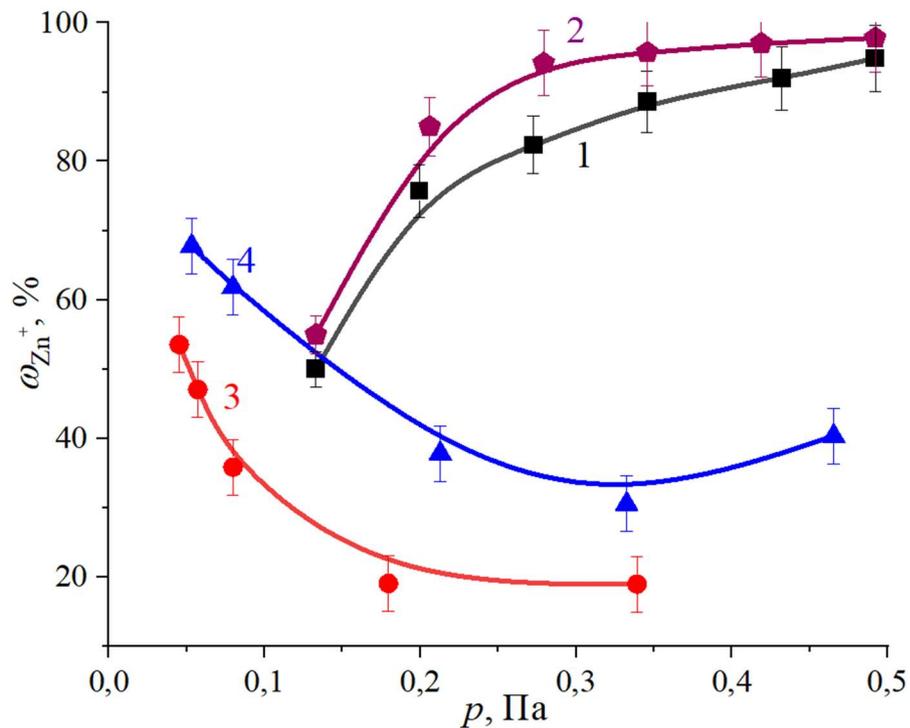


Рисунок 3.7 – Масс-зарядовый состав плазмы магнетронного разряда с цинковой мишенью и отражательным электродом в зависимости от рабочего давления: 1 – ток магнетрона 8 А, ток инжектированных электронов 0 А; 2 – ток магнетрона 15 А, ток инжектированных электронов 0 А; 3 – ток магнетрона 8 А, ток инжектированных электронов 5 А; 4 – ток магнетрона 15 А, ток инжектированных электронов 5 А

В таблице 3.1 представлены результаты полученных на основе зондовых измерений зависимостей параметров плазмы магнетронного разряда от тока инжектированных электронов для медной мишени. Средняя температура электронов незначительно (примерно на 1 эВ) увеличивается при включении дополнительной инжекции электронов и практически не зависит от величины тока инжектированных

электронов. Аналогичный результат получен для свинцовой мишени магнетрона. Такой результат может быть связан с эффективной релаксацией инжектированных электронов в зоне ионизации, которая находится на расстоянии не более $1 \div 3$ см от плоскости мишени, в то время как зондовые измерения проводились на значительном удалении от мишени магнетрона (фактически в области анода магнетрона). В свою очередь, при постоянной величине тока инжекции и тока магнетронного разряда (рис. 3.8), с уменьшением рабочего давления средняя температура электронов ожидаемо увеличивается, что связано как с увеличением напряжения магнетронного разряда (и величины катодного падения, обеспечивающего ускорение электронов), так и длины свободного пробега электронов до ионизации и, соответственно, снижением частоты ионизации.

Таблица 3.1 – Результаты измерений параметров плазмы магнетронного разряда без инжекции и с инжекцией электронов в области напротив рейстрека на расстоянии 12 см от мишени

Рабочий режим	Самостоятельный разряд		Разряд с инжекцией		Разряд с инжекцией и отражателем	
	4	10	4.5	17	5.2	18
Ток разряда, А	4	10	4.5	17	5.2	18
Температура (эВ)	3.6	4.3	3.2	4.5	5.3	5.3
Концентрация (см^{-3})	$2,7 \times 10^{11}$	$8,9 \times 10^{11}$	$1,7 \times 10^{11}$	$5,4 \times 10^{11}$	$3,8 \times 10^{11}$	$9,7 \times 10^{11}$
Доля ионов меди (%)	77	86	45	70	64	80

Измерения температуры электронов для цинковой мишени были затруднены ввиду образования большого количества окислов на поверхности мишени посредством кислорода, содержащегося в составе мишени. В сильноточном режиме магнетронного разряда это приводило к срыву магнетронного разряда в дугу, при этом длительная «тренировка» катода-мишени не давала существенного результата. Предварительные измерения масс-зарядового состава показали, что минимальная частота следования импульсов магнетронного разряда должна составлять не менее 10 имп/сек для поддержания высокой чистоты поверхности мишени, означающей выход в насыщение доли металлического ионного компонента. В то же время, периодическая смена

полярности двойного зонда не позволяет обеспечивать условия для ионной очистки их поверхности от продуктов ионного распыления с поверхности цинковой мишени, в результате чего поверхность зондов становится электрически непроводящей, что, в свою очередь, приводит к искажению измерений ионного тока.

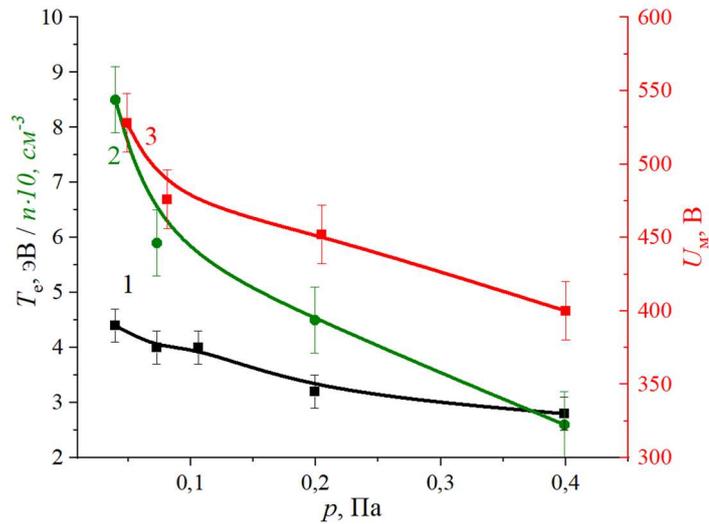


Рисунок 3.8 – Зависимость температуры электронов, концентрации плазмы и напряжения магнетронного разряда от величины рабочего давления: 1 – температура электронов; 2 – концентрация; 3 – напряжение горения магнетронного разряда. Медная мишень, ток магнетрона 20 А, ток инжектированных электронов 1,5 А

3.2. Влияние инжекции электронов на условия перехода магнетронного разряда в режим самораспыления

Привлекательность режима самораспыления для использования его в плазменных технологиях заключается в высокой доле ионов материала мишени, а также в возможности реализации режима функционирования разряда при минимальном расходе рабочего газа. Тем не менее, функционирование магнетронного разряда при типичных значениях давления существенно ограничивает эффективность использования подобных систем в качестве источников ионов и генераторов плазмы по причине рассеяния и перезарядки ионов [100–102]. Как было показано в разделе 3.1, инжекция электронов позволяет снизить минимальное рабочее давление магнетронной распылительной системы. Однако, при недостаточной мощности магнетронного разряда уменьшение рабочего давления приводит к резкому снижению или даже полному обрыву тока

разряда (рис. 3.9). При этом, количество таких обрывов тока увеличивается по мере уменьшения рабочего давления.

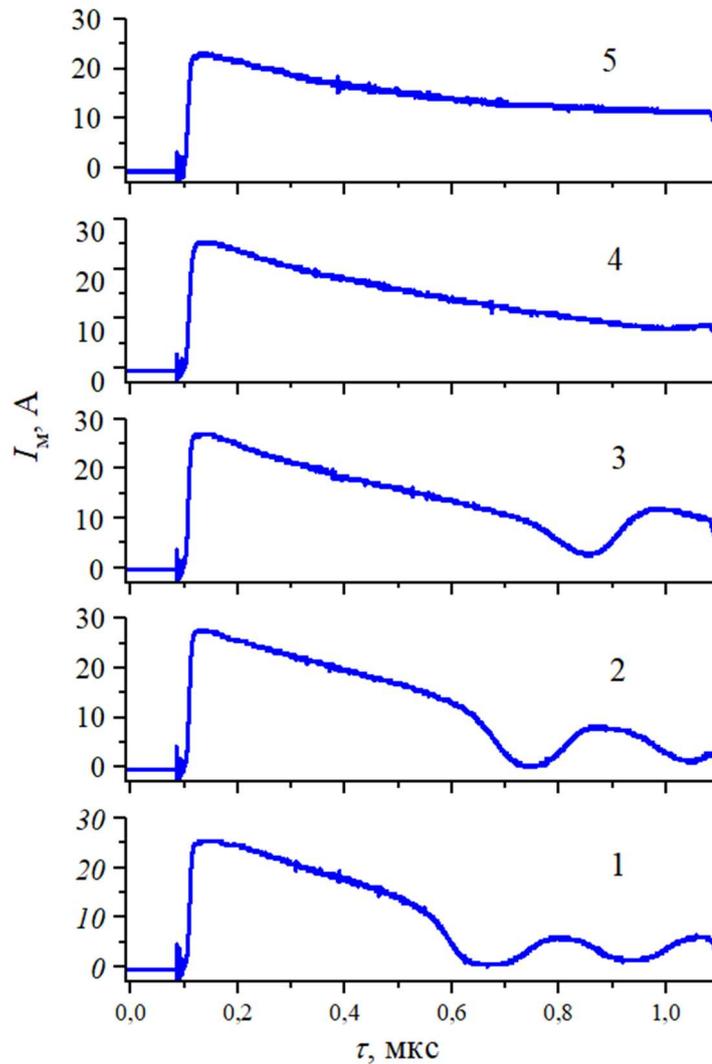


Рисунок 3.9 – Осциллограммы импульсов тока магнетронного разряда для хромовой мишени в зависимости от величины рабочего давления: 1 – $6 \cdot 10^{-2}$ Па; 2 – $7 \cdot 10^{-2}$ Па; 3 – $7,2 \cdot 10^{-2}$ Па; 4 – $8 \cdot 10^{-2}$ Па; 5 – $1,1 \cdot 10^{-1}$ Па

Очевидно, что такой эффект связан, в первую очередь, с нехваткой атомов для ионизации в разрядном промежутке, вызванной как низкой концентрацией газовых нейтралов ввиду низкого рабочего давления, так и недостаточной концентрацией распыленных атомов мишени при относительно низком значении тока и напряжения. Как было показано в разделе 3.1, при функционировании магнетронного разряда с инжекцией электронов при относительно небольших значениях разрядного тока

(порядка 10 А) существенную долю в плазме представляют ионы рабочего газа. Оценки показывают, что предельный ток, переносимый в разрядном промежутке только за счет газовых нейтралов, при давлении $7 \cdot 10^{-2}$ Па не превышает $4 \div 5$ А. В процессе функционирования магнетронного разряда происходит разрежение газа в кольцевой области ионизации (т.н. «rarefaction effect» – эффект разрежения), свойственное сильноточным формам магнетронного разряда [16]. Нехватка газовых нейтралов в области мишени приводит к снижению тока магнетрона практически сразу после начала импульса и его полному обрыву приблизительно через $300 \div 400$ мкс от начала импульса (рис. 3.10). После погасания разряда, наблюдается пауза порядка $100 \div 200$ мкс, в течение которой происходит приток нейтралов рабочего газа в зону ионизации из окружающего объема. По достижении требуемой минимальной концентрации возможны повторные попытки зажигания разряда, однако уже с меньшей по сравнению с первым импульсом амплитудой и длительностью импульса тока ввиду более низкой концентрации накопившихся в зоне ионизации нейтралов газа.

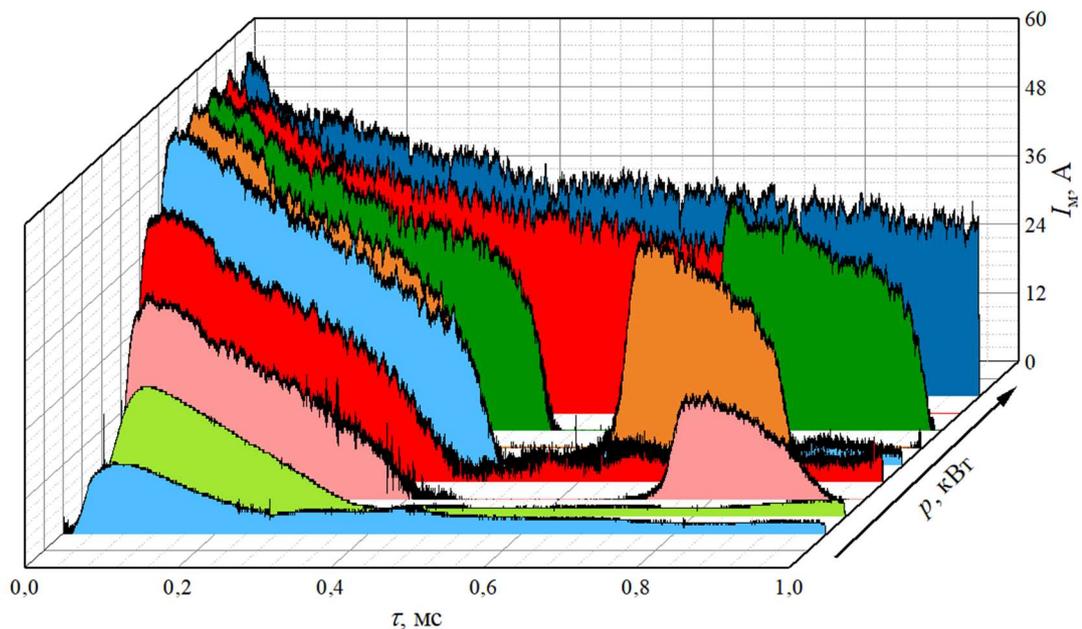


Рисунок 3.10 – Осциллограммы импульсов тока магнетронного разряда для мишени из хрома в зависимости от прикладываемой мощности. Рабочее давление $6,7 \cdot 10^{-2}$ Па

В этих условиях, при фиксированном рабочем давлении (расходе рабочего газа), увеличение прикладываемого напряжения обеспечивает увеличение энергии ионов и

коэффициента распыления материала мишени, что обеспечивает, в свою очередь, поставку в зону ионизации дополнительных атомов металла с более низким потенциалом ионизации по сравнению с рабочим газом (6,7 эВ и 15,7 эВ для хрома и аргона, соответственно). При этом, наблюдается удлинение стадии горения первого импульса магнетронного разряда и его амплитуды.

При достижении определенной мощности магнетронный разряд переходит в квазистационарную форму, в которой обрывы тока не наблюдаются в течение всей длительности прикладываемого импульса напряжения (до 1 мс), ограниченного только накопительной емкостью источника питания. При этом, наблюдается строгая корреляция зависимости пороговых значений мощности, прежде всего, с коэффициентом распыления используемого материала мишени. Например, переход магнетронного разряда в режим самораспыления, наблюдаемый для медной мишени при токе разряда приблизительно 20 А (рис. 3.4), для хромовой мишени наблюдается приблизительно при токе 40 А. При этом, коэффициенты распыления меди и хрома составляют 2,3 и 1,1 ат./ион соответственно при одинаковой энергии ионов (500 эВ).

В диапазоне рабочего давления ниже 0,1 Па, который для стандартных планарных магнетронных систем в сильноточном режиме, как правило, не является рабочим по причине высокой вероятности погасания разряда, в разряде с дополнительной инъекцией электронов наблюдается наиболее резкий рост доли ионов металла, обусловленный в т.ч. увеличением напряжения разряда (рис. 3.11 а). Полный ионный ток из плазмы, включающий как газовый, так и металлический ионные компоненты, при снижении рабочего давления с $2 \cdot 10^{-1}$ до $3,3 \cdot 10^{-2}$ Па возрастает на порядок величины. При амплитуде тока магнетрона 40 А, снижении рабочего давления до $3,3 \cdot 10^{-2}$ Па и увеличении напряжения горения разряда до 1080 В, доля металлического ионного компонента в плазме достигает 90 % (рис. 3.11б).

Характерный спектр ионов из плазмы магнетронного разряда, функционирующего на хромовой мишени – материале с коэффициентом распыления больше 1, показан на рисунке 3.12. Измерение спектра производилось в конце импульса тока разряда. Средняя зарядность ионов металла для медной и хромовой мишеней составляли 1,07 и 1,05 соответственно.

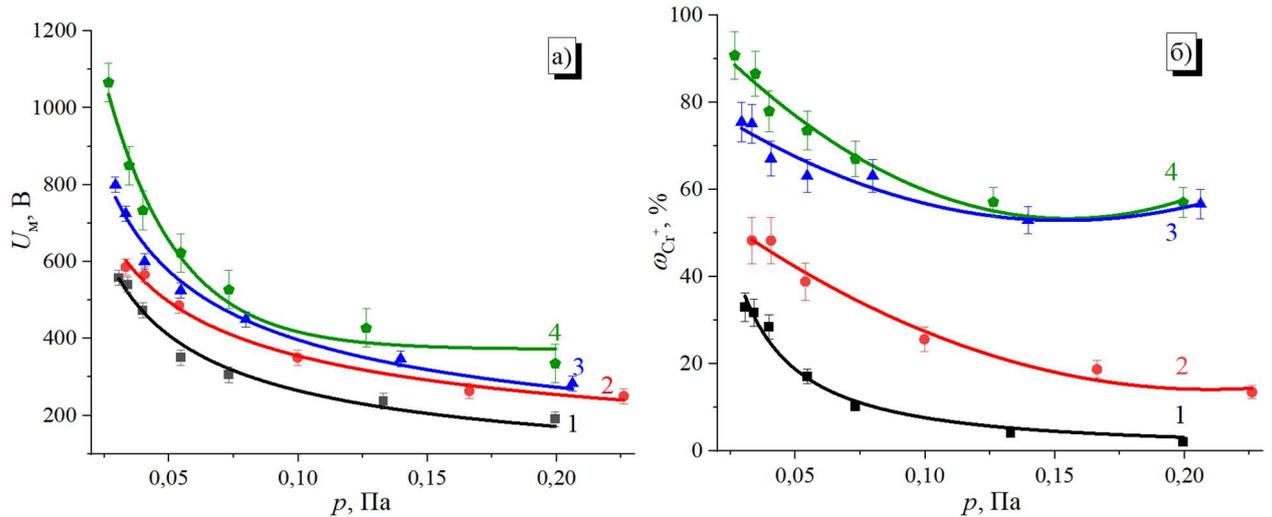


Рисунок 3.11 – Влияние рабочего давления на параметры магнетронного разряда с инъекцией электронов: а – напряжение магнетронного разряда; б – доля металлического ионного компонента. Ток магнетрона: 1 – 10 А; 2 – 20 А; 3 – 30 А; 4 – 40 А. Ток инжектированных электронов 1,3 А

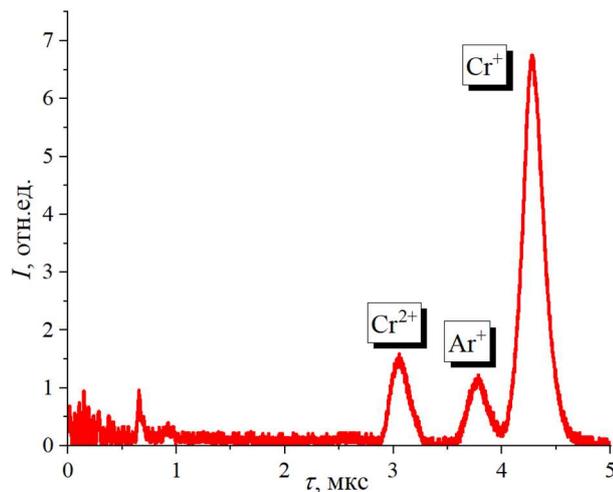


Рисунок 3.12 – Масс-зарядовый состав плазмы магнетронного разряда. Материал мишени магнетрона – хром. Напряжение магнетрона – 1070 В, ток магнетрона – 40 А, рабочее давление – $2,7 \cdot 10^{-2}$ Па

Кратное снижение рабочего давления магнетронного разряда, обеспечивающее снижение вероятности перезарядки ионов, а также функционирование разряда при большем напряжении обеспечивают условия для генерации многозарядных ионов металла. На рисунке 3.13 показан характерный спектр ионов из плазмы магнетронного разряда при распылении циркониевой мишени. Ключевым отличием данного материала,

например, от меди, является низкий коэффициент ионного распыления (0,75 ат./ион при $E_i=600$ эВ [104]). Для данного материала наблюдается наличие многозарядных ионов с максимальной зарядностью до 3+. Стоит отметить, что резкое увеличение тока двухзарядных ионов наблюдается именно в области низкого рабочего давления (рис. 3.14). При этом ионы с зарядностью 3+ начинают наблюдаться только в области предельно низкого рабочего давления уровня $4 \cdot 10^{-2} \div 5,3 \cdot 10^{-2}$ Па, являющейся нерабочей для стандартных планарных магнетронов в HIPIMS режиме.

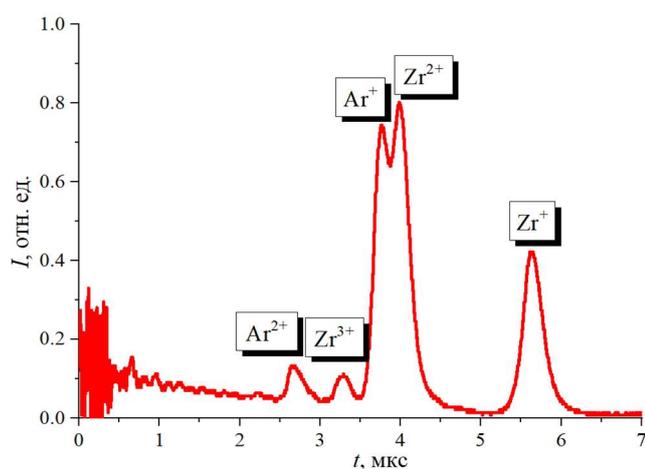


Рисунок 3.13 – Масс зарядовый состав плазмы магнетронного разряда. Материал мишени – цирконий. Ток магнетрона 70 А, ток инжектированных электронов 1,5 А, напряжение магнетрона 466 В

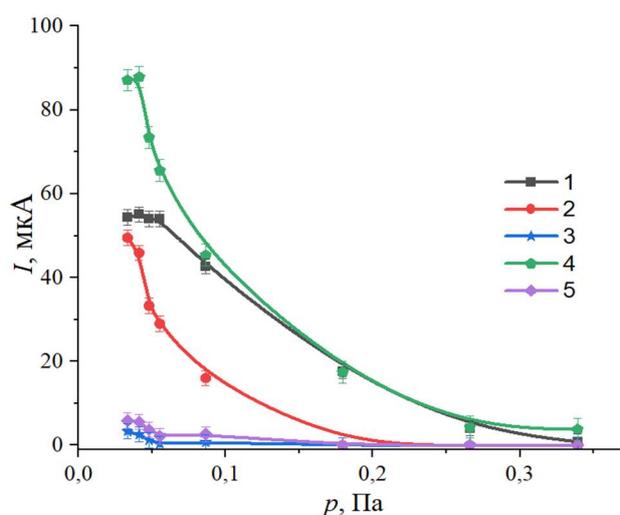


Рисунок 3.14 – Зависимость компонентов ионного тока от рабочего давления для циркониевой мишени. Ионные компоненты: 1 – Zr⁺; 2 – Zr²⁺; 3 – Zr³⁺; 4 – Ar⁺; 5 – Ar²⁺. Ток магнетрона 70 А, ток инжектированных электронов 1,3А

Проведенные эксперименты показали, что минимальное рабочее давление магнетронного разряда в сильноточной форме практически одинаково для материалов, коэффициент распыления которых отличается практически в два раза: 2,3 и 1,3 ат./ион для меди и хрома соответственно при энергии бомбардирующих ионов 600 эВ. Это еще раз подтверждает тезис о том, что роль газовых ионов в режиме самораспыления можно считать пренебрежимо малой [103].

3.3. Генерация плазмы магнетронного разряда с преобладанием газового ионного компонента

Наличие независимого источника инжектированных электронов с регулируемым током и возможность, таким образом, дополнительного изменения параметров магнетронного разряда открывает возможности получения плазмы в сильноточном импульсном режиме не только с высокой долей металлического ионного компонента, но и газового. В классической одноступенчатой магнетронной распылительной системе, этот режим реализуется только при относительно низком напряжении и токе магнетронного разряда, когда интенсивного ионного распыления катода не происходит, а плазма состоит преимущественно из ионов рабочего газа. Однако ввиду низкой плотности ионного тока такой режим не представляет практической ценности.

Очевидно, что для генерации плазмы магнетронного разряда с высокой долей газового ионного компонента напряжение разряда должно быть минимальным для снижения ионного распыления мишени и уменьшения «примеси» ионов металла. С другой стороны, максимум сечения ионизации большинства рабочих газов (аргон, азот, кислород) лежит в диапазоне 80÷100 эВ [104]. Принимая во внимание, что величина катодного падения в магнетронном разряде низкого давления, обеспечивающая энергию электронов и ионов, составляет порядка $(0,8\div 0,9) \cdot U_{\text{разр}}$ [91, 106] можно сделать вывод, что оптимальные значения напряжения для «нераспыляющего» магнетронного разряда должны лежать в диапазоне 100÷200 В. Ранее такой «нераспыляющий» режим в сильноточном импульсном магнетронном разряде был получен при использовании водорода в качестве рабочего газа [107, 108].

Для того чтобы обеспечить столь существенное снижение напряжения магнетронного разряда в сильноточной форме необходимо существенно увеличить ток

инжектируемых электронов. Это может быть достигнуто либо путем увеличения тока вакуумного дугового разряда, либо увеличением площади эмиссионной апертуры. Причем, для генерации плазмы в фиксированных рабочих режимах и увеличения ресурса катода дугового разряда более предпочтительным будет являться увеличение площади эмиссионной апертуры.

Дополнительным положительным фактором, обеспечивающим увеличение доли газового ионного компонента в плазме магнетронного разряда, является увеличение средней температуры плазменных электронов при снижении давления и смещении высокоэнергетического хвоста функции максвелловского распределения в сторону больших энергий [109, 110]. Это, в свою очередь, увеличивает количество электронов способных к ионизации рабочего газа, имеющего больший потенциал ионизации по сравнению с металлом.

На рисунке 3.15 показана зависимость напряжения магнетронного разряда от тока инъекции для двух значений рабочего давления. Для одной и той же величины тока инъекции, влияние на характеристики магнетронного разряда тем сильнее, чем ниже рабочее давление. При более высоком рабочем давлении (рис. 3.15, линия 1) наклон ВАХ магнетронного разряда более плавный. В этом случае, влияние дополнительно инжектированных электронов на напряжение магнетронного разряда оказывается не столь существенным и составляет около 100 В. Однако при переходе к более низкому рабочему давлению (рис. 3.15, линия 2) напряжение горения разряда резко возрастает с 520 до 700 В. В этом случае инъекция электронов с тем же током позволяет изменить напряжение горения разряда при фиксированном значении тока магнетрона уже почти на 200 В.

На рисунке 3.16 показано, как происходит трансформация ионного состава плазмы магнетрона при изменении тока инъекции и постоянном токе магнетронного разряда (20 А). Функционирование магнетронного разряда в области предельно низкого рабочего давления ($2,7 \cdot 10^{-2}$ Па) в сочетании с низким током инжектированных электронов (1,3 А) обеспечивают условия, в которых напряжение магнетронного разряда составляет 600 В, а доля ионов аргона в плазме составляет 49 %. Увеличение тока инъекции с 1,3 до 4,2 А обеспечивают снижение напряжения магнетронного разряда с 600 до 240 В. При этом доля ионов аргона в плазме увеличивается с 49 до 94 %.

Магнетронный разряд имеет растущую ВАХ. При увеличении тока магнетронного разряда с 20 до 70 А, напряжение магнетронного разряда увеличивается с 600 до 750 В (рис. 3.16а и 3.17а). Увеличение напряжения разряда и энергии ионов приводит к более интенсивному распылению катода, при этом доля ионов рабочего газа (аргона) в плазме снижается с 51 до 30 %. В этом случае увеличение тока инжекции с 1,3 до 4 А приводит к снижению напряжения разряда до 590 В, и росту доли ионов аргона с 30 % до 76 %.

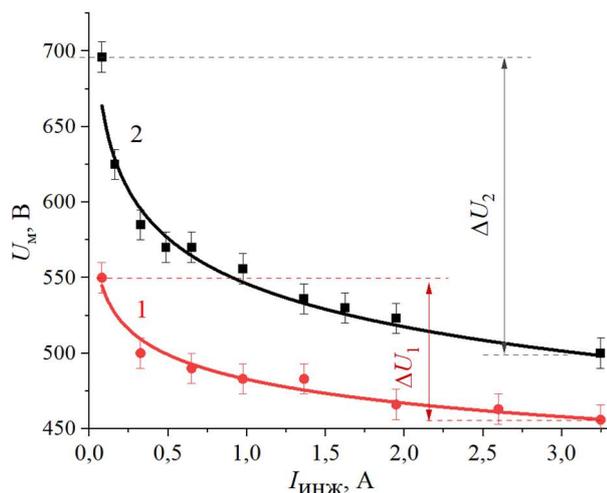


Рисунок 3.15 – Зависимость напряжения горения магнетронного разряда от тока инжектируемых электронов для мишени из хрома. Рабочее давление: 1 – $5,3 \cdot 10^{-2}$ Па; 2 – $4 \cdot 10^{-2}$ Па. Ток магнетрона 20 А

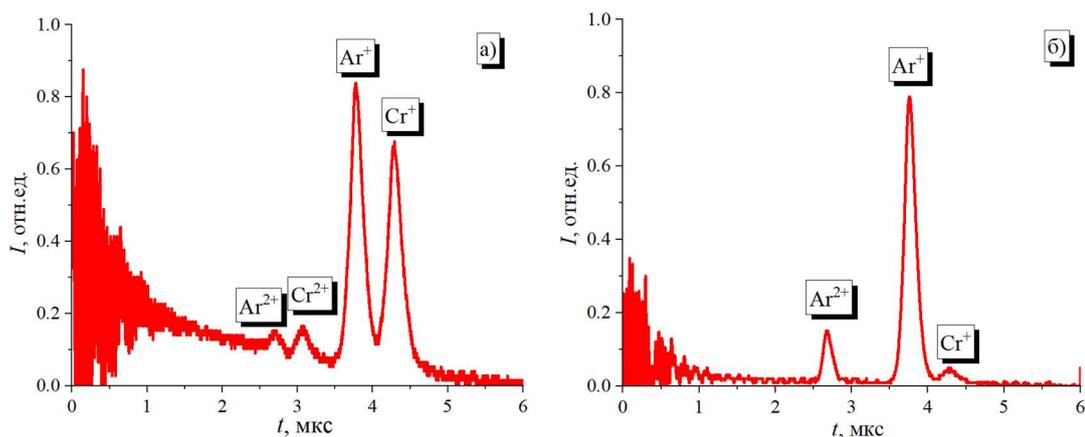


Рисунок 3.16 – Масс-зарядовый состав ионов плазмы магнетрона в зависимости от параметров магнетронного разряда: а) ток магнетрона 20 А, ток инжектированных электронов 1,3 А, напряжение магнетрона 600 В; б) ток магнетрона 18 А, ток инжектированных электронов 4,2 А, напряжение магнетрона 240 В. Рабочее давление $3,3 \cdot 10^{-2}$ Па

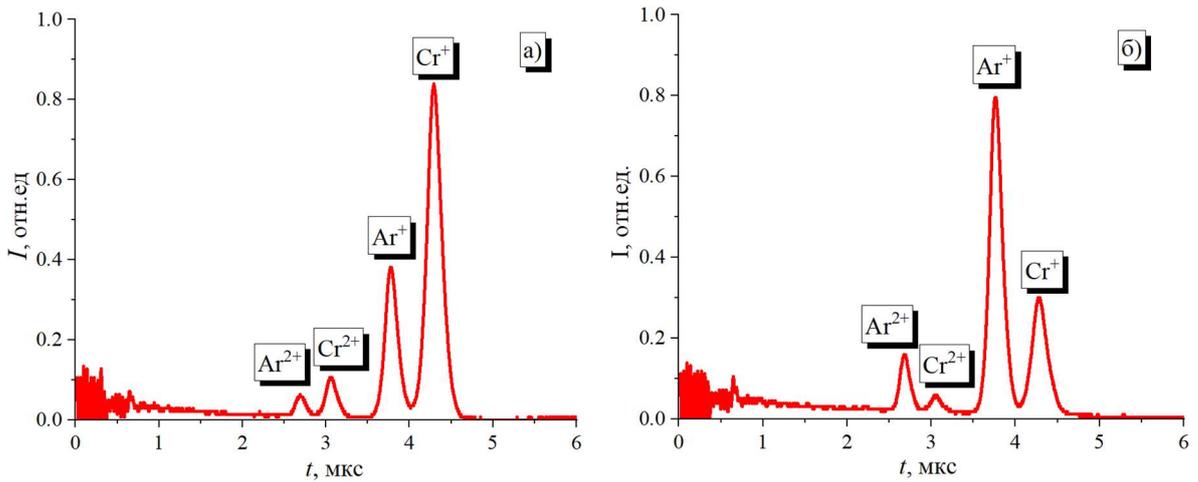


Рисунок 3.17 – Масс-зарядовый состав ионов плазмы магнетрона при: а) напряжение магнетрона 750 В, ток инжектированных электронов 1,3 А, б) напряжение магнетрона 590 В, ток инжектированных электронов 4 А. Рабочее давление 0,5 Па, ток магнетрона 70 А

При работе с молекулярными газами (N_2 , H_2), изменение рабочего давления и тока магнетронного разряда приводит также к перераспределению атомарного и молекулярного ионного компонентов газа. При фиксированном токе магнетронного разряда и токе инжектированных электронов, снижение рабочего давления так же, как и при работе в режиме самораспыления, приводит к пропорциональному увеличению ионного сигнала на коллектор, что, очевидно, связано с уменьшением транспортных потерь и резонансной перезарядкой ионов (рис. 3.18).

При минимальном рабочем давлении ($4 \cdot 10^{-2}$ Па) увеличение амплитуды тока разряда обеспечивает не только рост амплитуды ионного тока, но и перераспределение амплитуды различных компонентов ионов азота (рис. 3.19). Так, до 30 А в спектре преобладает доля молекулярных ионов азота. При увеличении тока магнетрона выше 40 А, в плазме начинают преобладать ионы атомарного азота, что говорит об увеличении степени диссоциации молекул азота. Дальнейшее увеличение тока магнетрона и, соответственно, напряжения разряда, при фиксированном значении тока инжектированных электронов приводит к увеличению ионного распылению мишени и появлению сигнала ионов хрома с долевым содержанием 4 % и 6 % для токов магнетрона 40 А и 50 А, соответственно. Очевидно, что для компенсации этого эффекта необходимо дальнейшее повышение тока инжекции.

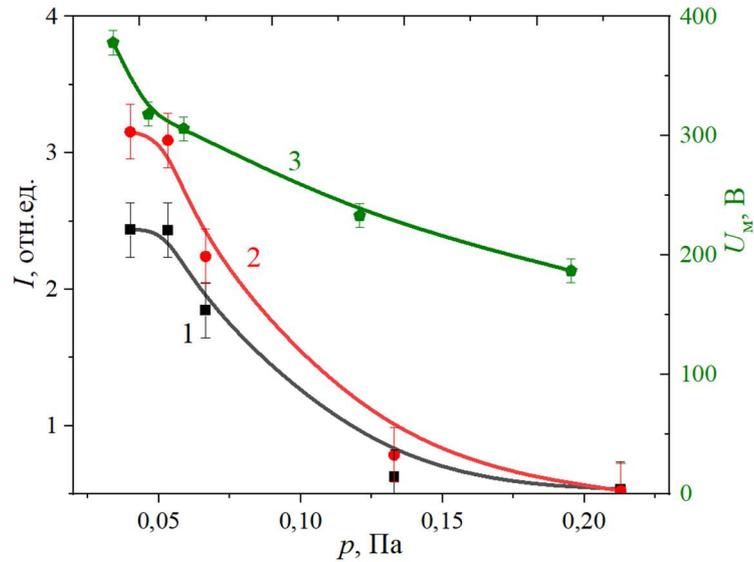


Рисунок 3.18 – Зависимость компонентов ионного тока (1 – N^+ ; 2 – N_2^+) и напряжения магнетронного разряда (3) от рабочего давления. Ток магнетрона 12 А, ток инжектированных электронов 3,9 А

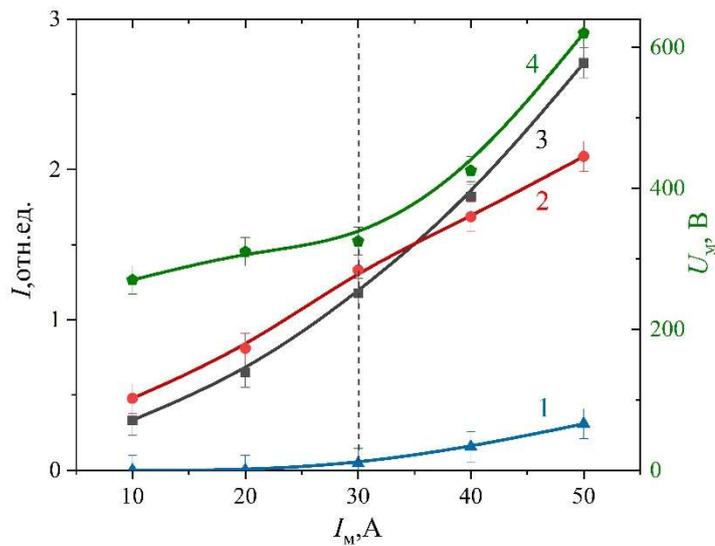


Рисунок 3.19 – Зависимость компонентов ионного тока (1 – Cr^+ ; 2 – N_2^+ ; 3 – N^+) и напряжения магнетронного разряда (4) от тока магнетронного разряда. Рабочее давление 0,04 Па, ток инжектированных электронов 3,2 А

3.4. Выводы по главе 3

1) Инжекция электронов из плазмы вакуумного дугового разряда в катодный слой магнетронного разряда позволяет снизить минимальное рабочее давление магнетрона вплоть до $2,5 \cdot 10^{-2}$ Па. Стабилизация тока магнетронного разряда при снижении рабочего

давления обеспечивает в режиме самораспыления рост доли ионов материала мишени в разрядной плазме вплоть до 90÷95%. Температура электронов при увеличении тока инжекции в режиме стабилизации тока магнетронного разряда существенно не возрастает, что позволяет сделать вывод о эффективной релаксации инжектированных электронов в области рейстрека.

2) Снижение рабочего давления магнетронного разряда в результате дополнительной инжекции электронов обеспечивает условия для получения многозарядных ионов в плазме магнетронного разряда, что связано не только с эффектом уменьшения транспортных потерь и перезарядки, но и увеличением напряжения горения разряда и, соответственно, энергии ионизирующих электронов.

3) Инжекция дополнительных электронов в катодный слой из плазмы независимого источника позволяет в одной разрядной системе обеспечить условия генерации как металлической плазмы с преобладанием одно- или многозарядных ионов металла (режим «самораспыления»), так и плотной плазмы с преобладанием газового ионного компонента («нераспыляющий» режим). При этом, переход от одного режима к другому осуществляется изменением тока инжекции, без изменения электродной конфигурации разрядной системы. Принципиальной возможностью системы является осуществление комбинированных «газо-металлических» режимов с плавной регулировкой газового и металлического ионного компонентов.

ГЛАВА 4. ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ И ИОННЫХ ПУЧКОВ НА ОСНОВЕ ИМПУЛЬСНОЙ МАГНЕТРОННОЙ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ С ИНЖЕКЦИЕЙ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ ПЛАЗМЫ ВАКУУМНОЙ ДУГИ

4.1. Использование магнетронной распылительной системы с инжекцией электронов для осаждения покрытий

4.1.1. Методика и техника эксперимента

На рисунке 4.1 представлена схема экспериментального стенда для проведения процесса осаждения покрытий. Внешний вид разработанного магнетрона с инжекцией электронов, используемого в процессе осаждения, представлен на рисунке 4.2.

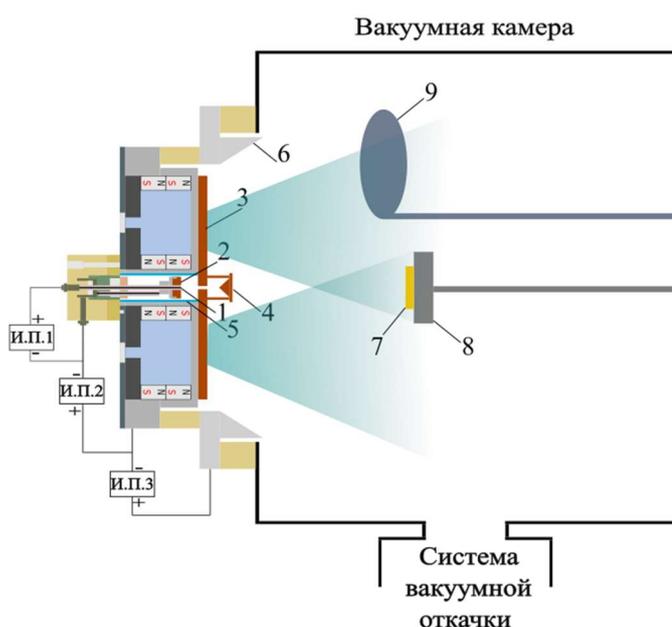


Рисунок 4.1 – Схема экспериментального стенда для осаждения покрытий с помощью магнетронного разряда с инжекцией электронов из плазмы вакуумно-дугового разряда: 1 – иницирующий электрод; 2 – катод вакуумной дуги; 3 – мишень магнетрона (катод); 4 – отражательный электрод; 5 – кварцевая трубка; 6 – анод магнетрона; 7 – образец; 8 – подложкодержатель; 9 – заслонка. Источники питания: ИП1 – иницирующего разряда; ИП2 – вакуумного дугового разряда; ИП3 – магнетронного разряда

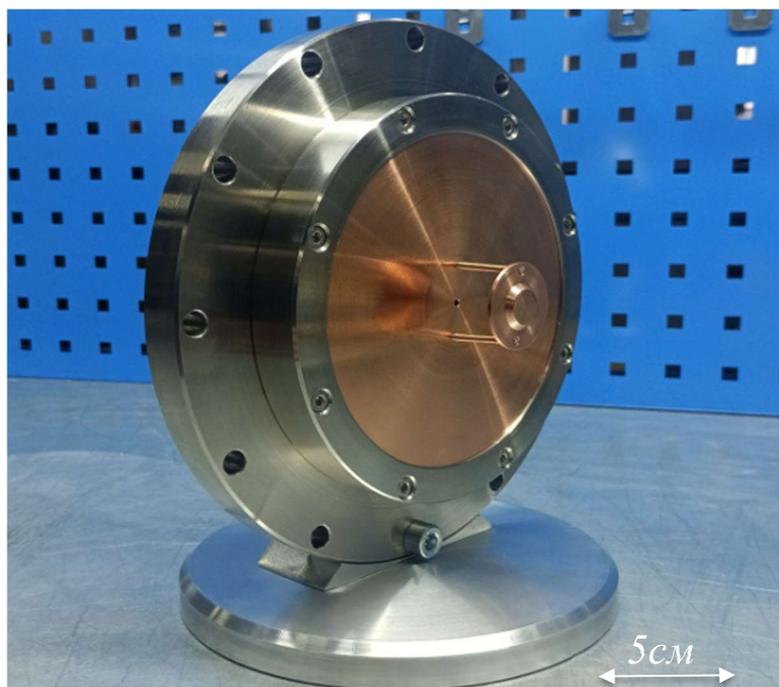


Рисунок 4.2 – Фотография планарного магнетрона с дополнительной инжекцией электронов и отражательным электродом

Для исследования микроструктуры поверхности использовался атомно-силовой микроскоп Solver P47 (NT–MDT, Россия) с использованием CSG01 кантилевера в контактном сканирующем режиме. Измерение шероховатости проводилось для трех размеров площадок: $1 \times 1 \text{ мкм}^2$, $5 \times 5 \text{ мкм}^2$, $15 \times 15 \text{ мкм}^2$. Обработка 3D-изображений осуществлялась с использованием программного пакета Image Analysis 2.0 (NT–MDT) и Gwyddion.

Плотность пленок определялась по результатам измерения массы и толщины напыленной пленки. Масса напыленной пленки определялась с помощью аналитических полумикровесов Госметр ВЛ-220М. Каждый образец взвешивался до и после напыления пленки.

Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре XRD-6000 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава определялся с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Измерения твердости и модуля упругости поверхностного слоя пленок проводились с использованием наноиндентора NanoTest 600, MicroMaterials. Значение твердости и модуля упругости каждой точки определялось усреднением по результатам 10 измерений.

Измерения поверхностной проводимости проводились стандартным 4-зондовым методом. Использовались контакты с подпружиненными позолоченными наконечниками. Расстояние между контактами составляло 1 мм. Ток через пленку составлял 3 мА. За результат бралось усредненное по 10 измерениям значение на разных участках образца в пределах площадки $2 \times 2 \text{ см}^2$. Для измерения падения напряжения на участке пленки использовался мультиметр Fluke 287 с использованием встроенной функции разделения постоянной и переменной составляющей измеряемого сигнала.

Измерение адгезии пленок проводилось методом отрыва по нормали к поверхности образца, на так называемой машине Себастьяна (рис. 4.3), представляющей собой рычаг второго рода. Площадь контактной площадки составляла $0,2 \text{ см}^2$. Предельная прочность контактного клея в условиях «контактная площадка – чистая поверхность металла», составляла $200 \div 250 \text{ кг/см}^2$. В ряде случаев для улучшения адгезии клея, поверхность пленки матировалась. Толщина пленок определялась по стандартной методике с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 на длине волны 629 нм (рис. 4.4).

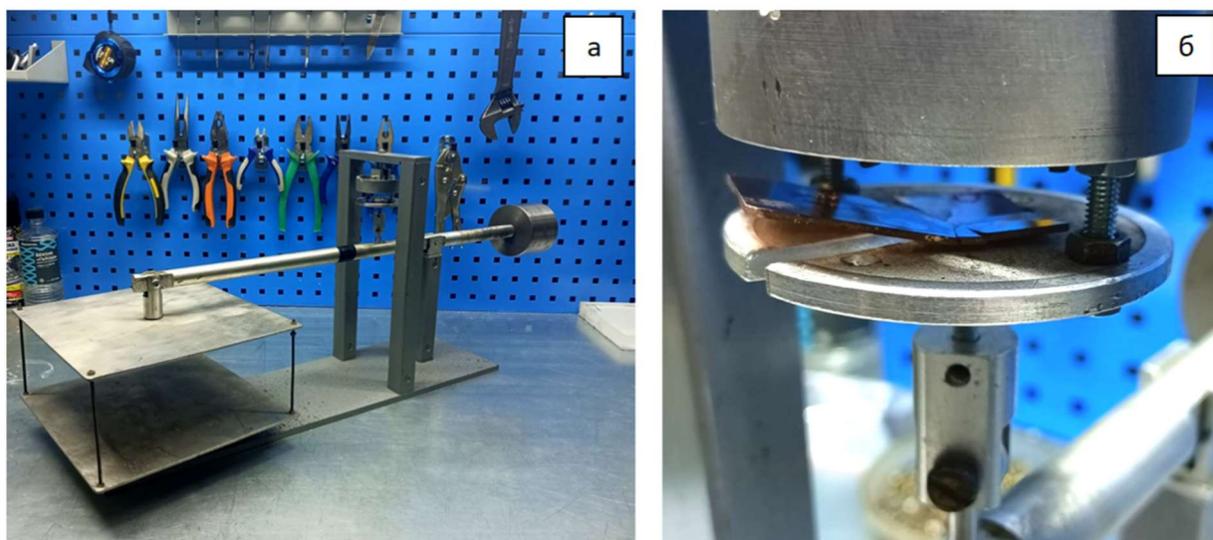


Рисунок 4.3 – Внешний вид станда для измерения адгезии пленок методом отрыва (а) и фотография подложки с приклеенной контактной площадкой (б)

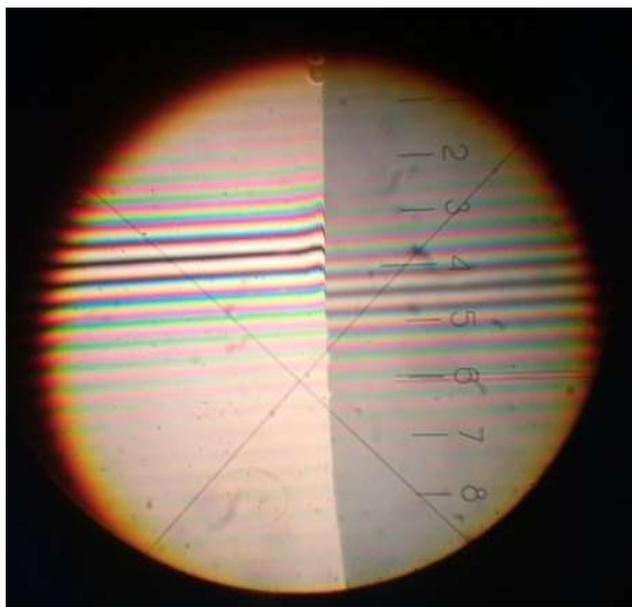


Рисунок 4.4 – Изображение интерференционной картины на границе пленки, полученное с помощью МИИ-4

4.1.2. Влияние инжекции электронов на скорость осаждения и качество покрытий

Напыление металлических покрытий в зависимости от тока инжекции производилось в течение 4 часов при частоте следования импульсов 17 Гц и длительности импульса магнетронного разряда $250 \div 400$ мкс. Давление рабочего газа (аргон) составляло 0,3 Па. В качестве подложек использовался кремний и предметное стекло. Подложки располагались на расстоянии 15 см от плоскости мишени магнетрона. Ток магнетронного разряда для каждого материала мишени выбирался, исходя из условий обеспечения преобладающей доли металлического ионного компонента, предварительно измеренного с использованием времяпролетного спектрометра. На рисунке 4.5 показана зависимость скорости осаждения медных и железных пленок от величины тока инжекции в режиме стабилизации напряжения магнетронного разряда в стандартном диапазоне рабочих давлений магнетронных распылительных систем (0,3 Па). Увеличение тока инжекции электронов в магнетронный разряд при постоянном напряжении на его электродах приводит к линейному увеличению его тока разряда и, соответственно, скорости распыления мишени. Инжекция в магнетронный разряд дополнительных 6 А электронов (при средней по импульсу величине тока магнетронного разряда 50 А) обеспечивает 4-х кратный рост скорости напыления медной пленки.

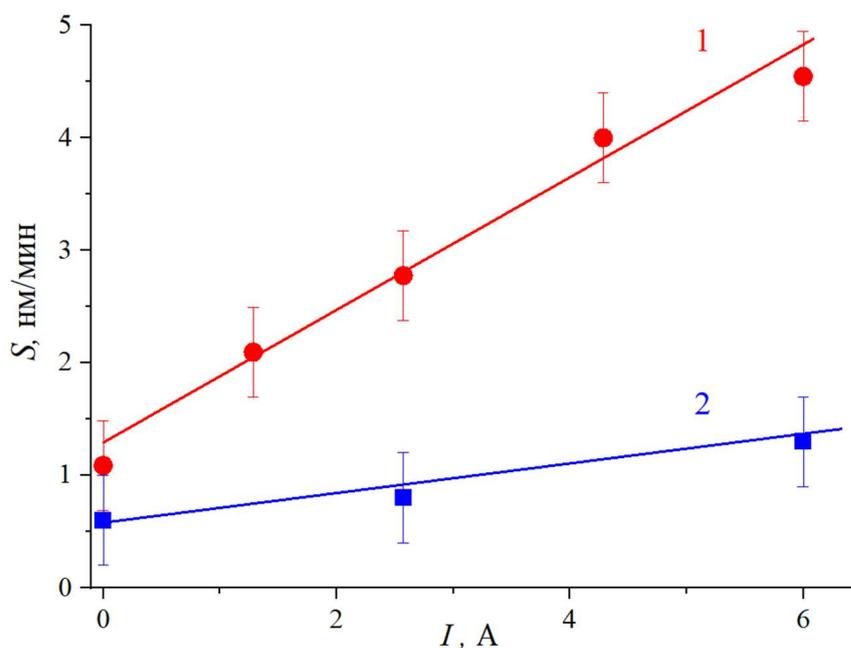


Рисунок 4.5 – Зависимость скорости осаждения покрытий от тока инжекции электронов в режиме стабилизации напряжения магнетронного разряда: 1 – медная мишень, напряжение магнетронного разряда 380 В; 2 – железная мишень, напряжение магнетрона 660 В. Рабочее давление 0,3 Па

В таблице 4.1 представлены изменения основных параметров медных пленок при изменении величины тока инжектированных электронов в режиме стабилизации напряжения горения магнетронного разряда. Эксперименты показывают, что с увеличением тока инжектированных электронов плотность осаждаемых покрытий и доля кристаллической фазы возрастают, при этом плотность осаждаемой медной пленки стремится к значениям плотности материала, полученного методом литья ($8,93 \text{ г/см}^3$). Увеличение плотности пленки с увеличением тока инжектированных электронов связано с ростом тока магнетронного разряда и, соответственно, концентрации плазмы, что в свою очередь способствует увеличению плотности ионного тока на подложку и удельной энергии на атом и, как следствие, увеличению их подвижности и плотности упаковки. Тенденция к увеличению плотности и степени кристалличности покрытий является положительным эффектом.

Увеличение тока инжекции в процессе осаждения покрытия способствует росту индекса пластичности и сопротивления пленки упругой деформации, что так же играет положительную роль в возможном применении данных пленок в качестве защитных покрытий.

На рисунке 4.6 представлены трехмерные изображения рельефа поверхности медных пленок для разной величины тока инжекции при постоянном напряжении магнетронного разряда. Эксперименты показывают, что увеличение тока инжекции приводит к увеличению шероховатости поверхности пленки. В сочетании с увеличением плотности пленки и поверхностной проводимости, такой набор свойств медных покрытий может представлять интерес для нанесения проводников и контактных площадок (с последующей пайкой) на электрических платах.

Таблица 4.1 – Зависимость параметров медных пленок от величины тока инжектированных электронов

Параметр	Ток инжекции, А				
	0,2	1,3	2,6	4,3	6
Плотность пленки, г/см ³	7,99	7,89	8,16	8,28	8,75
Среднеквадратичная шероховатость, нм	0,87	1,3	1,7	2,2	2,7
Степень кристалличности, %	70	74	74	78	78
Поверхностная проводимость, 10 ⁻⁶ Ом-м	0,36	0,46	0,54	1,1	0,6
Микротвёрдость, ГПа	3,94	–	3,96	–	3,71
Модуль упругости, ГПа	162	–	160	–	145
Индекс пластичности Н/Е	0,0243	–	0,0247	–	0,0254
Сопротивление материала пластической деформации Н ³ /Е ² , МПа	2,3	–	2,4	-	2,4

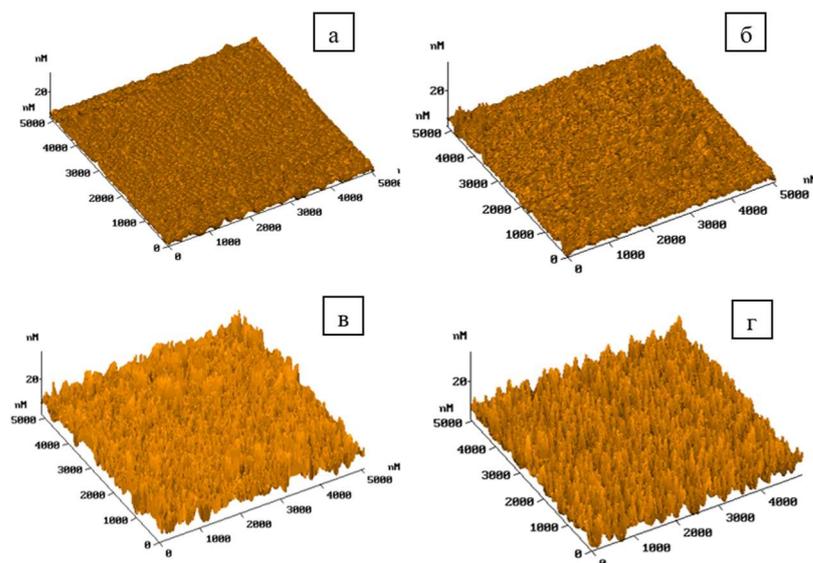


Рисунок 4.6 – Изображение поверхности напыленной пленки, полученное методом атомно-силовой микроскопии. Ток инжекции: а – 0,2 А; б – 1,3 А; в – 4,3 А; г – 6 А. Рабочее давление 0,3 Па

4.1.3. Влияние снижения рабочего давления на скорость осаждения и качество покрытий

Как было показано в разделе 3.1, при использовании магнетронного разряда с дополнительной инжекцией электронов для поддержания разряда в области низкого рабочего давления, наиболее эффективным является функционирование разряда в режиме стабилизации тока магнетрона. В этом случае, переход в область более низкого рабочего давления сопровождается увеличением напряжения горения разряда (рис. 3.6), что, в свою очередь, помимо уменьшения транспортных потерь распыленных атомов мишени на газовых нейтралах в пространстве дрейфа, обеспечивает увеличение энергии распыляющих ионов и, соответственно, скорости распыления.

Образцы напылялись в течение 3-х часов при частоте следования импульсов 25 Гц и длительности импульса тока магнетронного разряда 1 мс. В качестве подложек использовался кремний и предметное стекло. Подложки располагались на расстоянии 10 см от плоскости мишени магнетрона. Ток магнетронного разряда составлял 15 А. Экспериментальные исследования показали увеличение скорости распыления при снижении рабочего давления для всех используемых материалов мишеней магнетрона: медь, хром, цирконий (рис. 4.7). При этом, наблюдается строгая корреляция скорости

напыления с напряжением горения разряда, в частности, в области предельно низких значений давления, для которых характерен участок с наиболее резким ростом. Необходимо отметить, что попытки увеличения напряжения горения магнетронного разряда, функционирующего в самостоятельной форме в области низкого рабочего давления (ниже 0,1 Па), приводят либо к погасанию разряда, либо к нестабильной форме горения. В то же время, в магнетронном разряде с дополнительной инъекцией электронов в указанном диапазоне давлений пропуски импульсов тока не наблюдались.

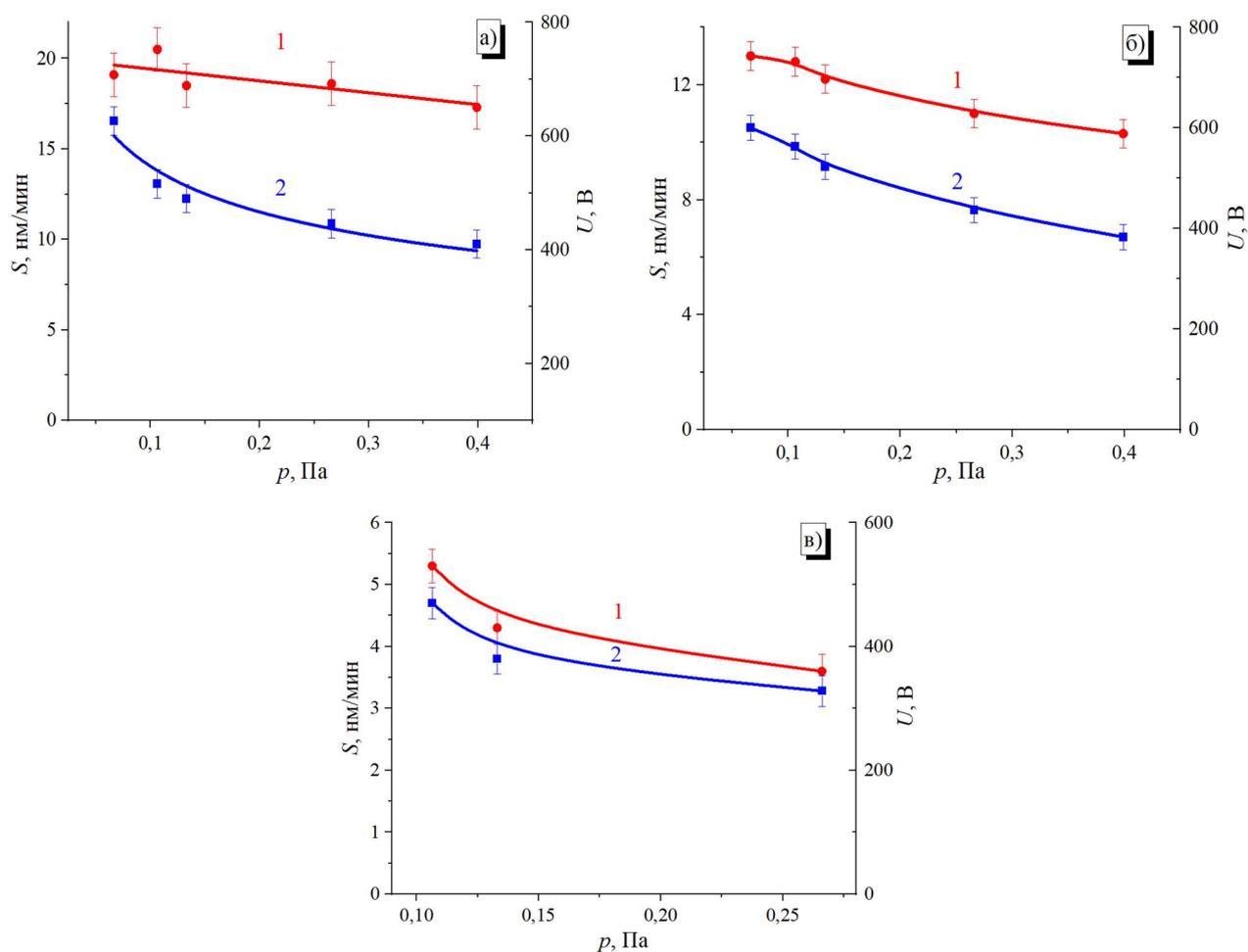


Рисунок 4.7 – Зависимость скорости напыления и напряжения магнетронного разряда от рабочего давления для разных материалов мишени магнетрона: а – медная мишень; б – мишень из хрома; в – циркониевая мишень. 1 – скорость осаждения, 2 – напряжение магнетрона. Ток магнетрона 15 А, ток инъекции 0,7 А

Наибольший эффект снижения шероховатости поверхности покрытий при снижении рабочего давления отмечен для медных пленок (в 2÷2,5 раза) (рис. 4.8).

Соответствующие 3D-изображения поверхности пленок для медной мишени при снижении рабочего давления представлены на рисунке 4.9.

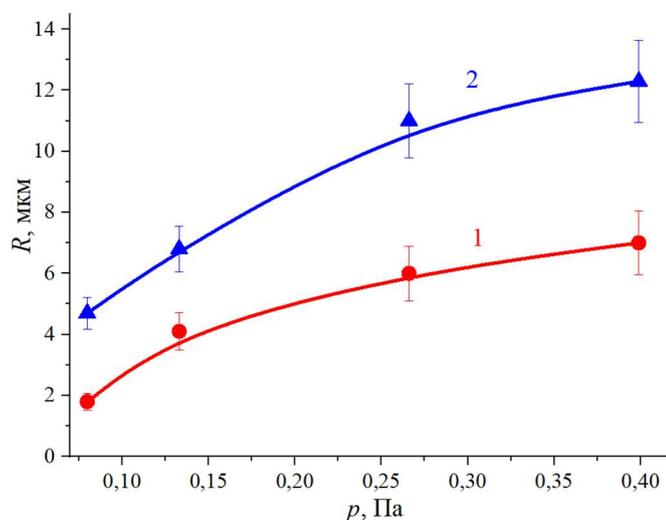


Рисунок 4.8 – Значения среднеквадратичной шероховатости поверхности пленок меди для площадки: 1 – 1x1 мкм²; 2 – 15x15 мкм². Ток магнетрона 15 А, ток инжекции 0,7 А

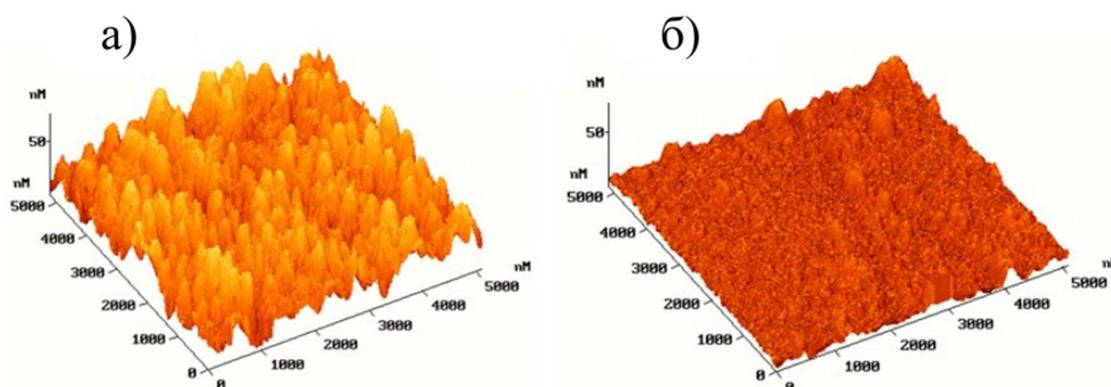


Рисунок 4.9 – 3D-изображение поверхности пленок меди в зависимости от давления рабочего газа в процессе магнетронного осаждения: а – 0,4 Па; б – 0,07 Па. Ток магнетронного разряда 15 А, ток инжекции 0,7 А

Величина рабочего давления оказывает влияние на качество осаждаемых покрытий, прежде всего, их адгезию. В результате столкновений с нейтралами рабочего газа в пространстве дрейфа, атомы металла приходят на подложку с меньшей энергией. При этом высокая концентрация нейтралов рабочего газа (порядка 10^{13} – 10^{14} см⁻³ при

типичном уровне давления процесса магнетронного распыления $0,2-0,7$ Па) приводит к ситуации, когда поток атомов рабочего газа становится сопоставим, либо даже выше потока атомов осаждаемого металла. Именно по этим причинам снижение рабочего давления является ключевым фактором улучшения качества напыляемых покрытий. Экспериментальные исследования показали, что для образцов, полученных при давлении $0,4$ Па (рис.4.10, образец №3) по истечении 3 месяцев наблюдалось практически полное отслоение пленки по всей поверхности образца. При этом, толщина пленок на всех образцах различалась не более, чем на 200 нм и не превышала 1 мкм. Отметим, что на покрытии, полученном при давлении $7 \cdot 10^{-2}$ Па по истечении трех месяцев эффекта отслоения пленки ни на одном участке образца не наблюдалось.

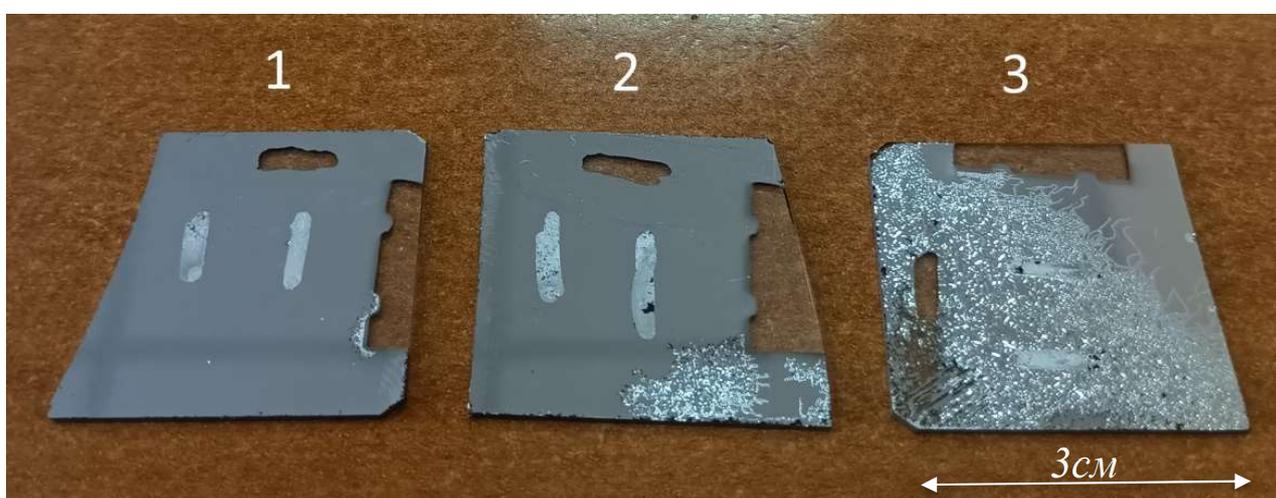


Рисунок 4.10 – Фотография пленок хрома, полученных при разном рабочем давлении:

1 – $7 \cdot 10^{-2}$ Па; 2 – $0,27$ Па; 3 – $0,4$ Па

4.2. Ионный источник на основе импульсного магнетронного разряда с инъекцией электронов

Исследования, проведенные в разделе 3.4, показывают, что исследуемая разрядная система на основе магнетронного разряда с инъекцией электронов может быть использована как генератор плазмы в источниках ионов как газа, так и металла. Внешний вид экспериментального стенда для проведения процесса ионной имплантации с использованием разработанной магнетронной разрядной системы представлен на рисунке 4.11. На рисунке 4.12 представлена фотография ионного источника и фотография свечения плазмы области ионно-оптической системы.

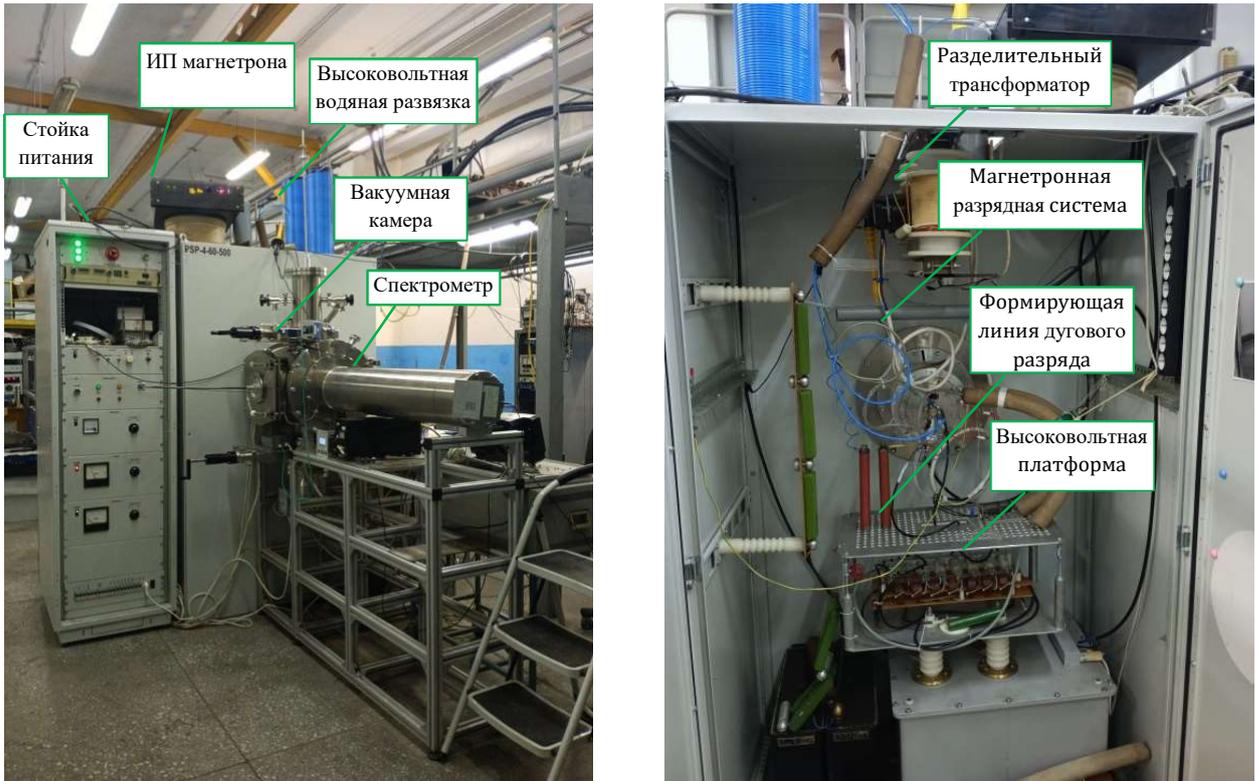


Рисунок 4.11 – Внешний вид экспериментального стенда для проведения ионной имплантации с одновременным измерением масс-зарядового состава ионного пучка

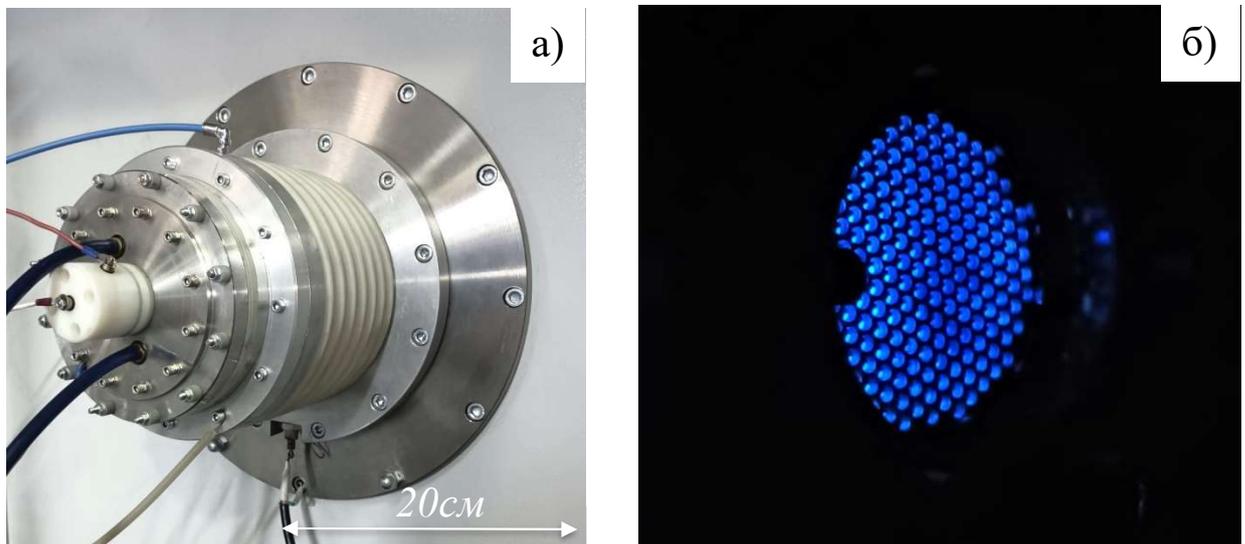


Рисунок 4.12 – Фотографии ионного источника на основе планарного магнетрона с инъекцией электронов из вакуумного дугового разряда (а) и свечения плазмы в области ионно-оптической системы (б)

Вольтамперные характеристики ионного источника представлены на рисунке 4.13. В диапазоне рабочих значений тока магнетронного разряда 10–80 А зависимость

ионного тока выходит в насыщение при ускоряющем напряжении выше 15 кВ. При токах магнетронного разряда выше 30 А, многоапертурный электрод дополнительно перекрывался мелкоструктурной сеткой с размером ячейки $1 \times 1 \text{ мм}^2$ и геометрической прозрачностью 50 %. Многоапертурный электрод и мелкоструктурная сетка обеспечивали пятикратный перепад давления между областями генерации плазмы и ускорения ионов.

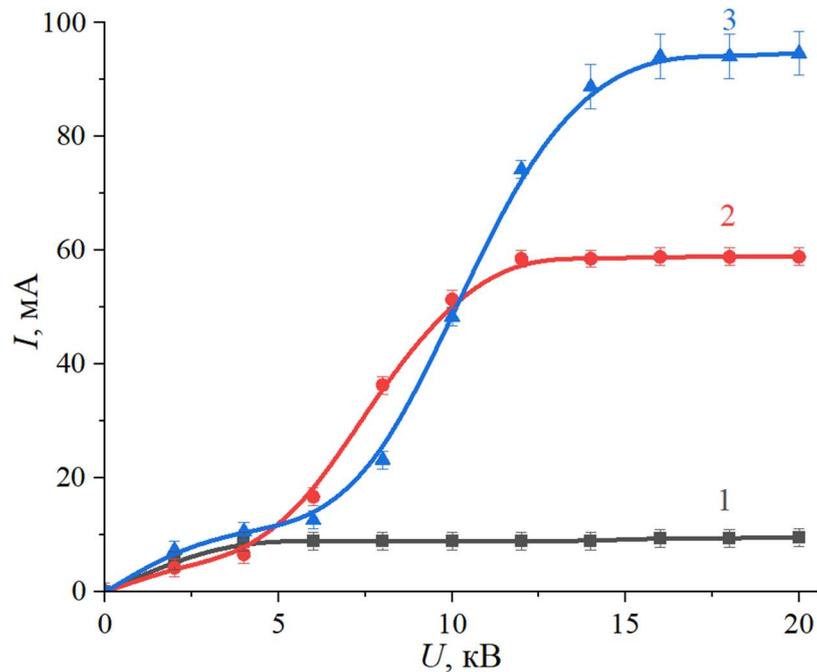


Рисунок 4.13 – Зависимость полного ионного тока ионного пучка от ускоряющего напряжения: 1 – ток магнетронного разряда 10 А; 2 – ток магнетронного разряда 40 А; 3 – ток магнетронного разряда 70 А. Давление в области транспортировки пучка $0,93 \cdot 10^{-2}$ Па, рабочий газ – аргон

Измерения подвижным цилиндром Фарадея показали, что радиальное распределение плотности ионного тока пучка имеет колоколообразную форму (рис. 4.14а). Эксперименты показали, что наличие отражательного электрода не оказывает заметного влияния на радиальное распределение. Этот результат можно считать вполне ожидаемым, поскольку данный электрод расположен в стороне от основной области распыления и ионизации, из которой происходит распространение ионов в сторону эмиссионного электрода.

Увеличение тока магнетронного разряда приводит к соответствующему увеличению плотности ионного тока пучка. При снижении рабочего давления в режиме стабилизации тока магнетронного разряда также наблюдается увеличение плотности тока ионного пучка (рис. 4.14б), обусловленное как ростом напряжения магнетронного разряда при переходе в область более низкого давления газа, так и снижением транспортных потерь ионов на процессах рассеяния и перезарядки. Типичные осциллограммы ионного тока на цилиндр Фарадея в центре камеры для различных значений тока магнетрона представлены на рисунке 4.15.

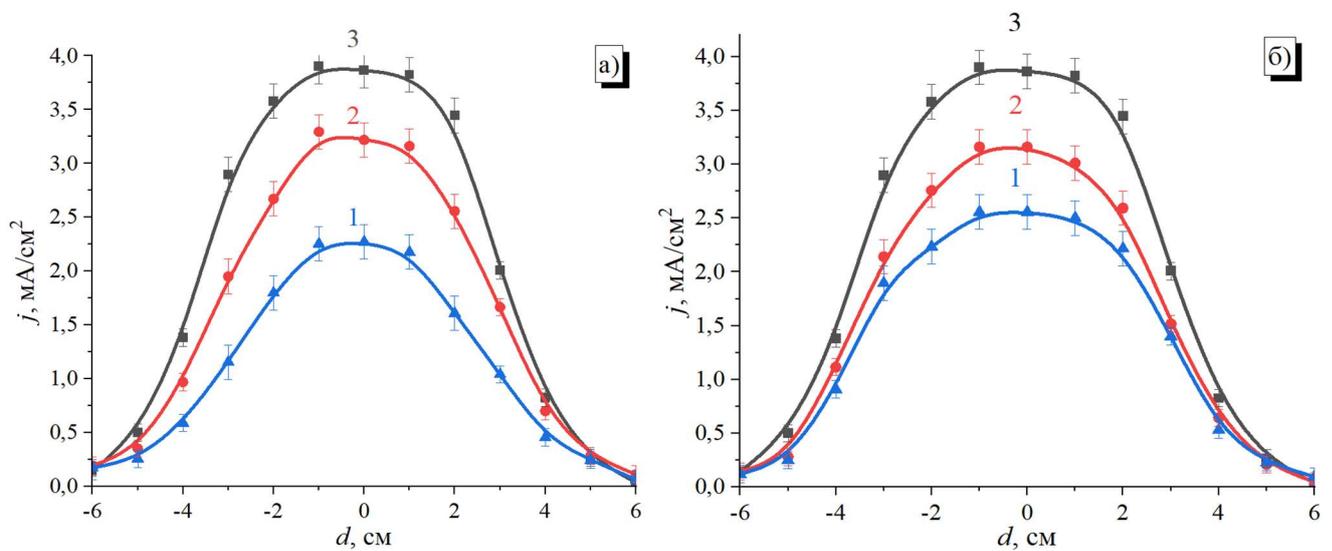


Рисунок 4.14 – Радиальное распределение плотности ионного тока пучка для различных значений тока магнетронного разряда в зависимости от тока магнетронного разряда (а): 1 – 40 А; 2 – 60 А; 3 – 80 А (давление в области транспортировки пучка $0,8 \cdot 10^{-2}$ Па) и давления в области транспортировки пучка (б): 1 – $3 \cdot 10^{-2}$ Па; 2 – $1,9 \cdot 10^{-2}$ Па; 3 – $0,8 \cdot 10^{-2}$ Па (ток магнетронного разряда 80 А). Циркониевая мишень, ускоряющее напряжение 22 кВ, рабочий газ – аргон

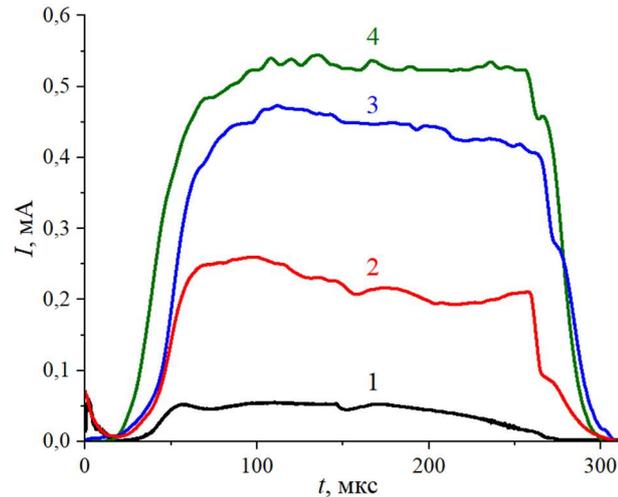


Рисунок 4.15 – Осциллограммы импульсов ионного тока на цилиндр Фарадея для различных значений тока магнетронного разряда: 1 – 10 А; 2 – 30 А; 3 – 50 А; 4 – 70 А.

Рабочее давление в области генерации плазмы $4,7 \cdot 10^{-2}$ Па

Использование экспандера под потенциалом анода позволяет в ряде случаев упростить конструкцию разрядной системы и обеспечить однородность генерируемой плазмы, однако положительный электрический потенциал увеличивает вероятность преждевременного ухода на стенки экспандера (анода) электронов до их термализации, что, в свою очередь, снижает ионизацию и величину извлекаемого ионного тока и, как следствие, эффективность ионного источника. Одним из способов решения указанной проблемы может быть подача отрицательного потенциала на стенки экспандера, как от независимого регулируемого источника питания, так и простым соединением с катодом магнетрона. В этом случае, экспандер может играть роль полого катода, обеспечивая дополнительную осцилляцию электронов и ионизацию атомов рабочего газа и распыляемого материала в объеме экспандера и, соответственно, извлекаемого ионного тока. На рисунке 4.16 представлена схема эксперимента по влиянию потенциала экспандера на эмиссионный ионный ток и масс-зарядовый состав плазмы магнетронного разряда.

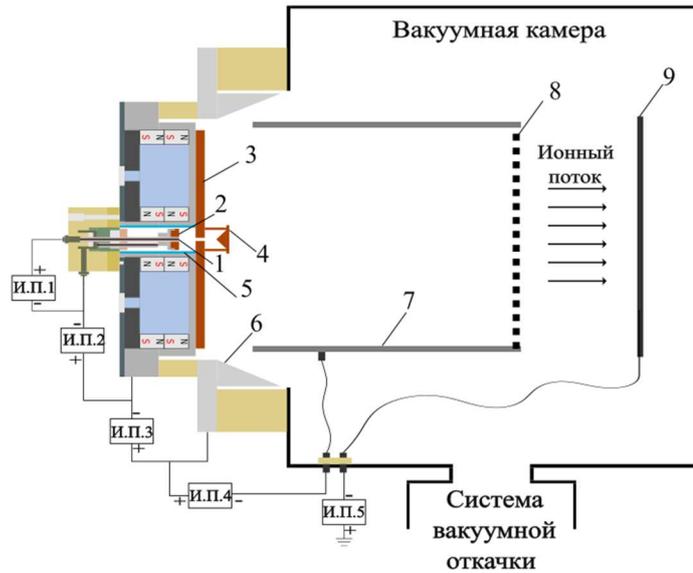


Рисунок 4.16 – Схема эксперимента по влиянию потенциала экспандера на эмиссионный ток: 1 – инициирующий электрод; 2 – катод вакуумной дуги; 3 – мишень магнетрона (катод); 4 – отражательный электрод; 5 – кварцевая трубка; 6 – анод магнетрона; 7 – экспандер; 8 – сетка; 9 – коллектор. Источники питания: ИП1 – инициирующего разряда; ИП2 – вакуумного дугового разряда; ИП3 – магнетронного разряда; ИП4 – отрицательного смещения экспандера; ИП5 – отрицательного смещения коллектора

Для возможности аксиального перемещения вдоль экспандера в данном эксперименте использовался магнетрон с меньшим диаметром распыляемого катода-мишени 4 (5 см). Мишень была выполнена из меди. Для большей стабильности разряд функционировал в DC режиме. Магнетрон был расположен на торце полого экспандера 7 диаметром 17 см и длиной 20 см, выполненным из нержавеющей немагнитной стали. Геометрическая прозрачность сетки на торце экспандера 7 составляла 50 %. Ионный ток извлекался на коллектор 10 площадью 250 см^2 , расположенный на расстоянии 2 см от сетки на торце экспандера. Отрицательный (относительно экспандера 7) потенциал коллектора 10 составлял 150 В. Данный потенциал обеспечивал характерное насыщение боровского ионного тока на ВАХ коллектора. Ток магнетронного разряда составлял 500 мА при напряжении между его электродами 400 В. Посредством аксиального смещения планарной магнетронной системы (включая катодный блок и анод магнетрона б) относительно неподвижного экспандера 7, изменялась рабочая длина экспандера, с границы которого осуществлялся отбор ионов и формирование пучка 9.

На рисунке 4.17 представлена зависимость ионного тока от расстояния между катодом магнетрона и торцом экспандера, т.е., по сути, от рабочей длины экспандера. Максимальные значения ионного тока наблюдается для минимального расстояния между мишенью магнетрона и сеточным торцом экспандера, что, несомненно, связано с тем, что концентрация плазмы достаточно быстро снижается по мере удаления от мишени магнетрона. В тоже время, подача на экспандер отрицательного потенциала, равного потенциалу катода (мишени) магнетрона уровня 450 В позволяет увеличить извлекаемый ионный ток практически в 4 раза. В тех случаях, когда ионное распыление стенок экспандера может быть нежелательным, отрицательный потенциал экспандера может быть снижен до величины порядка 100 В. Потенциал такой величины обеспечит увеличение извлекаемого ионного тока примерно в 2–2,5 раза.

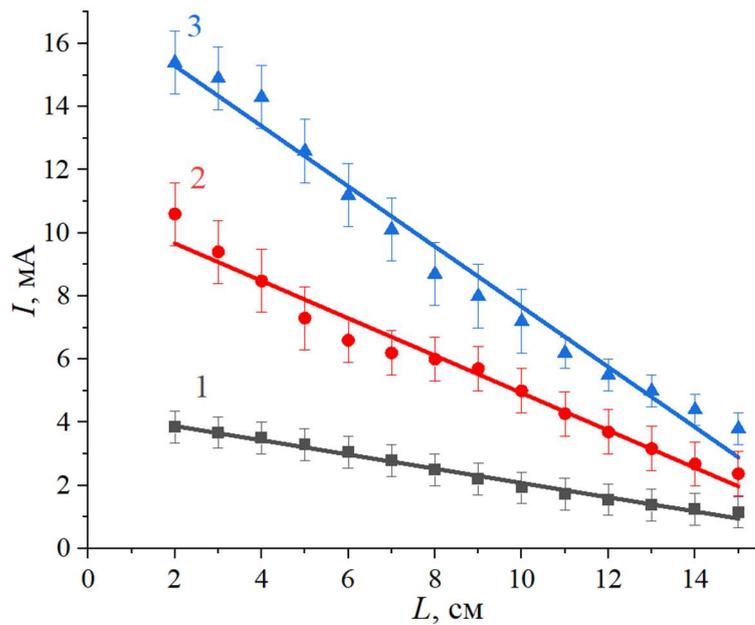


Рисунок 4.17 – Влияние расстояния между катодом магнетрона и торцом экспандера на ионный ток коллектора. Потенциал коллектора: 1 – 0 В; 2 – -90 В, 3 – -450 В. Ток магнетронного разряда 500 мА, рабочее давление 0,4 Па

Измерения масс-зарядового состава ионов пучка показали, что изменение потенциала экспандера в широком диапазоне не приводит к существенному изменению долевого состава ионов (рис 4.18).

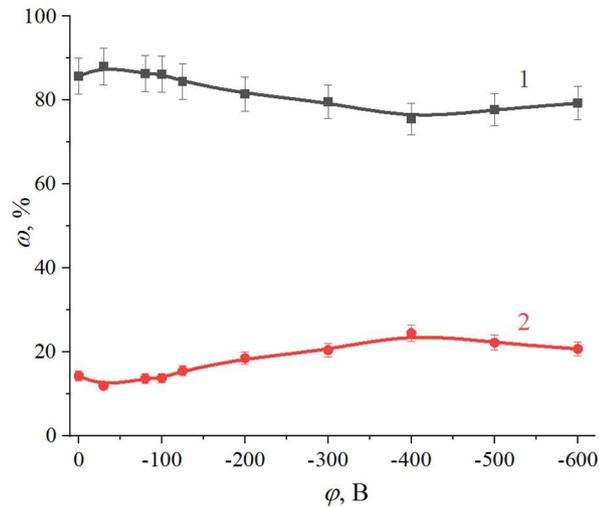


Рисунок 4.18 – Масс-зарядовый состав плазмы магнетронного разряда в зависимости от потенциала экспандера: 1 – доля ионов меди; 2 – доля ионов аргона. Ток магнетронного разряда 500 мА, рабочее давление 0,4 Па

Таким образом, смещение экспандера под отрицательный потенциал в ионном источнике на основе магнетронного разряда способствует дополнительной осцилляции электронов и, как следствие, дополнительной ионизации потока частиц материала мишени. Это, в свою очередь, позволяет увеличить извлекаемый ионный ток в 2–4 раза. При этом важно отметить, что электрическое смещение экспандера практически не меняет (не более 10 %) долевое отношение ионных компонентов.

4.2.1. Имплантация ионами азота образцов синтетического алмаза

Имплантация образцов синтетического алмаза ионами азота проводилась с целью формирования внутри кристалла так называемых NV-центров [111, 112]. Рабочий режим ионного источника выбирался таким образом, чтобы обеспечить преобладающую долю ионов рабочего газа (азота) в составе плазмы и формируемом ионном пучке, не допустив при этом высокой примеси ионов материала мишени. Для этого амплитуды токов магнетронного разряда и инжектированных электронов составляли 12÷17 и 4,2 А, соответственно. Низкий ток магнетронного разряда в совокупности с высоким током инжектированных электронов обеспечивал напряжение магнетронного разряда на уровне 180÷250 В. В таких условиях, в атмосфере азота интенсивного распыления мишени не происходило, в результате чего доля ионов азота в долевом отношении

ионных компонентов пучка составляла 90–95 % (рис. 4.19). Ускоряющее напряжение составляло 30 кВ. При указанных параметрах, плотность ионного тока пучка составляла порядка $0,5 \div 0,75$ мА/см². Время имплантации варьировалась от 18 сек до 28800 сек для достижения экспозиционной дозы от $2 \cdot 10^{14}$ до $2 \cdot 10^{17}$ ион./см², соответственно. После имплантации образцы выдерживались в вакууме 12 ч.

На рисунке 4.20 приведены спектры оптического поглощения номинально беспримесных алмазных образцов, подвергнутых различным дозам ионной имплантации азота (от $2 \cdot 10^{14}$ до $2 \cdot 10^{17}$ ион./см²). На всех образцах после имплантации наблюдается увеличение поглощения в УФ области спектра. Увеличение степени поглощения на длине волны 275 нм может свидетельствовать о формировании атомов замещения, которые, в свою очередь, могут быть использованы для последующего создания NV-центров. [113]. Однако при увеличении дозы имплантации ($8 \cdot 10^{14}$ ион./см² и выше) наблюдается резкое увеличение поглощения в оптическом диапазоне измерений, что, по-видимому, связано с превышением порога графитизации, что является нежелательным эффектом. В процессе имплантации ионы азота выбивают атомы углерода из узлов решетки, создавая вакансии, собственные (углеродные) и примесные (азотные) междоузлия. Последующим нагревом алмазного образца при температурах до 450–500 град. возможно практически полностью отжечь междоузельные атомы, рекомбинирующие с вакансиями и формирующими комплексы из 2 междоузлий. При этом графитизированные области, вызванные пролётом ионов азота, не восстанавливаются [114].

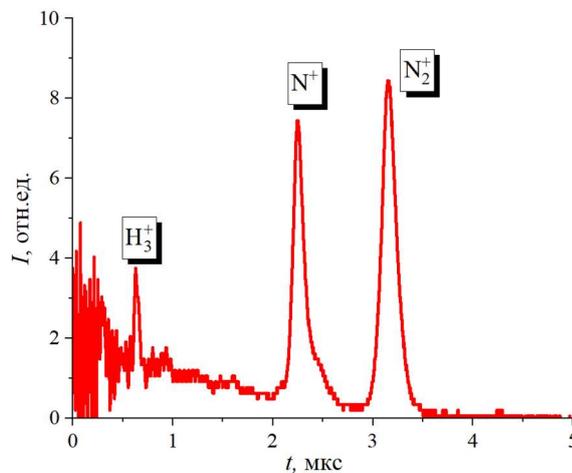


Рисунок 4.19 – Ионный состав пучка для имплантации кристаллов искусственного алмаза. Амплитуда тока магнетронного разряда 15 А, ток инжектированных электронов 4,2 А

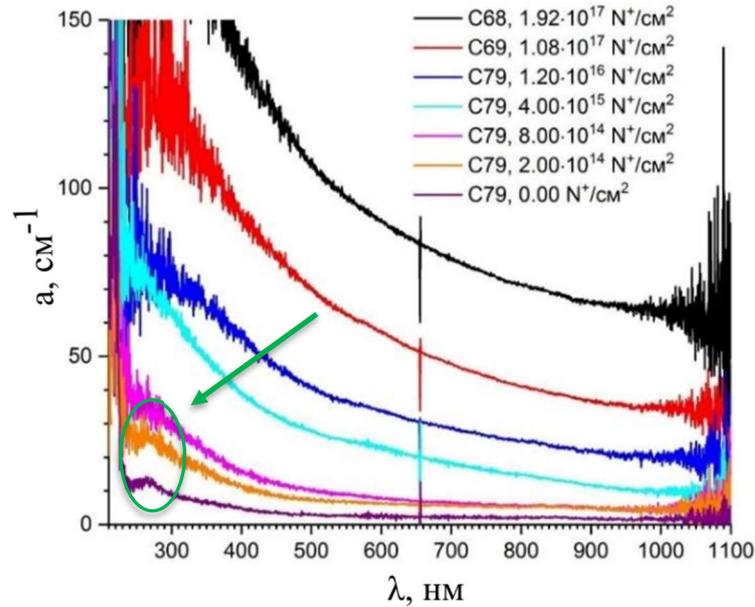


Рисунок 4.20 – Спектры поглощения номинально беспримесных алмазных образцов, подвергнутых ионной имплантации азота с дозами от $2 \cdot 10^{14}$ до $2 \cdot 10^{17}$ N^+/cm^2

4.2.2. Имплантация ионами азота образцов полимеров

Поверхностные свойства полимерных материалов определяют их пригодность для использования в различных областях. Например, в медицине, наиболее важным с точки зрения выживаемости и роста клеток является гидрофильность, или смачиваемость [115]. Поликапролактон имеет широкое медицинское применение, благодаря своей биосовместимости и биodeградации [116]. Тем не менее, его поверхность обладает гидрофобными свойствами, краевой угол смачиваемости превышает 120 град (таблица 4.2).

В данных экспериментах в качестве материала мишени магнетрона использовался цирконий. Низкий коэффициент распыления циркония (0,75 ат./ион при энергии ионов аргона 600 эВ) [104] позволяет повысить напряжение разряда до 300 В. При амплитуде тока магнетронного разряда на уровне 40–50 А ионный пучок был представлен только компонентами ионов рабочего газа, ток ионов металла не регистрировался (рис.4.21). При указанных параметрах плотность ионного тока в центре пучка составляла $1,4 \div 1,65$ mA/cm^2 . Время имплантации варьировалась от 300 сек до 7200 сек для достижения экспозиционной дозы от $1,25 \cdot 10^{14}$ до $3 \cdot 10^{15}$ ion/cm^2 соответственно.

Таблица 4.2 – Зависимость краевого угла смачиваемости и поверхностной энергии от дозы имплантации

Имплантационная доза, ион./см ²	Краевой угол смачиваемости, Θ град		Поверхностная энергия, мН/м		
	Вода	Глицерин	Общая	Полярная	Дисперсионная
0	122,2	83,3	20,8	18,56	1,52
$1,25 \cdot 10^{14}$	85,39	–	–	–	–
$2,5 \cdot 10^{14}$	83,03	75,05	25,09	10,19	14,9
$5 \cdot 10^{14}$	83,58	–	–	–	–
$7,5 \cdot 10^{14}$	79,91	68,22	26,53	4,45	21,08
$3 \cdot 10^{15}$	77,21	75,15	27,49	4,89	22,60

После имплантации ионов азота в поверхность поликапролактона наблюдается снижение краевого угла смачиваемости во всем диапазоне исследованных экспозиционных доз. Значение краевого угла смачиваемости ниже 90 градусов говорит о гидрофильности материала и, как следствие, о возможности использовать его в медицинских целях. Исследование краевого угла смачиваемости проводилось при контакте с водой (полярная жидкость) и с глицерином (неполярная жидкость) методом лежащей капли с последующим расчетом поверхностной энергии с помощью ПО DSA1 на приборе EasyDrop (KRUSS) в Томском государственном университете.

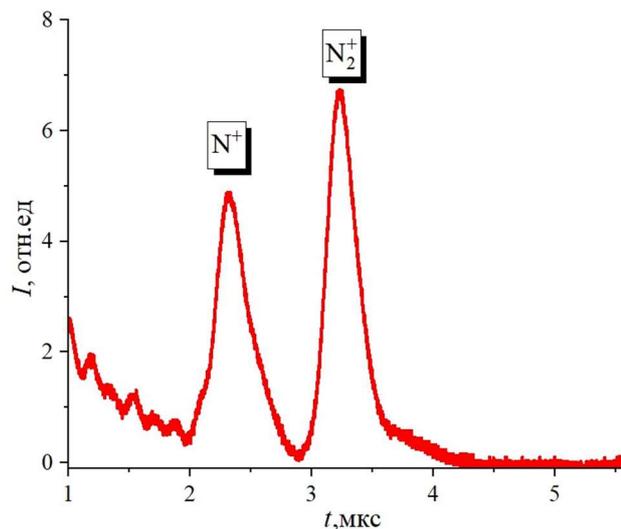


Рисунок 4.21 – Ионный состав пучка для имплантации поликапролактона. Амплитуда тока магнетронного разряда 45 А, ток инжектированных электронов 4,2 А, напряжение разряда 300 В, рабочее давление в области магнетрона $4 \cdot 10^{-2}$ Па

4.2.3. Имплантация ионами хрома образцов фторопласта Ф4

Несмотря на то, что фторопласт является одним из лучших гидрофобных материалов, свойства его поверхности могут быть дополнительно модифицированы ионной имплантацией. Эксперименты показали, что имплантация ионами металла (хрома) с дозой до $2,5 \cdot 10^{16}$ см⁻² позволяют увеличить гидрофобные и олеофобные свойства поверхности фторопласта. Так, контактный угол смачиваемости для воды увеличивался по сравнению с исходной немодифицированной поверхностью со 102 до 131 градусов, а для масла с 28 до 82 градусов, соответственно (рис. 4.22 и 4.23). Для кремнийорганической резины после проведения ионной имплантации также наблюдалось увеличение гидрофобных свойств поверхности. Угол скатывания капли воды после модификации поверхности снижался с 80 до 45 градусов.

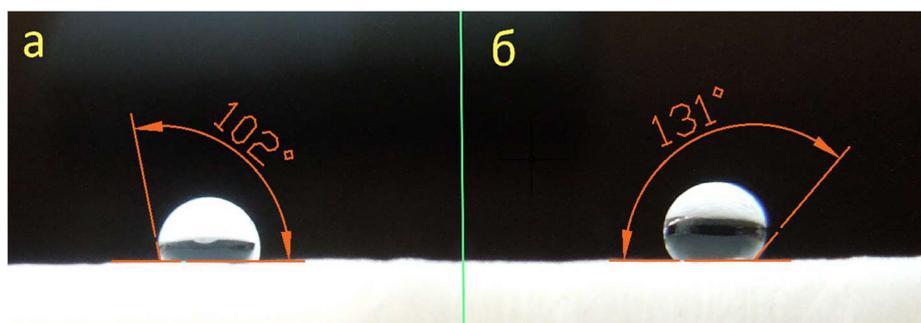


Рисунок 4.22 – Фотографии капли воды на исходной (а) и имплантированной (б) поверхности фторопласта. Имплантация ионами хрома, энергия ионов 30 кэВ, имплантационная доза $2,5 \cdot 10^{16}$ см⁻²

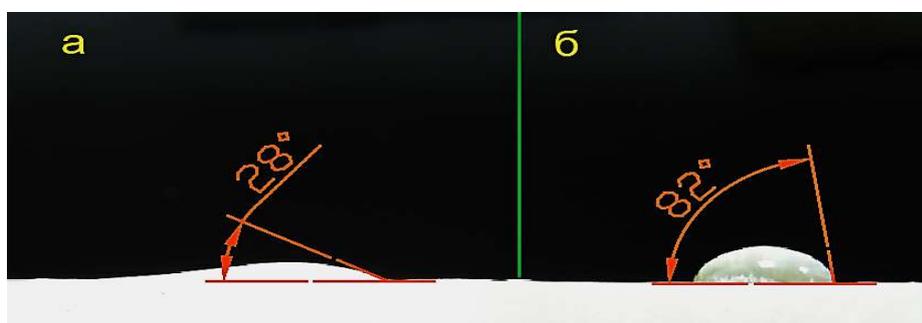


Рисунок 4.23 – Фотографии капли масла на исходной (а) и имплантированной (б) поверхности фторопласта. Имплантация ионами хрома, энергия ионов 30 кэВ, имплантационная доза $2,5 \cdot 10^{16}$ см⁻²

4.2.4. Имплантация ионами хрома образцов стали ВСН-5

Аустенитные стали являются востребованным материалом для производства деталей, эксплуатируемых в морской среде [117]. Тем не менее, высокая влажность и прямой контакт с водой приводят к коррозии таких материалов [118]. Напыление защитных покрытий всегда тесно связано с вопросами адгезии этого покрытия и его долговечностью. В тех случаях, когда поверхность не подвергается большим механическим нагрузкам, альтернативным вариантом может являться модификация тонкого приповерхностного слоя материала методом ионной имплантации. Выбор ионов хрома для проведения модификации обусловлен возможностью образования оксидов хрома на поверхности, препятствующих дальнейшей коррозии материала [119].

В качестве подложки использовалась аустенитно-мартенситная сталь ВСН-5 (НИЦ «Курчатовский институт», ВИАМ, Москва) [120]. Для получения пучка с высоким содержанием ионов металла (хрома), амплитуда тока магнетронного разряда увеличивалась до 40 А при напряжении разряда 550 В. Ток инжектированных электронов составлял 1,3 А. Рабочее давление в области генерации плазмы составляло $5 \cdot 10^{-2}$ Па. При таких параметрах доля ионов хрома в пучке составляла 80÷90 % (рис. 4.24). Ускоряющее напряжение составляло 30 кВ. Поскольку доля двухзарядных ионов в плазме магнетронного разряда составляла порядка 5%, средняя зарядность ионов хрома в плазме магнетрона составляла 1,05÷1,1. Таким образом, энергия ускоренных ионов практически соответствовала ускоряющему напряжению. Все образцы перед имплантацией проходили ультразвуковую очистку (20 мин) в дистиллированной воде. При имплантации образцы располагались на перемещаемом подложкодержателе (рис. 4.25) из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Экспозиционная доза составляла $1 \cdot 10^{17}$ см². После имплантации образцы выдерживались в вакууме 12 ч. Электрохимические эксперименты проводились в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск) на потенциостате Р-40Х (Electrochemical instruments, Россия) в трехэлектродной ячейке. Скорость линейной развертки потенциала составляла 1 мВ/с. Фоновым электролитом служил 3,5 (масс. %) раствор хлорида натрия.

Потенциодинамические поляризационные кривые для исходного и имплантированного образцов стали ВНС-5 приведены на рисунке 4.26. В исходном образце наблюдается пробой оксидной пленки при достижении потенциала $E = +340$ мВ,

что сопровождается резким увеличением плотности анодного тока. При потенциале $E = +600$ мВ скорость анодного окисления стали замедляется, что указывает на перепассивацию наружного слоя. В образце ВНС-5^{Cr+}, напротив, значения анодных токов за пределами области пассивного состояния оказываются существенно меньше во всем диапазоне приложенных потенциалов. При этом в анодной области поляризационной кривой фиксируются изломы и локальные возрастания плотности тока, что обусловлено возникновением на поверхности ионно-модифицированной стали очагов язвенной (питтинговой) коррозии. Параметры коррозии ($J_{кор}$, $E_{кор}$) были оценены методом экстраполяции Тафеля. Результаты показывают значительное снижение плотности тока коррозии для имплантированного образца по сравнению с исходным. В результате поляризационное сопротивление, обратно пропорциональное скорости коррозии, для имплантированного образца увеличивается примерно в 7,8 раза. Это свидетельствует о замедлении коррозии образца после проведения имплантации ионов хрома [121].

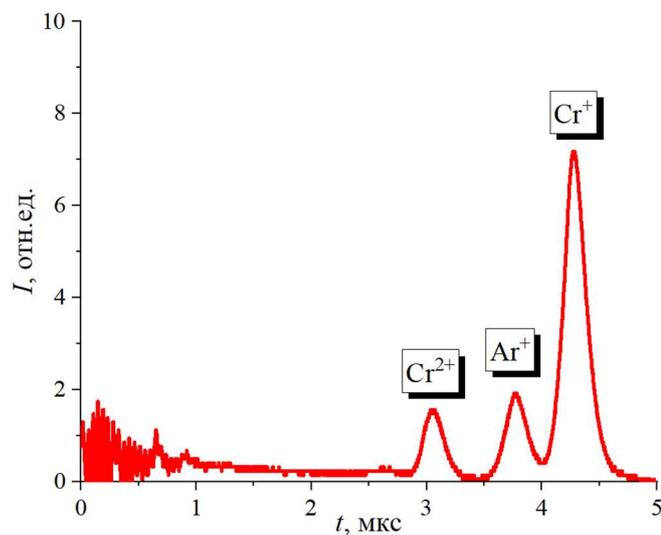


Рисунок 4.24 – Ионный состав пучка для имплантации стали ВНС-5. Амплитуда тока магнетронного разряда 40 А, ток инжектированных электронов 1,3 А, напряжение разряда 550 В, рабочее давление в области магнетрона $5 \cdot 10^{-2}$ Па

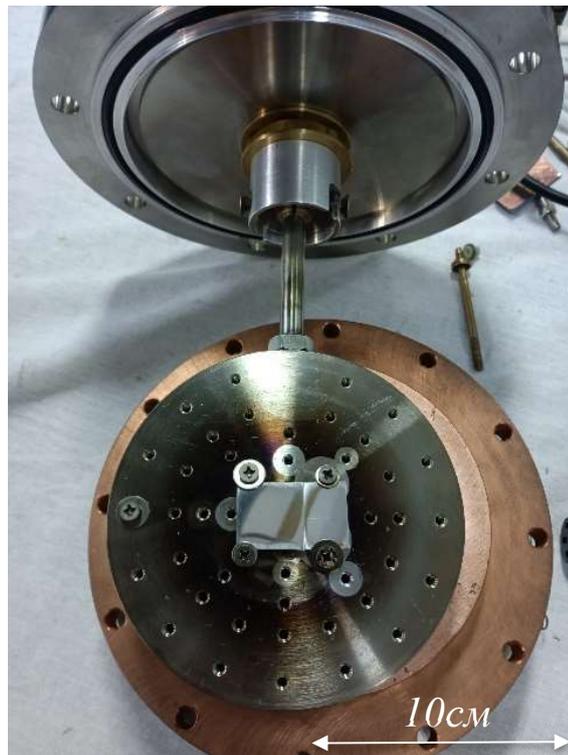


Рисунок 4.25 – Фотография образца стали ВСН-5 на держателе образцов

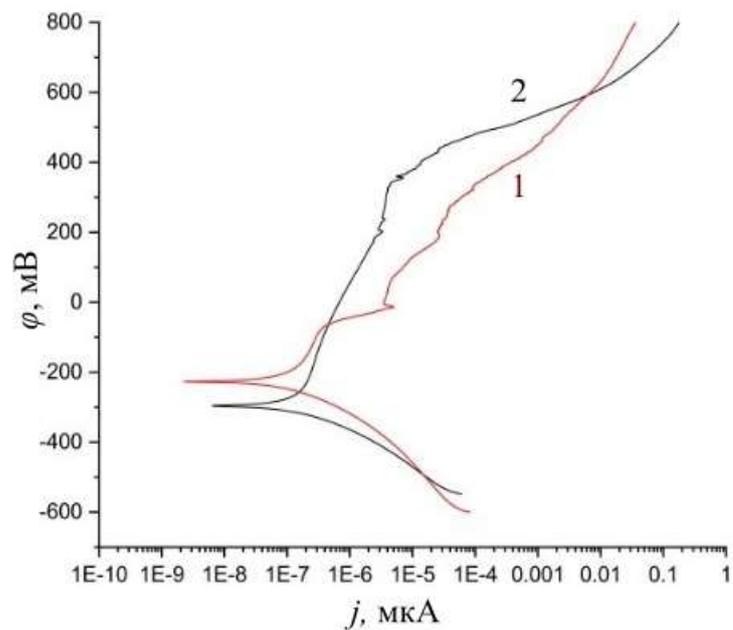


Рисунок 4.26 – Потенциодинамические поляризационные кривые в растворе 3,5 масс. % NaCl образцов стали ВНС-5: 1 – после ионной имплантации, потенциал коррозии - 227 мВ, ток коррозии 0,045 мкА; 2 – исходный образец, потенциал коррозии -294 мВ, ток коррозии 0,583 мкА

4.3. Выводы по главе 4

1) Снижение рабочего давления при стабилизации тока сильноточной импульсной магнетронной распылительной системы обеспечивает для материалов мишени, для которых реализуется режим самораспыления (Cu, Cr, Zr и др.), увеличение скорости осаждения покрытий в 1,3÷1,7 раза.

2) Снижение рабочего давления в процессе осаждения покрытий приводит к уменьшению шероховатости поверхности, изменению поверхностного сопротивления. При этом, для осаждаемых покрытий наблюдаются тенденции к увеличению степени кристалличности и уменьшению размера зерна.

3) С использованием сильноточного импульсного магнетронного разряда с инжекцией электронов из плазмы вакуумной дуги возможно создание источника ионов металла и газа с регулируемым долевым соотношением ионных компонентов. Имплантация ионами хрома авиационной стали ВСН-5 способствовала увеличению коррозионной стойкости образцов в 7,8 раза по сравнению с исходным образцом. Образцы алмаза, после имплантации ионами азота, демонстрировали увеличение оптического поглощения во всем спектральном диапазоне измерений. Имплантация ионами азота образцов поликопралактона способствует снижению краевого угла смачиваемости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования и анализ полученных результатов позволили сделать следующие выводы:

1) Инжекция электронов в катодный слой магнетронного разряда из плазмы вакуумно-дугового разряда позволяет обеспечить стабильное функционирование магнетронного разряда в сильноточной форме (десятки ампер) в диапазоне рабочих давлений, где самостоятельный разряд в сильноточной форме не реализуется (ниже 0,1 Па). Минимальное реализованное рабочее давление для сильноточной формы магнетронного разряда, составило $2,5 \cdot 10^{-2}$ Па (для медной и хромовой мишеней). Эффективное использование энергии инжектированных электронов осуществлялось за счет дополнительного отражательного электрода, находящегося под отрицательным потенциалом мишени. Это было подтверждено измерениями температуры плазменных электронов, которая при увеличении тока инжекции в режиме стабилизации тока магнетронного разряда практически не изменялась, что свидетельствует об эффективной релаксации электронов.

2) В области предельно низкого рабочего давления при стабилизации тока магнетрона доля ионов материала мишени в режиме самораспыления достигает 90 %. Снижение рабочего давления сильноточного магнетронного разряда за счет дополнительной инжекции электронов создает условия для генерации многозарядных ионов в плазме магнетронного разряда для материалов мишени с коэффициентом распыления меньше 1. Для материалов мишени с коэффициентом распыления выше 1, наоборот, наблюдалось преобладание однозарядных ионов в спектре магнетронного разряда.

3) Инжекция электронов существенно влияет на напряжение горения магнетронного разряда, позволяя тем самым за счет изменения тока инжектированных электронов реализовать в одной разрядной системе без изменения электродной конфигурации режимы как с преобладанием в плазме ионов материала мишени (т.н. «режим самораспыления»), так и с преобладанием ионов рабочего газа (т.н. «нераспыляющий режим»).

4) Снижение рабочего давления за счет инъекции электронов способствует увеличению скорости осаждения покрытий в $1,3 \div 1,7$ раза, уменьшению шероховатости, и увеличению плотности покрытий.

5) Экспериментально показано, что магнетронная распылительная система с инъекцией электронов может быть использована в качестве источника ионов металла и газа с регулируемым долевым соотношением ионных компонентов. Проведена имплантация ионами хрома образцов авиационной стали ВСН-5. Результаты показывают увеличение коррозионной стойкости в 7,8 раза. Имплантация ионов азота в синтетический алмаз приводит к увеличению степени поглощения на длине волны 275 нм, что может свидетельствовать о формировании атомов замещения, которые, в свою очередь, могут быть использованы для последующего создания NV-центров. Обработка образцов поликопралактона ионами азота способствует снижению краевого угла смачиваемости, что говорит о гидрофильности материала и, как следствие, перспективах использования данного материала для медицинских применений.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gudmundsson, J. T. Foundations of physical vapor deposition with plasma assistance / J. T. Gudmundsson, A. Anders, A. Von Keudell // *Plasma Sources Science and Technology*. – 2022. – Vol.31. – № 8. – P. 083001.
2. ТЕХНОЛОГИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК: СПРАВОЧНИК / под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. – М.: Сов.радио, 1977. Т.1. – 662с.
3. Willmott, P. R. Pulsed laser vaporization and deposition / P. R. Willmott, J. R. Huber // *Reviews of Modern Physics*. – 2000. – Vol. 72. – №. 1. – P. 315.
4. Singh, J. Review Nano and macro-structured component fabrication by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD) / J. Singh, D. E. Wolfe // *Journal of materials Science*. – 2005. – Vol. 40. – P. 1-26.
5. Martin, P. M. Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology / P. M. Martin. – William Andrew, 2009.
6. Smidt, F. A. Use of ion beam assisted deposition to modify the microstructure and properties of thin films / F. A. Smidt // *International Materials Reviews*. – 1990. – Vol. 35. – №. 1. – P. 61-128.
7. Mattox, D. M. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing / D. M. Mattox. – William Andrew, 2010.
8. Boxman, R. L. Handbook of vacuum arc science & technology: fundamentals and applications / R. L. Boxman, D. M. Sanders, P. J. Martin. – William Andrew, 1996.
9. Anttila, A. High adhesion of diamond-like films achieved by the pulsed arc-discharge method / A. Anttila, J. Salo, R. Lappalainen // *Materials Letters*. – 1995. – Vol. 24. – №. 1-3. – P. 153-156.
10. Martin, P. J. The deposition of TiN thin films by filtered cathodic arc techniques / P.J. Martin, A. Bendavid, T. J. Kinder // *IEEE transactions on Plasma Science*. – 1997. – Vol. 25. – №. 4. – P. 675-679.
11. Gill, W. D. Efficient low pressure sputtering in a large inverted magnetron suitable for film synthesis / W. D. Gill, E. Kay // *Review of Scientific Instruments*. – 1965. – Vol. 36. – №. 3. – P. 277-282.
12. Wasa, K. Low pressure sputtering system of the magnetron type / K. Wasa, S. Hayakawa // *Review of Scientific Instruments*. – 1969. – Vol. 40. – №. 5. – P. 693-697.

13. Chapin, J. S. The planar magnetron / J. S. Chapin // Research Development. – 1974. – Vol. 25. – №. 1. – P. 37-40.
14. Vossen, J. L., Cuomo J. J. Glow discharge sputter deposition / J. L. Vossen, J. J. Cuomo // Thin film processes. – 1978. – P. 11-73
15. Кузьмичёв, А. И. Магнетронные распылительные системы. Книга 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления / А. И. Кузьмичёв. – К.: Аверс, 2008.
16. Anders, A. Discharge physics of high power impulse magnetron sputtering / A. Anders // Surface and Coatings Technology. – 2011. – Vol. 205. – P. S1-S9.
17. Anders, A. Self-sputtering runaway in high power impulse magnetron sputtering: The role of secondary electrons and multiply charged metal ions / A. Anders // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 92. – №. 20.
18. Духопельников Д. В. Магнетронные распылительные системы / Д.В. Духопельников. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2014.
19. Olbrich, W. Superimposed pulse bias voltage used in arc and sputter technology / W. Olbrich, G. Kampschulte // Surface and Coatings Technology. – 1993. – Vol. 59. – №. 1-3. – P. 274-280.
20. Ma, Q. Effect of bias voltage on TiAlSiN nanocomposite coatings deposited by HiPIMS / Q. Ma, L. Li, Y. Xu, J. Gu, L. Wang, Y. Xu // Applied surface science. – 2017. – Vol. 392. – P. 826-833.
21. Samuelsson, M. On the film density using high power impulse magnetron sputtering / M. Samuelsson, D. Lundin, J. Jensen, M. A. Raadu, J. T. Gudmundsson, U. Helmersson, // Surface and Coatings Technology. – 2010. – Vol. 205. – №. 2. – P. 591-596.
22. Ehiasarian, A. P. Comparison of microstructure and mechanical properties of chromium nitride-based coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering and by the combined steered cathodic arc/unbalanced magnetron technique / A. P. Ehiasarian, P. E. Hovsepian, L. Hultman, U. Helmersson // Thin solid films. – 2004. – Vol. 457. – №. 2. – P. 270-277.
23. Ehiasarian, A. P. Interface microstructure engineering by high power impulse magnetron sputtering for the enhancement of adhesion / A. P. Ehiasarian, J. G. Wen, I. Petrov // Journal of applied physics. – 2007. – Vol. 101. – №. 5.

24. Alami, J. On the phase formation of titanium oxide films grown by reactive high power pulsed magnetron sputtering / J. Alami, K. Sarakinos, F. Uslu, C. Klever, J. Dukwen, M. Wuttig // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2009. – Vol. 42. – №. 11. – P. 115204.
25. Bugaev, S. P. Investigation of a high-current pulsed magnetron discharge initiated in the low-pressure diffuse arc plasma / S. P. Bugaev, N. N. Koval, N. S. Sochugov, A. N. Zakharov // *Proceedings of 17th International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum*. – IEEE, 1996. – Vol. 2. – P. 1074-1076.
26. Mozgrin, D. V. High-current low-pressure quasi-stationary discharge in a magnetic field: Experimental research / D. V. Mozgrin, I. K. Fetisov, G. V. Khodachenko // *Plasma Physics Reports*. – 1995. – Vol. 21. – №. 5. – P. 400-409.
27. Kouznetsov, V. A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities / V. Kouznetsov, K. Macak, J. M. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov, // *Surface and coatings technology*. – 1999. – Vol. 122. – №. 2-3. – P. 290-293.
28. Gudmundsson, J. T. Physics and technology of magnetron sputtering discharges / J. T. Gudmundsson, // *Plasma Sources Science and Technology*. – 2020. – Vol. 29. – №. 11. – P. 113001.
29. Anders, A. A review comparing cathodic arcs and high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) / A. Anders // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 257. – P. 308-325.
30. Gudmundsson, J. T. High-power impulse magnetron sputtering discharge / J. T. Gudmundsson, N. Brenning, D. Lundin, U. Helmersson // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2012. – Vol. 30. – №. 3.
31. Мозгрин, Д. В. Экспериментальное исследование сильноточных форм квазистационарного разряда низкого давления в магнитном поле. / Д. В. Мозгрин – Дис. к. ф.-м. наук: 01.04.08. –1994.
32. Horwat, D. Compression and strong rarefaction in high power impulse magnetron sputtering discharges / D. Horwat, A. Anders // *Journal Applied Physics*. – 2010. –Vol. 108. – P. 123306.
33. Kadlec, S. Sputtering systems with magnetically enhanced ionization for ion plating of TiN films / S. Kadlec, J. Musil, W. D. Münz // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1990. – Vol. 8. – №. 3. – P. 1318-1324.

34. Matsuoka, M. rf and dc discharge characteristics for opposed-targets sputtering / M. Matsuoka, Y. Hoshi, M. Naoe // *Journal of applied physics*. – 1986. – Vol. 60. – №. 6. – P. 2096-2102.
35. Matsuoka, M. Dense plasma production for high-rate sputtering by means of an electric mirror / M. Matsuoka, K. Ono // *Applied physics letter*. – 1988. – Vol. 53. – №. 21. – P. 2025-2027.
36. Pauleau, Y. Materials surface processing by directed energy techniques / Y. Pauleau // Elsevier. – 2006.
37. Musil, J. Low-pressure magnetron sputtering / J. Musil // *Vacuum*. – 1998. – Vol. 50. – №. 3-4. – P. 363-372.
38. Bradley, J. W., Hollow cathode magnetrons with target gas feed / J. W. Bradley, D. M. Willett, Y. A. Gonzalvo // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1999. – Vol. 17. – №. 6. – P. 3333-3339.
39. Musil, J. Magnetron with gas injection through hollow cathodes machined in sputtered target / J. Musil, P. Baroch, H. Polakova, J. Vlcek, K. H. Nam, J. G. Han // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – Vol. 148. – №. 2-3. – P. 296-304.
40. Wang, Z. Hollow cathode magnetron / Z. Wang, S. A. Cohen // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1999. – Vol. 17. – №. 1. – P. 77-82.
41. Krutenat, R.C. Vapor deposition by liquid-phase sputtering / R.C. Krutenat, W.R. Jesick // *Journal of Vacuum Science and Technology*. – 1970. – Vol. 7. – №1. – P. 40-44;
42. Блейхер, Г. А. Магнетронное осаждение покрытий с испарением мишени / Г. А. Блейхер, В. П. Кривобоков, А. В. Юрьева // *Журнал технической физики*. – 2015. – Т. 85. – №. 12. – С. 56-62.
43. Tumarkin, A. V. High-current impulse magnetron discharge with liquid target / A. V. Tumarkin, A. V. Kaziev, M.M. Kharkov, D. V. Kolodko, I. V. Ilychev, V. G. Khodachenko // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – Vol. 293. – P. 42-47.
44. Bleykher, G. A. Peculiarities of metal coatings deposition using magnetron sputtering systems with hot and evaporative targets / G. A. Bleykher, D. V. Sidelev, V. A. Grudin, V. P. Krivobokov, A. V. Yuryeva // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2018. – Vol. 1115. – №. 3. – P. 032065.

45. Данилин, Б.С. Осаждение металлических плёнок путем распыления из жидкой фазы / М.В. Какурин, В.Е. Минайчев, В.В. Одинокоев, В.К. Сырчин // Электронная техника. Сер. Микроэлектроника. - 1978.- В. 2(24). – С. 84-87.
46. Голосов, Д. А. Совместное функционирование магнетронной распылительной системы и ионного источника на основе торцевого холловского ускорителя / Д. А. Голосов, С. М. Завадский // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – №. 9. – С. 66-73.
47. Семенов, А. П. Инициирование разряда низкого давления в магнетроне при облучении катода магнетрона ионным пучком / А. П. Семенов, И. А. Семенова // Плазменная эмиссионная электроника. – 2009. – С. 10-15.
48. Семенов, А. П. Характеристики отражательного разряда с коробчатой катодной полостью и эмиссионные свойства плазмы разряда / А. П. Семенов // Ж технической физики. – 2007. – Т.77, – №. 2. – С.131-135.
49. Физические величины: справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова, М.: Энергоатомиздат, 1991, 1232 с.
50. Gavrilov, N. V. Magnetron sputtering system for coatings deposition with activation of working gas mixture by low-energy high-current electron beam / N. V. Gavrilov, A. S. Kamenetskikh, A. I. Men'Shakov, O. A. Bureyev, //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2015. – Vol. 652. – №. 1. – P. 012024.
51. Cuomo, J. J. Hollow-cathode-enhanced magnetron sputtering / J. J. Cuomo, S. M. Rossnagel // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 1986. – Vol. 4. – №. 3. – P. 393-396.
52. Магнетронная распылительная система с инжекцией электронов / М.В. Шандриков, Е.М. Окс, А.С. Бугаев, А.В. Визирь, А.Г. Останин // Патент на изобретение 2 631 553(13) С2, 17.12.2017. Заявка № 2015154392 от 2015.12.17.
53. Shandrikov, M. V. Planar magnetron discharge with confinement of injected electrons / M. V. Shandrikov, I. D. Artamonov, I. Y. Bakeev, A. S. Bugaev, E. M. Oks, A. V. Vizir, G. Y. Yushkov // Vacuum. – 2021. – Vol. 192. – P. 110487.
54. Шандриков, М. В. Сильноточный импульсный магнетронный разряд низкого давления с инжекцией электронов из вакуумной дуги / М. В. Шандриков, А. В. Визирь, Е. М. Окс, А. А. Черкасов // Materials. Technologies. Design. – 2023. – Т. 5. – №. 3 (13). – С. 79-89.

55. Шандриков, М. В. Особенности инжекции электронов из плазмы эмиттерного разряда в планарную магнетронную распылительную систему / М. В. Шандриков, Е. М. Окс, А. А. Черкасов // Прикладная физика. – 2022. – №. 3. – С. 17.
56. Винтизенко, Л. Г. Генерация в инертных газах при накачке электронным пучком ускорителя с плазменным катодом / Л. Г. Винтизенко, В. И. Гушенец, Н. Н. Коваль, Г. А. Месяц, В. С. Скакун, В. Ф. Тарасенко, П. М. Щанин, // Доклады Академии наук. – Российская академия наук, 1986. – Т. 288. – №. 3. – С. 609-612.
57. Гушенец, В. И. Высокочастотная генерация импульсных электронных пучков большого сечения / В. И. Гушенец, Н. Н. Коваль, Д. Л. Кузнецов, Г. А. Месяц, Ю. Н. Новоселов, В. В. Уварин, П. М. Шанин // Письма в журнал технической физики. – 1991. – Т.17. – №. 23. – С. 26–29.
58. Источники заряженных частиц с плазменным эмиттером / под. ред. П.М. Щанина // Екатеринбург: УИФ «Наука». 1993. – 149 с.
59. Воробьёв, М.С. Источник электронов с многоапертурным плазменным эмиттером и выводом пучка в атмосферу / М.С. Воробьёв, Н.Н. Коваль, С.А. Сулакшин // ПТЭ. – 2015. – №5. – С. 112–120.
60. Воробьёв, М.С. Ускоритель электронов с многоапертурным плазменным эмиттером / М.С. Воробьёв, Н.Н. Коваль, С.А. Сулакшин, В.В. Шугуров // Изв. ВУЗов. Физика, Т.57. – №11/3. – 2014. – С. 194–199.
61. Siemroth, P. Investigation of cathode spots and plasma formation of vacuum arcs by high speed microscopy and spectroscopy / P. Siemroth, T. Schulke, T. Witke // IEEE Transactions on Plasma Science. – 1997. – Vol. 25. – №. 4. – P. 571-579.
62. Mesyats, G. A. Ecton mechanism of the vacuum arc cathode spot / G. A. Mesyats // IEEE transactions on plasma science. – 1995. – Vol. 23. – №. 6. – P. 879-883.
63. Daalder, J. E. Cathode spots and vacuum arcs / J. E. Daalder // Physica B+ C. – 1981. – Vol. 104. – №. 1-2. – P. 91-106.
64. Anders, A. The fractal nature of vacuum arc cathode spots / A. Anders // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2005. – Vol. 33. – №. 5. – P. 1456-1464.
65. Brown, I. G. High-current ion-source / I. G. Brown, J. E. Gavin, R. A. MacGill // Applied Physics Letters. – 1985. – Vol. 47. – №. 4. – P. 358-360

66. Bugaev, S. P. Ion source (100 kV) based on the vacuum ac excited by a contracted discharge / S. P. Bugaev, E. M. Oks, P. M. Shchanin, G. Yu. Yushkov // Приборы и техника эксперимента. – 1990. – №. 6. – P. 125.
67. Anders, A. Approaches to rid cathodic arc plasmas of macro-and nanoparticles: a review / A. Anders // Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol. 120. – P. 319-330.
68. Anders, A. Transport of vacuum arc plasmas through magnetic macroparticle filters / A. Anders, S. Anders, I. G. Brown // Plasma Sources Science and Technology. – 1995. – Vol. 4. – №. 1. – P. 1.
69. Nikolaev, A. G. Upgraded vacuum arc ion source for metal ion implantation / A. G. Nikolaev, E. M. Oks, K. P. Savkin, G. Yu. Yushkov, I. G. Brown // Review of Scientific Instruments. – 2012. – Vol. 83. – №. 2. – P. 02A501.
70. Martin, P. J. Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition / P. J. Martin, A. Bendavid // Thin solid films. – 2001. – Vol. 394. – №. 1-2. – P. 1-14.
71. Ryabchikov, A. I. Investigations of forming metal-plasma flows filtered from microparticle fraction in vacuum arc evaporators / A. I. Ryabchikov, I. B. Stepanov // Review of scientific instruments. – 1998. – Vol. 69. – №. 2. – P. 810-812.
72. Ryssel, H. Hoffmann K. Ion implantation / H. Ryssel. – Springer Netherlands, 1983. – С. 125-179.
73. Ziegler, J. F. Ion implantation science and technology / J. F. Ziegler – Elsevier, 2012.
74. Brown, I.G. High-current ion-source / I.G. Brown, J.E. Gavin, R.A. MacGill // Applied Physics Letters. – 1985. – Vol. 47. – №. 4. – P. 358-360.
75. Brown, I. G. The metal vapor vacuum arc (MEVVA) high current ion source / I. G. Brown // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1985. – Vol. 32. – №. 5. – P. 1723-1727.
76. Nikolaev, A. G. Upgraded vacuum arc ion source for metal ion implantation / A. G. Nikolaev, E. M. Oks, K. P. Savkin, G. Y. Yushkov, I. G. Brown // Review of scientific instruments. – 2012. – Vol. 83. – №. 2.
77. Spädtkke, P. Influence of gas added to the MEVVA discharge on the extracted ion beam / P. Spädtkke, H. Emig, B. H. Wolf, E.M. Oks // Review of scientific instruments. – 1994. – Vol. 65. – №. 10. – P. 3113-3118.
78. Yushkov, G. Y. Mevva ion source operated in purely gaseous mode / G. Y. Yushkov, R. A. MacGill, I. G. Brown // Review of scientific instruments. – 2004. – Vol. 75. – №. 5. – P. 1582-1584.

79. Bugaev, S. P. "Titan," a source of gas and metal ions based on a contracted discharge and vacuum arc / S. P. Bugaev, E. M. Oks, P. M. Shchanin, G. Y. Yushkov, // *Russian Physics Journal*. – 1994. – Vol. 37. – №. 3. – P. 245-254.
80. Bugaev, S. P. The "TITAN" ion source / S. P. Bugaev, A. G. Nikolaev, E. M. Oks, P. M. Schanin, G. Y. Yushkov, // *Review of Scientific Instruments*. – 1994. – Vol. 65. – №. 10. – P. 3119-3125.
81. Oks, E. Vacuum arc gas/metal ion sources with a magnetic field / E. Oks, G. Yushkov, P. Schanin, A. Nikolaev // *Review of scientific instruments*. – 1996. – Vol. 67. – №. 3. – P. 1213-1215.
82. Bugaev, S. P. Technological ion sources based on a vacuum arc discharge / S. P. Bugaev, A. G. Nikolaev, E. M. Oks, G. Y. Yushkov, P. M. Schanin, Y. Brown, // *Russian physics journal*. – 2001. – Vol. 44. – №. 9. – P. 921-926.
83. Vizir, A. Effects of gas pressure and discharge current on beam composition in a magnetron discharge ion source / A. Vizir, E. Oks, M. Shandrikov, B. Zhang, G. Yushkov, // *Review of Scientific Instruments*. – 2019. – Vol. 90. – №. 11.
84. Oks, E. self-sputtering ion source: A new approach to quiescent metal ion beams / E. Oks, A. A. Anders // *Review of Scientific Instruments*. – 2010. – Vol. 81. – №. 2.
85. Vizir, A. V. Parameters and properties of a pulsed planar vacuum magnetron discharge / A. V. Vizir, E. M. Oks, M. V. Shandrikov, G. Y. Yushkov, // *Vacuum*. – 2020. – Vol. 178. – P. 109400.
86. Жаринов, А. В. К теории электронных коллекторов в газовом разряде / А. В. Жаринов, Ю. А. Коваленко // *Журнал технической физики*. – 1986. – Т. 56. – №. 4. – С. 681-686.
87. Muzukin, I. L. Time-resolved investigations of the accelerated electron flow from the cathode region of a vacuum arc / I. L. Muzukin, // *IEEE Transactions on plasma science*. – 2005. – Vol. 33. – №. 5. – P. 1560-1563.
88. URL: <https://www.thinksrs.com/products/rga.html>
89. Shandrikov, M. V. Modified residual gas analyzer for measuring the ion mass-to-charge composition of a repetitively pulsed plasma / M. V. Shandrikov, A. A. Cherkasov, E. M. Oks, A. V. Vizir, // *AIP Advances*. – 2022. – Vol. 12. – №. 2.

90. Shandrikov, M.V. Parameters and ion mass-to-charge composition of a high-power impulse magnetron discharge with electron injection / M. V. Shandrikov, A. A. Cherkasov, E. M. Oks // *Vacuum*. – 2022. – Vol. 200. – P. 111056.
91. Baranov, O. Low-pressure planar magnetron discharge for surface deposition and nanofabrication / O. Baranov, M. Romanov, M. Wolter, S. Kumar, X. Zhong, K. K. Ostrikov // *Physics of plasmas*. – 2010. – Vol. 17. – №. 5.
92. Sigmund, P. *Sputtering by Particle Bombardment* / P. Sigmund, R. Behrisch. – Springer-Verlag, 1981.
93. Martynenko, Y. V. Angular distribution of atoms during the magnetron sputtering of polycrystalline targets / Y. V. Martynenko, A. V. Rogov, V. I. Shul'Ga // *Technical physics*. – 2012. – Vol. 57. – P. 439-444.
94. Shandrikov, M. V. Axial Distribution of the Ion Mass-to-Charge State in a Magnetron Discharge Plasma / M. V. Shandrikov, I. D. Artamonov, A. V. Vizir, A. S. Bugaev, E. M. Oks // *Russian Physics Journal*. – 2020. – Vol. 62. – P. 1993-1997.
95. Brown, I.G. An improved timeofflight ion charge state diagnostic / I.G. Brown // *Rev. Sci. Instrum.* – 1987 Vol.58. – P. 1589.
96. Shandrikov, M. V. High-Current Pulsed Planar Magnetron Discharge with Electron Injection / M. V. Shandrikov, A. A. Cherkasov, E. M. Oks // *Plasma Physics Reports*. – 2024. – Vol. 50. – №. 1. – P. 169-172.
97. Shandrikov, M. V. Effect of working gas pressure on mass-to-charge composition of plasma ions in high-current planar magnetron discharge / M. V. Shandrikov, A. V. Vizir, A. S. Klimov, E. M. Oks, V. P. Frolova // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2021. – Vol. 2064. – №. 1. – P. 012121.
98. Shandrikov, M. V. Low-pressure high-current pulsed magnetron discharge with electron injection from a vacuum arc plasma emitter / M. V. Shandrikov, A. A. Cherkasov, E. M. Oks, A. V. Vizir, D. B. Zolotukhin // *Vacuum*. – 2024. – Vol. 219. – P. 112721.
99. Vizir, A. Effects of gas pressure and discharge current on beam composition in a magnetron discharge ion source / A. Vizir, E. Oks, M. Shandrikov, B. Zhang, G. Yushkov // *Review of Scientific Instruments*. – 2019. – Vol. 90. – №. 11.
100. Mitin, D. M. Effect of scattering of sputtered atoms on the growth rate of films fabricated by magnetron sputtering / D. M. Mitin, A. A. Serdobintsev // *Technical Physics Letters*. – 2017. – Vol. 43. – P. 814-816.

101. Helmer, J. C. Pressure effects in planar magnetron sputter deposition / J. C. Helmer, C. E. Wickersham // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1986. – Vol. 4. – №. 3. – P. 408-412.
102. Kaufman, H. R. Broad-beam ion sources: present status and future directions / H. R. Kaufman // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1986. – Vol. 4. – №. 3. – P. 764-771.
103. Shandrikov, M. V. Low-pressure high-current magnetron discharge with electron injection: From self-sputtering with multiply charged metal ions to non-sputtering with “pure” gas ions / M. V. Shandrikov, A. A. Cherkasov, E. M. Oks, K. P. Savkin // *Vacuum*. – 2024. – Vol. 228. – P. 113512.
104. Behrisch, R. Sputtering by particle bombardment: experiments and computer calculations from threshold to MeV energies / R. Behrisch, W. Eckstein // *Springer Science & Business Media*, 2007. – T. 110.
105. Golyatina R. I. Analytical approximation of cross sections of collisions of electrons with atoms of inert gases / R. I. Golyatina, S. A. Maiorov // *Physical Sciences and Technology*. – 2021. – Vol. 8. – №. 1-2. – P. 4-13.
106. Belkind, A. Anode effects in magnetron sputtering / A. Belkind, F. Jansen // *Surface and Coatings Technology*. – 1998. – Vol. 99. – №. 1-2. – P. 52-59.
107. Kaziev, A. V. Plasma parameters of a pulsed high-current low-voltage non-sputtering magnetron discharge in light gases / A. V. Kaziev, D. V. Kolodko, V. A. Tumarkin, N. P. Orlov // *Proceedings of 8th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects*. – 2022. – Vol. 10.
108. Khodachenko, G. V. Nonsputtering impulse magnetron discharge / G. V. Khodachenko, D. V. Mozgrin, I. K. Fetisov, T. V. Stepanova // *Plasma physics reports*. – 2012. – Vol. 38. – P. 71-78.
109. Rossnagel, S. M. Langmuir probe characterization of magnetron operation / S. M. Rossnagel, H. R. Kaufman // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1986. – Vol. 4. – №. 3. – P. 1822-1825.
110. Sigurjonsson, P. Plasma parameters in a planar dc magnetron sputtering discharge of argon and krypton / P. Sigurjonsson, J. T. Gudmundsson // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2008. – Vol. 100. – №. 6. – P. 062018.

111. Kalish, R. Nitrogen doping of diamond by ion implantation / R. Kalish, C. Uzan-Saguy, B. Philosoph, V. Richter, J. P. Lagrange, E. Gheeraert, A. T. Collins // *Diamond and Related Materials*. – 1997. – Vol. 6. – №. 2-4. – P. 516-520.
112. Haque, A. An overview on the formation and processing of nitrogen-vacancy photonic centers in diamond by ion implantation / A. Haque, S. Sumaiya // *Journal of Manufacturing and Materials Processing*. – 2017. – Vol. 1. – №. 1. – P. 6.
113. Zaitsev, A. M. *Optical properties of diamond: a data handbook* / A. M. Zaitsev // Springer Science & Business Media, 2013.
114. Dobrinets, I. A. *HPHT-treated diamonds* / I. A. Dobrinets, V. G. Vins, A. M. Zaitsev // Springer, 2016.
115. Navinchandra G. S. *Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites: Processing, Properties and Applications, Chapter: 2 – Surface modification techniques of biodegradable and biocompatible polymers* / G. S. Navinchandra. – Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, 2018. – P. 438.
116. Malikmammadov, E. *PCL and PCL-based materials in biomedical applications* / E. Malikmammadov, T. E. Tanir, A. Kiziltay, V. Hasirci, N. Hasirci, // *Journal of Biomaterials science, Polymer edition*. – 2018. – Vol. 29. – №. 7-9. – P. 863-893.
117. Parangusan, H. A review of passivity breakdown on metal surfaces: influence of chloride-and sulfide-ion concentrations, temperature, and pH / H. Parangusan, J. Bhadra, N. Al-Thani // *Emergent Materials*. – 2021. – Vol. 4. – №. 5. – P. 1187-1203.
118. Refait, P. Corrosion of mild steel at the seawater/sediments interface: Mechanisms and kinetics / P. Refait, A. M. Grolleau, M. Jeannin, E. François, R. Sabot, // *Corrosion Science*. – 2018. – T. 130. – C. 76-84.
119. Qin, Z. Improving corrosion resistance of nickel-aluminum bronzes by surface modification with chromium ion implantation / Z. Qin, Q. Luo, Q. Zhang, Z. Wu, L. Liu, B. Shen, W. Hu // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – Vol. 334. – P. 402-409.
120. Dorofeeva, T. Structure and corrosion properties of multilayer metal/nitride/oxide ceramic coatings formed on austenitic-martensitic steel by magnetron deposition / T. Dorofeeva, V. Semin, T. Gubaidulina, A. Voronov, B. Ngo, V. Sergeev // *Thin Solid Films*. – 2024. – Vol. 798. – P. 140380.
121. Semin, V. Corrosion Performance of Chemically Passivated and Ion Beam-Treated Austenitic–Martensitic Steel in the Marine Environment / V. Semin, A. Cherkasov, K.

Savkin, M. Shandrikov, E. Khabibova // Journal of Manufacturing and Materials Processing. – 2025. – Vol. 9. – №. 5. – P. 167.

ПРИЛОЖЕНИЯ

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное
автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский государственный университет»
(ТГУ, НИ ТГУ)
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Ленина пр., 36, г. Томск, 634050
Тел./факс (3822) 42-39-44
E-mail: dekanat@chem.tsu.ru
http://www.chem.tsu.ru

04.08.25 № 377
на № _____ от _____

СПРАВКА

об использовании результатов диссертационной работы
Черкасова Александра Алексеевича в научных исследованиях

Результаты диссертационной работы Черкасова Александра Алексеевича по теме "Сильноточный импульсный магнетронный разряд с инжекцией электронов из плазмы вакуумной дуги для осаждения покрытий и генерации ионных пучков" на соискание ученой степени кандидата технических наук были использованы для обработки образцов поликапролактона пучками ионов азота высокой энергии (до 25 кэВ). Проведенные исследования показали увеличение степени гидрофильности (снижение краевого угла смачивания со 122 до 77 и с 83 до 75 градусов для полярных и неполярных жидкостей, соответственно), что может представлять интерес использования данного материала для медицинского применения.

5 августа 2025 г.

Зав. каф. ПСФимХ

И.А. Курзина

СОГЛАСОВАНО

И.о. декана Химического факультета

А.С. Князев



МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ

МИСИС
УНИВЕРСИТЕТФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»
(НИТУ МИСИС)Ленинский проспект, 4, стр.1, Москва, 119049
Тел. (495)955-00-32; Факс: (499)236-21-05

http://www.misis.ru

E-mail: kancela@misis.ru

ОКПО 02066500 ОГРН 1027739439749

ИНН/КПП 7706019535/ 770601001

23 СЕН 2025

№

4678-04-808

На №

Председателю диссертационного совета
24.1.115.02 Института Сильноточной
электроники СО РАН,
академику РАН, д.ф.-м.н.,
Ратахину Николаю Александровичу

Об использовании результатов диссертационной работы
в научных исследованиях

Многоуважаемый, Николай Александрович!

Уведомляем вас, что результаты диссертационной работы Черкасова Александра Алексеевича, инженера лаборатории плазменных источников ИСЭ СО РАН (г. Томск), по теме "Сильноточный импульсный магнетронный разряд с инжекцией электронов из плазмы вакуумной дуги для осаждения покрытий и генерации ионных пучков" на соискание ученой степени кандидата технических наук были использованы для обработки поверхности изделий из нержавеющей стали, полученных методом селективного лазерного плавления. Проведенные исследования показали, что высокодозная ионная имплантация пучками ионов хрома с энергией до 30 кэВ способствует формированию легированных хромом поверхностных слоев толщиной до 50 нм, эффективно препятствующих распространению коррозионных повреждений вглубь подложки, способствуя кратному повышению её антикоррозионных свойств.

Проректор по науке
и инновациям

М.Р. Филонов

Зав. лаб. аддитивного производства

С.В. Чернышихин

Исполнитель: Семин В.О.
Телефон: +79138570434

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2025 106 899** ⁽¹³⁾ **A**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

Состояние делопроизводства: Экспертиза по существу завершена (последнее изменение статуса:
26.08.2025)

(21)(22) Заявка: [2025106899](#), 21.03.2025

Делопроизводство

Исходящая корреспонденция		Входящая корреспонденция	
Решение о выдаче патента	25.08.2025		
Отчет об информационном поиске	25.08.2025		
Уведомление об удовлетворении ходатайства	06.05.2025	Ходатайство о проведении экспертизы заявки по существу	21.03.2025
Уведомление о положительном результате формальной экспертизы	24.04.2025		
Уведомление об удовлетворении ходатайства	24.04.2025	Ходатайство об освобождении от уплаты пошлин или уменьшении размера	21.03.2025
Уведомление о зачете пошлины	24.04.2025	Платежный документ	21.03.2025
Уведомление о поступлении документов заявки	25.03.2025		

