

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ В.Н. КАРАЗІНА

(повне найменування вищого навчального закладу)

ННІ «ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ»

(назва факультету)

КАФЕДРА МАТЕРІАЛІВ РЕАКТОРОБУДУВАННЯ ТА ФІЗИЧНИХ
ТЕХНОЛОГІЙ

(повна назва кафедри)

Пояснювальна записка

до дипломного проекту (роботи)

МАГІСТРА

(освітньо-кваліфікаційний рівень)

на тему

укр.: «Магнетронні розпорозувальні системи з додатковим іонним
бомбардуванням для нанесення наноструктурних покриттів»

англ «Magnetron sputtering systems with additional ion bombardment for deposition
of the nanostructured coatings».

Виконав: студент 2 курсу навчання

за ОНП магістр

спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали

освітня програма: Прикладна фізика

Шестиалтинов С.В.

(прізвище та ініціали)

(особистий підпис)

Керівник: д.ф.-м.н., проф.Зиков О.В.

(прізвище та ініціали)

(особистий підпис)

Рецензент: канд. фіз. -мат. наук, доц. Серeda І.М.

АНОТАЦІЯ

Дипломна робота присвячена огляду, аналізу та систематизації науково-технічних досліджень та розробок устаткування і технологій нанесення мікро- та нано-структурних покриттів за допомогою магнетронних розпорошувальних систем з додатковим іонним бомбардуванням. Представлено конструкцію та параметри кластерних магнетронних іонно-плазмових систем, в яких використовуються джерела іонів різного типу для покращення властивостей отриманих покриттів.

Огляд висвітлює актуальність та перспективи використання магнетронних систем у нанотехнологіях і демонструє важливість активації реактивного газу для отримання якісних складно-композиційних покриттів.

Представлено результати останніх експериментальних робіт, проведених на кафедрі МБРФТ в яких досліджено ефект плазмової активації кисню за допомогою ВЧ індукційного розряду при магнетронному розпорошенні алюмінію. Отримані результати свідчать про суттєве покращення властивостей нано-структурних покриттів шляхом оптимізації параметрів джерела плазми.

Дипломна робота розкриває новітні тенденції розвитку МРС для отримання нано-структурних покриттів, демонструє великий потенціал кластерних магнетронних іонно-плазмових систем в області нанотехнологій.

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

ABSTRACT

The master's thesis is devoted to the review, analysis and systematization of scientific and technical research and development of equipment and technologies for applying micro- and nano-structured coatings using magnetron sputtering systems with additional ion bombardment. The design and parameters of cluster magnetron ion-plasma systems, in which different types of ion sources are used to improve the properties of the obtained coatings, are presented.

The review highlights the relevance and prospects of using magnetron systems in nanotechnology and demonstrates the importance of reactive gas activation for obtaining high-quality complex-composite coatings.

The results of the latest experimental works conducted at the MBRFT department are presented, in which the effect of plasma activation of oxygen using a high-frequency induction discharge during magnetron sputtering of aluminum was investigated. The obtained results indicate a significant improvement of the properties of nano-structured coatings by optimizing the parameters of the plasma source.

The thesis reveals the latest trends in the development of MRS for obtaining nano-structured coatings, demonstrates the great potential of cluster magnetron ion-plasma systems in the field of nanotechnology.

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

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. МАГНЕТРОННІ РОЗПОРОШУВАЛЬНІ СИСТЕМИ ДЛЯ МІКРО І НАНО ТЕХНОЛОГІЙ	7
1.1. Механізм МРС.	8
1.2. Вольт-амперна характеристика магнетронного розряду	10
1.3. Криві запалювання магнетронного розряду	12
1.4. Вплив топології СЛМП на згасання МР при низькому тиску	14
1.5. Фізичні моделі планарного магнетронного розряду	17
РОЗДІЛ 2. МАГНЕТРОННІ РОЗПОРОШУВАЛЬНІ СИСТЕМИ З ДОДАТКОВИМ ІОННИМ БОМБАРДУВАННЯМ	23
2.1. Генерація потоків іонів та електронів у МРС	24
2.2. Вплив потоку енергії на зростаюче покриття.	25
2.3. Джерела іонів для асистування процесу нанесення покриттів	28
2.4. Кластерні іонно плазмові системи	33
РОЗДІЛ 3. КЛАСТЕРНА ІОННО-ПЛАЗМОВА СИСТЕМА ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ.....	35
3.1. Багатофункціональна кластерна іонно-плазмова система.....	35
3.2 Просторовий розподіл потоків заряджених частинок в КІПС.....	39
РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ПЛАЗМОВОЇ АКТИВАЦІЇ РОБОЧОГО ГАЗУ ПРИ РЕАКТИВНОМУ МАГНЕТРОННОМУ НАНЕСЕННІ ПOKPИTTIB	44
4.1. Активація реактивного газу ВЧ індукційним розрядом	44
4.2. Експериментальне обладнання.....	46
4.3. Теоретична модель.	52
ВИСНОВОК... ..	55
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ	57

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ

ІПС	іонно-плазмова система
МРС	магнетронна розпорошувальна система
ДІ	джерело іонів
КІПС	кластерна іонно-плазмова система
СЛМП	силові лінії магнітного поля
ВЧІ	високочастотний індукційний розряд
ГРК	газорозрядна камера
УП	узгоджувальний пристрій
ГВЧ	генератор високої частоти
ВАХ	вольт-амперна характеристика
ДП	джерело плазми
J_i, J_e і J_n	потоки іонів, електронів і нейтралів, відповідно
e	заряд електрона, Кл
U_s	зміщення підкладки, В
U_p	потенціал плазми, В
a_D	швидкість осадження плівки, нм/сек
T_e	електронна температура, еВ
v_e	швидкість електронів, м/сек
U	напруга розряду, В
I_p	струм розряду у зовнішньому ланцюгу, А
I_i, I_e	струми іонів та електронів, що утворилися в плазмі, А
ϵ_c	непружні втрати електронів при утворенні іон-електронної пари
γ_{eff}	ефективний коефіцієнт вторинної іон-електронної емісії, що враховує, що частина γ - електронів повертається на катод уздовж магнітних силових ліній ($\gamma_{eff} = \gamma\chi$)
η	енергетична ціна іона, еВ

ВСТУП

Магнетронні розпорошувальні системи (МРС) з додатковим іонним бомбардуванням є сучасним інструментом для нанесення мікро-і наноструктурних складно композиційних покриттів. Ця технологія використовує високоенергетичні іони для активізації та очистки поверхні перед нанесенням покриття і іонне асистування під час осадження плівки, що дозволяє керувати її властивостями.. Іонне бомбардування впливає на процеси зародження та росту плівок і дозволяє отримати однорідні та якісні мікро- та наноструктури. Такий підхід є актуальним і перспективним в сучасних технологіях в машинобудуванні, електроніці, оптиці та медицині. У роботі розглядається теоретичний підґрунтя, що лежить в основі магнетронних розпорошувальних систем, а також їх застосування в різних галузях промисловості.

Мета дипломної роботи полягає в огляді, аналізі і ситематизації основних і сучасних науково-технічних публікацій щодо магнетронних розпорошувальних систем з додатковим іонним бомбардуванням.

Основні завдання цієї роботи включають визначення основних фізичних принципів, на яких ґрунтуються магнетронні розпорошувальні системи, аналіз технічних рішень, які використовуються для оптимізації, підвищенні ефективності та надійності МРС. Розглянуто джерела іонів різних типів для аситування процесу нанесення покриттів в МРС.

Також робота спрямована на визначення перспективних тенденцій розвитку цієї технології та можливостей її застосування для вирішення конкретних завдань у сучасному виробництві. Зокрема в дипломній роботі представлено результати останніх досліджень, поведених на кафедрі МРБФТ, в яких було вивчено ефект плазмової активації реактивного газу при синтезі покриттів з оксиду алюмінія. Основна увага в роботі була приділена дослідженню впливу параметрів ВЧ індукційного розряду на стехіометрію покриття, з метою визначення оптимальних умов для покращення характеристик плівок з оксиду алюмінія.

РОЗДІЛ 1. МАГНЕТРОННІ РОЗПОРОШУВАЛЬНІ СИСТЕМИ ДЛЯ МІКРО- І НАНОТЕХНОЛОГІЙ

Детальне вивчення газового розряду в коаксіальних системах з радіальним електричним та аксіальним магнітним полями (прямий та зворотний магнетрони) показало, що розряд при збільшенні тиску вище певного критичного значення неперервне або стрибкоподібно переходить у плазмовий сильно-струмовий режим з інтенсивним утворенням іонів [1-5]. Піонерські роботи Пеннінга продемонстрували, що ці системи, зокрема, циліндричний стержневий магнетрон у плазмовому режимі, можуть бути ефективно використані для розпилення різних матеріалів та отримання плівкових покриттів [6-10].

Циліндричний магнетрон виступив прототипом перших планарних магнетронних розпорошувальних систем (MPC), які викликали революцію у розвитку плазмових методів отримання плівок [2,5,6]. З появою планарного магнетронного розряду дослідження MPC перетворилися на самостійне напрямом фізики газового розряду та низькотемпературної плазми.

«Розробка конструкції планарного магнетронного розпорошувального пристрою є прикладом дивовижно очевидного рішення технологічної проблеми, яке не вирішувалося та не здійснювалося протягом понад 30 років», - написав Р. Вейтс у огляді 1978 р. [8].

На сьогоднішній день роботу MPC досить детально розглянуто в науково-технічній літературі (див. наприклад огляди та монографії [9-15]). Було опубліковано велику кількість статей з фізики та застосування цих систем в виробництві. Однак ця галузь науки та техніки знаходиться в стані постійного розвитку, і слід відзначити, що практичне застосування MPC суттєво випереджає розвиток теорії їхньої роботи та методики розрахунку параметрів.

В основі сучасних MPC лежить магнетронний газовий розряд з циліндричними або планарними електродами у плазмовому (низьковольтному, сильно-струмовому) режимі. В цьому розділі розглянуто експериментальні дані

про фізичні процеси, стаціонарні та перехідні режими, а також фізичні моделі магнетронного розряду, опубліковані в науково-технічній літературі

1.1. Механізм МРС.

Принципова схема планарної МРС показана на рис. 1.1 [5]. Висока швидкість розпорощення, характерна для цих систем, досягається збільшенням густини іонного струму за рахунок локалізації плазми над поверхнею мішені (1) за допомогою сильного поперечного магнітного поля (7). Основними елементами пристрою є катод-мішень (1), анод (4) і магнітна система (2). Силкові лінії магнітного поля (СЛМП) (7) замикаються між полюсами магнітної системи (2). Поверхня мішені (6), що розташована між місцями входу та виходу силових ліній магнітного поля, інтенсивно розпилюється і має вигляд замкненої доріжки, геометрія якої визначається формою полюсів магнітної системи.

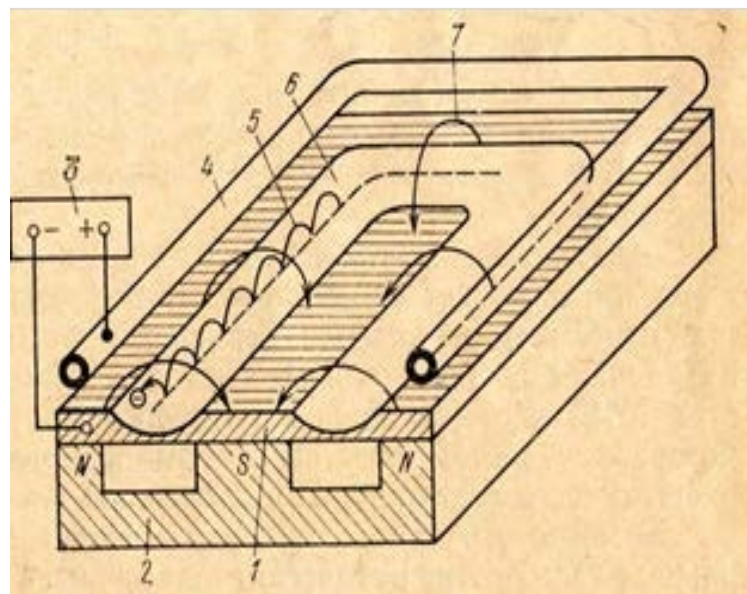


Рис. 1.1. Схема магнетронної розпилювальної системи з плоскою мішенню [5]. 1 – катод-мішень, 2 – система постійних магнітів, 3 – джерело живлення, 4 – анод, 5 – траєкторія руху електрона, 6 – зона розпилення, 7 – силкові лінії магнітного поля.

У плазмовому режимі ПМР можна представити якісну картину основних процесів наступним чином. При подачі постійної напруги між мішенню-катодом та анодом при відповідних умовах виникає розряд. Наявність

замкненого магнітного поля біля катода дозволяє локалізувати плазму розряду безпосередньо біля мішені. Емітовані з катода під дією іонного бомбардування електрони (первинні γ -електрони) внаслідок зіткнень з атомами робочого газу захоплюються магнітним полем і здійснюють складний циклотронний рух по замкнутим траєкторіям біля поверхні мішені. γ -електрони опиняються в електромагнітній пастці, створеній, з одного боку, магнітним полем, що повертає електрони на катод, а з іншого боку - поверхнею мішені, яка електричне відштовхує електрони. Електрони циклюють в цій пастці до тих пір, поки не відбудеться кілька іонізуючих зіткнень з атомами робочого газу, в результаті яких електрон втрачає отриману від електричного поля енергію. Таким чином, більша частина енергії електрона, перед тим як він потрапить на анод, витрачається на не пружні зіткнення з атомами, що значно збільшує ефективність процесу іонізації та призводить до зростання концентрації позитивних іонів біля поверхні мішені. Це, в свою чергу, призводить до збільшення інтенсивності іонного бомбардування та значного зростання швидкості розпилення, а, отже, і швидкості осадження плівки.

Основні робочі параметри МРС включають напругу на електродах U_p , струм розряду I_p , густину струму іонів j_i , електричну потужність, величину індукції магнітного поля B і робочий тиск p . Від величини і стабільності перерахованих параметрів, які взаємно пов'язані між собою, залежить стабільність розряду і відтворюваність процесу нанесення плівок. На сьогодні накопичено багато експериментальних даних щодо характеристик МРС в широкому діапазоні цих зовнішніх параметрів:

- Геометричні розміри катода-мішені, см: 1 – 2000.
- Вкладена потужність, (кВт): 0,01 – 100.
- Напруга живлення, (В): 200 – 1000.
- Інтенсивність магнітного поля, (оЕ): 100 – 3000.
- Струм розряду, (А): 0,01 – 100.
- Робочий тиск, Торр, (Па): $(10^{-2} - 10^{-4}), (1 - 10^{-2})$.

1.2. Вольт-амперна характеристика магнетронного розряду.

Для вибору технологічних режимів та оперативного контролю процесу нанесення покриттів в МРС найбільш простими та зручними є вольт-амперні характеристики (ВАХ) розряду [5]. Також ВАХ несуть найбільш повну інформацію про механізм розряду, чутливі до складу та тиску робочого газу, величини та топології магнітного поля, і є зручною характеристикою для вибору режимів та контролю технологічних процесів. На сьогодні є велика кількість робіт, присвячених експериментальному та теоретичному вивченню ВАХ магнетронного розряду.

На рис. 1.2 представлені сімейства ВАХ МРС з плоскою мішенню на початковій стадії розряду при відносно невеликих розрядних струмах ($I_p < 10$ А) та різних параметрах системи. Як видно з рисунка, значний вплив на ВАХ справляють робочий тиск p та індукція магнітного поля B , матеріал мішені та її форма, яка змінюється під час розпилення матеріалів. Зі зменшенням p ВАХ зміщується в область великих робочих напруг (рис.1.2б). Також подібний вплив справляє збільшення індукції магнітного поля.

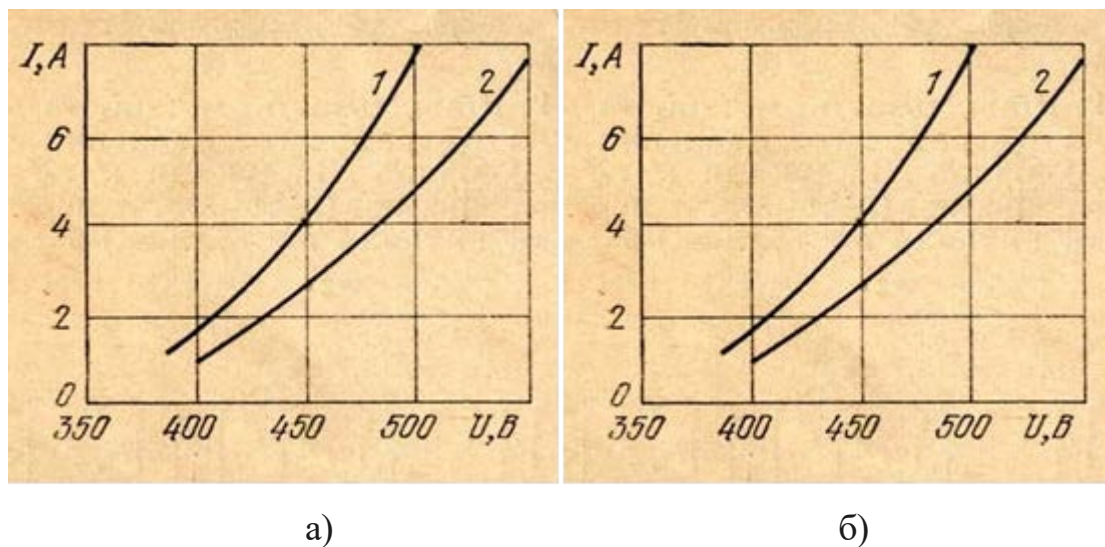


Рис. 1.2. Вольт-амперні характеристики МРС з плоскою мішенню при постійному тиску 0,5 Па та індукції магнітного поля 0,08 Т (1 – мішень з алюмінію, 2 – з міді) (а), при різному тиску робочого газу з новою (суцільні лінії) та еродованою (пунктирні лінії) мішенями (б) ($H=0,06$ Т).

Було проведено вимірювання ВАХ ПМР до значення I_p приблизно 2 кА, використовуючи методику створення квазістаціонарних імпульсних розрядів. На рис. 1.3 представлені його основні характеристики експериментального пристрою. При $p > 0,4$ Па для аргону в пристрої горить сильно-струмовий розряд, який не зривається в дугу аж до 2 кА. Як випливає з рис. 1.3а, для сильно-струмового розряду характерно збільшення розрядної напруги U_p зі зростанням струму до 50 А. При $I_p > 50$ А U_p практично не залежить від розрядного струму аж до 2 кА. При цьому напруга розряду слабо залежить від тиску і зменшується зі збільшенням B (рис. 1.3б).

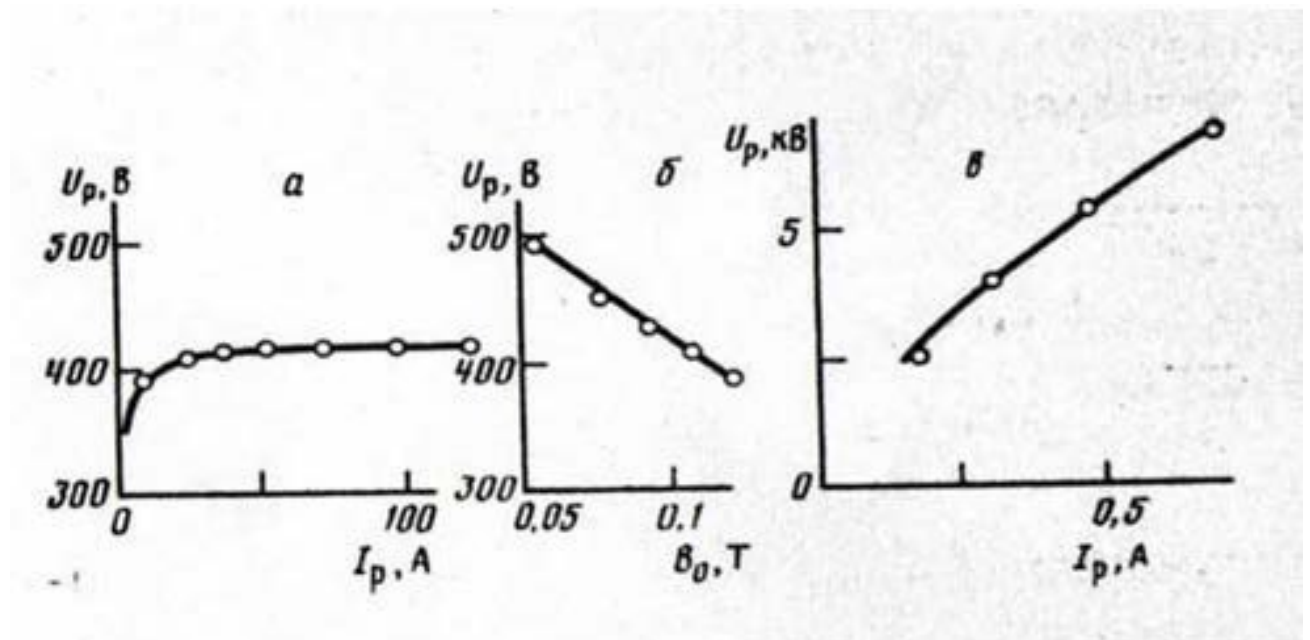


Рис. 1.3. а – Вольт-амперна характеристика сильноточного розряду в аргоні при $p=0,7$ Па, $B_0=0,11$ Т, б – залежність напруги розряду U_p від величини індукції магнітного поля B_0 для сильноточного розряду в аргоні при $p=0,7$ Па, $I_p=24$ А, в – Вольт-амперна характеристика високовольтного розряду в аргоні при $p=0,07$ Па, $B_0=0,11$ Т.

Важливим фактором, що впливає на ВАХ МР, є геометрія електродів – катода-мішені та анода, їхні розміри та взаєморозташування. На рис. 1.4 представлені ВАХ різних розпилювальних систем в логарифмічному масштабі струму і напруги [8]. З представлених графіків випливає, що в інтервалі розрядного струму $I_p = (1-10)$ А ВАХ може бути апроксимована емпіричними формулами $I = k U^n$, $I = k (U-U_3)^n$, де I, U відповідно струм і напруга розряду,

U_3 - напруга запалювання, k - коефіцієнт пропорційності, $n = (2 \div 9)$ – показник, залежний від ефективності утримання електронів магнітною пасткою [3]. Цей показник тим вищий, чим ефективніше утримуються електрони в області розряду.

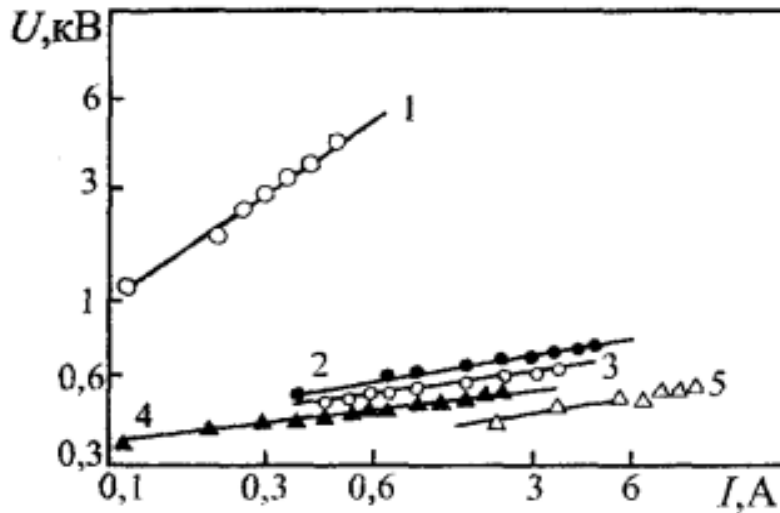


Рис. 1.4. Вольт-амперні характеристики різних розпилювальних систем [2,7]. 1 – плоскопаралельна діодна система без магнітного поля, 2 – циліндричний стержневий магнетрон, 3 – круглий планарний магнетрон, 4 – циліндричний обернений магнетрон, 5 – прямокутний магнетрон. Тиск аргону (Па): 1 – 6,5; 4-5 – 0,13.

1.3 Криві запалювання магнетронного розряду.

Дослідження [5] показали, що залежності напруги запалювання U_3 від тиску аргону p та індукції магнітного поля B аналогічні (рис. 1.5). На кривих умовно можна виділити 3 області:

- 1) $p > 0,3$ Па, $B > 0,08$ Т, U_3 не залежить від p та B ;
- 2) $0,1 < p < 0,3$ Па, $0,04 < B < 0,08$ Т, спостерігається помітне збільшення U_3 ;
- 3) $p < 0,1$ Па, $B < 0,4$ Т U_3 різко зростає і швидко досягає значення, що відповідає максимальній напрузі джерела живлення, після чого розряд не запалюється.

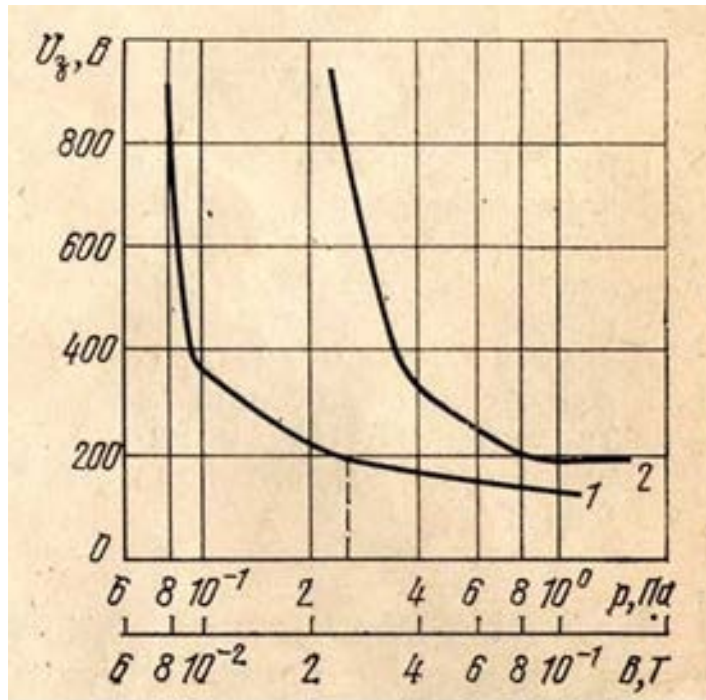


Рис. 1.5. Залежності напруги запалювання U_z від тиску p при постійній індукції магнітного поля $B = 0,06 \text{ Т}$ (крива 1) та індукції магнітного поля при постійному тиску $p = 0,25 \text{ Па}$ (крива 2) [5].

Аналогічні залежності для напруги, необхідної для підтримання розряду при постійній потужності, від тиску аргону та кисню були отримані в роботі [16] (рис. 1.6). Експериментальним пристроєм був протяжний планарний магнетрон із мішенями з різних матеріалів.

Незважаючи на зовнішню аналогію залежностей $U_z(B)$ та $U_z(p)$ з кривими запалювання Пашена при низьких тисках, на що вказувалося в деяких роботах, зокрема [16], важливо відзначити наступне. Як показали дослідження [2, 15], поведінка магнетронного розряду при зниженні тиску суттєво залежить не тільки від величини B , а також від топології силових ліній магнітного поля та місцезнаходження та форми анода.

При наявності магнітних поверхонь, паралельних аноду, і напруги магнітного поля поблизу анода, що відповідає кривій запалювання $U_z(B)$, при досягненні $p_{кр}$ магнетронний розряд не гасне, а переходить високовольтний, прискорюючий режим, проходячи проміжну стадію. Це справедливо для магнетронного розряду з коаксіальними електродами [2, 9], для планарного

магнетронного розряду типу магнітоізовованого діода і джерела іонів "Радикал." Як впливає з цих графіків, при вищезазначених умовах перехід з плазмового в прискорюючий режим відбувається плавно, без стрибків струму і напруги.

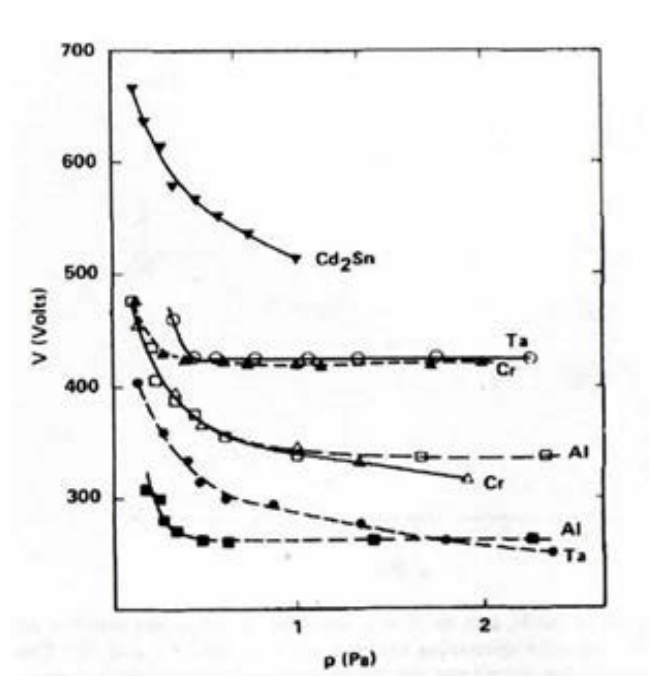


Рис. 1.6. Залежності напруги, необхідної для підтримання постійної потужності у магнетронному розряді 1000 Вт, від робочого тиску для різних мішеней та газів. Усі значення для аргону. Криві з порожніми точками відповідають робочому газу кисню для Ta та Al мішеней [16].

1.4. Вплив топології СЛМП на згасання МР при низькому тиску.

Перші детальні дослідження топології силових ліній магнітного поля (СЛМП) та її впливу на потоки заряджених частинок у планарному магнетроні були проведені в роботі [17]. В пристроях з однаковою геометрією та розмірами магнітної системи на постійних магнітах були вивчені сім конфігурацій СЛМП в залежності від співвідношення напруженості магнітного поля центрального, циліндричного магніта та зовнішнього кільцевого (рис. 1.7).

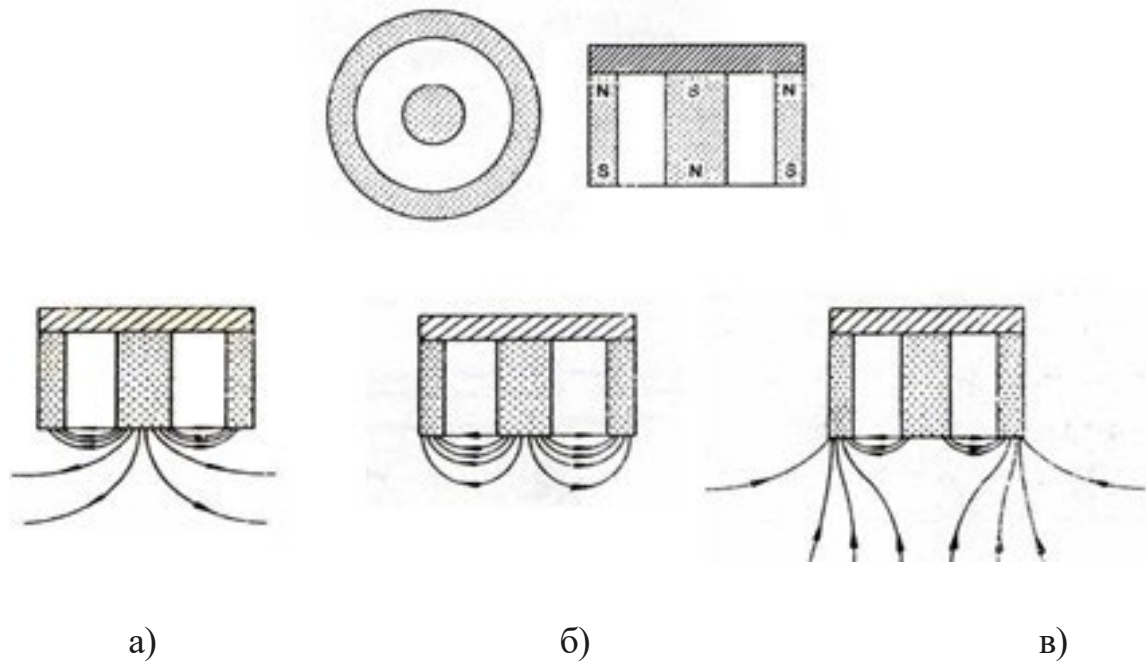


Рис. 1.7. Схема магнітної системи в плані та перерізі (верхній рисунок). Три типи конфігурацій магнітних силових ліній: тип I (а), проміжний (б), тип II (в) [17].

У результаті досліджень було показано, що для планарного магнетрона реалізуються три основних типи конфігурацій СЛМП: збалансована магнітна система, коли всі силові лінії двічі перетинають катод (рис. 1.7б), і незбалансована магнітна система типу I та II. Тип I (рис. 1.7а), зі сильним центральним магнітом, надає відносно слабкі потоки іонів та електронів на зразок та низьке значення самоспряженого потенціалу. Незбалансована магнітна система типу II (рис. 1.7в), зі сильним зовнішнім магнітом, надає великі іонні та електронні потоки на зразок та велике значення від'ємного плаваючого потенціалу, яке суттєво змінюється по радіусу. Таким чином, було встановлено, що змінюючи конфігурацію СЛМП, можна регулювати іонне бомбардування зростаючого покриття, що має принципове значення для технологій РПС та модифікації структури покриттів.

Одночасне зменшення тиску та підвищення питомої потужності розпилення мішені дозволяє зменшити кількість домішок, формувати плівки із стискаючими напругами з частково іонізованого матеріалу мішені та проводити технологічний процес у режимі руху частинок без зіткнень на великих відстанях від магнетрона (понад 30 см) і, відповідно, на великих площах [12].

Вплив конфігурації СЛМП на мінімальний робочий тиск ПМР в плазмовому режимі було продовжено в роботах Дж. Мусіла [12, 18, 19]. Конструкція круглого, планарного магнетрона з двома соленоїдами, використана в цій роботі для визначення оптимальної конфігурації СЛМП, представлена на рис. 1.8, а на рис. 1.9 - топологія СЛМП для трьох значень I_2/I_1 , що відповідає класифікації Віндоу і Саввідеса [17].

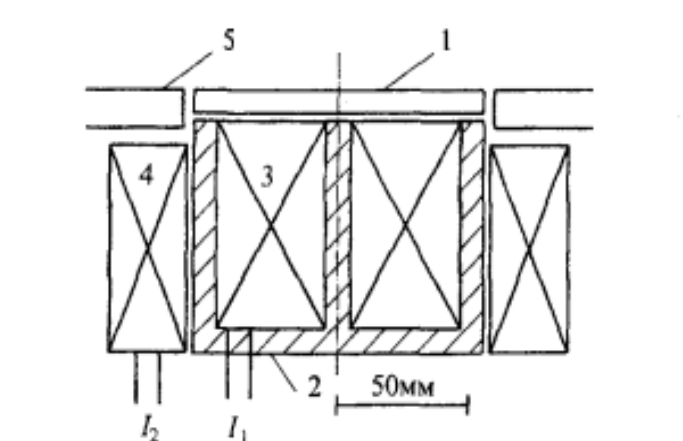


Рис. 1.8. Конструкція круглого магнетрона з двома котушками для визначення оптимальної конфігурації магнітного поля [17]. 1 – дископодібна мішень, товщина - 6 мм, діаметр - 124 мм; сталевий магнітопровід; 3 – внутрішня котушка, 1660 витків; 4 – зовнішня котушка, 470 витків; 5 – стінка камери.

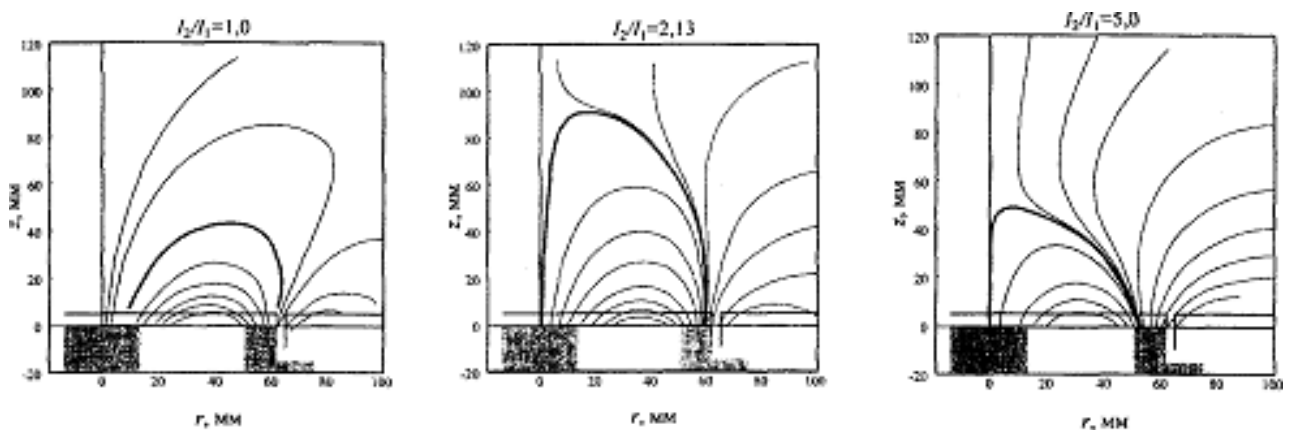


Рис. 1.9. Зображення силових ліній магнітного поля для трьох значень співвідношення I_2/I_1 [17]. Товсті криві представляють собою силові лінії, які двічі перетинають поверхню мішені та максимально віддалені від неї. Координата r - радіус відносно осі магнетрона, координата z відлічується від верхньої площини магнітопроводу 2 (рис. 1.8).

Дж.Мусілом було виявлено, що мінімальний тиск робочого аргону залежить від відношення струмів I_2/I_1 , тобто від конфігурації СЛМП в набагато більшій мірі, ніж від абсолютної величини V . На рис. 1.10 показана залежність тиску згасання розряду p_n (тиск, при якому розряд самостійно гасне) від величини відношення струмів I_2/I_1 . Крива залежності тиску запалення розряду $p_z(I_2/I_1)$ аналогічна, але величина тиску p_z в 1,82 раз вища за мінімальне значення p_n . Як впливає з рис. 1.10, область II мінімуму тиску гасання ($I_2/I_1=2,13$) відповідає конфігурації СЛМП збалансованого магнетрона, коли практично всі силові лінії першої котушки, що виходять з центральної частини магнітопроводу, перетинають поверхню мішені, і при цьому під арками магнітного поля опиняється значна частина поверхні мішені.

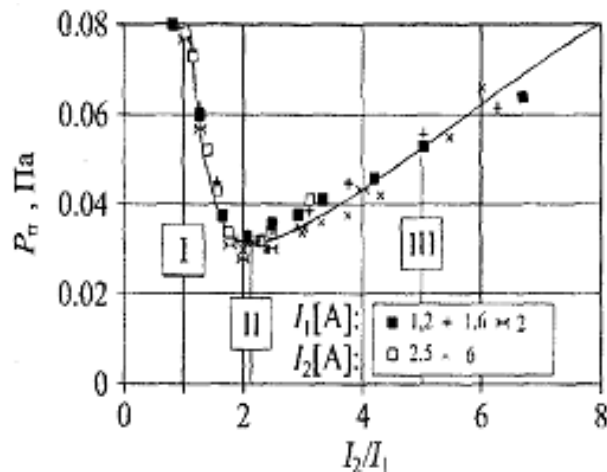


Рис. 1.10. Залежність тиску аргону, при якому розряд вимикається, від співвідношення струмів I_2/I_1 [17]. Дані отримані або при зміні I_2 при постійному I_1 (1,2; 1,6 та 2,0 А), або при зміні I_1 при постійному I_2 (2,5 та 6 А).

1.5 Фізичні моделі планарного магнетронного розряду.

Розробка фізичних моделей процесів, що відбуваються в розряді магнетронної розпилювальної системи, та їх аналітичний опис надають можливість пояснити експериментальні дані і визначити конструктивні та робочі характеристики цих систем. При побудові моделей таких складних об'єктів, як МРС, необхідно визначити основні явища і діапазон зовнішніх параметрів, які обмежують її застосування.

Для МРС такими зовнішніми параметрами є:

- геометрія та розміри електродів;
- величина магнітної індукції B та напруга на розряді U_p ;
- тиск p та сорт робочого газу.

Основними процесами в розрядному проміжку, які визначають характеристики розряду – ВАХ, $I_p(B, p)$ є наступні:

- динаміка заряджених частинок (рівняння руху);
- елементарні процеси в об'ємі розряду та на поверхні електрода;
- формування просторових розподілів потенціалу, електричного поля, густини струму іонів та електронів.

Розповсюджений підхід у моделюванні полягає в проведенні аналогій і виявленні відмінностей із газовими розрядами інших типів, які мають більш просту або вже добре вивчену структуру. Для ПМР аналогом, що широко використовується, є аномальний тліючий розряд із катодним шаром позитивного просторового заряду та геометрією електродів, що відповідає магніто-ізолюваному діоду.

На рисунку 1.11 наведено схему розрядного проміжку планарного магнетрона та рух заряджених частинок при наявності розряду [5]. Припускається, що виконано умову відсічення для електронів, а густина газу

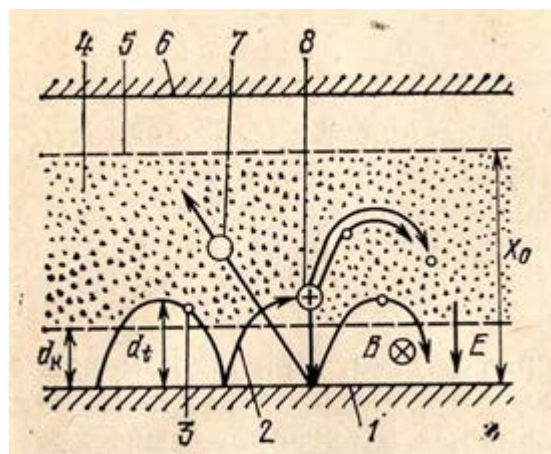


Рис. 1.11. Схема розрядного проміжку планарної магнетронної розпилювальної системи [5]. 1 – катод-мішень, 2 – траєкторія вторинного електрона, 3 – електрон, 4 – плазма, 5 - умовний анод, 6 – анод, 7 – розпилений атом, 8 – іон.

достатньо низька, так що позитивний стовп відсутній, але присутні деякі елементи, властиві катодній області тліючого розряду – катодний шар, плазма від'ємного світіння та фарадеевий темний простір. Також припускається, що в середині плазми електричне поле настільки слабе, що його можна ігнорувати, і її потенціал рівний анодному.

Через неоднорідність електричного та магнітного полів траєкторія електронів, емітованих з катода, не є циклоїдальною. Однак для зручності аналітичного опису можна припустити, що в першому наближенні вона близька до циклоїди. Як показано на рис. 1.11, електрон, прискорюючись в області темного катодного простору (ТКП) шириною d_k вздовж траєкторії, що близька до циклоїди, віддаляється від катода на відстань d_t і потрапляє в область плазми. В загальному випадку $d_t > d_k$. Фактично ширину d_k ТКП можна приблизно виразити через густину іонного струму за відомою формулою Чайлда-Ленгмюра.

Якщо електрон не зіткнеться на своєму шляху з іншою часткою, він повертається до катода і може знову бути захоплений ним. Ймовірність захоплення досить велика, оскільки довжина вільного пробігу електронів значно перевищує довжину циклоїди. Однак через хвильові процеси в плазмі та неоднорідності магнітного та електричного полів ймовірність захоплення зменшується і вважається, що вона становить 0,5 [3]. Електрони, які потрапляють у магнітну пастку і не повертаються на катод, починають здійснювати зіткнення в плазмі, в результаті яких (а також коливань в плазмі) рухаються в напрямку анода. Здійснивши кілька іонізуючих зіткнень, електрон втрачає енергію і дифундує до анода. Область, в межах якої електрон втрачає енергію, є областю існування плазми. Межі цієї області в розряді магнетронної системи, по суті, є умовним анодом.

У моделі розряду, запропонованій у роботі [16], передбачається, що в області ТКП відбувається порівняно невелике зниження напруги, обумовлене необхідністю прискорення вторинних електронів від мішені до енергій, при яких починається ефективна іонізація робочого газу; решта напруги знижується в прианодній області (у близькості умовного анода) рис. 1.12. Завдяки наявності

достатньо сильного поперечного магнітного поля відбувається накопичення від'ємного заряду в прианодній області, в результаті чого утворюється сильне електричне поле як в прикатодній, так і в прианодній областях, де переважно відбуваються процеси іонізації атомів робочого газу.

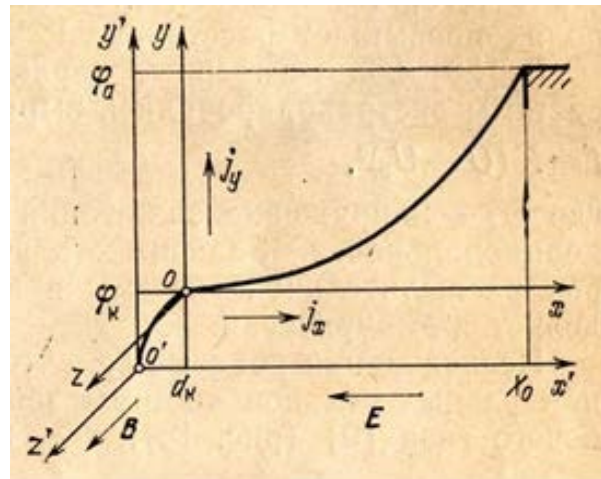


Рис. 1.12. Модель розподілу потенціалу в розрядному проміжку МРС, яка використовувалася при отриманні її вольт-амперних характеристик в роботах [16].

В межах запропонованої моделі були отримані формули для приблизної оцінки положення умовного анода в розряді з переважною анодною втратою потенціалу, і був проаналізований анодний простір для плоского шару. З припущенням класичної поперечної рухливості електронів було отримано вираз для ВАХ:

$$I = C \left(U^2 - 1,5U \cdot U_0 + 0,5U_0 \right)^2,$$

де U_0 - мінімальний потенціал, при якому існує розряд і залежить від тиску робочого газу та величини індукції магнітного поля, C - коефіцієнт, що визначається площею розпилюваної поверхні катода, координатою умовного анода та рухливістю електронів. Апроксимуючи параметри U_0 і C з експериментальних ВАХ, було отримано добре відповідає теорії і експерименту при малих тисканнях та великих магнітних полях.

У роботах [20-23] були проведені розрахунки параметрів плазми магнетронного розряду – розподілів густини та температури електронів, густини струму іонів, електричного потенціалу для планарної одномірної моделі розрядного проміжку з урахуванням існування передслоя та визначальної ролі Бомовської дифузії електронів. Показана можливість формування сильних градієнтів щільності та температури електронів неподалік від катода та проведено порівняння з експериментальними даними.

Модель планарного магнетронного розряду з урахуванням аркової конфігурації силових ліній магнітного поля (Рис.1.13) представлена в роботі [24].

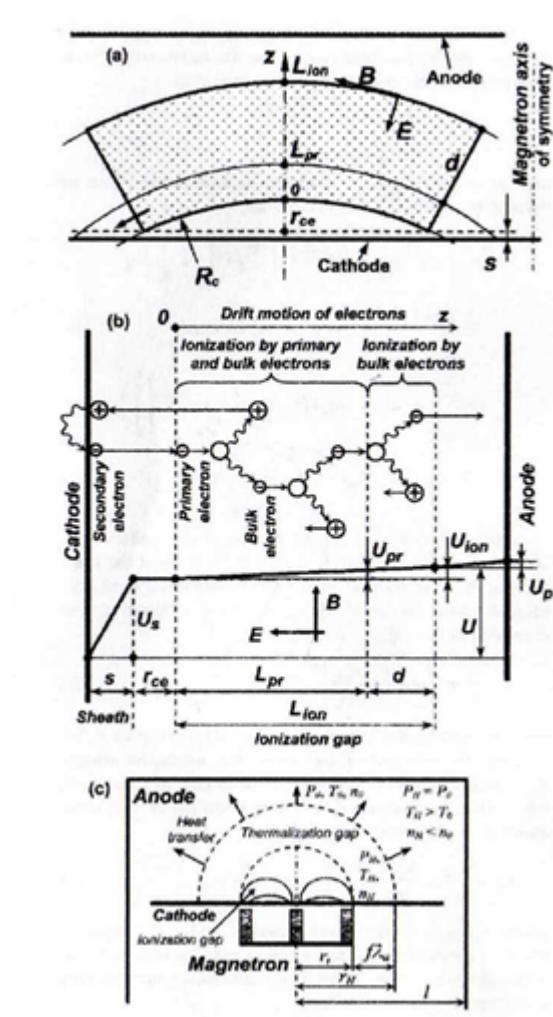


Рис. 1.13. Модель планарного магнетронного розряду з урахуванням конфігурації силових ліній магнітного поля [32].

Як видно з рисунку, в розрядному проміжку передбачається існування двох областей - іонізаційної пастки, де основна іонізація робочого газу здійснюється первинними гамма-електронами, та термолізованої області, де іонізація відбувається за рахунок вторинних, плазмових електронів. У роботі розглядається рівняння неперервності для струму електронів у циліндричній геометрії з урахуванням аномальної провідності електронів. В результаті чисельних розрахунків були отримані ВАХ магнітронного розряду в широкому діапазоні зовнішніх параметрів V та p , які показали хороше відповідність експериментальним даним.

Із зазначеного огляду випливає, що більшість теоретичних моделей пояснює характер ВАХ ПМР на основі розрахунків просторового розподілу потенціалу, густини та струмів заряджених частинок у плазмі МР аналогічно з використанням від'ємного світіння та позитивного стовбура тліючого розряду в аномальному режимі. Однак експериментальні дані вказують, що при низькому тиску, близько до порогу загашення, потенціал плазми практично постійний і близький до потенціалу заземленого анода, а перенесення струму електронів забезпечується завдяки аномальній Бомовській дифузії та обмежено швидкістю виходу іонів з плазми [25, 26]. Тому подальший розвиток просторово-усередненої моделі МР з урахуванням різних груп електронів виглядає цікавим. Для розрядів із об'ємною іонізацією, зокрема для ВЧ індукційного розряду, просторово-усереднені моделі надають зрозумілу інтерпретацію інтегральних характеристик - залежностей розрядного струму від потужності, тиску робочого газу та геометричних розмірів [25-31].

Однак на сьогоднішній день не існує повної ясності щодо фізичних причин та загальних закономірностей існування порогу гасіння магнетронного розряду (МР) або переходу в режим з анодним шаром при низьких тисках.

РОЗДІЛ 2. МАГНЕТРОННІ РОЗПОРОШУВАЛЬНІ СИСТЕМИ З ДОДАТКОВИМ ІОННИМ БОМБАРДУВАННЯМ

Важливим напрямком розвитку нанотехнологій є створення нанорозмірних плівок і багатошарових покриттів товщиною (10-50) нм, а також синтез складних композитних наноструктурованих матеріалів з різноманітною наноархітектурою. Магнетронні розпорошувальні системи (МРС) є одним з найбільш перспективних і ефективних методів високовакуумної іонно-плазмової обробки, що використовується для досягнення цих завдань шляхом додавання іонного бомбардування до процесу нанесення плівок. Використання іонного бомбардування може змінювати властивості мембран, формувати наноструктуровані покриття за рахунок нерівноважного нагрівання поверхні і створювати умови для самоорганізації нанокристалів. Відповідно, це вимагає розробки систем осадження, які дозволяють незалежно керувати потоком та енергією розпилюваних атомів та іонів, що потрапляють на поверхню плівки, а також хімічно активними радикалами [32-37].

В останнє десятиліття впровадження обладнання на основі магнетронного розпилення стрімко розвивалося і в даний час є одним з найпоширеніших методів нанесення різноманітних функціональних покриттів у різних галузях промисловості. У багатьох випадках якість плівок, отриманих методом магнетронного розпилення, перевищує властивості плівок, осаджених іншими методами, такими як вакуумно-дугове осадження, електронно-променеве осадження та осадження з електрохімічних розчинів [38-58].

Реактивне магнетронне розпилення (з використанням суміші аргону і реактивних газів) є наступним кроком у розвитку обладнання для магнетронного розпилення. Цей метод дозволяє синтезувати складні композиційні покриття, такі як нітриди, оксиди, оксинітриди, карбіди, бориди та хлориди [33-58].

2.1. Генерація потоків іонів та електронів у МРС

У більшості систем розпилення плазма, з якої генеруються іони, знаходиться в зоні навколо катода, ізольованого магнітними силовими лініями (МСЛ). Це обмежує поширення плазми і, відповідно, густина іонного струму на підкладці на відстані, значно більшій за висоту арок МСЛ, не перевищує 1 mA/cm^2 . Такі низькі густини іонного струму можуть бути недостатніми для досягнення необхідної морфології, складу та властивостей покриття.

В роботах [59, 60] було проведено систематичне дослідження впливу розташування силових ліній магнітного поля в планарних магнетронних розрядах на потоки іонів та електронів, які спрямовані на поверхню, що покривається. На основі цих даних вперше була введена класифікація магнетронних розрядних систем за структурою магнітних силових ліній, яка наведена на рис. 2.1 [59].

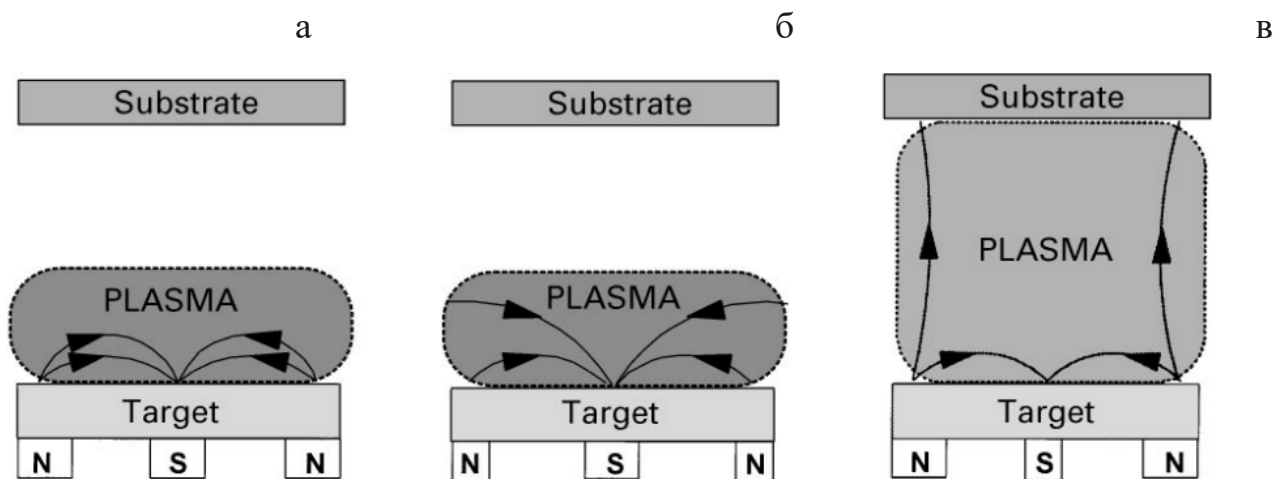


Рис. 2.1. Принципові схеми збалансованого магнетрону (а); незбалансованого магнетрону I типу (б); незбалансованого магнетрону II типу (в) [59].

Подальші дослідження показали, що густина іонного струму на підкладках може сягати понад 5 mA/cm^2 при використанні незбалансованих магнетронів типу II [61-64]. Таким чином, незбалансовані магнетрони II типу мають надзвичайно важливе практичне значення, оскільки їхня конфігурація магнітного поля дозволяє генерувати високі густини плазми на підкладці.

2.2. Вплив потоку енергії на зростаюче покриття

При взаємодії плазми зі зразком, що покривається плівкою, енергія передається на його поверхню за рахунок зіткнень нейтральних атомів, електронів, фотонів та іонів [65]. Потік енергії до підкладки впливає на властивості осаджуваного матеріалу [66-70]. Процеси дифузії також відіграють важливу роль у русі атомів і молекул всередині матеріалу. Потік енергії може стимулювати ці процеси і збільшувати швидкість дифузії та міграції атомів. Зростання острівців і кристалізація на поверхні також залежать від енергії. Енергія, що підводиться до підкладки, сприяє утворенню острівців, які потім ростуть і формують мікро- і нанокристали з осадженого матеріалу.

Прогнозування структури і властивостей покриттів під час осадження є одним з основних завдань матеріалознавства: У 1974 році Торнтон розробив структурну зонну діаграму (СЗД) для плівок, осаджених термічним випаровуванням (рис. 2.2). Ця діаграма дозволяє визначити структуру і властивості покриття, які залежать від тиску робочого газу і співвідношення T/T_m , де T_m - температура плавлення матеріалу. Модель дозволяє класифікувати структуру зростаючої плівки на різні зони [71-73].

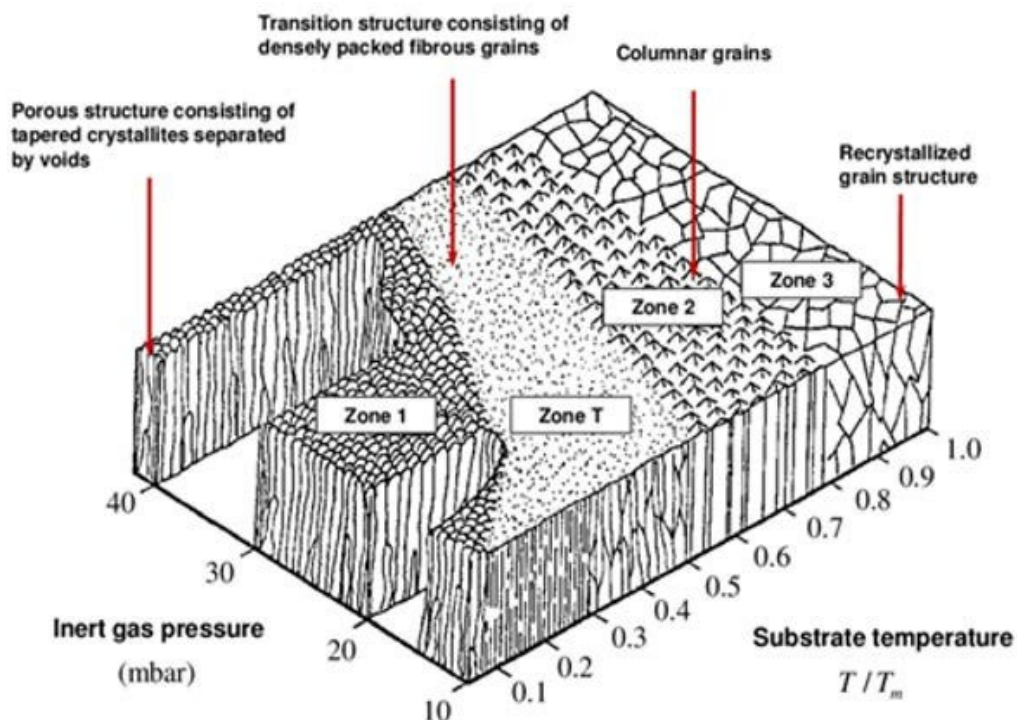


Рис. 2.2. Діаграма структурних зон Торнтонна [73]

Виходячи з діаграми структурних областей на рис. 2.2, можна зробити висновок, що нанокристалічні покриття можуть бути сформовані на поверхні зразка без нагрівання зразка до високих температур. Це пояснюється тим, що низький тиск аргону ($p(\text{Ar}) \leq 0,1 \text{ Па}$) під час процесу осадження означає, що атоми, які осаджуються, не зіштовхуються з частинками газу і їхня кінетична енергія зберігається і передається зростаючому покриттю. Важливо, що максимальна енергія, яка досягає поверхні покриття, повинна бути обмежена, щоб запобігти радіаційному і термічному руйнуванню покриття. Тому використання низького тиску аргону під час термічного випаровування виявилось ефективним способом формування нанокристалічних покриттів на поверхні матеріалів за низьких температур [72].

Подальші дослідження показали, що фізичні методи розпилення за допомогою магнетронних розрядів також можуть створювати надтверді, пластичні покриття з гладкою поверхнею, які не мають характерної мікроструктури. Керуючи межами областей 1 і Т на діаграмі Торнтон (рис. 2.2), можна отримати покриття без характерної мікроструктури. Встановлено, що повна енергія, яка досягає поверхні з плазми магнетронного розряду під час моноатомного осадження, впливає на мікроструктуру і фізичні властивості покриття. Цей параметр контролює нерівноважний нагрів поверхні і може змінюватися потоком іонів [74]. Схема структурних областей для магнетронної системи з додаванням іонного бомбардування була розроблена Андерсом у 2004 році [74-76]. Але її характер все ще залишаються якісним, і для кожного матеріалу необхідна значна кількість емпіричних даних..

Щоб визначити загальну енергію під час процесу плазмового нанесення покриттів, необхідно мати знання про окремі механізми передачі енергії та розуміти роль кожного елемента в загальній енергетичній взаємодії. Однак така оцінка є складною, особливо коли діагностика і моделювання газової фази і плазми є неадекватними. Використання спеціалізованих зондів для вимірювання енергії, що передається на поверхню під час плазмового процесу, може забезпечити більш точний і надійний підхід, оскільки можна уникнути

невизначеностей, пов'язаних з припущеннями і невідомими коефіцієнтами передачі енергії [77-81].

Враховуючи велику густину плазми в магнетронних розрядних системах, можна використовувати спрощений підхід, припускаючи, що енергія, яку отримує зростаюче покриття, визначається виключно іонами [80]. Таким чином повна енергія може бути виражена як ξ_p :

$$\xi_p [\text{J/cm}^3] = \xi_{bi} = \xi_i (v_i / v_{ca}) = e (U_s - U_p) i_s / a_D \approx (U_s i_s) / a_D, \quad \text{де}$$

ξ_i – енергія іона;

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

e – заряд електрона;

U_s – зміщення підкладки;

U_p – потенціал плазми;

i_s – густина струму іонів на поверхню зразка;

a_D – швидкість осадження плівки.

Навіть якщо рівняння значно спрощене, зрозуміло, що швидкість осадження a_D має значний вплив на величину ξ_{bi} . Цей ефект особливо важливий у випадку реактивного магнетронного розпорошення, де швидкість осадження a_D зменшується зі збільшенням парціального тиску реактивного газу p_{RG} при постійній силі магнетронного розряду I_d [80].

Покращення бомбардування активними частинками ξ_{bi} в МРС є дуже складним завданням: Значення i_s і a_D сильно залежать від потужності розряду P_d і відстані d_{s-t} між підкладкою і розпилюваною мішенню. Збільшення енергії ξ_{bi} може бути досягнуто шляхом зменшення швидкості осадження покриття a_D при постійному P_d , що, в свою чергу, може бути досягнуто шляхом збільшення d_{s-t} . Однак збільшення d_{s-t} означає, що густина розряду, за якої іонний струм I_s може досягти підкладки, зменшується. Це призводить до зменшення енергії ξ , а не до збільшення. Отже, можна зробити висновок, що для збільшення ξ_{bi} в ГПК потрібні додаткові джерела енергійних частинок.

2.3. Джерела іонів для асистування процесу нанесення покриттів

У 1963 році Дональд Маттокс продемонстрував, що енергійні іони мають значний вплив на властивості покриття на ранніх стадіях формування [82]. Дослідження ролі іонів в осадженні отримали подальший розвиток в 1970-х роках, і одними з перших вчених, які працювали в цій галузі, були Вайсмантель [83], Праневічюс [84] та співробітники IBM Куомо і Харпер [85]. Хронологію досліджень з осадження покриттів за допомогою іонних пучків наведено в [86-96].

На сьогоднішній день технологія осадження з додатковим іонно-променевим бомбардуванням (IBAD) є передовим методом нанесення плівок [97, 98]. Цей метод можна комбінувати з різними способами нанесення для створення різноманітних покриттів; однією з ключових особливостей технології IBAD є можливість контролювати кінетику росту і властивості покриття. Це досягається шляхом індивідуального регулювання енергії та інтенсивності іонного струму, спрямованого на оброблювану поверхню, а також температури підкладки [99, 100].

Однією з головних переваг технології IBAD це універсальність для різних методів осадження. Метод може бути використаний для термічного, електронно-променевого, та магнетронного осадження покриттів на різні підкладки, а також на поверхні різної геометрії [99].

Технологія IBAD вимагає розробки та використання різних джерел іонів, у тому числі хімічно активних газів. Більшість джерел іонів, що використовуються в даний час в дослідженнях, - це широкоапертурні пучки. Одним з найпоширеніших типів джерел іонів для IBAD є "іонний двигун Кауфмана" (рис. 2.4), концепція якого була розроблена американськими дослідниками і названа на честь американського фізика Джона Кауфмана, який винайшов цю концепцію [101-104].

Джерело іонів Кауфмана складається з газового дугового розряду з розжареним катодом і системи з двох або трьох сіток іонної оптики (Рис.2.3). Сітки, виготовлені з провідного термостабільного матеріалу, розміщені паралельно одна до одної на відстані кількох міліметрів і використовуються для

прискорення іонів до потрібної енергії. Розжарювальний катод забезпечує створення несамостійного дугового розряду катодом і циліндричним анодом, а напруга між анодом і катодом становить (30-40) В. У робочому режимі між сітками підтримується високий потенціал (2-5) кВ і створюється електричне поле, яке прискорює іони в потрібному напрямку.

Щоб компенсувати заряд іонного струму при обробці діелектриків джерелом Кауфмана потрібен додатковий нейтралізуючий катод, що виходить з джерела. Цей нейтралізуючий катод може працювати за різними принципами, наприклад, як розпечений емітер електронів (рис. 2.3.

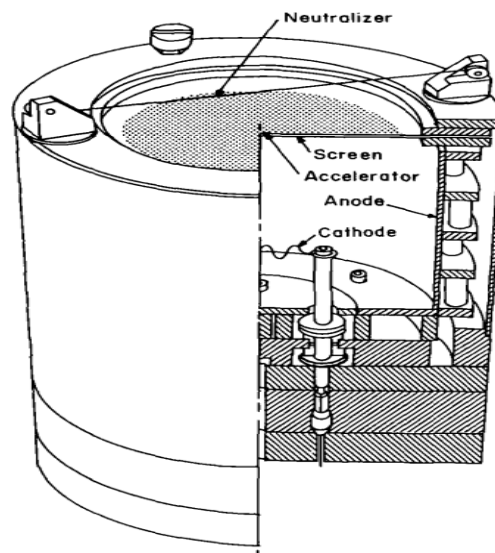


Рис. 2.3. Конструкція джерела іонів Кауфмана [103]

Незважаючи на просту конструкції джерела іонів Кауфмана з сітками мають суттєві недоліки: забруднення і нерівномірне нагрівання сіток, що спричиняє їх руйнування, необхідність використовувати декількох джерел живлення, використання розжареного катода, який не дозволяє працювати з хімічно активними газами [105-108].

Іншим підходом є використання холівських джерел іонів з електричним і магнітним полями, що перетинаються, які не потребують прискорювальної сітки [105]. В основі таких джерел іонів лежить ефект Холла, коли електрони рухаються по циклоїдних траєкторіях у взаємно перпендикулярних електричному і магнітному полях. Конструкція прискорювача іонів на основі

ефекту Холла показана на рисунку 2.4. Він використовує незалежний газовий дуговий розряд з розпеченим катодом, але має конічний анод, магнітно ізольований від прямого зіткнення електронів для формування анодного шару. В анодному шарі генеруються різні потоки іонів робочого газу, які компенсуються електронами на виході з джерела.

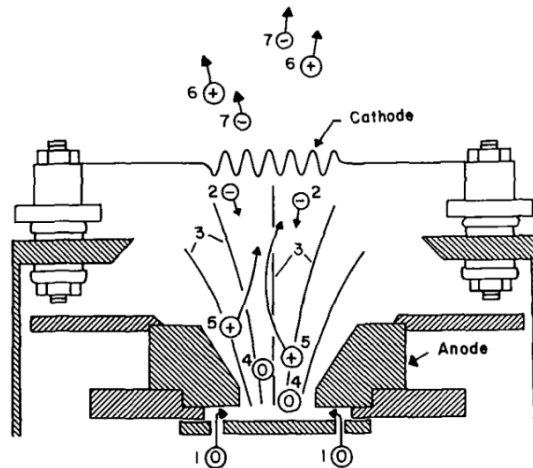


Рис.2.4 Схема торцевого прискорювача іонів Холлівського типу [105.]

ДІ "Радикал" відноситься до пристроїв, які генерують іони в прианодному шарі електронів, не використовуючи розжарювального катода. У непосредній близькості до анода відбувається замкнутий дрейф електронів в електричних та магнітних полях, при цьому розмір проміжку між анодом і катодом становить кілька ларморівських радіусів електронів. Таким чином формуються високоенергетичні електрони, які утримуються в електромагнітній пастці та ефективно іонізують гази і дисоціюють складні сполуки, що використовуються у плазмохімії [109, 110]. В ДІ "Радикал" вперше в промисловому використанні було задіяно метод реактивного іонно-променевого травлення (РІПТ). Цей метод дозволяє отримувати структурні елементи субмікронних розмірів, приблизно 10 нм, що використовується у виробництві надвеликих інтегральних схем. Без наявності розжарювального катода, джерела іонів Холлівського типу мають необмежений ресурс роботи з хімічно-активними газами. Вони менше піддаються зношуванню та деградації електродів у порівнянні з сітковими іонними джерелами.

Конструкцію серійного ДІ "Радикал" ИИ-03, що виготовляється промислово, можна побачити на Рис. 2.5.

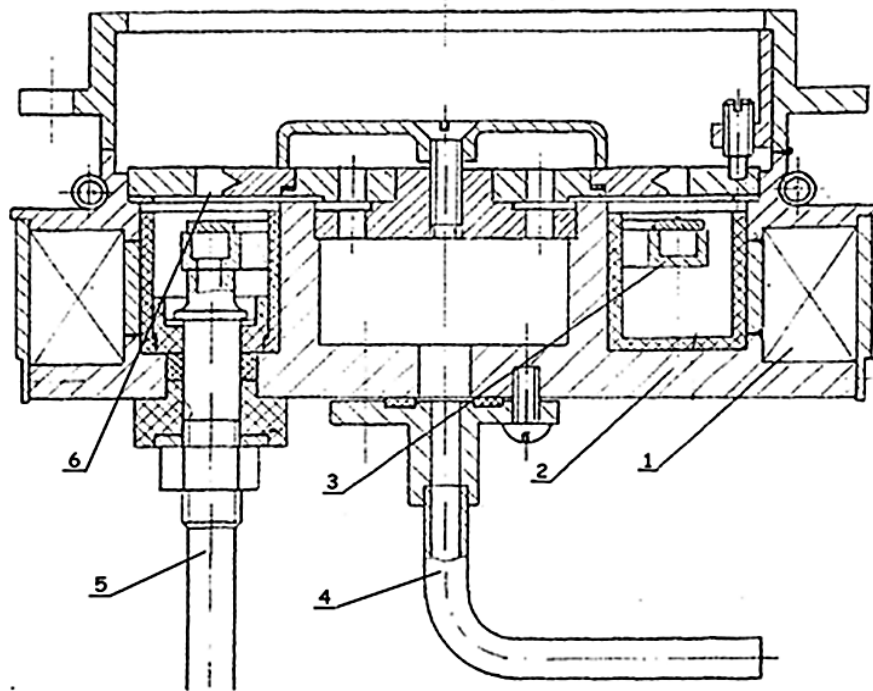


Рис. 2.5. Конструкція серійного джерела іонів «Радикал»: 1) соленоїд; 2) корпус ДІ, 3) анод; 4) напуск робочого газу; 5) водяне охолодження анода; 6) розрядний проміжок.

Високочастотний індукційний (ВЧІ) розряд є основоположним інструментом у сучасних плазмових технологіях: реактивного іонно-плазмового та іонно-променевого травлення (РІПТ, РІЛТ) в галузі мікро- та наноелектроніки [109-113]. Існують декілька причин широкого застосування ВЧІ розряду, а саме: низька енергія іонів (10-40) еВ; довговічність роботи з хімічно активними газами; відносна простота конструкції плазмохімічних реакторів та джерел іонів з геометричними розмірами оброблюваної поверхні (10-1000) см².

Незалежне керування густиною струму та енергією іонів у широких межах, $j_i = (0,1 - 100) \text{ mA/cm}^2$, $E_i = (30 - 300) \text{ eV}$ дозволяє здійснювати комбінований ВЧ індукційний-ємнісний (ВЧІЄ) розряд. Принципова схема конструкції та системи електроживлення одноіткового джерела іонів

діаметром 250 мм на базі комбінованого ВЧ індукційно-ємнісного розряду представлена на Рис. 2.6.

Джерело іонів складається з електрично-ізолюваної циліндричної газорозрядної камери (ГРК) та заземленої сітки. На корпус ГРК подається ВЧ або постійна напруга амплітудою (0-300) В. При подачі ВЧ напруги формується ВЧ-діодний шар поблизу сітки, генеруючи квазінейтральний іонно-електронний потік для обробки поверхні.

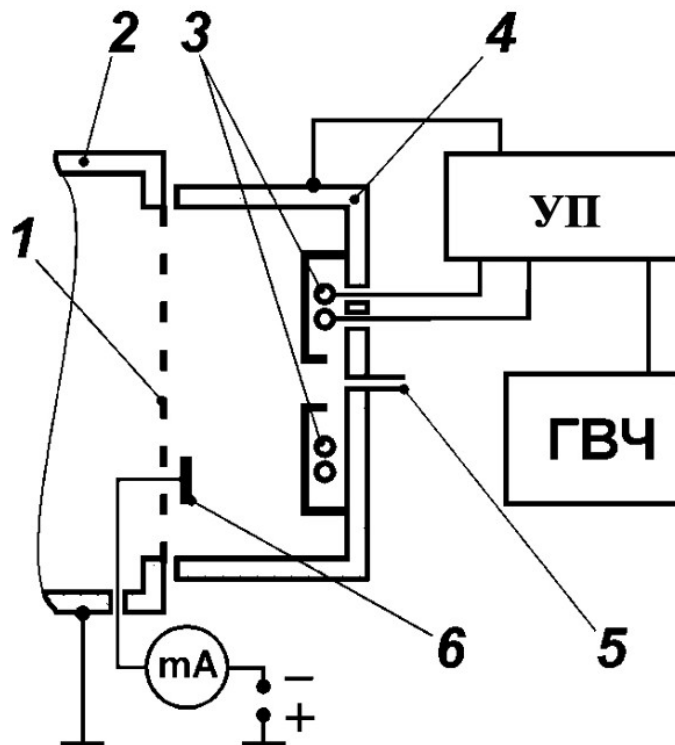


Рис. 2.6. Схема односіткового ВЧІЄ джерела іонів.

1 – заземлена сітка; 2 – робоча камера; 3 – екранований двохвитковий індуктор; 4 – металева газорозрядна камера ДІ, яка одночасно є ВЧ електродом; 5 - напуск робочого газу; 6 – зонд.

ГВЧ – високочастотний генератор; УП – узгоджувальний пристрій.

Джерело іонів на базі ВЧІЄ розряду є простим за конструкцією, відзначається надійною і стабільною роботою та може використовуватися для додаткової генерації іонів та хімічно-активних частинок при синтезі складних композитних покриттів.

2.4. Кластерні іонно плазмові системи.

На теперішній час більшість наукових лабораторій оснащені готовим серійним обладнанням для нанесення покриттів, що випускається промисловістю. Наприклад, в дослідженні [114] застосовували реактивне магнетронне розпилення плівок з іонним пучком на обладнанні, виготовленому фірмою Leybold IBAD LION 6000. Незважаючи на наявність комерційних систем, окремі вчені створюють власні системи IBAD у зв'язку з економічними обмеженнями та нестандартними вимогами наукових програм. Таким чином, нові, оригінальні розробки обладнання, спрямовані на конкретні завдання, не лише дадуть нові можливості для розвитку технологій, але й визначать нові напрями в застосуванні [115-118].

Наприклад, в роботі [152] представлено пристрій для осадження з використанням подвійних пучків іонів (DIBAD), де два джерела іонів одночасно бомбардують поверхню зразків з двох симетричних напрямків, кожен під кутом 55° до нормалі до підкладки (Рис. 2.7).

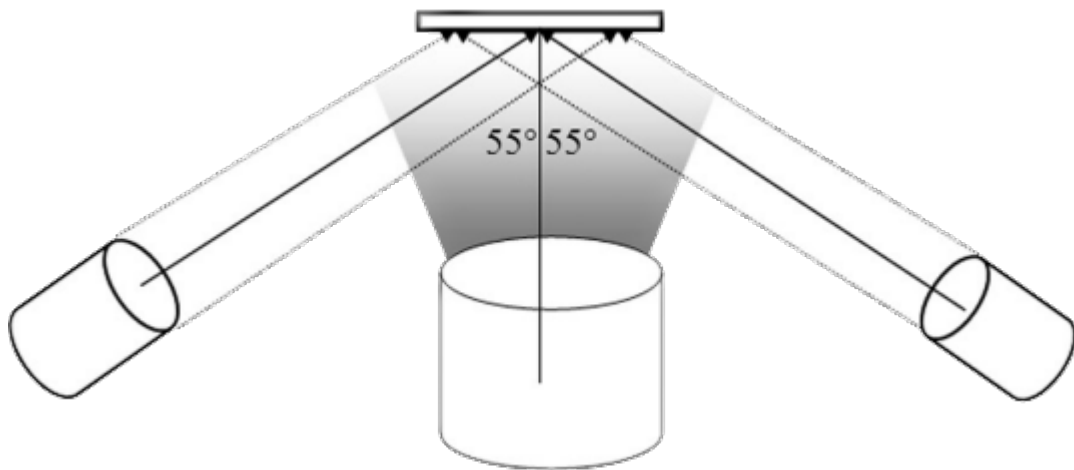


Рис. 2.7. Схематичне зображення системи магнетронного осадження з подвійним іонним пучком [116]

Значне розповсюдження у впровадженні методів нанесення покриттів із застосуванням іонних потоків отримали кластерні іонно-плазмові системи (КІПС) з незалежним управлінням окремими плазмовими модулями [118-130].

У роботі [118] використовувалося обладнання з двома біполярними магнетронами і джерелом іонів з анодним шаром, яке було спрямоване до підкладки під кутом 30° (Рис. 2.8). Такий підхід дозволяє наносити ізоляційні плівки та покращувати швидкість розпилення матеріалу.

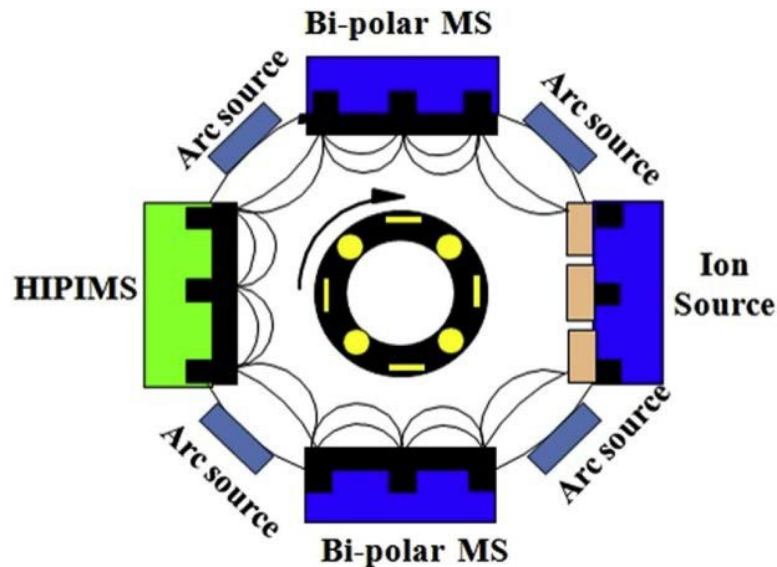


Рис. 2.8. Схематичне зображення робочої камери установки, оснащеної двома біполярними магнетронами, чотирма дуговими випарувачами і двома джерелами іонів [118]

У дослідженні [119] наведено приклад використання іонного бомбардування як додаткового елементу у комерційному обладнанні для промислового нанесення покриттів, зокрема кубічного нітриду бору.

Протягом останніх років, на кафедрі матеріалів реакторобудування та фізичних технологій навчально-наукового інституту «ФТФ» Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, здійснено розробку та створення унікальної кластерної іонно-плазмової системи для нанесення наноструктурних покриттів. Ця система включає в себе два магнетрона діаметром 200мм, джерело плазми на основі високочастотного індукційного розряду, та джерело іонів з ВЧІС розрядом, що захищені патентами України [120-127]. Кластерна іонно-плазмова система відповідає вимогам індустриального виробництва і призначена для розробки передових технологій інженерії поверхні.

РОЗДІЛ 3. КЛАСТЕРНА ІОННО-ПЛАЗМОВА СИСТЕМА ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ

У сучасному світі функціональні покриття є важливою умовою ефективної експлуатації різноманітних виробів у різних галузях промисловості. Одним із сучасних методів формування покриттів на матеріалах є використання іонно-плазмових технологій, що реалізуються в кластерних іонно-плазмових системах (КІПС). Ці технології використовують іонні пучки і низькотемпературну плазму для покращення властивостей покриттів при формуванні покриттів різними способами.

У цьому розділі коротко описано оригінальну кластерну систему, розроблену на кафедрі МРБВТ ННІ “ФТФ”, а також принцип дії, основні компоненти та технічні характеристики системи [125-130].

Також проаналізовано параметри плазми та взаємодію плазми іонного пучка з оброблюваною поверхнею, описано ефективні методики нанесення покриттів з п'ятиокису танталу в КІПС на медичні імплантати; наведено результати аналізу плазми при іонному розпиленні пентаоксиду танталу.

3.1. Багатофункціональна кластерна іонно-плазмова система

Для отримання складних покриттів зі специфічними властивостями необхідно ефективно контролювати потік енергії та маси, спрямований на поверхню плівки, що формується. Для досягнення бажаної стехіометрії покриття метод реактивного магнетронного розпилення використовує контрольований масообмін атомів. Це досягається шляхом розпилення композитної мішені та генерації потоку реактивних частинок шляхом активації робочого газу.

Крім того, напрямок енергії, що подається на оброблювану поверхню, можна контролювати шляхом збалансованого нагрівання зразка за допомогою нагрівача і плазми або шляхом незбалансованого нагрівання за допомогою потоку енергійних частинок. Тому для контролю мікро- і наноструктури

покриття в процесі його формування необхідне обладнання, яке дозволяє незалежно контролювати ці параметри.

Для реактивного синтезу складних композиційних покриттів із заданою наноструктурою на КМБФТ було розроблено оригінальну багатофункціональну кластерну іонно-плазмову систему (КІПС) [129, 130]. Принципова схема КІПС наведена на Рис. 3.1.

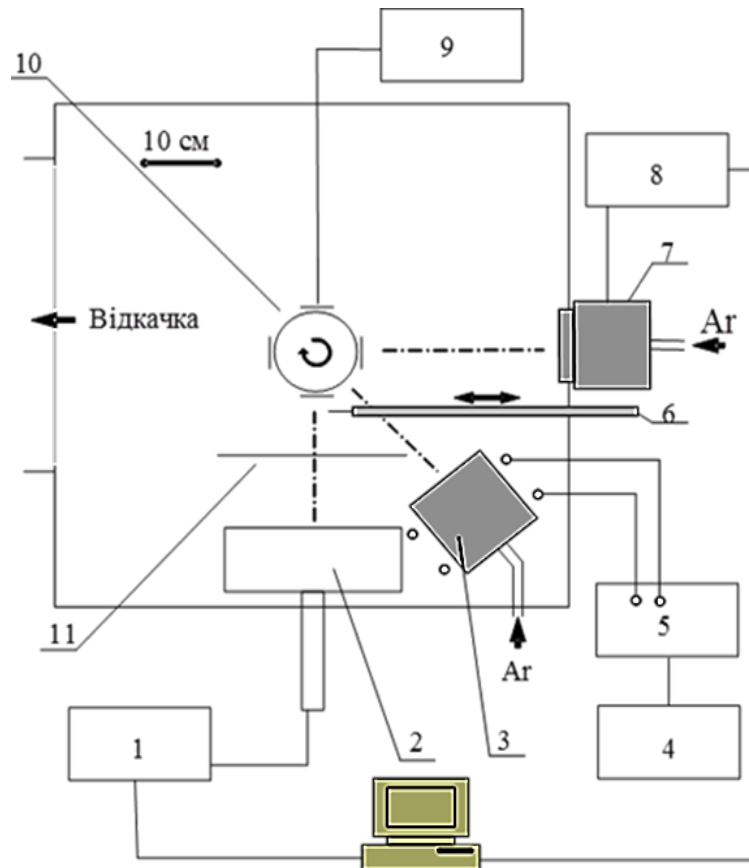


Рис. 3.1. Принципова схема багатофункціональної КІПС.

1 – джерело живлення магнетрона, 2 – магнетрон, 3 – ВЧ індукційне джерело плазми, 4 – ВЧ генератор, 5 – пристрій узгодження, 6 – електричний зонд, 7 – джерело іонів, 8 – джерело живлення ДІ, 9 – імпульсне джерело поляризації зразків, 10 – система для розміщення зразків, 11 – заслінка.[129].

Розташування компонентів системи в робочій камері дозволяє формувати потік розпилюваних атомів з магнетронного розряду (2), генерувати потік хімічно активних частинок на зразок з джерела плазми (3) і здійснювати бомбардування зразка пучками іонів з джерела іонів (7) У більшості технологічних процесів тиск робочого газу становив (0,5-2) мТорр, що дозволяло проводити осадження без зіткнень частинок з атомами робочого газу.

Таким чином під час осадження іони та активні частинки можуть транспортуватися на поверхню без втрат енергії.

Крім того, відстань між мішенню магнетрона і зразком, що обробляється, можна змінювати для конкретної методики осадження. Наприклад, при чисто магнетронному осадженні ця відстань до зразків може варіюватися від 100 мм до 500 мм, в той час як при одночасній роботі магнетрона і джерела іонів вона фіксується на рівні близько 300 мм. Це дозволяє регулювати інтенсивність потоку іонів на поверхню для отримання різних властивостей покриття.

Для розпорощення матеріалу для покриття, використовувався планарний магнетрон з діаметром мішені 170 мм і постійними магнітами (Рис.3.2). Використовувалися такі мішені, як алюміній, мідь, титан і цирконій, і були сформовані покриття різного хімічного складу. Потужність джерела живлення (до 6 кВт) забезпечувало швидке нанесення високоякісних покриттів на площу до 1000 см² без домішок.

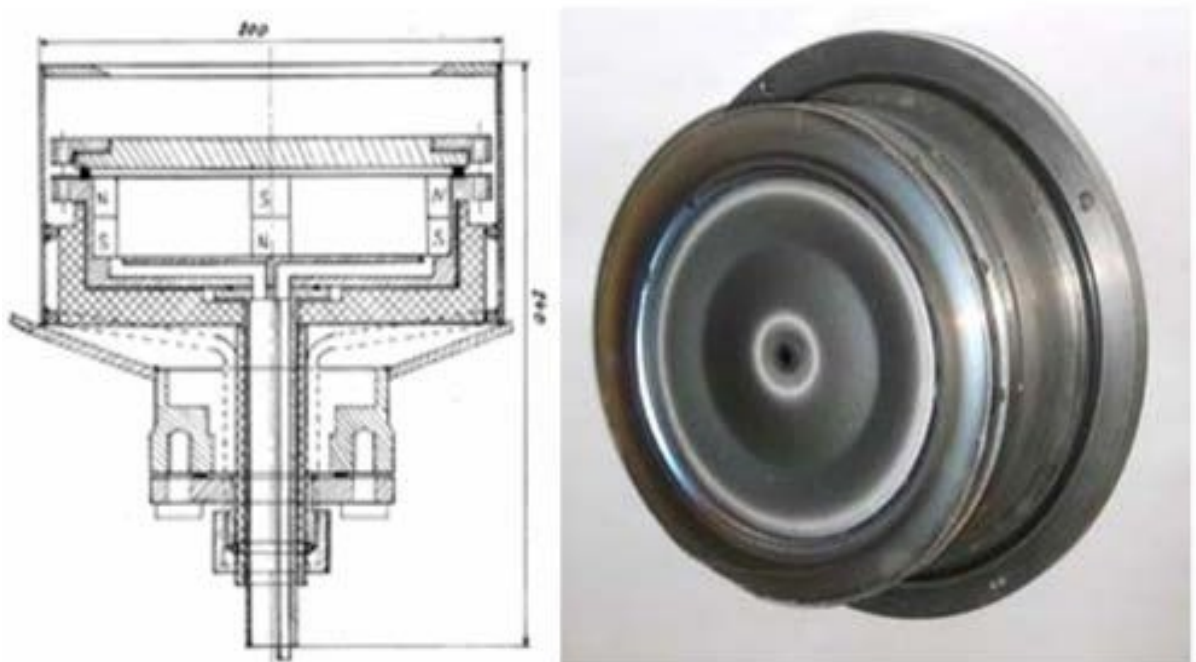


Рис. 3.2. Магнетрон з постійними магнітами. Креслення та зовнішній вигляд

Важливим елементом системи є ВЧ джерело плазми на базі індукційного розряду (3), яке активує реакційноздатні гази і генерує низькотемпературний плазмовий потік. Також ДП дозволяє проводити активацію та очищення поверхні зразка від забруднень.

Додатково, при осадженні оксидів та нітридів металів, джерело плазми забезпечувало генерацію хімічно-активних частинок реактивного газу. Конструкція та зовнішній вигляд ВЧ індукційного джерела плазми представлено на Рис.3.3.

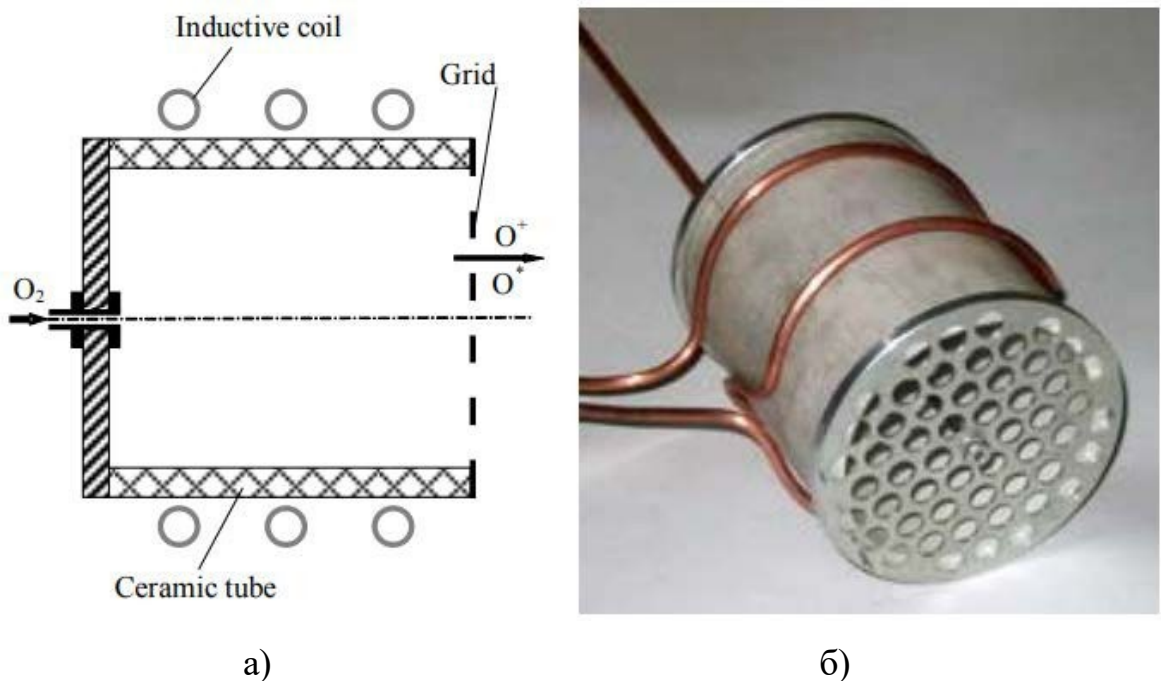


Рис. 3.3. Конструкція (а) та зовнішній вигляд (б) джерела активованих частинок та низько енергетичних іонів на базі ВЧ індукційного розряду. а

Джерело плазми, що використовувалося в цій системі, було інтегровано у вакуумну камеру, щоб забезпечити оптимальну відстань від магнетрона і джерела плазми до зразка (рис. 3.1). Конструкція джерела, показана на рис. 3.3(а). ДП складалася з керамічної розрядної камери діаметром 100 мм і екрана з перфорацією, розташованого на виході з камери. Екран обмежував розмір плазми і створював перепад тиску між розрядним об'ємом і робочою камерою.

Для додаткового іонного бомбардування в КПС використовувалося серійне джерело іонів "Радикал М" (7), яке генерувало пучок іонів з середньою енергією іонів в діапазоні (300-500) еВ.

В деяких експериментах на утримувач для зразків (10) подавали імпульси напруги різної амплітуди від джерела (9) для зміни рівноважної температури поверхні зразка і для отримання необхідних властивостей плівки.

На Рис. 3.4 показано вигляд робочої камери при одночасній роботі магнетрону і ВЧ індукційного ДП..



Рис. 3.4. Зображення спільної роботи джерела плазми та магнетрона в КПС

3.2 Просторовий розподіл потоків заряджених частинок в КПС

Просторовий розподіл густини іонного струму в робочій камері досліджували за допомогою плоского зонда діаметром 5 мм, який переміщували вздовж радіального напрямку приладу. Відстань від зонда до мішені магнетрона становила 250 мм. Для перетворення кута повороту зонда в напругу використовувався потенціометр. Сигнал з потенціометра і струм зонда

вимірювалися за допомогою аналого-цифрового перетворювача і передавалися на комп'ютер.

Експериментально, в першу чергу, було проаналізовано просторовий розподіл іонного струму окремо для джерела іонів і магнетрона в залежності від потужності розрядів і тиску робочого газу. На рис. 3.5 показано типові розподіли густини зондового струму для різних значень потенціалу для магнетрона і джерела іонів. З виду графіків видно, що при роботі джерела плазми для досягнення іонного насичення на ВАХ зонда потрібна напруга близько (-25) В, а для відбиття потоку електронів від магнетрона необхідна напруга (-50) В або менше. Геометрія поверхні, яка обмежує плазму, також виявилася важливим фактором, що впливає на розподіл густини приповерхневого іонного струму. Залежно від геометрії потік іонів може бути орієнтований або розсіяний, що може значно змінити густину струму.

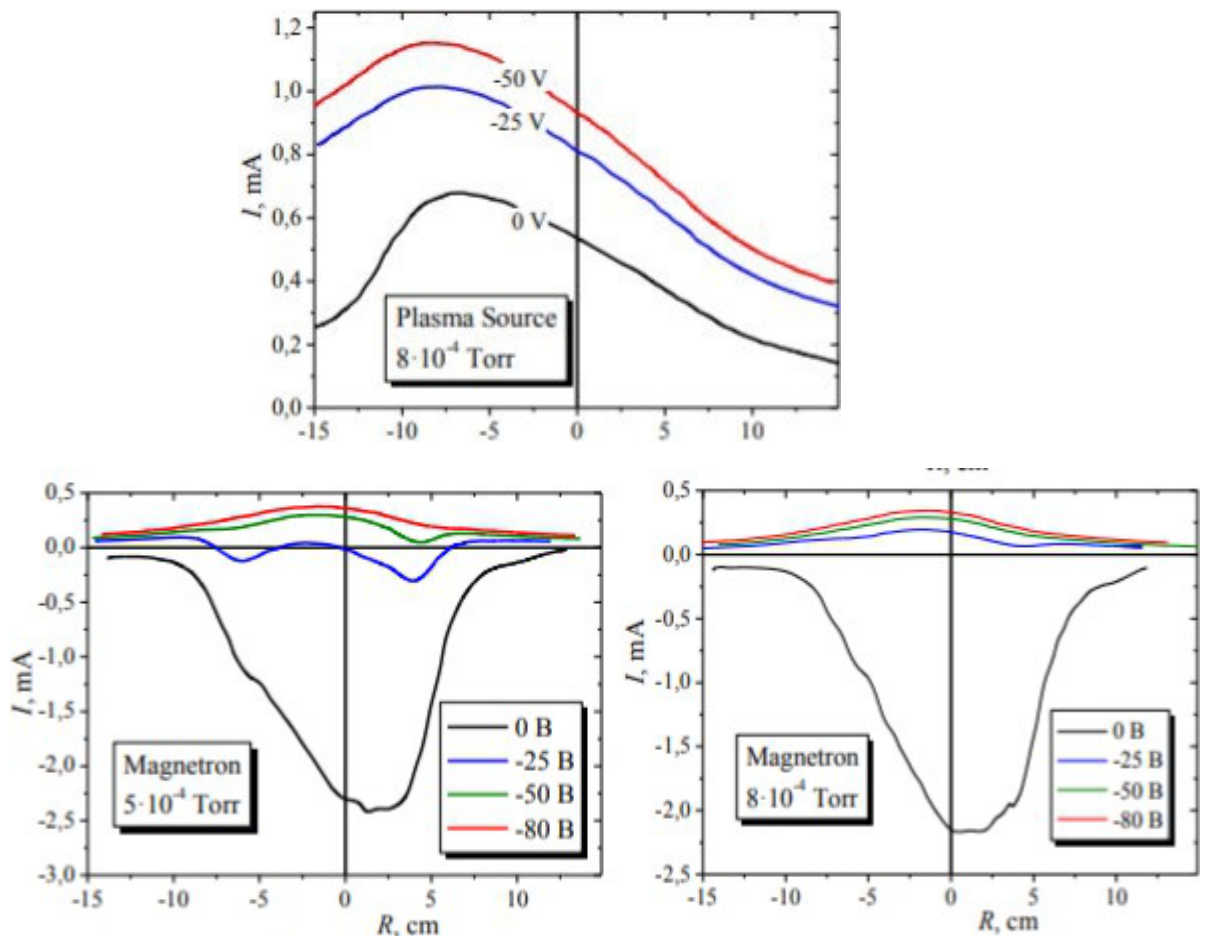


Рис. 3.5. Просторові розподіли густини струму зонда за різних потенціалів зонда для джерела плазми та магнетрона при різному тиску робочого газу.

На Рис. 3.6 показано радіальний розподіл густини іонного струму в залежності від потужності ВЧ-генератора джерела плазми. Як свідчать наведені графіки, спостерігається значна асиметрія сигналу зумовлена асиметрією розташування джерела плазми відносно вісі. В той же час, спостерігається майже лінійна залежність густини іонного струму від потужності ВЧ-генератора.

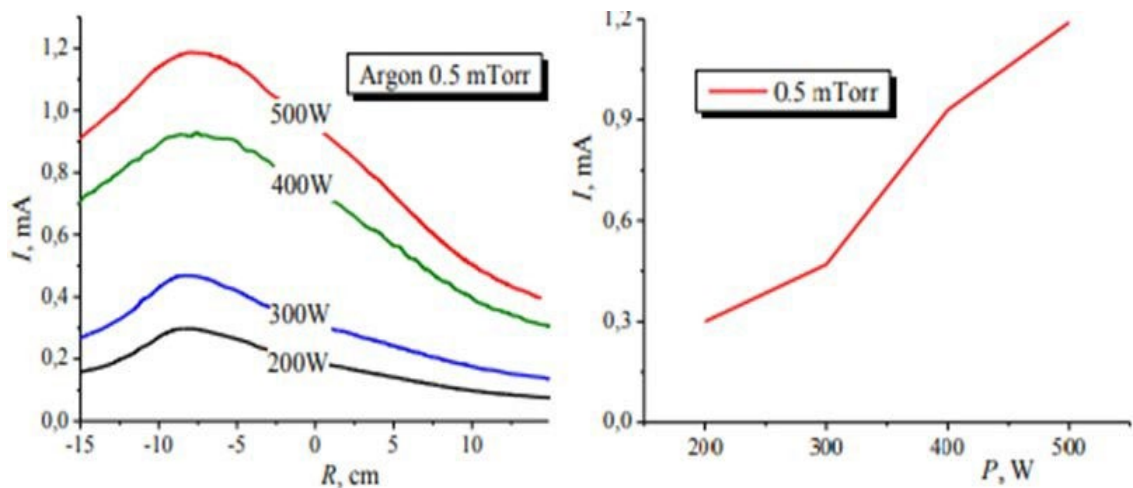


Рис. 3.6. Радіальні розподіли густини струму іонів для джерела плазми за різної потужності ВЧ генератора та залежність максимальної густини іонного струму від потужності

Порівняння радіального розподілу іонних струмів при різних тисках аргону і кисню показує, що іонні струми мають слабку залежність від тиску аргону (рис. 3.7).

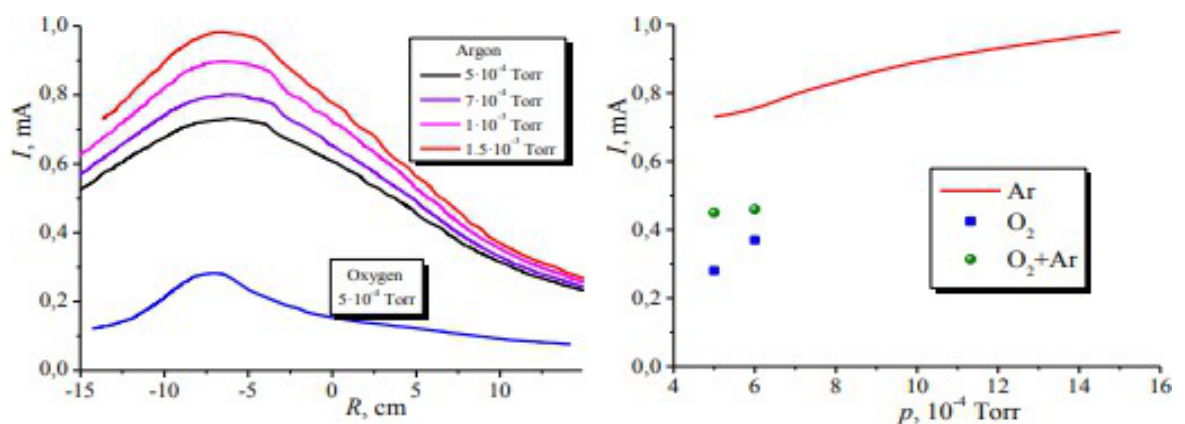


Рис.3.7. Радіальні розподіли густини іонного струму для різної величини тиску аргону та кисню та залежність максимальної густини іонного струму від тиску газу.

Канал напуску робочого газу суттєво впливає на збудження індукційного розряду. Так при інжекції аргону безпосередньо в робочу камеру плазма може розташовуватися як всередині, так і зовні джерела плазми (рис. 3.8). Тоді як при напуску кисню в ДП плазма збуджується тільки в середині джерела (рис.3.4).

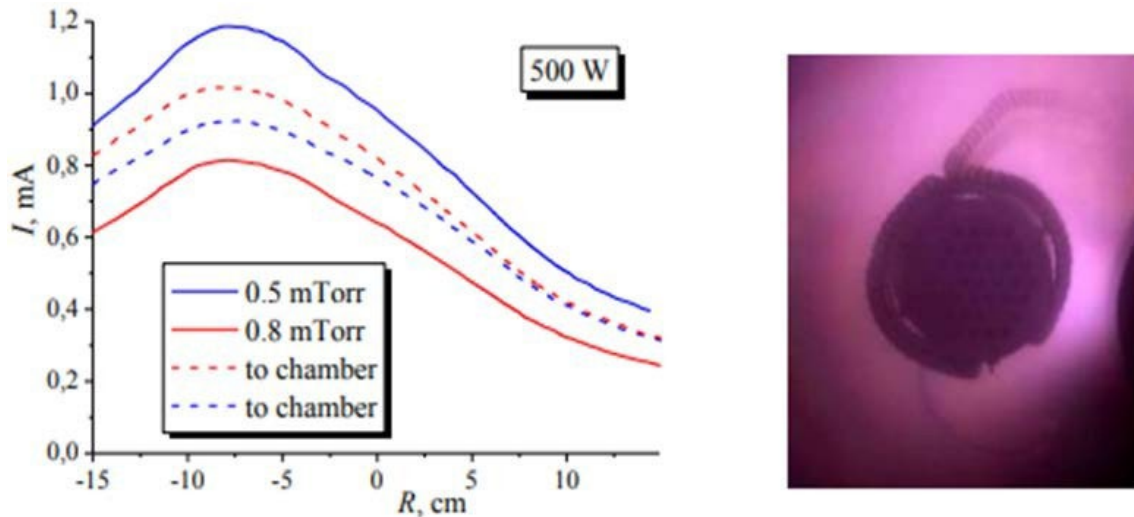


Рис. 2.8. Радіальний розподіл густини іонного струму для різної величини тиску аргону при різних каналах подачі газу в ДП.

На густину іонного струму, що надходить на зонд, впливають граничні умови для плазми в камері. Це ілюструє рис.3.9, на якому показано залежність струму зонд, від потужності ВЧ розряду для двох випадків: зі столиком для зразків в камері і без нього.

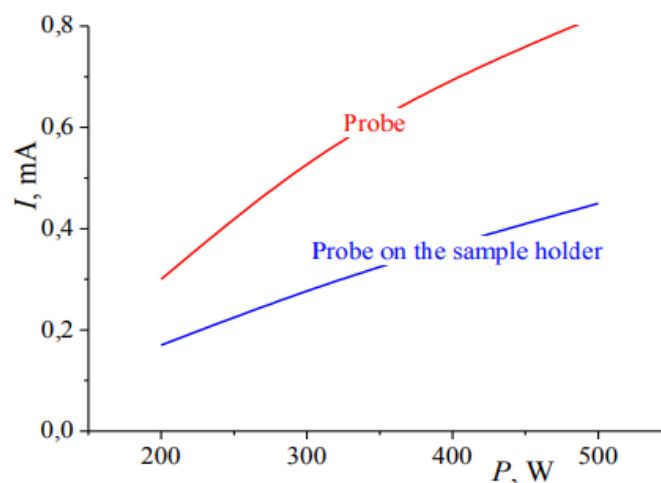


Рис. 3.9. Залежності струму на зонд від потужності ВЧ генератора за наявності столика для зразків у робочій камері та без нього. Робочий газ – аргон, тиск – 0,8 мТорр.

На рис. 3.10 показано радіальний розподіл густини іонного струму при незалежній та одночасній роботі джерела плазми і магнетрона. Коли магнетрон і джерело плазми працюють окремо при рівній потужності, іонний струм від джерела плазми перевищує іонний струм від магнетрона, але його пік знаходиться на відстані 7 см від центру.

Але коли магнетрон і джерело плазми працюють одночасно, спостерігається значний вплив розрядів один на одного. Таким чином, загальний іонний струм не є сумою індивідуальних іонних струмів кожного пристрою. Крім того, вимірювання показують, що сумарний струм у периферійній області менший, ніж у джерелі плазми, і розподіл сумарного струму дуже вузький [126].

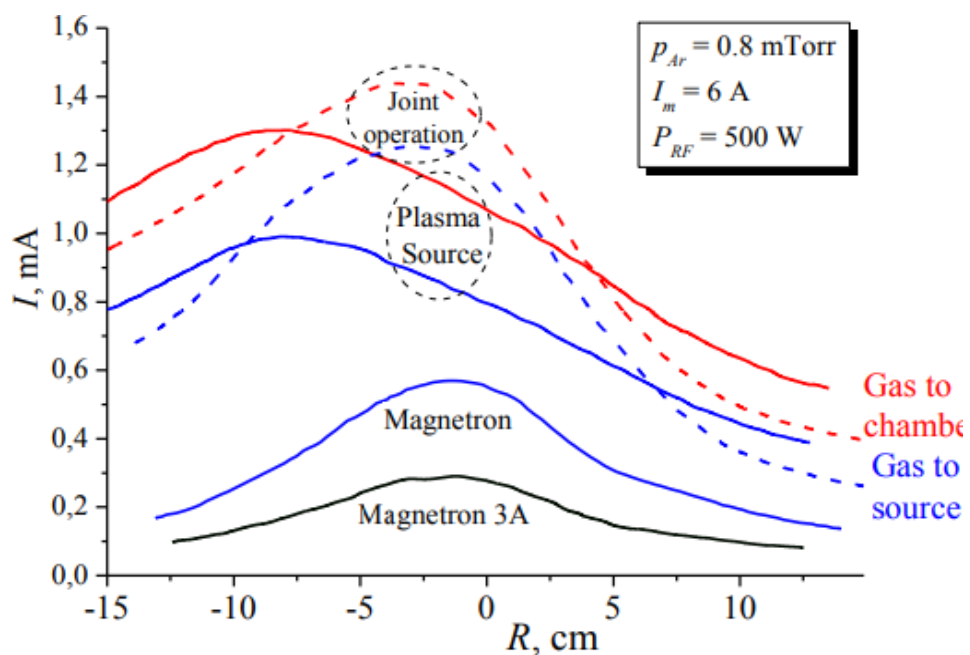


Рис. 3.10. Радіальний розподіл густини іонного струму від джерела плазми та магнетрона при їх автономній та спільній роботі.

РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ПЛАЗМОВОЇ АКТИВАЦІЇ РОБОЧОГО ГАЗУ ПРИ РЕАКТИВНОМУ МАГНЕТРОННОМУ НАНЕСЕННІ ПОКРИТТІВ

Реактивне магнетронне розпорошення (RMP) є одним із перспективних методів синтезу високоякісних покриттів металевих оксидів чи нітридів на поверхні різноманітних виробів для машинобудування, мікроелектроніки, оптики, а також для медичних застосувань. Істотним недоліком RMP є взаємодія реактивного газу не лише з зростаючою плівкою, а також з поверхнею магнетронної мішені. Це призводить до утворення оксиду матеріалу на мішені, що викликає зниження швидкості розпилювання та появі мікродуг. Таким чином, основною проблемою при RMP є спрямування реактивного газу на поверхню ростучого плівкового матеріалу, зберігаючи при цьому магнетронну мішень у металевому стані.

4.1. Активація реактивного газу ВЧ індукційним розрядом.

Відомо, що коли покриття з оксиду алюмінію осаджують методом реактивного магнетронного синтезу, однією з головних проблем є низький коефіцієнт прилипання молекулярного кисню до поверхні алюмінію. Зокрема, в [131] було експериментально виміряно коефіцієнт прилипання молекул кисню до поверхні атомарно чистого алюмінію в умовах надвисокого вакууму. При цьому встановлено, що ймовірність прилипання молекули кисню в основному стані до поверхні алюмінію при кімнатній температурі становить близько 2%. В роботі [132] подібні результати отримані за допомогою математичного моделювання методом молекулярної динаміки. Результати [133,134] показують, що навіть в умовах, характерних для промислових технологій (недосконалий вакуум, обмежена чистота поверхні), коефіцієнт прилипання молекулярного кисню до поверхні зростаючої плівки в процесі реактивного магнетронного синтезу не перевищує кілька відсотків, а співвідношення потоків кисню та алюмінію, необхідних для отримання стехіометричної плівки, становить не менше 17.

Оскільки при реактивному магнетронному синтезі Al_2O_3 необхідно досягти високого коефіцієнта прилипання кисню до майже повністю окисленої

поверхні зростаючої плівки, описані результати фундаментальних досліджень прилипання молекулярного кисню до атомарно чистої поверхні алюмінію можна застосувати до опису синтезу стехіометричних плівок оксиду алюмінію лише побічно. Тому для практичного використання наукових даних необхідно побудувати математичну модель за результатами систематичних вимірювань стехіометричного складу синтезованих покриттів при різних співвідношеннях потоків металу та реактивного газу. Як було показано в [135], надзвичайно важливу роль відіграє не лише величина потоку реактивного газу, а й стан кисню (ступінь коливального збудження та дисоціації молекул), а також плазмова активація потоку реактивного газу, яка може суттєво збільшити коефіцієнт прилипання кисню.

Плазма є потужним інструментом для активації реактивного газу, але її вплив на газ досить складний: іонізація, збудження, дисоціація, і зв'язок між цими процесами сильно залежить від типу і тиску газу, щільності і температури електронів, властивостей газу. поверхні, що обмежують плазму. Відокремити ці ефекти дуже важко, тому під терміном «плазмова активація» розуміється комплексний вплив плазми на нейтральний газ, що підвищує його реакційні властивості. Ефективність плазмової активації в реактивному магнетронному синтезі можна кількісно визначити через збільшення коефіцієнта прилипання реактивного газу.

Відомо, що додаткова активація реактивного газу значно покращує використання газу, таким чином зменшуючи необхідну швидкість потоку газу, що дозволяє розпилювати мішень у металевому режимі [136]. Процес росту плівки при реактивному осадженні складається з двох етапів. Перший - це конденсація матеріалу, що розпорошується з мішені, другий - реакція матеріалу плівки з реактивним газом. В роботі було показано, що збільшення щільності плазми біля підкладки за допомогою додаткового ВЧ індукційного розряду дозволяє підвищити активність газу та коефіцієнт прилипання його молекул до зростаючої плівки. Однак при цьому підході ВЧ потужність активує не тільки реактивний газ, але й газ, що розпорошує мішень і який складає більшу частину

газової суміші. Крім того, ВЧІ розряд збуджується у всьому об'ємі робочої камери, що значно знижує його ефективність.

У роботі [137] використовується інший підхід. Реактивний газ проходить через щільну плазму ВЧ індукційного розряду, який збуджується в середині окремої керамічної камери, тоді як аргон подається через окремий канал поблизу магнетрона. Внаслідок концентрації ВЧ потужності в невеликому об'ємі тут утворюється щільна плазма, що дозволяє досягти вищого рівня активації реактивного газу. При наявності додаткового електрода-сітки утворюється направлений потік активованого реактивного газу, який може бути доставлений безпосередньо на поверхню ростучої плівки. Для вибору оптимальної геометрії системи, було розроблено та експериментально перевірено математична модель, яка представлена в цьому розділі.

4.2 Експериментальне обладнання.

Процес реактивного магнетронного розпорошення було досліджено в багатофункціональній кластерній іонно-плазмовій системі (КІПС) (Рис.3.1), яку розглянуто в розділі 3. В проведених дослідженнях використовувалися тільки незбалансований магнетрон (Рис.3.2) та ВЧ індукційне джерело плазми (ДП) (Рис.3.3), призначене для створення потоку активованих частинок реактивного газу, а також потоку повільних іонів та електронів. Також ДП використовувалося для очищення поверхні зразків перед нанесенням покриття. ДП було розташовано в середині вакуумної камери і його було можливо переміщувати для досягнення оптимального співвідношення відстаней від зразка до магнетрона та до джерела плазми. Плазма в ДП концентрується в камері, виготовленій з керамічної труби (Рис.3.3, 3.4).

При вивченні прозорості оксидних плівок в залежності від стехіометрії було виявлено цікавий факт: нестехіометрична плівка має більшу прозорість і для світла, і найвища прозорість спостерігається в інфрачервоному діапазоні. Це явище ілюструється на рис.4.1.

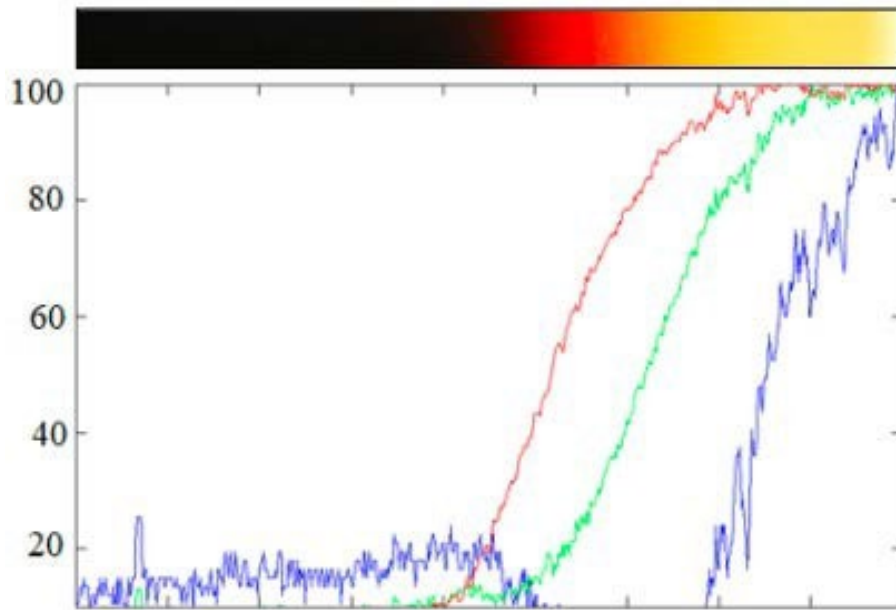


Рис. 4.1 Розподіл прозорості алюмінієвого покриття по зразку для випромінювання різних довжин хвиль: 650 нм (червона лінія), 450 нм (синя лінія), 550 нм (зелена лінія). На правому краю зразка плівка повністю стоїхіометрична.

4.3 Теоритична модель

Для покращення розуміння процесу плазмової активації реактивного газу під час реактивного магнетронного синтезу оксидних покриттів була побудована математична модель. Основні положення моделі:

1. Залежність щільності струму іонів аргону на поверхні мішені від радіусу виражена наступною кусково-лінійною апроксимацією:

$$J_{Ar}(r) := \left(\frac{R2 - R1}{2} - \left| r - \frac{R1 + R2}{2} \right| \right),$$

де $R1 = 2$ см і $R2 = 7$ см - внутрішній і зовнішній радіуси зони ерозії магнетрона. Нормуюча константа для цієї залежності була визначена розрахунком інтегрального струму іонів аргону на мішені, який дорівнює виміреному струму розряду магнетрона під час експерименту:

$$I_{Ar_norm} := \int_{R1}^{R2} J_{Ar}(r) \cdot 2 \cdot \pi \cdot r dr.$$

2. Щільність потоку розпилення атомів алюмінію в точці з координатами r , z через поверхню, розташовану під кутом α_S до вісі магнетрона, визначається наступним виразом:

$$j_A(r, z) := S \cdot \frac{1}{I_{Ar_norm}} \cdot \int_{R1}^{R2} \int_0^\pi \frac{4r'}{\pi} \cdot J_{Ar}(r') \cdot \frac{\cos(\alpha_S)}{2} \times \\ \times \frac{z^2 + r^2 + r'^2 + 2rr' \cos(\varphi) + \left(\frac{z}{\cos(\alpha_S)} \right)^2 - r'^2 \cdot \sin(\varphi)^2 - (-r - r' \cdot \cos(\varphi) - z \cdot \tan(\alpha_S))^2}{(z^2 + r^2 + r'^2 + 2rr' \cos(\varphi))^2} d\varphi dr$$

У цьому виразі коефіцієнт розпилення S визначений як функція напруги розряду U :

$$S := 0.4 \cdot \frac{U}{530}$$

На Рис. 4.2 показані розраховані розподіли швидкості нанесення алюмінієвої плівки на різних відстанях від магнетрона.

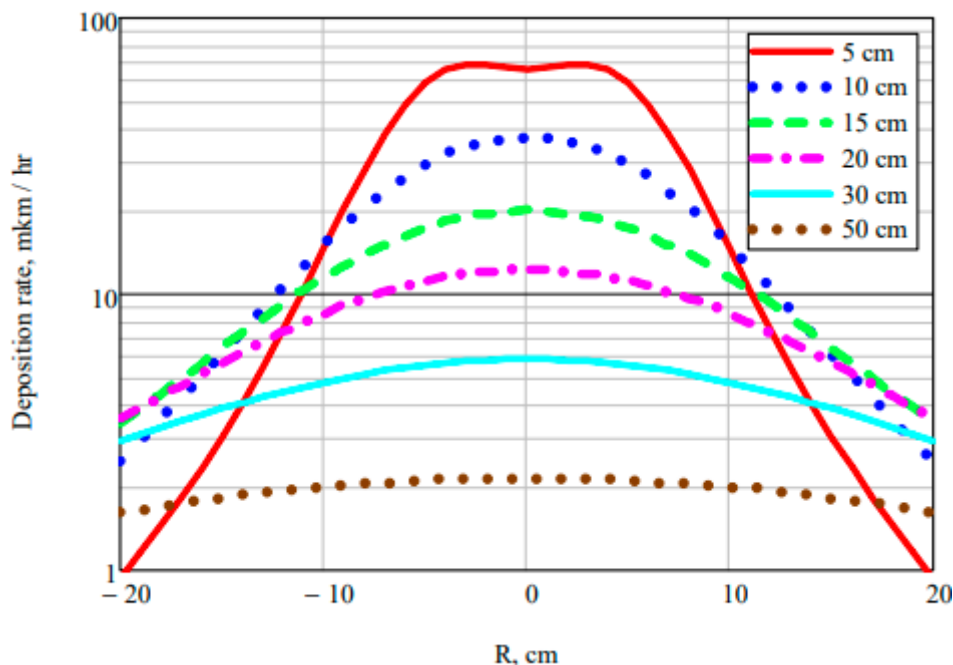


Рис 4.2. Розраховані розподіли швидкості нанесення алюмінієвого покриття у мкм/год на різних відстанях від магнетрона. Криві відповідають наступним відстаням від магнетронної мішені (відгору вниз): 5, 10, 15, 20, 30, 50 см.

3. Діаграма відносного розташування магнетронної мішені, сітки джерела плазми та підкладки, для якої було проведено розрахунки, показана на Рис 4.3. Усі розрахунки та експерименти були проведені при магнетронному струмі 7,8 А, напрузі магнетрона 520 В та рівні потоку кисню 20 ссм.

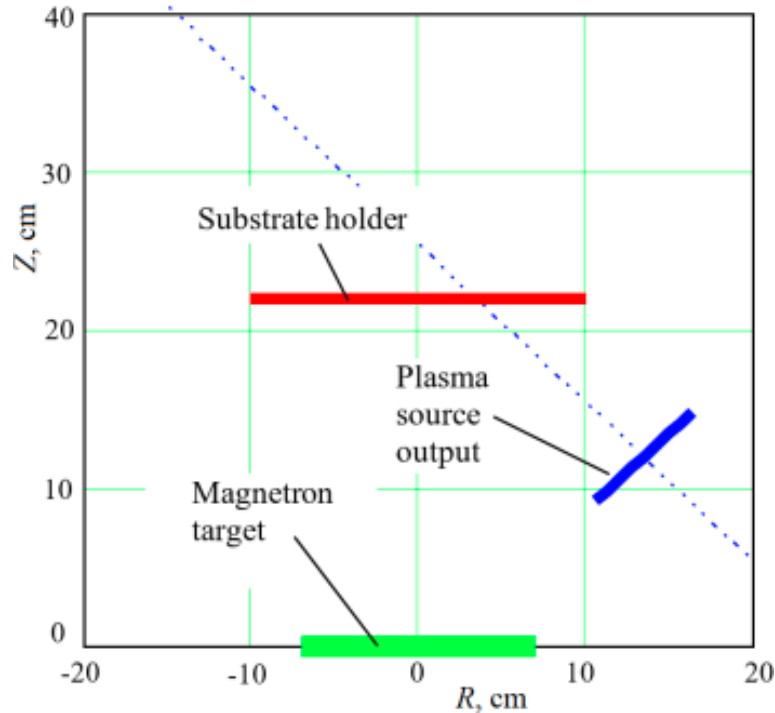


Рис.4.3. Схема відносного розташування магнетронної мішені, джерела плазми та підложки. Пунктирна лінія показує вісь джерела плазми.

Щільність потоку молекулярного кисню в точці з координатами r, z (початок координат у центрі виходу джерела плазми) через поверхню, розташовану під кутом β_s до вісі реактивного газового активатора, визначається виразом:

$$j_{O_2}(r, z) := \int_0^{R_{O_2}} \int_0^\pi \frac{4r'}{\pi} \cdot J_{O_2} \cdot \frac{\cos(\beta_s)}{2} \times$$

$$\frac{z^2 + r^2 + r'^2 + 2rr' \cos(\varphi) + \left(\frac{z}{\cos(\beta_s)}\right)^2 - r'^2 \cdot \sin^2(\varphi) - (-r - r' \cdot \cos(\varphi) - z \cdot \tan(\beta_s))^2}{(z^2 + r^2 + r'^2 + 2rr' \cos(\varphi))^2} d\varphi dr$$

Для перетворення координат до системи з початком у центрі магнетронної мішені можна використати наступний вираз:

$$j'_{O_2}(r, z) := j_{O_2} [(r - x_{O_2}) \cdot \cos(\alpha_{O_2}) + (z - y_{O_2}) \cdot \sin(\alpha_{O_2}) - (r - x_{O_2}) \cdot \sin(\alpha_{O_2}) + (z - y_{O_2}) \cdot \cos(\alpha_{O_2})]$$

Крім того, необхідно враховувати ізотропний потік j_{O_2ost} неактивованого кисню з частковим тиском P_{O_2} від камери до підкладки:

$$j_{O_2ost} := \frac{1}{4} \cdot e \cdot p_{O_2} \cdot 3.5 \cdot 10^{16} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot T}{\pi \cdot M}}$$

Розраховані просторові розподіли щільності потоку алюмінію та кисню на підкладці, яка перпендикулярна до вісі магнетрона, показані на Рис 4.4:

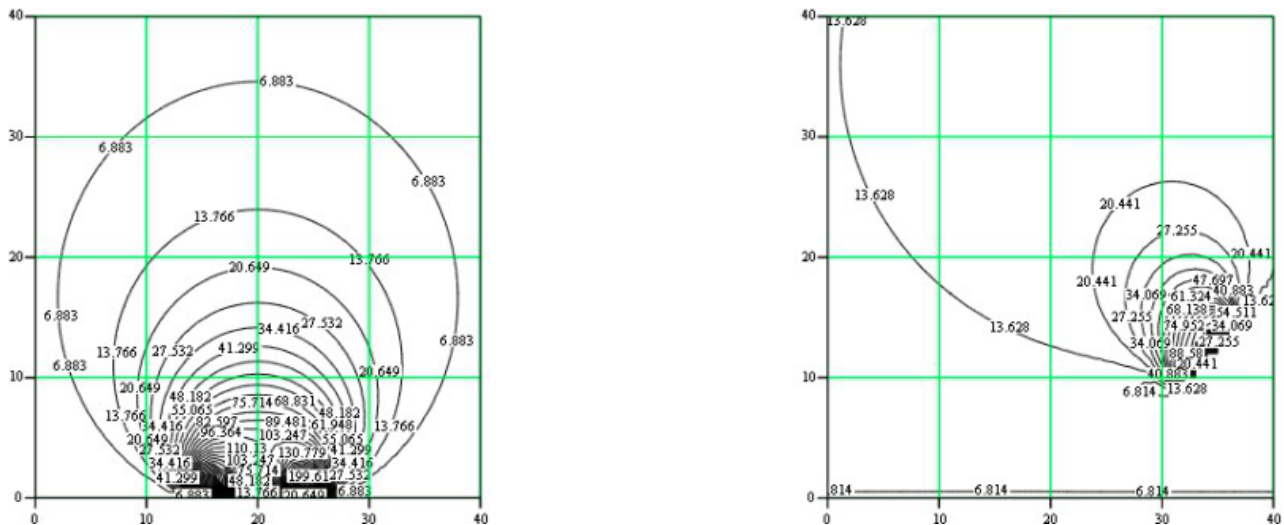


Рис. 4.4. Розраховані просторові розподіли густини потоку алюмінію (ліворуч) та кисню (праворуч) на підложці, перпендикулярній вісі магнетрона (масштаб координат такий самий, як у рис. 4.3).

Тепер можна записати стехіометричне співвідношення:

$$\xi := \frac{4}{3} \cdot \frac{I_{O_2} \cdot K \cdot j'_{O_2} + j_{O_2ost}}{I_{Ar} \cdot j_A}$$

де K - це коефіцієнт прилипання активованого кисню до поверхні рстучої плівки.

Для порівняння результатів розрахунків з експериментальними даними щодо залежності прозорості плівки від параметрів процесу, необхідно знати залежність прозорості від стехіометрії плівки. На рис. 4.5 показані експериментальні значення прозорості порівняно з аналітичним апроксимуванням.

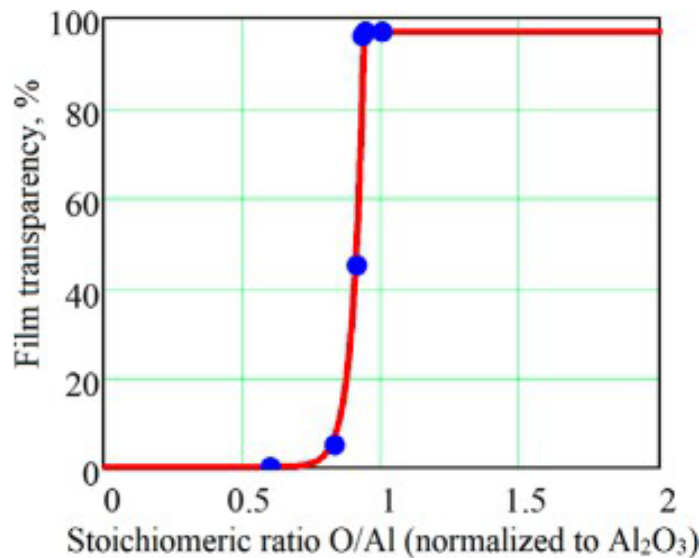


Рис. 4.5. Експериментальні значення прозорості (точки) порівняно з аналітичним наближенням (крива) в залежності від стехіометричного співвідношення потоків кисню та алюмінію (з урахуванням коефіцієнта прилипання).

Слід відзначити, що прозорість плівки залежить не лише від її стехіометрії, але і від її товщини. У описаній моделі поглиблення світла вважається пропорційним товщині покриття, яка обчислюється в кожній точці простору на основі місцевого потоку алюмінію. На рис. 4.6 показані приклади

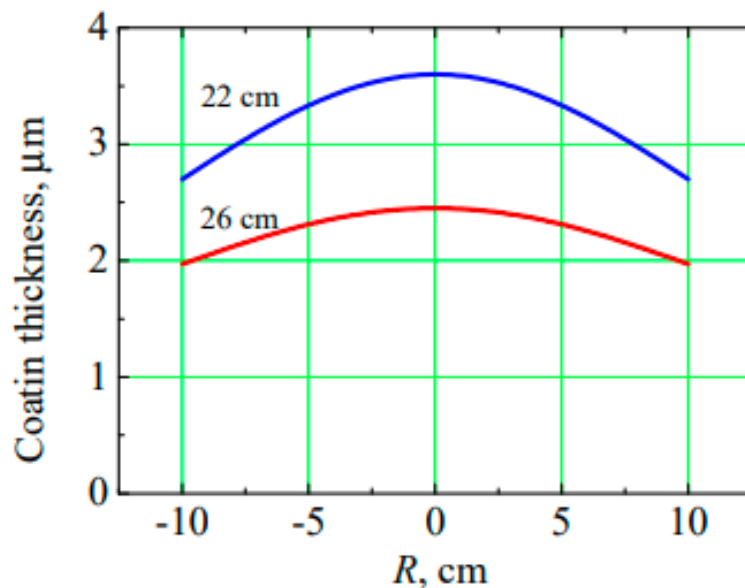


Рис. 4.6. Розрахований розподіл товщини оксидного покриття вздовж підкладки довжиною 20 см на різних відстанях від магнетронної мішені.

розрахункових розподілів товщини покриття вздовж зразків, розташованих на різних відстанях від магнетрона симетрично та перпендикулярно до його вісі.

Отже, використовуючи вищенаведені вирази, можна розрахувати стехіометричне співвідношення та прозорість плівки в будь-якій точці технологічної камери при будь-яких розмірах та відносному розташуванні магнетрона, підкладки та активатора плазми реактивного газу, і, нарешті, при довільних параметрах процесу. На рис 4.7 показані розраховані просторові розподіли стехіометричного співвідношення та прозорості плівки в камері обробки. Видно, що біля магнетрона, де потік алюмінію великий, неможливо отримати стехіометричну плівку, в той же час існує досить велика область стехіометрії, в якій слід розташовувати зразки під час технологічних процесів.

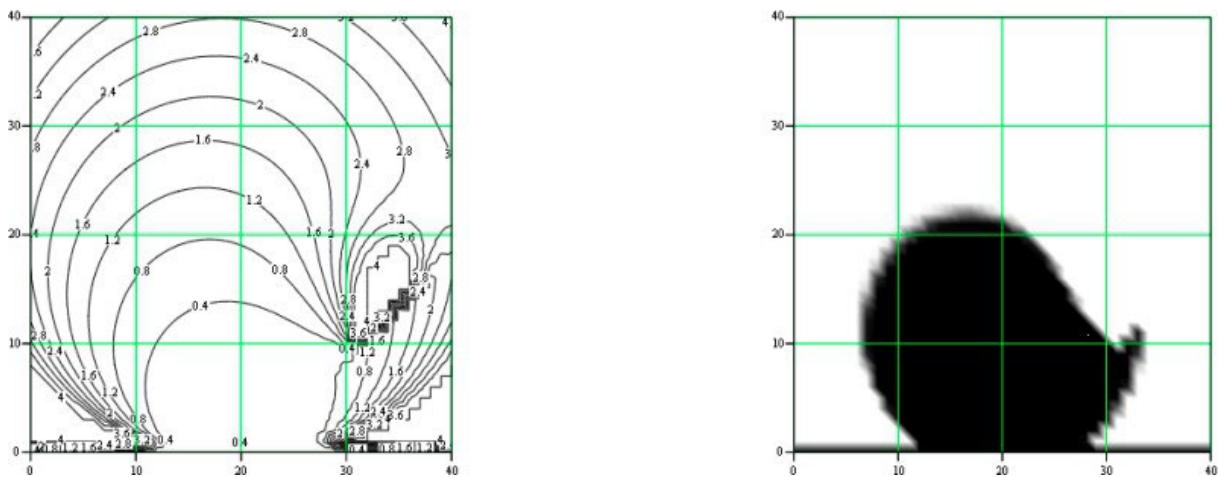


Рис 4.7. Просторові розподіли стехіометричного співвідношення (ліворуч) та прозорості плівки (праворуч) в технологічній камері.

Для перевірки розробленої моделі були проведені експерименти з нанесення алюмінієвого оксидного покриття на скляні підкладки, розташовані на різних відстанях від магнетронної мішені, за якими слідувало вимірювання розподілу прозорості плівки (при довжині хвилі 600 нм) вздовж довжини підкладки та порівняння його з розрахованим розподілом. Всі параметри були введені в модель відповідно до експериментальних умов, за винятком

коефіцієнта прилипання для кисню, який переважно невідомий. Потім коефіцієнт прилипання ітеративно підбирався для досягнення максимально можливого відповідності між результатом обчислення та експериментальними даними. Результати розрахунків, експериментів та їх порівняння показані на Рис 4.8.

У верхніх фігурах розрахована прозорість відображена відтінками сірого. Дві позначки положення підложек показані червоним кольором: 22 см і 26 см від магнетронної мішені.

Нижче наведено порівняльні теоретичні (червоний) та експериментальні (синій) характеристики прозорості вздовж зразка для відстані 22 см (ліворуч) та 26 см (праворуч).

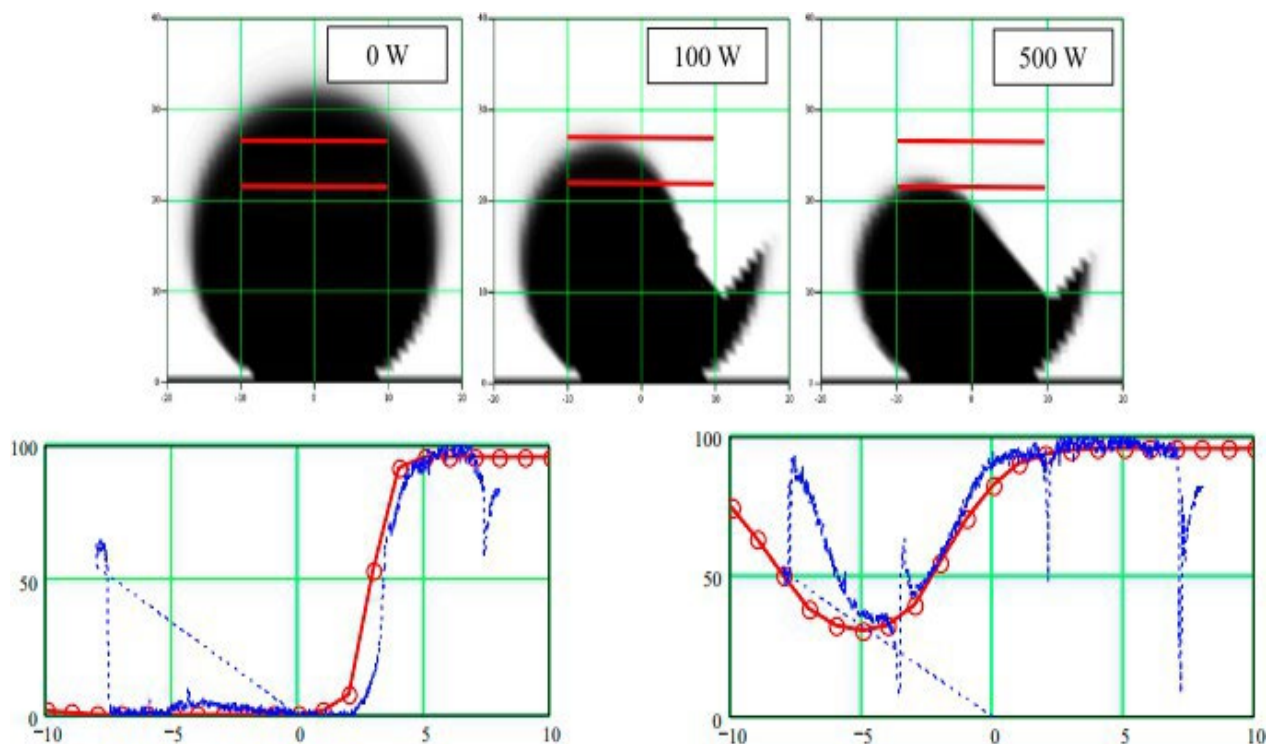


Рис 4.8. Порівняння експериментальних даних щодо просторового розподілу прозорості покриття з результатами моделювання.

Отримані результати дозволяють знайти дуже важливий принцип процесу плазмової активації реактивного газу, а саме залежність коефіцієнта

прилипання кисню від потужності ВЧ- індукційного розряду. Знайдену залежність показано на рис 4.9.

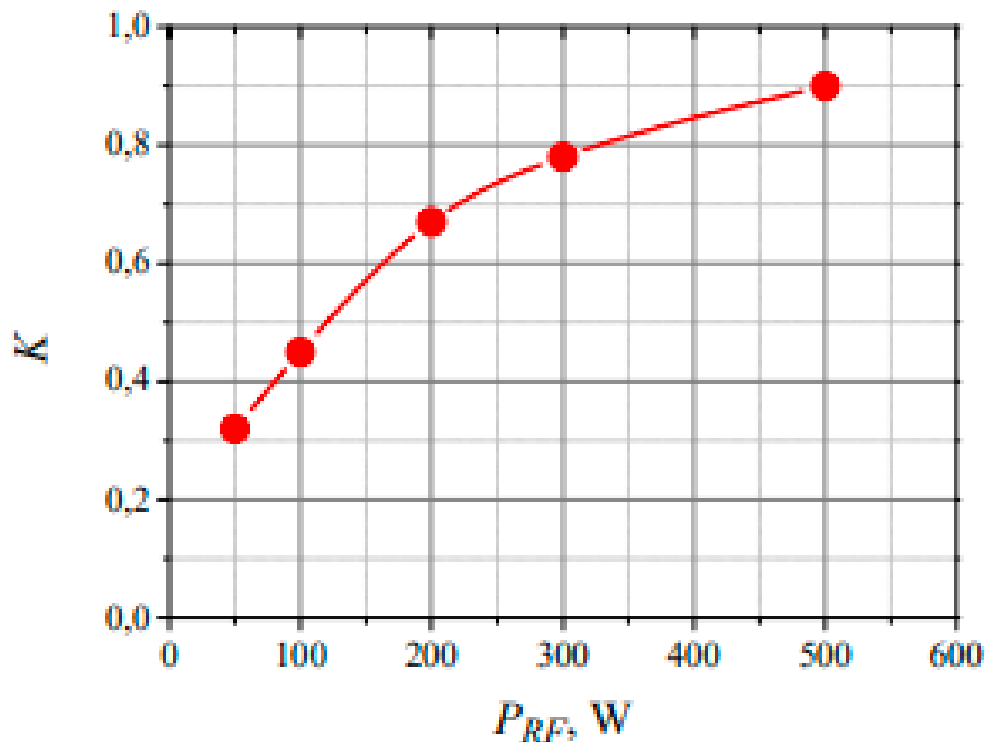


Рис 4.9. Залежність коефіцієнта прилипання кисню від потужності високочастотного струму, який подається до ВЧІ плазми.

З Рис.4.9 видно, що коефіцієнт прилипання збільшується зі зростанням радіочастотної потужності, подаваної в активатор газу, і наближається майже до одиниці при потужності 500 Вт або більше. Таким чином, дальніше збільшення потужності не має сенсу, що є дуже важливим з урахуванням високої вартості потужних радіочастотних генераторів. Для узагальнення отриманих результатів можна сформулювати наступне емпіричне правило: відношення потужності магнетронного розряду і плазмового активатора повинно бути приблизно 8:1.

ВИСНОВОК

В роботі проведено огляд, аналіз та систематизація науково-технічних досліджень та розробок устаткування і технологій нанесення мікро- та нано-структурних покриттів за допомогою магнетронних розпорозувальних систем з додатковим іонним бомбардуванням. Представлено конструкцію та параметри кластерних магнетронних іонно-плазмових систем, в яких використовуються джерела іонів різного типу для покращення властивостей отриманих покриттів.

Доведено актуальність та перспективи використання магнетронних систем у нанотехнологіях і продемонстровано важливість активації реактивного газу для отримання якісних складно-композиційних покриттів.

Представлено результати останніх експериментальних робіт, проведених на кафедрі МБРФТ в яких досліджено ефект плазмової активації кисню за допомогою ВЧ індукційного розряду при магнетронному розпорозненні алюмінію. Отримані результати свідчать про суттєве покращення властивостей нано-структурних покриттів шляхом оптимізації параметрів джерела плазми.

Детально розглянуто теоретичну модель, що дозволяє розраховувати просторові розподіли потоків металевих атомів та молекул активованого реактивного газу, а також стехіометричну область синтезованих покриттів. Зокрема, проведено розрахунки процесу синтезу стехіометричного покриття з оксиду алюмінію. Виявлено, що плазмова активація реактивного газу дозволяє збільшити коефіцієнт прилипання кисню до поверхні зростаючого покриття до 0,9 при введенні 500 Вт потужності ВЧ індуктивного розряду.

Проведено порівняння результатів розрахунків із експериментальними даними, яке продемонструвало добру узгодженість у всьому дослідженому діапазоні параметрів. На основі узагальнення отриманих результатів було сформульовано рекомендацію, згідно з яким потужність магнетронного розряду та плазмового активатора повинні бути приблизно відноситися як 8:1. Отримані результати дозволяють розраховувати технологічні параметри КПС для поліпшення властивостей складно композиційних покриттів, що важливо для подальших застосувань на практиці.

Таким чином дипломна робота розкриває новітні тенденції розвитку МРС для отримання нано-структурних покриттів, демонструє великий потенціал кластерних магнетронних іонно-плазмових систем в області нанотехнологій.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Shuurman W. Investigation of a Low Pressure Penning Discharge // *Physica.* – 1967. – V. 36. – P.136-160.
2. Wasa K., Haya Kawa S. Some feature of magnetron sputtering // *Thin Solid Films*, 1978, - vol. 52, № 2, – p. 31-43.
3. Thornton J. A. Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons // *J. Vac. Sci. Technol.*, 1978, - vol. 15, № 2, – p. 171.
4. Thornton J. A. End-effect in cylindrical magnetron sputtering sources // *J. Vac. Sci. Technol.*, 1979, - vol. 16, № 1, – p. 79-80.
5. Kelly P. J., Arnell R. D. Magnetron sputtering: a review of recent development and application // *Vacuum.* - 2000. —Vol. 104, 063301.
6. Musil J., Vlacek J. A perspective of magnetron sputtering in surface engineering // *Surface and Coating Technology.* - 1999. - Vol. 112. - P. 162–169.
7. Kay E. Magnetic field effects on an abnormal truncated glow discharge and their relation to sputtered thin film growth // *J. Appl. Phys.*, 1963, - vol. 34, № 4, – p. 760-768.
8. Waits R.K. Planar magnetron sputtering // *J. Vac. Sci. Technol.*, 1978, - vol. 15, № 2, – p. 179-187.
9. Wasa K., Haya Kawa S. Handbook of sputter deposition technology. – USA: Noes Publications, 1982.
10. *Thin Films: Ionized physical vapor deposition* / Ed. J. A. Hopwood. – San Diego, USA: Academic Press, 2000.
11. Helmersson U., Lattermann M., Bohlmar K. et al. Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology application // *Thin Solid Films.* 2006, - vol. 513, p. 1-24.
12. Musil J. Low-pressure magnetron sputtering // *Vacuum.* — 1998. — Vol. 50, No. 3–4. - P. 363–372.
13. Musil J., Baroch P., Vlček J., Nam K. H., Han J. G. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends. *Thin solid films*, 2005. V. 475 (1-

2), p. 208-218.

14. Thornton J. A., Greene J.E. Sputter deposition processers. – In handbook of deposition technologies for film and coatings / Ed.R.F. Bunshah. 2nd ed. – USA: Noyes Publications. 1992, h. 249-319.

15. Wasa K., Haya Kawa S. Sputtering in crossed electromagnetic fields // IEEE Trans. On parts, mater. And pac. 1967, - v. 3, № 3, - p. 70-76.

16. Westwood W.D., Maniv S. The current-voltage characteristic of magnetron sputtering systems // J. Appl. Phys. 1983. – vol. 54, № 12. – p. 6841-6846.

17. Window B., Savvides N. Charged particle fluxes from planar magnetron sputtering source // J. Vac. Sci. Technol. 1986. – A4(2). – p. 196-202.

18. Kadlec S., Musil J. Optimized magnetic field shape for low pressure magnetron sputtering // J. Vac. Sci. Technol. A. 1995. – vol. 13, № 2. – p. 389-393.

19. Spatenko P., Liepner J., Vlaek J., Musil J. A comparasion of internal plasma parameters in conventional planar magnetron with additional plasma confinement // Plasma Sources Sci. technol. 1997., - v. 6. – p/ 46-52.

20. Gr. Lister. Influence of electron diffusion on the cathode sheath of a magnetron discharge // J. Vac. Sci. Technol. 1996 – A. 14(5) – h. 2736-2743.

21. J.W.Bradly. The plasma properties adjacent to the target in a magnetron sputtering source // Plasma Sources Sci. Technol. 1996. - № 5. – p. 622-631.

22. J.W.Bradly, G. Lister. Model of the cathode fall region in magnetron discharges // Plasma Sources Sci. Technol. 1997. - № 6. – p. 524-532.

23. J.W.Bradly. Study of plasma pre-sheath in magnetron discharges dominated by Bohm diffusion of electrons // Plasma Sources Sci. Technol. 1998. - № 7. – p. 572-580.

24. Baranov O., Romanov M., Wolfer M., Kumar S., Zhong X., Ostrikov K. Low-pressure planar magnetron discharge for surface deposition and nanofabrication // Physics of Plasmas. — 2010. — Vol. 17, 053509.

25. Lieberman M. A., Lichtenberg A. J. Principals of Plasma Discharge and Material Processing, John Wiley and Sons, 1994. — P. 465–469.

26. Sheridan T. E., Goechner M. J., Goree J. Electron and ion transport in magnetron plasma // J. Vac. Sci. Technol. — A. — 1990. — Vol. 8, No. 3. — P.

1623–1626.

27. Lieberman M., Ashida S.//*Plasma Sources Sci. Technol.* — 1996 . — Vol. 5 . — P. 145–158.
28. Kolev J., Bogaerts A., Gijbels R. Influence of electron recapture by the cathode upon the discharge characteristics in DC magnetrons // *Phys. Rev.* — E. — 2005. — Vol. 72, 056402.
29. Sang-Hun Seo, Jung-Hwan In and Hong-Young Chang. Measurements of electron energy distribution functions and electron transport in the downstream region of an unbalanced de magnetron discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.* 13 (2004), p. 409-419.
30. McNeely P., Christ-Koch S., Fantz U. A Langmuir probe system for high power RF-driven negative ion sources on high potential // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 18. – P. 014011.
31. Lieberman M. A., Lichtenberg A. J. *Principals of Plasma Discharges and Materials Processing*. Second Edition. John Wiley and Sons, Inc. Publication. 2005.
32. <https://sites.google.com./site/magcad2>.
33. Rauschenbach B. Ion beam assisted deposition—a processing technique for preparing thin films for high-technology applications. *Vacuum*. 2003. Vol. 69, No 1-3. P. 3–10.
34. Smidt F. A. Use of ion beam assisted deposition to modify the microstructure and properties of thin films. *International Materials Reviews*. 1990. Vol. 35. P. 61-128.
35. Manova D., Jürgen W., Mändl S. Thin Film Deposition Using Energetic Ions. *Materials*. 2010. Vol. 3. P. 4109-4141.
36. Bradley R.M., Harper J.M.E, Smith D.A. Theory of thin film orientation by ion bombardment during deposition. *Journal of Applied Physics*. 1986. Vol. 60, No 12. P. 4160-4164.
37. Marinov M. Effect of ion bombardment on the initial stages of thin film growth. *Thin Solid Films*. 1977. Vol 46. P. 267-274.
38. Roth J.R. *Industrial Plasma Engineering. Volume 2: Application to Nonthermal Plasma Processing*. Bristol and Philadelphia. IOP Publishing, 2001. P.

477- 500.

39. Кузьмічов. А.І. Магнетронні розпилювальні системи : введення в фізику і техніку магнетронного розпилення. Київ: Аверс, 2008. 244 с. Pelleg J., Zervin L.Z., Lingo S., Croitoru. N. Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates. *Thin Solid Films*. 1991. Vol. 197, No 1-2. P. 117-128.
40. Musil J., Vlček J. A perspective of magnetron sputtering in surface engineering. *Surface and Coatings Technology*. 1999. Vol. 112, No 1-3. P. 162-169.
41. Dudin, S., Yakovin S., Zykov A., Yefymenko N., Dakhov O. *Challenges of Coating Deposition on Polymer Substrate by Magnetron Sputtering* : proceedings of the 2021 IEEE 11th International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties", Odesa, 5-11 Sept. 2021. Odesa, 2021. P. 1-5.
42. Musil J. Flexible Hard Nanocomposite Coatings. *RSC Advances*. 2015. Vol. 5, No 74. P. 60482-60495.
43. Musil J., Barocha P., Vlček J., Name K.H., Hanc J.G. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends. *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 475, No 1-2. P. 208-218.
44. Penning C. H. Physical Characteristics and Commercial Possibilities of Chlorinated Diphenyl. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1930. Vol. 22, No 11. P. 1180–1182.
45. Safi I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. *Surface and Coatings Technology*. 2000. Vol. 127, No 2. P. 203–218.
46. Chen M., Pei Z.L., Wang X., Sun C., Wen L.S. Structural, electrical, and optical properties of transparent conductive oxide ZnO:Al films prepared by dc magnetron reactive. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2001. Vol. 19, No 2. P. 963.
47. Park K.C., Ma D.Y., Kim K.H. The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 1997. Vol. 305, No 1-2. P. 201-209.
48. Murti D.K. Substrate biased RF sputtering of zinc oxide films. *Applications of Surface Science*. 1982. Vol. 11–12. P. 308-314.
49. Kim J., Meng J., Lee D., Yu M., Yoo D., Kang D. W., Jo J. ZnO Thin-Film

- Transistor Grown by rf Sputtering Using Carbon Dioxide and Substrate Bias Modulation. *Journal of Nanomaterials*. 2014. Vol. 2014. P. 1-7.
50. Hu Y., Diao X., Wang C., Hao W., Wang T. Effects of heat treatment on properties of ITO films prepared by rf magnetron sputtering. *Vacuum*. Vol. 75, No 2. 2004. P. 183–188.
51. Saf I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. *Surface and Coatings Technology*. 2000. Vol. 127. P. 203-219.
52. Subramanyam T.K., Srinivasulu Naidu B., Uthanna S. Physical Properties of Zinc Oxide Films Prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering at Different Sputtering Pressures. *Crystal Research and Technology*. 2000. Vol. 35, No 10. P. 1193–1202.
53. Koski K., Hölsä J., Juliet P. Properties of aluminium oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 1999. Vol. 339, No 1-2. P. 240–248.
54. Schiller S., Heisig U., Korndrfer Chr., Beister G., Reschke J., Steinfeld K., Strqmpfel J., Reactive DC high-rate sputtering as production technology. *Surface and Coat Technology*. 1987. Vol. 33. P. 405-423.
55. Belkind A., Gerristead W., Orban Z., Dow D., Felts J., Laird R. Reactive co-sputtering of oxides and nitrides using a C-Mark ratable cylindrical cathode. *Surface and Coat Technology*. 1991. Vol. 49. P. 155 – 160.
56. Schneider J.M., Sproul W.D. Reactive pulsed DC magnetron sputtering and control. *Handbook of Thin Film Process Technology*. Boca Raton : IOP Publishing,. 1998. P. 1–12.
57. Yakovin S., Zykov A., Dudin S., Yefymenko N. Synthesis of thin-film TA_2O_5 coatings by reactive magnetron sputtering. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2016. Vol. 106, No 6. P. 248–251.
58. Window B, Savvides N. Charged particle fluxes from planar magnetron sputtering sources *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1986. Vol. 4, No 2. P. 196-202.
59. Golosov D. Balanced magnetic field in magnetron sputtering systems. *Vacuum*. 2017. Vol. 139. P. 109-116.

60. Nyaiesh AR. The characteristics of a planar magnetron operated at a high power input. *Thin Solid Films*. 1981. Vol. 86, No 2-3. P. 267-277.
61. Kelly P.J., Arnell R.D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*. 2000. Vol. 56, No 3. P. 159-172.
62. Howson R.P., Ja'afer H.A., Spencer A.G. Substrate effects from an unbalanced magnetron. *Thin Solid Films*. 1990. Vol. 193-194. P. 127-137
63. Sproul W.D. High-rate reactive DC magnetron sputtering of oxide and nitride superlattice coatings. *Vacuum*. 1998. Vol. 51, No 4. P. 641-646.
64. Thomanna A.L., Caillarda A., Razab M., Mokha M. El, Cormiera P.A., Konstantinidis S. Energy flux measurements during magnetron sputter deposition processes. *Surface & Coatings Technology*. 2019. Vol. 377. P. 124887.
65. Bimal K. Sarma, Arup R. Pal, Heremba Bailung, Joyanti Chutia. Role of ion energy on growth and optical dispersion of nanocrystalline TiO₂ films prepared by magnetron sputtering with ion assistance at the substrate. *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 258, No 15. P. 5659-5665.
66. Daoming You, Weihua Liu, Yu Jiang, Yingchun Cao, Wentao Guo, Manqing Tan. Effect of ion assistance on silicon nitride films deposited by reactive magnetron sputtering. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2023. Vol. 157. P. 107312.
67. Shin C.S., Gall D., Kim Y.W., Hellgren N., Petrov I., Greene J. E. Development of preferred orientation in polycrystalline NaCl-structure δ -TaN layers grown by reactive magnetron sputtering: Role of low-energy ion surface interactions. *Journal of Applied Physics*. 2002. Vol. 92. P. 5084–5093.
68. Sridharan M., Sillassen M., Bøttiger J., Chevallier J., Birkedal H. Pulsed DC magnetron sputtered Al₂O₃ films and their hardness. *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 202, No 4-7. P. 920-924.
69. Yakovin S., Zykov A., Dudin S., Dakhov A., Yefymenko N. Investigation of interaction between ion-beam plasma and processed surface during the synthesis of tantalum diboride and pentaoxide. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2019. Vol. 119, No 1. P. 229–232.
70. Wasa K., Haya Kawa S. Sputtering in crossed electromagnetic fields. *IEEE*

- Transactions on Parts, Materials and Packaging*. 1967. Vol.3, No 3. P. 70 – 76.
71. Kaiser N. Review of the fundamentals of thin-film growth. *Applied Optics*. 2002. Vol. 41, No 16. P. 3053-3060.
72. Thornton J.A. The microstructure of sputter-deposited coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1974. Vol. 4, No 6. P. 3059-3065.
73. A. Anders. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching. *Thin Solid Films*. 2010. Vol. 518, No 15. P. 4087-4090.
74. Mahieu S., Ghekiere P., Depla D., De Gryse R. Biaxial alignment in sputter deposited thin films. *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 515, No 4. P. 1229–1249.
75. Thornton J.A. Substrate heating in cylindrical magnetron sputtering sources. *Thin Solid Films*. 1978. Vol. 54, No 1. P. 23-31.
76. Andritschky M., Guimarães F., Teixeira V. Energy deposition and substrate heating during magnetron sputtering. *Vacuum*. 1993. Vol. 44, No 5. P. 809-813.
77. Wendt R., Ellmer K., Wiesemann K. Thermal power at a substrate during ZnO:Al thin film deposition in a planar magnetron sputtering system. *Journal of Applied Physics*. 1997. Vol. 82, No 5. P. 2115-2122.
78. Ball D.J. Plasma diagnostics and energy transport of a dc discharge used for sputtering. *Journal of Applied Physics*. 1972. Vol. 43, No 7. P. 3047-3057.
79. Kersten H., Rohdes D., Berndt J., Deutsch H., Hippler R. Investigations on the energy influx at plasma processes by means of a simple thermal probe. *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 585, No 5. P. 377–378.
80. Gardon R. An instrument for the direct measurement of intense thermal radiation. *Review of Scientific Instruments*. 1953. Vol. 24, No 5. P. 366-370.
81. Donald M. Mattox. *Film Deposition Using Accelerated Ions*. United States : Electrochemical Technology, 1964.
82. Weissmantel C., Reisse G., Erler H.-J., Henny F., Bewilogua K., Ebersbach U., Schürer C. Preparation of hard coatings by ion beam methods. *Thin Solid Films*. 1979. Vol. 63, No 2. P. 315-325.
83. Pranevičius L., Markelis A. The influence of ion-implantation-induced stress on the properties of magnetic bubble garnets. *Thin Solid Films*. 1979. Vol. 60, No 1, P. 109-111.

84. James M.E. Harper, Jerome J. Cuomo, Richard J. Gambino, Harold R. Kaufman. Modification of thin film properties by ion bombardment during deposition. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1985. Vol. 7–8, No 2. P. 886-892.
85. Takagi T. Role of ions in ion-based film formation. *Thin Solid Films*. 1982. Vol. 92, No 1–2. P. 1-17.
86. Martin P.J., Netterfield R.P., Sainty W.G. Modification of the optical and structural properties of dielectric ZrO₂ films by ion-assisted deposition. *Journal of Applied Physics*. 1984. Vol. 55 P. 235-241.
87. Satou M., Andoh Y., Ogata G., Suzuki Y., Matsuda K., Fujimoto F. Coating Films of Titanium Nitride Prepared by Ion and Vapor Deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1985. Vol. 24, No 6R. P. 656-660.
88. McNeil J.R., Barron A.C., Wilson J.R., Herrmann W.C. Ion-assisted deposition of optical thin films: low energy vs high energy bombardment. *Applied Optics*. 1984. Vol. 23, No 4. P. 552-559.
89. Colligon J.S., Hill A.E., Kheyrandish H. Applications of dynamic recoil mixing (DRM). *Vacuum*. 1984. Vol. 34, No 10-11. P. 843-846.
90. Kant R.A., Sartwell B.D., Singer I.L., Vardiman R.G. Adherent TiN films produced by ion beam enhanced deposition at room temperature. *Nuclear Instruments and Methods B*. 1985. Vol. 7-8, No 2. P. 915-919.
91. Bieli A.V., Kheyrandish H., Colligon J.S. A comparison of TiN films produced by reactive d.c. sputtering and ion-assisted deposition. *Thin Solid Films*. 1991. Vol. 200, No 2. P. 283-291.
92. Gautherin G., Weissmantel Chr. Some trends in preparing film structures by ion beam methods. *Thin Solid Films*. 1978. Vol. 50. P. 135-144.
93. Hirsch E.H., Varga I.K.. Thin film annealing by ion bombardment. *Thin Solid Films*. 1980. Vol. 69, No 1. P. 99-105.
94. Kennemore C.M., Gibson U.J. Ion beam processing for coating MgF₂ onto ambient temperature substrates. *Applied Optics*. 1984. Vol. 23, No 20. P. 3608-3611.
95. Sato T., Ohata K., Asahi N., Ono Y., Oka Y., Hashimoto I. A new machine for metal surface treatment by dynamic mixing using a high current ion source. *Journal*

of Vacuum Science & Technology A. 1986. Vol. 4, No 3. P. 784-787.

96. Ensinger W. Ion sources for ion beam assisted thin-film deposition. *Review of Scientific Instruments*. 1992. Vol. 63, No 11. P. 5217–5233.

97. Ellmer K., Welzel T. Reactive magnetron sputtering of transparent conductive oxide thin films: Role of energetic particle (ion) bombardment. *Journal of Materials Research*. 2012. Vol. 27, No 5. P. 765-779.

98. James K. Hirvonen. Ion beam assisted thin film deposition. *Materials Science Reports*. 1991. Vol. 6, No 6. P. 215-274.

99. Kluge A., Haji-Sayed Javadi B., Ruoff H., Ochsner R., Ryssel H. Ion-beam- assisted deposition and ion beam synthesis of wear resistant coatings on technical surfaces. *Surface and Coatings Technology*. 1992. Vol. 51, No 1–3. P. 237–242.

100. Kaufman H. R. Broad-beam ion sources: Present status and future directions. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1986. Vol. 4, No. 3. P. 764-771.

101. Kaufman H. R., Cuomo J.J., Harper J.M.E. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1988. Vol. 1. P. 2582.

102. Kaufman H.R., Robinson R.S. Operation of Broad-Beam Sources. Virginia : Commonwealth Scientific Corporation, 1987. P. 99-106.

103. H.R. Kaufman, J.J. Cuomo and J.M.E. Harper, *J. Vacuum Sci. Technol.* 21 (1982) 725.

104. Wolf B. Handbook of Ion Sources. Boca Raton : CRC Press., 1995.

105. Helmersson U., Lattemann M., Bohlmark J., Arutiun P. Ehasarian, Gudmundsson J.T. Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications. *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 513. P.1–24.

106. Klawuhn E., D’Couto G.C., Ashtiani K. A., Rymer P., Biberger M. A., Levy K. B. Ionized physical-vapor deposition using a hollow-cathode magnetron source for advanced metallization. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2000. Vol. 18, No 4. P.1546–1549.

107. Zhehui Wang, Samuel A Cohen. Hollow cathode magnetron. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1999. Vol. 17, No 1. P. 77-82.

108. Lieberman M. A., Lichtenberg A. J. Principles of Plasma Discharges and

Materials Processing, 2nd ed. Wiley : New York, 2004.

109. Rius G., Llobet J., Esplandiú M.J., Sole L., Borrise X., Perez-Murano F. Electron- and ion-beam lithography for the fabrication of nanomechanical devices integrated on CMOS circuits. *Microelectronic Engineering*. 2009. Vol. 86, No 4-6. P. 1046-1049.
110. Minoru Sugawara, Barry L. Stansfield, Plasma etching: fundamentals and applications. USA : Oxford University Press, 1998.
111. Chen F.F., Chang J.P. Lecture notes on Principles of plasma processing. Los Angeles : Kluwer Publishers, 2002. P. 249.
112. John H Keller. Inductive plasmas for plasma processing. *Plasma Sources Science and Technology*. 1996. Vol. 5. P. 166-172
113. Bather K.H., Herrmann U., Schroer A. Ion-beam-assisted deposition of magnetron-sputtered metal nitrides. *Surface and Coatings Technology*. 1995. Vol. 74-75, No 2. P. 793-801.
114. Min J. Jung, Y.M. Kim, Yun M. Chung, S.H. Ahn, J.G. Kim, Jeon G. Han. Deposition of TiN thin films using grid-assisting magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 475, No 1-2. P. 323– 326.
115. Gnanarajan S., Savvides N. Dual ion beam assisted magnetron deposition of biaxially textured YSZ and YBCO/YSZ thin films. *Surface & Coatings Technology*. 2006. Vol. 305. P. 116–122.
116. Kudlacek P., Vlceka J., Houskaa J., Jeon G. K., Butther H., Mucha A., Han J.G., Min J. Jungb, Yong M. Kim. Ion-bombardment characteristics during deposition of TiN films using a grid-assisted magnetron system with enhanced plasma potential. *Vacuum*. 2007. Vol. 81, No 9. P. 1109–1113.
117. Ji Cheng Ding, Teng Fei Zhang, Rajaram S. Mane, Kwang-Ho Kim, Myung Chang Kang, Chang Wei Zou, Qi Min Wang. Low-temperature deposition of nanocrystalline Al₂O₃ films by ion source-assisted magnetron sputtering. *Vacuum*. 2018. Vol 149. P. 284-290.
118. Andoh Y., Suzuki Y., Matsuda K., Satou M., Fujimoto F. A new machine for film formation by ion and vapor deposition. *Nuclear Instruments and Methods in*

Physics Research B. 1985. Vol. 6, No 1–2. P. 111-115.

119. Dudin S., Tkachenko O., Shchybrya A., Yakovin S., Zykov, A., Yefymenko N. Design and research of combined magnetron-ion-beam sputtering system. *Problems of Atomic and Technology*. 2018. No 6. P. 263-266.

120. Zykov A., Dudin S., Yakovin S., Yefymenko N., Shchibrya, A., Dahov, A. Combined Magnetron-Ion-Source System for Reactive Synthesis of Complex Nanostructured Coatings. *Springer Proceedings in Physics book series (SPPHY)*. 2020. Vol. 240, No 15. P. 161-175.

121. Zykov A., Yefymenko N., Dudin S., Yakovin S. Discharge characteristics of combined low energy ion source – magnetron sputtering system. *Problems of Atomic and Technology*. 2020. Vol. 26, No 6. P. 169-173.

122. Goncharov A., Zykov O., Yunda A., Shelest I., Buranich V. Effect of energy factors on the structure and substructure characteristics of hafnium diboride films deposited by RF magnetron sputtering. *Physics of Metals and Advanced Technologies*. 2019. Vol. 42, No 6. P. 815 -827.

123. Zykov A., Yefymenko N., Korneenkov V., Dudin S., Yakovin S. The Energy and Ion Flux Control in MISSS for Nanostructure Coating Synthesis // *Proceedings*

of the 2021 IEEE 11th International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties". Odesa, 2021. P. 1-5.

124. Yakovin S., Zykov A., Dudin S., Yefymenko N. Synthesis of thin-film Ta₂O₅ coatings by reactive magnetron sputtering. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2016. Vol. 106, No 6. P. 248–251.

125. Yakovin S., Zykov A., Dudin S., Dakhov A., Yefymenko N. Investigation of interaction between ion-beam plasma and processed surface during the synthesis of tantalum diboride and pentaoxide. *Problems of Atomic Science and Technolog*. 2019. Vol. 119, No 1. P. 229–232.

126. Dudin S., Yakovin S., Zykov A., Yefymenko N. Optical and mass spectra from reactive plasma at magnetron deposition of tantalum oxynitride. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2021. Vol. 131, No 1. P. 122–126.

127. Dudin S., Yakovin S., Zykov A., Yefymenko N., Dakhov O. Challenges of Coating Deposition on Polymer Substrate by Magnetron Sputtering // Proceedings of the 2021 IEEE 11th International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties". Odesa, 2021. P. 1-5.
128. Yakovin S., Dudin S., Zykov A., Farenik V. Integral cluster set-up for complex compound composites synthesis. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2011. Vol. 17, No 1. P. 152-154.
129. Zykov A.V., Yakovin S.D., Dudin S.V. Synthesis of dielectric compounds by DC magnetron. *Physical Surface Engineering*. 2009. Vol. 7, No 3. P. 195-203.
130. L. Osterlund, I. Zoric, and B. Kasemo, *Phys. Rev. B*, 55, 15, 452 (1997). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.15452>
131. J. Behler, B. Delley, S. Lorenz, K. Reuter, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 94, 036104 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.036104>
132. J.M. Schneider, and W.D. Sproul, in: *Handbook of Thin Film Process Technology*, edited by D.A. Glocker, and S.I. Shah, (Imprint RC Press, Boca Raton, 1998), Ch. pA5.1, pp. 1-12.
133. M.K. Olsson, K. Macak, U. Helmersson, and B. Hjorvarsson, *J. Vac. Sci. Technol.* 16, 639 (1998). <https://doi.org/10.1116/1.581081>
134. J. Walkowicz, A. Zykov, S. Dudin, S. Yakovin, and R. Brudnias, *Tribologia*, 6, 163-174 (2006).
135. R. Snyders, J.P. Dauchot, and M. Hecq, *Plasma Process. Polym.* 4, 113–126 (2007). <https://doi.org/10.1002/ppap.200600103>
136. S. Yakovin, S. Dudin, A. Zykov, and V. Farenik, *Problems of Atomic Science and Technology*, 1, 152-154, (2011).