

УДК 621.793+548.735  
УКПП  
№ держреєстрації 0117U002247  
Інв. №

**Міністерство освіти і науки України**  
Сумський державний університет (СумДУ)  
40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2; тел. (0542) 33 41 08

**ЗАТВЕРДЖУЮ**  
Проректор з наукової роботи,  
д-р фіз.-мат. наук, проф.  
\_\_\_\_\_ А.М. Черноус  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

**ЗВІТ**  
**ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ**

**ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ СИНТЕЗУ НАНОСТРУКТУРНИХ  
НАНОКОМПОЗИТНИХ ТА БАГАТОШАРОВИХ ПОКРИТТІВ ТУГОПЛАВКИХ  
СПОЛУК ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ У МАШИНОБУДУВАННІ**  
(проміжний)

Начальник НДЧ  
канд. фіз.-мат. наук,  
старш. наук. співроб.

\_\_\_\_\_ Д.І. Курбатов  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

Керівник НДР  
д-р фіз.-мат. наук, доц.

\_\_\_\_\_ О.А. Гончаров  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

2018

Рукопис закінчено 21 грудня 2018 р.

Результати даної роботи розглянуто науковою радою Сумського державного університету, протокол від 27 грудня 2018р. № 6

## СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР, д-р фіз.-мат. наук, доц.	_____	О.А. Гончаров (розділ 3, висновки)
	21.12.2018 р.	
Відповідальний виконавець, старш. наук. співроб., канд. фіз.-мат. наук, доц.	_____	А.М. Юнда (підрозділ 3.1-3.4)
	21.12.2018 р.	
Виконавці: Старш. наук. співроб., канд. фіз.-мат. наук, проф.	_____	Б.В. Лобода (розділ 2)
	21.12.2018 р.	
Мол. наук. співроб., аспірант	_____	І.В. Шелест (підрозділ 1.2)
	21.12.2018 р.	
Інженер, студент	_____	В.В. Буранич (вступ, підрозділ 1.1)
	21.12.2018 р.	

## РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 35 с., 2 табл., 10 рис., 46 джерел.

### НАНОКРИСТАЛІЧНІ ПЛІВКИ, СТРУКТУРА, ПОТЕНЦІАЛ ЗСУВУ, ЩІЛЬНІСТЬ ІОННОГО СТРУМУ, БОРИДИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Об'єкт дослідження – процеси формування нанокомпозитних наноструктурних покриттів з комплексом прогнозованих властивостей на основі нітридів, карбідів та боридів перехідних металів, синтезованих за допомогою модернізованої установки магнетронного типу.

Мета роботи – дослідження енергетичних умов формування структури плівок діборидів перехідних металів і утворення субструктур, в залежності від впливу бомбардуючих частинок на поверхню росту в процесі ВЧ-магнетронного розпилення, автоматизація технологічних процесів самовідтворюваних нанокристалічних надтвердих покриттів.

Дослідження включають в себе кілька експериментальних методик, а саме: вимірювання вольт-амперних характеристик високочастотного магнетронного розряду, рентгеноструктурний аналіз (XRD).

Основним результатом, є аналіз впливу енергії бомбардуючих підкладку частинок при процесі магнетронного розпилення та її впливу на формування мікро- та наноструктури, елементної та фазової композиції та, відповідно, фізико-механічних властивостей плівок, що синтезуються.

Наукова новизна проявляється в тому, що фактори, які визначають загальну щільність об'ємної енергії, доставлену до зростаючої плівки при осадженні нанокристалічних плівок діборидів перехідних металів, що мають переважну текстуру зростання, нормальної до площини (00.1) і мають найкращі фізико-механічні характеристики, значною мірою залежать від режимів магнетронного розпилення. Тому для кожного випадку та системи існують власні значення цих параметрів. Знання (контроль) щільності енергії, необхідне для одержання плівок з заданою структурою, а саме його залежність від параметрів, дозволить відтворити покриття з необхідними властивостями, що є одним із актуальних задач сучасної фізики твердого тіла.

	4
<b>ЗМІСТ</b>	<b>с.</b>
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП .....	6
1. ОСОБЛИВОСТІ ВЧ-МАГНЕТРОННОГО РОЗПИЛЕННЯ .....	8
1.1 Опис методу .....	8
1.2 Енергетичні умови магнетронного розряду .....	11
2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	13
3. ДОСЛІДЖЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНОГО ВПЛИВУ ВЧ-МАГНЕТРОННОГО РОЗПИЛЕННЯ [38-41].....	17
3.1 Залежність ВАХ підкладки від тиску та розрядного проміжку .	17
3.2 Залежність формування наноструктур від енергетичних умов..	20
3.3 Структура та субструктурні характеристики плівок диборида гафнію .....	22
3.4 Аналіз впливу енергії бомбардуючих частинок на процес формування плівок диборида гафнію.....	24
3.5 Аналіз впливу параметрів розпилення різних магнетронних систем .....	26
ВИСНОВКИ.....	33
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ .....	35

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ**

МРС-магнетронна розпилювальна система

ВЧ-розпилення-високо-частотне розпилення

ПТ-магнетронне розпилення на постійному струмі

ПЕМ – просвічуюча електрона мікроскопія

PVD – фізичне осадження

ЕДС – енергодисперсійна спектроскопія

Метод РЗР – метод резерфордівського зворотного розсіювання ВІМС – вторинна іонна мас-спектрометрія

МСТР – спектрометрія тліючого розряду АСМ – атомно-силова мікроскопія

РЭМ – растрова електронна мікроскопія

PN – тиск робочого газу

$U_{cm}$  – потенціал зміщення підкладки

$H$  – твердість твердого тіла

$E$  – модуль пружності твердого тіла

## ВСТУП

Магнетронне розпилення добре відомий фізичний метод осадження з парової фази використовується для отримання високотехнологічних нанорозмірних покриттів [1-3]. Хоча цей метод відомий давно він не втратив своєї актуальності на даний час завдяки своїм перевагам [2,4]: високий швидкості напилення; можливості розпилення будь-яких з'єднань, включаючи провідники і діелектрики; висока чистота плівок і однорідність по товщині незалежно від площі підкладки; завдяки низькій температурі плазми магнетронного розряду можливо наносити покриття на температуро-чутливі підкладки; високої адгезії плівок; хорошій контрольованості та стабільності процесу напилення.

Основними параметрами за допомогою яких контролюється процес напилення плівок при магнетронному розпиленні, є: тип джерела живлення магнетрона (джерело постійного струму (ПТ), ВЧ-генератор, імпульсне джерело струму); потужність, що подається на магнетрон  $P$  або більш коректно - щільність потужності (потужність  $P$  припадає на одиницю площі поверхні мішені магнетрона); тиск робочого газу (як правило, аргону)  $p_{Ar}$ ; відстань між мішенню і підкладкою  $d_{s-t}$ ; температура підкладки  $T_s$ ; потенціал зсуву, що подається на підкладку  $U_s$ . Крім цього процес напилення визначається параметрами плазми магнетронного розряду, зокрема середнім потенціалом плазми  $U_p$ . Потенціал плазми залежить від потужності, яка вливається в розряд  $P$ , потенціалу зсуву, що подається на підкладку  $U_s$  [5,6], а також сильно залежить від конструктивних особливостей магнетронної розпилювальної системи: відношення площі мішені до загальної площі інших поверхонь у контакті з розрядом [5] і електричних властивостей цих поверхонь (діелектрик або провідник) [7].

Енергетика процесу розпилення матеріалу мішені визначається різницею між потенціалом плазми  $U_p$  і потенціалом зсуву, що подається на магнетрон  $U_d$  в разі ПС-магнетронного розпилення або негативним потенціалом автозсуву  $U_{sb}$ , що виникає на мішені під час ВЧ-магнетронного розпилення [5, 8-10].

Енергетика процесу напилення - загальна енергія що доставляється зростаючій плівці, визначається наступними складовими: теплова складова,

екзотермічна та радіаційна складові, а також кінетичні енергії прискорених іонів і нейтральних атомів, бомбардують підкладку [11, 12]. Залежно від величини енергії, яка доставляється зростаючій плівці можуть формуватися покриття в різних структурних станах від аморфноподібного до нанокристалічного, що відповідно визначає їх фізико-механічні властивості [13, 14].

В умовах низькотемпературної плазми, яка має місце при магнетронному розпиленні, основний внесок в загальну енергію, що доставляється зростаючій плівці вносять теплова складова (енергія за рахунок нагріву підкладки) і енергія бомбардуючих іонів. Остання розглядається як енергія що доставляється плівці бомбардуючими іонами, яка припадає на один осаджений атом [15] або яка припадає на одиницю об'єму плівки [16].

Величина щільності енергії, що доставляється зростаючій плівці позитивними іонами визначається формулою [16]:

$$\epsilon_b = (U_p - U_s) \frac{j_s}{a_D},$$

де  $U_p$  – потенціал плазми,  $U_s$  – потенціал зсуву, що подається на підкладку,  $j_s$  – щільність іонного струму на підкладці,  $a_D = h/t$  – швидкість росту плівки, тут  $h$  – товщина отриманої плівки,  $t$  – час напилення.

Таким чином, енергія, що передається бомбардуючими іонами плівці, яка формується, визначається наступними параметрами: середнім потенціалом плазми  $U_p$  і потенціалом поверхні підкладки  $U_s$ ; щільністю іонного струму  $j_s$  на підкладці; швидкістю росту  $a_D$ . Щільність іонного струму  $j_s$  на підкладці є функцією  $U_s$ :  $j_s = f(U_s)$  і визначається ВАХ на підкладці і залежить від параметрів магнетронної розпилювальної системи (МРС). Швидкість росту  $a_D$  залежить потужності вливаються в розряд, відстані між мішенню та підкладкою, тиску робочого газу, і також  $U_s$ . Таким чином, три параметра входять у вираз для щільності енергії  $\epsilon_b$ :  $U_p$ ,  $j_s$  і  $a_D$  залежать від  $U_s$ , тобто  $\epsilon_b$  є комплексною функцією  $U_s$  від якої залежить від властивостей МРС.

# 1. ОСОБЛИВОСТІ ВЧ-МАГНЕТРОННОГО РОЗПИЛЕННЯ

## 1.1 Опис методу

Високочастотне або RF-розпилення - це спосіб, який використовується для чергування електричного потенціалу струму в вакуумному середовищі на високих частотах, щоб уникнути накопичення заряду на певних типах матеріалів для мішеней, які з часом можуть призвести до утворення дуги в плазмі, що приводить до утворення дрібних крапель металу, погіршують якості одержуваних тонких плівок. Це може навіть призвести до повного припинення розпилення атомів, припиняючи процес розпилення плівки. Як і під час розпилювання по постійному струму, радіочастотне розпилювання запускає енергетичну хвилю через інертний газ у вакуумній камері, яка стає іонізованою. Матеріал мішені або катод, на якому має утворитися тонкоплівкове покриття, бомбардується цими високоенергетичними іонами, що розпиляють атоми у вигляді тонкого струменя, що покриває підкладку. RF-магнетронне розпилення використовує магніти з негативним катодом для уловлювання електронів над негативно зарядженим матеріалом мішені, тому вони не можуть вільно бомбардувати підкладку, що дозволяє прискорити процес осадження.

Згодом утворюються позитивні іони, які накопичуються на поверхні цільової поверхні, даючи їй позитивний заряд. У певний момент цей заряд може наростати і приводити до повного відділення атомів що розпилюються. Шляхом чергування електричного потенціалу з ВЧ розпиленням поверхня матеріалу мішені може бути «очищена» від накопичення заряду з кожним циклом (рис. 1.1). На позитивному циклі електрони притягуються до матеріалу мішені або катода, що надає йому негативний ухил. На негативній частині циклу, яка відбувається на радіочастоті 13,56 МГц, що використовується на міжнародному рівні для обладнання радіочастотного живлення, триває іонне бомбардування мішені, яку потрібно розпилити. RF-розпилення пропонує кілька переваг в залежності від вашого конкретного застосування. Утворена таким способом плазма має тенденцію розряджатися по всій камері, а не концентруватися навколо катода або матеріалу



мішені, як при DC розпиленні. Високочастотне розпилення може підтримувати плазму по всій камері при більш низькому тиску (0,1-1,5 Па). В результаті менше зіткнень іонізуючих газів, що забезпечує більш ефективне нанесення покриття матеріалу на лінії осадження [3, 4].

Оскільки при радіочастотному розпиленні матеріал мішені «очищається» з кожним циклом від нарощування заряду, це допомагає зменшити утворення мікродуг. У місцях, де відбувається інтенсивний сфокусований і локалізований розряд, що виходить з матеріалу мішені або катода в плазму, з'являється іскріння, яке створює крапельки, і проблеми з неоднорідним осадженням плівки. Розпилення ВЧ значно зменшує накопичення заряду в певному місці на поверхні матеріалу мішені, який і призводить до іскроутворення, що викликає численні проблеми з вихідною якістю плівок.

Високочастотне розпилення також зменшує утворення «ерозії доріжки» на поверхні матеріалу мішені. При використанні магнетронного розпилення на поверхню матеріалу мішені витравлюється круговий малюнок в результаті кругового магнітного поля магнетрона, що фокусує заряджені частинки плазми поблизу поверхні мішені розпилення. Діаметр кругового малюнка є результатом магнітного поля. При радіочастотному розпиленні ширина і глибина ерозійної доріжки виходять набагато менше, завдяки змінному струму ВЧ-розряду з електронами, менш обмеженими магнітним полем. Плазма поширюється більше, виробляючи більший, ширший і менш глибокий трек. Це сприяє кращому, більш рівномірному і ефективному використанню цільових матеріалів для покриття без глибокого травлення «ерозії доріжки».

Іншою перевагою високочастотного розпилення є те, що анодний ефект зникає, коли підкладка стає ізольованою і набуває заряд, як при розпилюванні з постійним струмом. На всіх поверхнях заряд виникає в плазмі в результаті того, що електрони рухаються набагато швидше, ніж іони, завдяки їх меншим розмірам і кінетичної енергії. Однак, в результаті модуляції потужності змінного струму на радіочастотах, матеріал, на який наноситься ВЧ розпилення, не набуває такого великого накопичення заряду, так як він розряджається кожен напівперіод і стає

ізолюваним, що з часом може призвести до припинення осадження тонкої плівки. За допомогою ВЧ-магнетронного розпилення магнітне поле утворює прикордонний «тунель», який захоплює електрони поблизу поверхні мішені, покращуючи ефективність утворення газових іонів і обмежуючи розряд плазми.

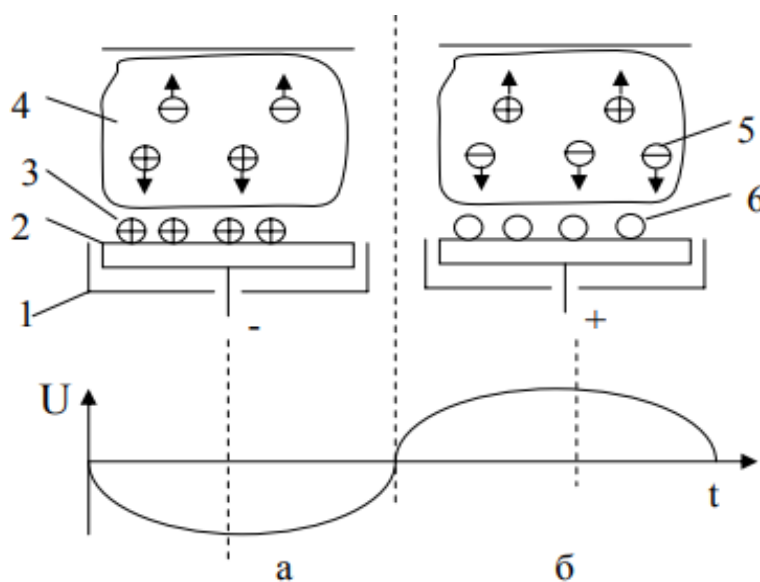


Рисунок 1.1 – Схеми ВЧ-магнетронного розпилення при негативному(а) та позитивному(б) напівперіодах напруги: 1– екран, 2 – катод, 3 – іони, 4 – плазма, 5 – електрони, 6 – атоми.

У той час як ВЧ-напилення пропонує багато дуже привабливих переваг в залежності від типу матеріалу, який потрібно покрити, необхідно враховувати кілька недоліків. Так як на ВЧ розпиленні використовуються змінний струм замість постійного, то швидкість осадження виходить значно нижче, і вимагає значно більших зусиль. Система напилення постійного струму зазвичай вимагає від 2 до 5 кВ, в той час як для розпилення на ВЧ потрібно 10-12 кВ для діелектричних ізоляторів. Радіохвилі вимагають набагато більш високої напруги для досягнення тих же результатів осадження, що і для постійного струму, і тому проблема перегріву стає проблемою. Застосування радіочастотної потужності ускладнено, оскільки потрібні дорогі високовольтні джерела живлення. Потрібні вдосконалені схеми, які можуть створювати додаткові проблеми з перегрівом [11].

## 1.2 Енергетичні умови магнетронного розряду

При осадженні високотемпературних плівок важлива енергія бомбардуючих плівку частинок (іонів)  $E_{bi}$  [12]. У розряді, без урахування зіткнень, ця енергія визначається напругою, що подається на підкладку  $U_s$ , щільністю іонного струму підкладки  $j_s$  і швидкістю осадження  $a_D$  плівки відповідно до виразу:

$$E_{bi} = E_i v_i/v_c = e(U_p - U_s) i_i/a_D \approx U_s j_s/a_D, \text{ при } T=\text{const}, \quad (1.1)$$

де  $j_i$  і  $j_n$  – потоки іонів і атомів, відповідно;

$U_p$  – потенціал плазми.

При процесі високочастотного розпилення виникають деякі відмінності від методу постійного струму пов'язані з впливом електронної модуляції на потенціал плазми. Результати [17] показують, що потенціал підкладки суттєво залежить від частоти та потужності магнетрону. Мішень в данному випадку не піддається впливу потенціалу.

Однак, перше за все, треба відмітити, що бажаний незалежний контроль енергії і потоку іонного бомбардування може бути отриманий тільки тоді, коли тиск істотно менше, ніж генеруюча ВЧ потужність плазми на мішені. Подруге, точний контроль середньої енергії іонів в області низьких енергій (~50 eV) не може бути досягнутий, коли частота зсуву достатньо низька.

На рисунку 1.2. показана еквівалентна електрична схема плазми між підкладкою та мішенню. Оболонка підкладки моделюється паралельною схемою, що складається з ємнісного опору  $X_s$ , опору  $R_s$  та діода  $D$ , які представляють струм зміщення  $I_d$ , ток іонної провідності  $I_i$  і ток електронної провідності  $I_e$  через оболонку відповідно. Тоді легко довести, що автозсув(потенціал плазми) підкладки буде лінійно залежити від потужності.

ВЧ-потужність підкладки може бути виражена як:

$$P=I^2Z, \quad (1.2)$$

де  $I$  – ВЧ-струм;

$Z$  – повний імпеданс еквівалентного кола.

Згідно цього низька напруга розряду веде до малої швидкості розпилення і, відповідно, осадження для ВЧ-магнетронного розряду в порівнянні з ПС-

розрядом. Швидкість осадження пропорційна потужності розряду, як зазначено в [15]. У ПС процесі швидкість осадження повинна бути значно вище, ніж для ВЧ при однаковій потужності розряду  $P$ .

Також на параметри плазми та їх просторовий розподіл суттєво впливає магнітне поле [14], що визначає розподіл потоку енергії іонів на поверхні підкладки. В рамках даного дослідження метою ставилось оцінити енергетичний вплив ВЧ-магнетронного розряду на формування структури плівок диборидів перехідних металів.

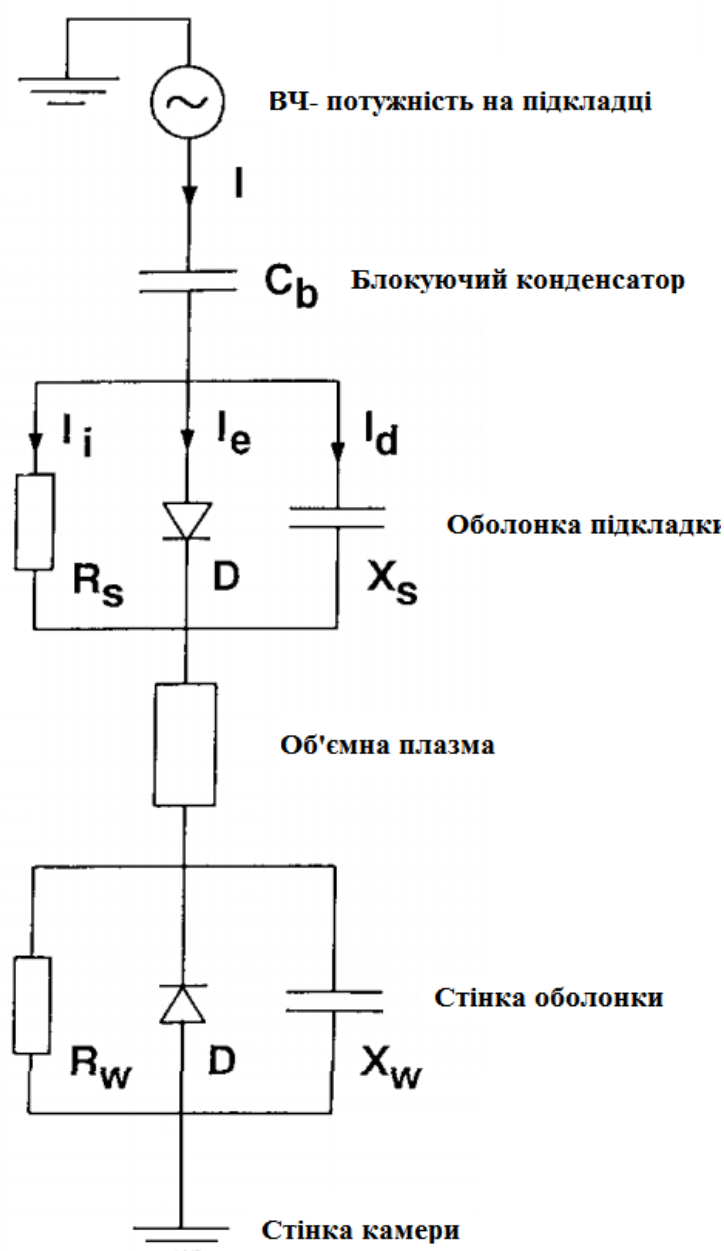


Рисунок 1.2 – Еквівалентна схема плазми між мішенню та підкладкою

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для отримання плівок диборида гафнію застосовувалася горизонтальна ВЧ-магнетронна розпилювальна система на базі незбалансованого планарного магнетрона, розрахована на застосування стандартних круглих мішеней діаметром 120-125 мм і товщиною до 10 мм. Принципова схема розпилювального вузла представлена на рис. 1. Магнітне поле магнетрона, напруженістю порядку  $4 \times 10^3$  А/м на поверхні мішені, створюється набором кільцевих постійних магнітів (Co-Sm) зі сталевим полюсним наконечником. Джерелом ВЧ потужності служить генератор з частотою 13.56 МГц і регульованою потужністю до 1 кВт, підключений до навантаження за допомогою узгоджувального пристрою, що представляє собою Г-контур реактивних елементів, і блокувального конденсатора, що забезпечує виникнення на мішені негативного автозсуву. Плаваюча електростатична ємність в просторі між мішенню і заземленим екраном визначається геометричною конфігурацією, і регулюється величиною зазору  $D$  між ВЧ-електродом (мішенню) і заземленим екраном (рис.2. 1). Ця ємність впливає на ефективну потужність на електроді і втрати потужності у мережі. Цей зазор повинен бути менше товщини іонної оболонки (катодного темного простору), щоб у зазорі не виник розряд, проте при надмірному зменшенні зазору ростуть ємнісні втрати, і виникає небезпека пробою (особливо при наявності у мішені гострих країв і забруднень). Опори обсягу плазми і темних просторів змінюються з використовуваної частотою і умовами розряду та в основному залежать від типу робочого газу і тиску. Тому змінюючи величину зазору  $D$  в допустимих межах (з урахуванням мінімізації втрат потужності, що надається у розряд) ми можемо змінювати діапазон робочих тисків газу. Так, у разі  $D = 8$  мм розряд горить при тисках  $p_{Ar} \geq 0,87$  Па, а коли  $D = 6,5$  мм розряд горить при менших тисках  $p_{Ar} \geq 0,32$  Па.

Підкладкотримач електрично ізольований від корпусу установки керамічними ізоляторами і призначений для закріплення підкладок пластинчастого типу. До підкладкотримача через ВЧ-фільтр підключено джерело постійної напруги, що дозволяє подавати на підкладку потенціал зсуву в діапазоні від -100 до +100 В.



розміром  $20 \times 10 \times 3$  мм попередньо відполірованні до шорсткості поверхні  $R_a = 0.25$  мкм. Тиск залишкових газів в камері перед розпиленням становив  $2 \div 3 \times 10^{-3}$  Па.

Під час розпилювання тиск робочого газу становив 0.87 Па; потужність ВЧ генератора 500 Вт; потенціал зсуву поданий на підкладку варіювався від +50 В до -50 В щодо землі з кроком 25 В. Відстань між мішенню і підкладкотримачем становила  $d_{S-T} = 60$  мм. Температура підкладки підтримувалася на рівні  $\sim 400^\circ\text{C}$ . Загальний час для всіх експериментів становив 60 хвилин для всіх режимів.

Також під час розпилення були виконані заміри вольт-амперних характеристик плазмового/електронного струму на підкладці. Ілюстрацію технологічного процесу наведено на рисунку 2.2.



Рисунок 2.2 – Процес розпилення мішені розбалансованим магнетроном

При зазначених умовах були сформовані покриття  $\text{HfV}_2$  із середньою товщиною  $\sim 1$  мкм. Вимірювання товщини виконувалося на інтерферометрі Лінніка МІ-4.

Рентгенодифракційне дослідження структури матеріалу було виконане на

автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3. Зняття проводилося у випромінюванні  $\text{CuK}\alpha$  (довжина хвилі 0.154 nm) фокусуванням по Брегг-Брентано  $\theta - 2\theta$  ( $2\theta$  - бреггівський кут). Значення сили струму і напруги на рентгенівській трубці склали 20 mA і 40 kV. Зйомка зразків проводилася з горизонтальними щілинами 4 mm на трубці і 1 mm на детекторі в режимі безперервної реєстрації зі швидкістю  $2^\circ/\text{min}$  при діапазоні кутів  $2\theta$  від  $20^\circ$  до  $80^\circ$ . Розрахунок розмірів нанокристалітів і мікродеформацій проводився за методом Шеррера.



### 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНОГО ВПЛИВУ ВЧ-МАГНЕТРОННОГО РОЗПИЛЕННЯ [38-41]

#### 3.1 Залежність ВАХ підкладки від тиску та розрядного проміжку

Співвідношення між щільністю іонного струму на підкладці  $j_s$  і потенціалом зміщення, що подається  $U_s$  визначається побудовою вольт-амперної характеристики на підкладці. На рис. 3.1 представлені ВАХ на підкладці для двох величин зазору  $D$  між мішенню і заземленим екраном  $D = 6,5$  мм і  $D = 8$  мм.

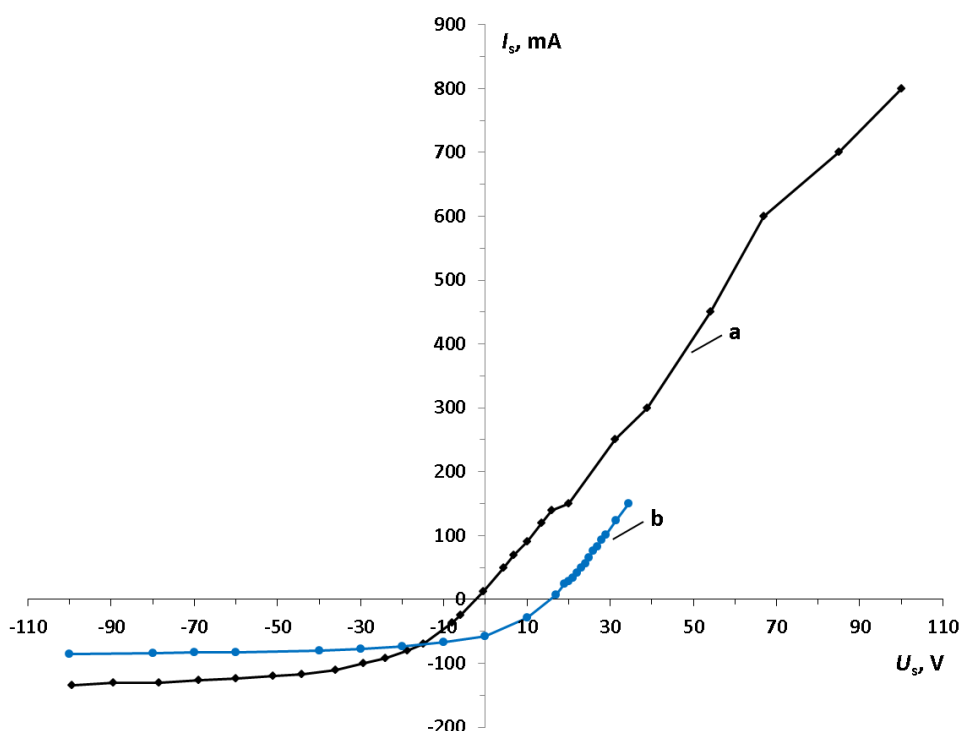


Рисунок 3.1 – ВАХ на підкладці для зразків, отриманих при: а)  $D = 6,5$  мм, б)  $D = 8$  мм.

Зняті на підкладці вольт-амперні характеристики наведені на рисунку 3.2. Під час зняття характеристик варіювався тиск робочого газу Ar з 0,32 до 0,87 Па, що являв собою типовий діапазон магнетронного розпилення низького тиску з високою ефективністю іонізації та ККД.

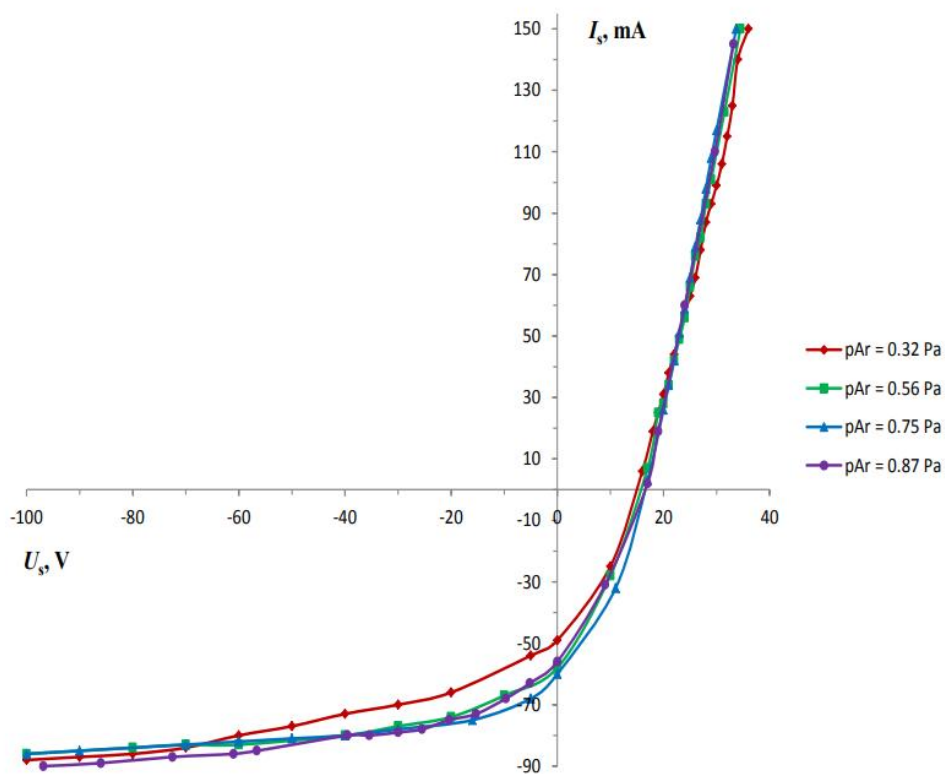


Рис.унок 3.2 – ВАХ зняті на підкладці при різних тисках робочого газу. На негативній напіввіссі  $I_s$  відповідає іонному струму на підкладці, а на позитивній – електронному.

ВАХ демонструє що при наданні негативного зсуву до -80В, позитивний (іонний) струм зростає експоненціально до -90 мА, після чого виходить на насичення. При зміні з негативного потенціалу на позитивний починається екранування підкладкою позитивних іонів, електронна складова підвищується і на підкладці накопичується негативний заряд (до -190 мА). Процес бомбардування підкладки електронами змінює іонна. При подачі потенціалу вище +40 В струм виходить на насичення і вже не зростає, що може бути обумовлено обмеженням доступності електронів з плазми.

Важливим фактором при знятті характеристик є ефект "стінок камери" що прямо залежить від провідності матеріалу стінок робочого об'єму. Компенсація досягається шляхом підведення землі електричного кола за межі плазмового розряду. Плаваючий потенціал зростає зі зменшенням електричної провідності стінок камери [10]. Також варто відзначити той факт, що характеристика

практично не залежить від робочого тиску, що підтверджує теоретичне обґрунтування для ВЧ розряду.

Потенціал плазми сильно залежить від параметрів осадження і джерела живлення магнетрона, від геометрії розпилюючого пристрою, потужності що подається на мішень, тиску робочого газу, а також від структури поверхні робочої камери (провідник, напівпровідник або діелектрик). Саме відмінністю потенціалу плазми  $U_p$  і плаваючого  $U_s$  пояснюється відмінність у властивостях покриттів отриманих при однаковій потужності але в установках з різною конфігурацією розпилювального пристрою.

В даному експерименті потужність складала  $\sim 500$  Вт, що з урахуванням лінійних розмірів підкладки відповідала поверхневій густині потоку у  $40$  Вт/см<sup>2</sup>. Розігрів підкладкотримача іонами плазми становив близько  $50^\circ\text{C}$ .

Аналіз показує що вольт-амперні характеристики, зняті на підкладці при ПС, ВЧ та імпульсному магнетронному розпиленні якісно збігаються, що підтверджується результатами отриманими при ПС-магнетронному розпиленні  $\text{TiB}_2$  [18-20] та  $\text{TiN}$  [21], при ВЧ -магнетронном розпиленні  $\text{Ti}$  [5] і  $\text{TaV}_x$  [22], а також для різного роду ПС і імпульсних магнетронних розпилювальних систем [10, 22-25]. Слід зазначити, що властивості імпульсного розряду ідентичні властивостями ВЧ розряду [19], оскільки в ньому також присутні негативні і позитивні періоди. Різниця полягає лише у розгортці в часі.

Кількісну розбіжність характеристик ПС і ВЧ (Імпульсних) розрядів пояснює те, що потенціал плазми  $U_p$  у ВЧ (Імпульсному) розряді вище ніж потенціал плазми в ПС розряді. Наприклад в роботі [12]  $U_p = +28$  В для імпульсного розряду і  $U_p = +5$  В для ПС розряду. Аналогічні результати представлені в роботі [4]:  $U_p = +15$  В для ВЧ розряду і  $U_p = +3$  В для ПС розряду. Характерною особливістю є також те, що плаваючий потенціал на підкладці  $U_{fl}$  у ПС розряді негативний [10], а у ВЧ та імпульсному - позитивний.

Саме цими відмінностями можна пояснити те, що формування нанокристалічних плівок диборидів перехідних металів відбувається при різних умовах потенціала зміщення. Тому в данній роботі проведені вимірювання

залежності  $I_s$  від  $U_s$  саме для магнетронної системи приведеної на рисунку 2.1.

Як можемо побачити з експериментальних даних результати вимірювань вольт-амперних характеристик - залежностей іонного (електронного) струму на підкладці  $I_s$  від потенціалу зміщення поданого на підкладку  $U_s$  зняті при різних тисках практично були однаковими, тому для даного експерименту тиск становив 0.87 Па, та був незмінним в межах похибки.

### 3.2 Залежність формування наноструктур від енергетичних умов

Порівнюючи ВАХ, можна побачити, що якісно залежність не змінилася, але відбувся зсув характеристики вправо. Відповідно збільшився плаваючий потенціал  $U_f$  і потенціал плазми  $U_p$ , а також змінився іонний струм насичення. Що в підсумку призводить до нової енергетики. На рис. 3.3–3.5 наведені дифрактограми плівок отриманих при різних величинах розрядних проміжків  $D$  і значеннях потенціалу зміщення, що подається на підкладку від  $-25$  В до  $+25$  В.

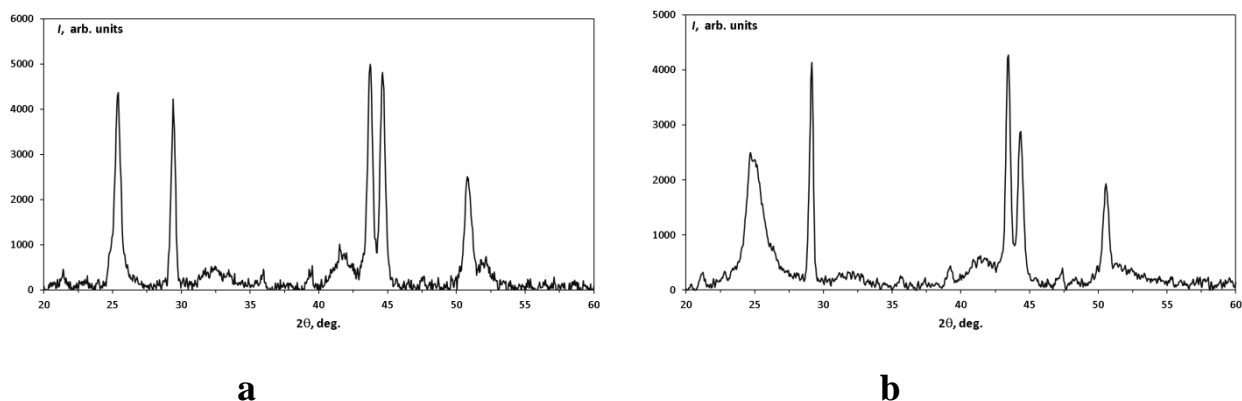


Рисунок 3.3 – Дифрактограми плівок  $\text{HfV}_2$  отриманих при потенціалі зміщення, що подається на підкладку  $-25$  В, але при різних розрядних проміжках: а) 8 мм; б) 6,5 мм.

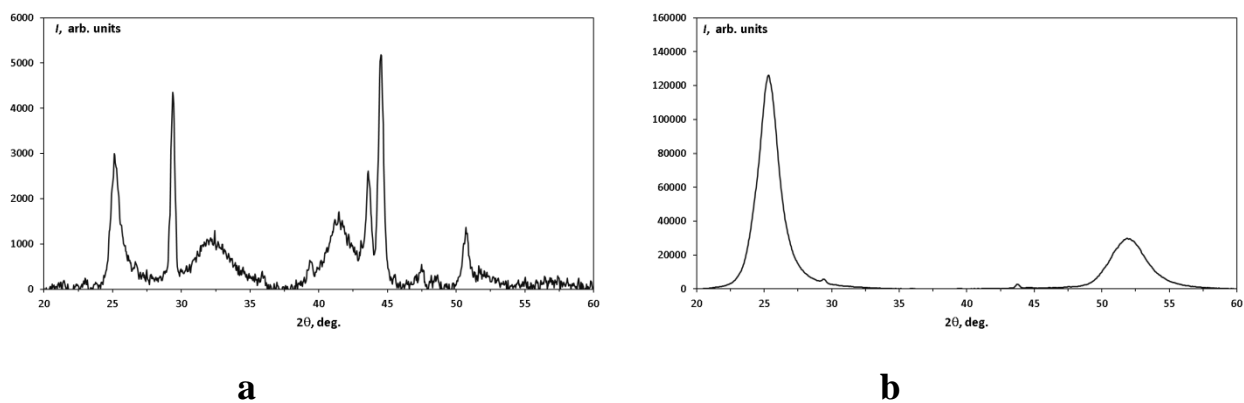


Рисунок 3.4 – Дифрактограми плівок  $\text{HfB}_2$  отриманих при потенціалі зміщення, що подається на підкладку 0 В, але при різних розрядних проміжках: а) 8 мм; б) 6,5 мм.

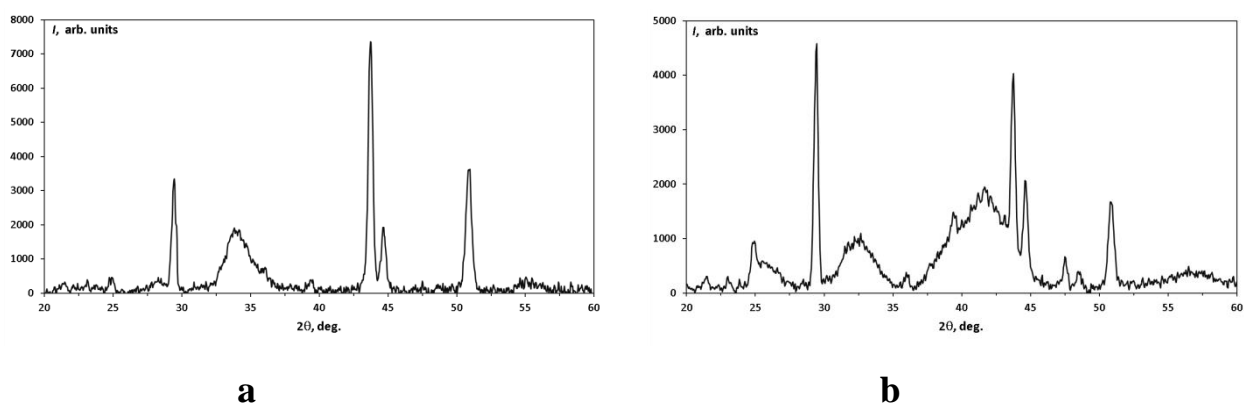


Рисунок 3.5 – Дифрактограми плівок  $\text{HfB}_2$  отриманих при потенціалі зміщення, що подається на підкладку +25 В, але при різних розрядних проміжках: а) 8 мм; б) 6,5 мм.

Виходячи з отриманих дифрактограм можна судити про деякі закономірності формування плівок диборида гафнію. Виявляються всі основні піки (00.1), (10.0), (10.1), (00.2), (10.2), що відповідають структурному типу  $\text{AlB}_2$  (просторова група симетрії  $R\bar{6}/mm$ ).

При заземленому підкладкотримачі (Рис. 3.3), в разі розрядного проміжку 8мм, формувалися нанокристалічні плівки зі слабкою текстурою зростання нормаллю до площини (0.01). При розрядному проміжку 6,5мм була сформована

сильнотекстурована плівка, при цьому проявилися з високою інтенсивністю основні дифракційні піки (00.1) і (00.2).

При поданні -25 В (Рис. 3.4) в обох випадках відбувається формування текстурованих нанокристалічних плівок з переважною орієнтацією нормаллю до площини (00.1). Процес іонного бомбардування сприяє підвищенню енергетичного вкладу в зростаючу плівку.

При подачі позитивного потенціалу зсуву на підкладкотримач +25 В і розрядному проміжку 8 мм (Рис. 5 а) відбувається формування нанокластерної структури з переважною орієнтацією у напрямку (10.0). У разі розрядного проміжку 8 мм (Рис.3. 5 b), відбувається формування наноструктури, про що свідчать розмиті піки (00.1), (10.0), (10.1) і (00.2).

Відбувається формування нанокристалічних плівок з явно вираженою текстурою зростання площиною (00.1) або (10.0) і різним ступенем текстурування в залежності від прикладеного потенціалу зміщення, крім того при різних розрядних проміжках істотно змінюється інтенсивність піків плівки, що свідчить про зміни при формуванні структурних особливостей.

### **3.3 Структура та субструктурні характеристики плівок диборида гафнію**

Рентгеноструктурні дослідження довели присутність фази  $\text{HfB}_2$  та прояв основних дифракційних піків переважних для даного структурного типу ґратки. Результати відображають що за різних умов та режимів осадження були сформовані плівки з різними типами структури та властивостей.

В залежності від прикладеного потенціалу зсуву  $U_S$  та щільності іонного струму  $j_S$  формувалися плівки диборида гафнію різної структурної досконалості з розміром нанокристалітів 3÷15 нм. Параметри кристалічної ґратки відрізнялись від табличних. Спостерігалось підвищення примусової орієнтації зерен за напрямком нормалі до площини (00.1) або текстурування. У порівнянні з масивом були зміщені основні лінії, що напевно було наслідком перемішування концентрацій дефектів, та проявом вакансійного та дислокаційного ефектів.

На рисунку 3.6 приведенні дифрактограми від зразків що були отримані при різних значеннях потенціалу зсуву (від  $-50$  В до  $+50$  В), в порівнянні з дифрактограмою від мішені з якої проводилось розпилення.

Розрахунки щільності енергії, структурних та субструктурних параметрів й відповідні їм режими осадження наведені у таблиці 3.1. Знак “-” в значеннях енергії при негативних зсувах вказує на електронну складову даної величини. Одразу можна побачити як один з ключових факторів магнетронного розпилення, енергія іонного бомбардування  $E_{bi}$  стимулює або дестабілізує процеси кристалізації даних плівок (фактором конденсованих нейтралів  $E_{ca}$  в даному випадку було знехтувано).

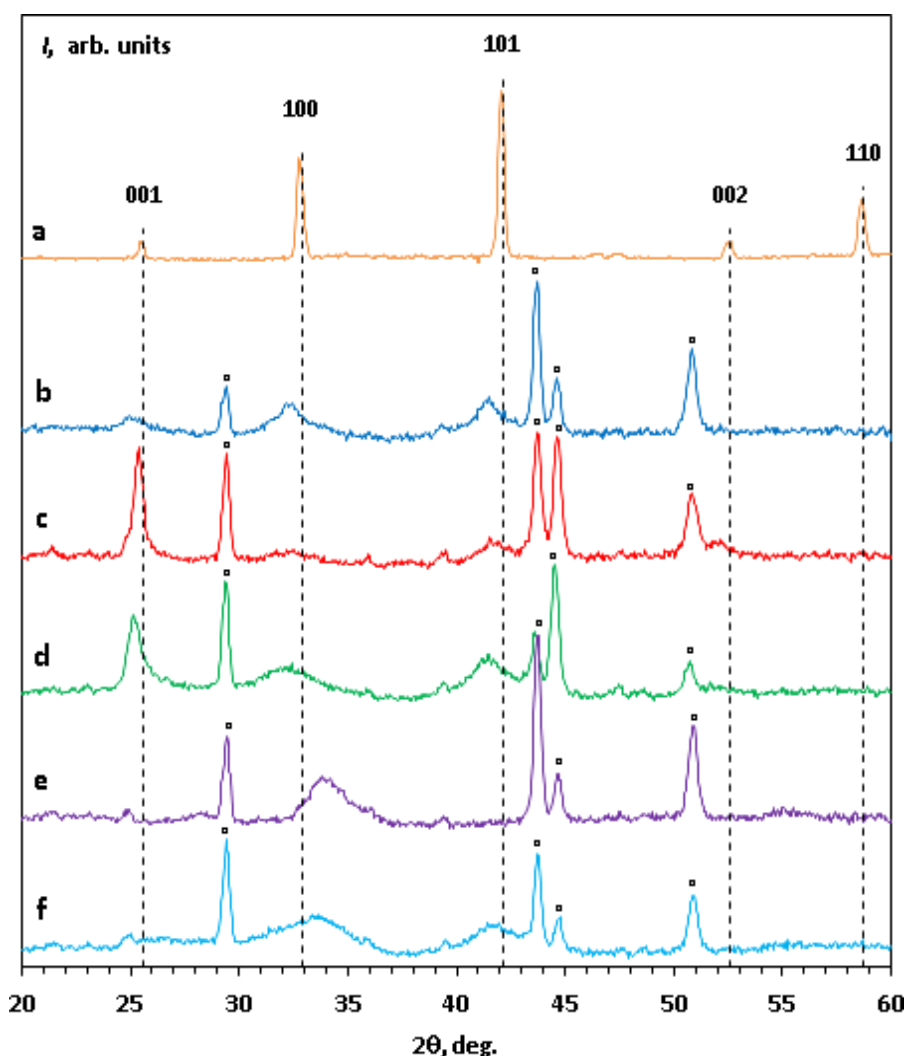


Рисунок 3.6 – Дифрактограми плівок  $\text{HfV}_2$ , отриманих при різних потенціалах зсуву на підкладці: а) мішень; б)  $-50$  В; в)  $-25$  В; д)  $0$  В (заземлення); е)  $+25$  В; ф)  $+50$  В. Символом "□" позначені рефлекси підкладки.

Таблиця 3.1 – Структурні характеристики плівок HfB<sub>2</sub>.

Режим		$E_{bi}$ , МДж/см <sup>3</sup>	Параметри решітки, Å			$D$ , нм	$\langle \epsilon \rangle$
$U_s$ , В	$j_s$ , мА/см <sup>2</sup>		$a$	$c$	$c/a$		
			3,1424	3,476	1,11		
-50 В	-1.5	4.6	3,0714	3,5018	1,14	6	0.0235
-25 В	-1.4	3.0	3,1822	3,3788	1,06	15	0.0118
0 В	-1.0	1.3	3,2099	3,4943	1,09	8	0.0250
+25 В	1.1	-0.4	3,1793	3,3624	1,06	4	0.0306
+50 В	3	-1.6	3,0496	3,5273	1,16	3	0,0418

Зміна положення дифракційних піків була обумовлена високими значеннями макронапружень в данних плівках.

### 3.4 Аналіз впливу енергії бомбардуючих частинок на процес формування плівок диборида гафнію

При заземленому підкладкотримачі (іонний струм плазми ~60 мА) сформовані нанокристалічні плівки зі слабкою текстурою росту нормаллю до площини (00.1). Параметри ґратки були близькими до табличних значень ( $a = 3,2099$  та  $c = 3,4943$ ), розмір ОКР складав приблизно 8 нм. Енергетичний вплив в данному випадку був невеликим (1.3 МДж/см<sup>3</sup>), та призводив до росту (00.1) текстури та сильного зсуву дифракційних піків. При подачі позитивного потенціалу зсуву + 25 В з'являвся електронний струм 70мА, та виникав додатковий розігрів підкладки (~50 °С), через недостатність енергії необхідної для активізації процесу кристалізації плівки набували нанокристалічного стану. Параметри ґратки становили  $a = 3,1793$  та  $c = 3,3624$  відповідно. Підсилення позитивного зсуву виводили струм на насичення (160 мА), процеси



бомбардування і енергетичної дестабілізації плівки призвали до суттєвої зміни параметрів ґратки ( $a = 3,0496$  і  $c = 3,5273$ ), та зниження розмірів зерен до 3 нм. В даних енергетичних умовах покриття втрачало орієнтованість, та значно знижувався ступінь кристалічності. Подача на підкладку негативного потенціалу зміщення – 25 В призвела до посилення ступеня текстури плівок, що ймовірно пов'язано зі збільшенням іонного струму на підкладці. Данні умови сприяли рекристалізації та зниженню рівню концентрацій дефектів, іонний струм становив 70 мА. Параметри ґратки становили  $a = 3,1822$  і  $c = 3,3788$ , а розмір нанокристалітів був найбільшим для даного експерименту (15 нм). Дані плівки мали високий ступінь кристалічності та орієнтацію (00.1), що свідчило про їх підвищені фізико-механічні властивості. При збільшенні негативного потенціалу до – 50 В вплив плазми на поверхню підкладки стає істотним. Відбувалось формування нанокристалічних нетекстурованих плівок з сильно розмитими дифракційними піками (00.1), (10.0) і (10.1), при цьому розмір нанокристалітів спадав до 6 нм. Великий іонний струм (75 мА) та велике значення щільності енергії ( $4,6$  МДж/см<sup>3</sup>) спричинили зміну структури на аморфноподібну зі зменшеними кристалітами, та параметрами ґратки  $a = 3,0714$  та  $c = 3,5018$ .

Значення енергії обумовлювало та задавало формування певного наноструктурного стану плівки дибориду гафнію. Коли енергії переданої ростовій поверхні недостатньо покриття починають втрачати кристалічність, та наближуватися до квазіаморфного стану. У випадку діапазону певних енергій (в залежності від розпилюємого матеріалу) оказується допоміжний вплив росту зерен та розорієнтуванню в межах кристалічної ґратки. Коли настає стан енергетичного надлишку, то починається руйнування плівки, переутворення хімічних зв'язків на поверхні та зниження розмірів зерен.

Досі не існує загального підходу до обумовлення впливу енергії магнетронного розпилення та таких параметрів як потенціал зміщення на підкладці та щільність іонного струму та їх відношення до загального енергетичного балансу покриття що формується на підкладці. Однак підсумовуючі результати аналізу можна з впевненістю сказати, що знак і

величина енергії несе визначальний вплив при формуванні покриттів з певними структурними властивостями, як в даній роботі на прикладі диборидів перехідних металів.

### **3.5 Аналіз впливу параметрів розпилення різних магнетронних систем**

Проведені дослідження показали, що при ВЧ-магнетронном розпиленні при потенціалах зміщення на підкладкотримачі від +50 до -50 і щільності іонного (електронного) струму згідно ВАХ відбувається формування нанокристалічних плівок диборида гафнію. Усім плівкам притаманний зріст орієнтований нормаллю до площини (00.1). При цьому, в залежності від поданого на підкладку потенціалу зміщення відбувається зміна інтенсивності текстури і субструктурних параметрів. Істотних структурних відмінностей між покриттями отриманими на різних підкладках не було виявлено. При даній конфігурації МРС найбільш ефективним потенціалом зміщення для формування сильнотекстурованих плівок є -25В при розрядному проміжку 8мм и заземлення при-6.5мм.

В наших попередніх роботах [26,27], при ВЧ-магнетронном розпиленні формування сильної текстури (0.01) плівок диборида гафнію відбувалося при потенціалі зміщення на підкладкотримачі +50 В і температурі підкладки 500 ° С. При цьому, отримані плівки володіли найкращими фізико-механічними характеристиками. На підкладці з Т15К6 нанотвердість становила  $H = 44 \pm 3,7$  ГПа і модуль пружності  $E = 469 \pm 18$  ГПа, на стали 12Х18Н9  $H = 41$  ГПа,  $E = 396$  ГПа. Однак в даному випадку використовувалася інша конфігурація, що ймовірно призводить до зміни енергетичних параметрів.

Дибориди перехідних металів мають подібні структурні і субструктурні властивості, що відповідно визначають їх схожі фізико-механічні характеристики [28,29]. Проведемо порівняння результатів, отриманих в даній роботі, з результатами інших авторів в контексті впливу «зовнішніх» і «внутрішніх» параметрів МРС на формування структури і субструктури плівок диборидів перехідних металів.

В роботі [30], основною метою якої був пошук умов, при яких

макронапруження  $\sigma$ , які генеруються в надтвердої плівці Ti-V з твердістю  $H > 40$  ГПа при її зростанні, можуть бути знижені. Покриття були отримані при негативному зміщенні від -50 до -150 В і щільності іонного струму  $j_s = 1 \text{ mA/cm}^2$ , температура варіювалася від 300°C до 700°C. Покриття були спрямовані до площини (0001) і мали твердість в межах від 59 до 77 ГПа, виміряної за допомогою наноіндентора Вікерса. Найбільш сприятливими енергетичними умовами фазообрання покриттів з надтвердих  $H = 70$  ГПа і мінімальними стискають макронапружень (-0,3 ГПа) були: потенціал зсуву -50 В, і температура підкладки  $T_s = 550^\circ \text{C}$ .

В продовження досліджень Maunhofer з співр. [30,31] спостерігали самоорганізацію надстехіометричних плівок  $\text{TiV}_{2,4}$  з сильною текстурою зростання площиною нормаллю до (0001). Авторами було показано, що фізико-механічні характеристики істотно залежать від структурного стану плівки. Твердість, виміряна за допомогою наноіндентора Вікерса, в даному випадку підвищувалася з 25 ГПа (не текстурований стан) до 65 ГПа для надстехіометричних плівок  $\text{TiV}_{2,4}$  з сильною текстурою зростання площиною нормаллю до (0001). Надалі автори провели дослідження фізико-механічних характеристик текстурованих плівок за допомогою наноіндентора Берковича. Показано, що отримані надстехіометричні покриття диборида титану зберігали свою нанотвердість  $\sim 48$  ГПа і модуль пружності  $\sim 390$  ГПа аж до температури відпалу  $T_a \leq 900^\circ \text{C}$ . Основні гіпотези збільшення твердості в 1,5-2 рази в надстехіометричних покриттях  $\text{TiV}_x$ , де  $x > 2$  розглядаються в роботах [29,32].

Berger-ом та ін. В [18,33] методом DC-магнетронного розпилення були отримані  $\text{TiV}_2$  плівки з сильною текстурою (00.1), при цьому потенціал зсуву поданий на підкладку варіювався від +50 В до -200 В. Використання позитивного потенціалу зсуву дозволило змінити іонне бомбардування підкладки на електронне, що призводило до зниження залишкових напружень в отриманих покриттях. Незалежно від поданого потенціалу зміщення на підкладку все плівки мали сильну текстуру нормаллю до площини (00.1), при цьому ступінь текстури зменшувалася зі збільшенням негативних значень зсуву, про що свідчило

збільшення FWHM піку (00.1), в той час як при позитивному зсуві вона не змінювалася аж до +50 В. Дуже висока швидкість осадження була зафіксована для  $\text{TiB}_2$  покриттів. Було виявлено, що швидкість осадження збільшується зі збільшенням напруги зміщення. Вона була приблизно на 10% вище за +50 В в порівнянні з 0 В. Швидкість осадження при  $U_s = +50$  В становила  $\sim 400$  нм / хв. При зміні напруги  $U_s$  з негативної на позитивну, температура підкладки  $T_s$  в кінці напилення збільшується приблизно на  $150^\circ \text{C}$ . Однак  $T_s$  не суттєво відрізнялася в межах позитивних і негативних напруг  $U_s$  відповідно. Стовпчаста структура покриттів отриманих при негативному зміщенні була більш виражена, при позитивному зсуві стовпчатого зростання не було виявлено, а була виявлена щільна волокниста структура. Всі покриття мали надстехіометрію по бору. Дослідження фізико-механічних характеристик за допомогою індентора Берковича показало, що все покриття демонструють значення Н і Е близько 50 і 600 GPa, відповідно при цьому найвищу нанотвердсть  $54 \pm 9$  ГПа при модулі пружності  $600 \pm 85$  ГПа мали покриття, отримані при наступних параметрах:  $U_s = +50$  В,  $I_s = 13$  А,  $T_s = 500^\circ \text{C}$ ,  $a_D = 400$  нм / хв. При подачі позитивного зсуву  $U_s$ , незалежно від значення, були отримані покриття в станах з відносно низькими стискаючими залишковими напругами  $\sigma_r \approx 0.5$  GPa. З іншого боку, подача негативного  $U_s$  призводить до того, що в покриттях виникають залишкові напруги в межах від -7 до -10 ГПа.

В роботі інших авторів [20],  $\text{TiB}_2$  покриття були отримані неактивним DC магнетронним розпиленням на підкладки з інструментальної (AISI H13 premium / EN X40 CrMoV 5-1-1). Параметри осадження, а саме, відстань між мішенню і підкладкою, струм розряду і потенціал зсуву, що подається на підкладку змінювалися з метою отримання кристалічних і добре структурованих плівок. При цьому потенціал зсуву  $U_s$  змінювався в межах від -150 до +150 В. Дослідження показали, що для позитивно зміщених підкладок, всі плівки були щільними, без стовпчатої структури і демонстрували (001) текстуру, що корелює з результатами, отриманими Berger-ом та ін. [18,33]. При негативно зміщених підкладках, упорядкована структура з'являлася тільки при -150 В, внаслідок, як вказують

автори, меншого нагріву поверхні підкладки під час іонного бомбардування в порівнянні з електронним бомбардуванням. Автори показали, що інтенсивність струму катода (розряду) і відстань між мішенню і підкладкою істотно впливають на швидкість росту плівки, при цьому найвища швидкість зростання 23 nm/min досягається при 0.85 А і 70 mm відповідно. Позитивно зміщені зразки мають швидкість росту істотно більшу, ніж негативно зміщені. Нажаль дослідження механічних властивостей отриманих покриттів в роботі [20] не проводилося.

В роботі дослідників Mikula і ін. [34-36] були отримані  $TiB_2$  покриття різного ступеня структурної досконалості (від аморфного до нанокристалічного) в залежності від негативного потенціалу зміщення  $U_s$  та нагріву підкладки  $T_s$ . Залежно від значення енергії іонів  $E_{ib}$ , що бомбардують підкладку, змінювався структурний стан плівки і розмір ОКР. У разі осадження при плаваючому потенціал ( $E_{ib} = 8$  eV), можна було спостерігати тільки дифракційні піки підкладки. Дифрактограми покриттів, отриманих при плаваючому потенціал, типові для аморфної або нанокристалічної структури з дуже невеликим розміром зерна. Збільшення щільності іонного струму на поверхні покриття під час росту за рахунок подачі на підкладку негативного потенціалу зміщення, призводить до появи в спектрах дифракційного піку (00.1) з амплітудою. Найсильніша текстура спостерігалася в діапазоні зсувів від -50 В до -100 В. Розмір нанокристалітів змінювався в діапазоні від 2 нм до 7 нм. Найкращі фізико-механічні характеристики  $H = 49$  ГПа і  $E = 560$  ГПа, були отримані для покриттів нанесених при  $U_s = -100$  В, що корелює з отриманими іншими авторами [29-31,34,35], тоді як найнижчі значення (31 ГПа і 380 ГПа, відповідно) зафіксовані для покриттів при плаваючому потенціал (0 В). Стискаючі напруги, однак збільшувалися за рахунок посилення іонного впливу відповідно від  $\sigma = -1,4$  ГПа до  $\sigma = -5,4$  ГПа.

В роботі [19] надтверді гексагональні  $TiB_2$  покриття були осаджені на підкладки з карбиду вольфраму і кремнію (100) за допомогою DC магнетронного розпилення. Зростаючі плівки бомбардувалися іонами плазми внаслідок подання на підкладки негативної напруги від 0 до -700 В. Швидкість росту плівок при цьому змінювалася від 15 до 12 нм/хв. Всі плівки демонстрували переважну

орієнтацію (001). Переважна орієнтація ставала найбільш вираженою для напружень на підкладці між -100 і -300 V. нанокристалічним структура виникала, коли потенціал зсуву підкладки був вище -400 V. Оцінка розміру зерна дала 5-20 nm. Для всіх напруг на підкладці отримані TiB<sub>2</sub> плівки показали твердість по Віккерсу більше ніж 4000 HV0.015. Найвища твердість аж до 5000 HV0.015 була досягнута при потенціалі зміщення -200 V, в кореляції з найбільш впорядкованою текстурою (001).

В роботі [37], були синтезовані надтверді покриття TiB<sub>2</sub> за допомогою HIPIMS методу при температурах підкладки 200°C і 300°C, відповідно. Потенціал зміщення на підкладці змінювався від 0 V до -200 V. Було досліджено вплив потенціалу зміщення при 200 ° C і 300 ° C на хімічний склад, фазову структуру, мікроструктуру, морфологію поверхні, механічні властивості і нанознос TiB<sub>2</sub> покриттів. Результати показали, що хімічний склад і мікроструктура істотно змінювалися зі збільшенням негативних значень потенціалу зміщення. При 200 ° C зміна напруги зсуву від -50 V до -100 V призводить до збільшення енергії іонів і рухливості адатомів на поверхні. Подальше збільшення потенціалу зміщення від -100 V до -200 V викликає ефект перерозпилення. TiB<sub>2</sub> покриття осаджене при -100 V демонструє найкращі механічні властивості (H = 53 ГПа і E = ~ 300 ГПа) і найменшу шорсткість поверхні. При 300 ° C, збільшення потенціалу зміщення від 0 V до -200 V, призводить до безперервного збільшення рухливості поверхневих адатомів, що надає домінуючий вплив на властивості покриттів. TiB<sub>2</sub> покриття з найкращими механічними характеристиками було отримано при потенціалі зміщення -200 V (H = 48 ГПа і E = ~ 300 ГПа). Для покриттів осаджених при 200 ° C, інтенсивності дифракційних піків швидко збільшувалися при збільшенні потенціалу зміщення від 0 V до -200 V. Значна переважна орієнтація (001) з'явилася, коли потенціал зсуву збільшувався від -50 V до -100 V. В той же час при 300 ° C, в TiB<sub>2</sub> покриттях спостерігалася орієнтація близька до випадкової. Ставлення B / Ti показує, що все покриття TiB<sub>2</sub> осаджені при різних температурах і потенціалах зміщення демонструють надлишок бору в порівнянні зі складом мішені.

У таблицю 3.2 зведені параметри магнетронного розпилення, відповідні найкращим фізико-механічними характеристиками одержуваних покриттів диборидів перехідних металів.

Таблиця 3.2 – Порівняльний аналіз впливу параметрів розпилення магнетронних систем на формування структури, складу та властивостей.

	[Kunc, Musil 2003]	[Berger 2001,2004]	[Mikula 2011, 2013]	[Ye 2003]	[Zhang 2014]	Дана робота	[Goncharov 2009, 2013]
Фаза	TiB <sub>2</sub>	TiB <sub>2</sub>	TiB <sub>2</sub>	TiB <sub>2</sub>	TiB <sub>2</sub>	HfB <sub>2</sub>	HfB <sub>2</sub>
Тип магнетронного розпилення	DC	DC	DC	DC	HIPIMS	RF	RF
Матеріал підкладки	30CrMoV9, Ti, Si(100)	WC + Co	Si(001), HSS AISI 611, WC + Co	WC, Si(100)	Si (100)	SS, Si(111)	SS
Швидкість осадження <i>ad</i> , нм/хв	52	402	84	15	~ 12,5	30	22
Температура підкладки <i>T<sub>s</sub></i> , °C	550	500	175		200	~400	100
Потенціал зсуву на підкладці <i>U<sub>s</sub></i> , В	-50	+50	-100	-200	-100	0	+50
Густина струму на підкладці <i>j<sub>s</sub></i> , mA/cm <sup>2</sup>	1	<i>I<sub>s</sub></i> = 13 A	2,7	~0,06		0,25	
Текстура	0001	0001	0001	0001	0001	0001	0001
В/Ме	2,4	2,17	2,4		2,45		2,4
Твердість <i>H</i> , ГПа	77(наноіндентор Вікерса)48,6(наноіндентор Берковича)	54±9 (наноіндентор Берковича)	48,6±1,8 (наноіндентор Берковича)	Твердість по Вікерсу 5000 HV0,015	52,7 (наноіндентор Берковича)	45,8 (наноіндентор Берковича)	44,0±0,8 (наноіндентор Берковича)
Модуль пружності <i>E</i> , ГПа	600	600±85	562±18	~550	298,6	305,6	469±18
Розмір нанокристаліту <i>L</i> , нм	82	5	13	20	28,5	5	20
Мікронапруження <i>σ</i> , ГПа	≈ 0	-0,5±0,2	-5,4	-15			-8

Вище наведений аналіз показує, що параметри визначають сумарну об'ємну щільність енергії доставляемую зростаючої плівці (або сумарну енергію припадаючу на один осаджений атом) при осадженні нанокристалічних плівок диборидів перехідних металів, що мають переважну текстуру росту нормаллю до площини (0.01) і володіють найкращими фізико-механічними характеристиками, істотно залежать від параметрів MPC (див. Таблицю 3.2). Тому для кожної MPC

існують свої власні значення цих параметрів, однак, очевидно, що величина щільності енергії повинна бути однаковою у всіх випадках для плівок диборидів перехідних металів, які мають подібні характеристики. Знання (контроль) величини щільності енергії, яка необхідна для отримання плівок із заданими властивостями, а саме її залежності від параметрів МРС, дозволить відтворювати дані покриття за допомогою МРС будь-якої конфігурації.



## ВИСНОВКИ

1. Проведено аналіз впливу параметрів ВЧ-магнетронної розпилювальної системи на процес формування структури плівкових покриттів диборидів перехідних металів. Показано, що енергетичні умови магнетронного розпилювання мають визначальний вплив при формуванні структури плівкових покриттів диборидів перехідних металів.
2. Результати проведених досліджень показали, що під час магнетронного розпилення енергетичний вплив на процес формування покриттів визначається об'ємною щільністю енергії, що доставляється зростаючій плівці. Енергія в свою чергу залежить від різниці між потенціалом плазми, який визначається параметрами осадження і геометрією МРС, та потенціалом зміщення що подається на підкладку, а також від густини іонного та електронного струмів на підкладку, величина яких визначається ВАХ на підкладці.
3. Доведено, що керування та контроль над величиною об'ємної щільності енергії, дозволяє відтворювати покриття, що мають переважну текстуру зростання нормаллю до площини (0.01) і мають найкращі фізико-механічні характеристики. В залежності від величини потенціалу зміщення та щільності іонного струму на підкладці були отримані плівки дибориду гафнію різної структурної досконалості від нанокластерних до нанокристалічних з текстурою зростання нормаллю до площини (00.1) та розмірами зерен від 3 до 16 нм.
4. Проведено порівняльний аналіз структури і властивостей покриттів на основі багатокомпонентних плівок нітридів та боридів перехідних металів в залежності від умов осадження. Наведений аналіз показує, що параметри визначають сумарну об'ємну щільність енергії доставляемую зростаючої плівці (або сумарну енергію припадаючу на один осаджений атом) при осадженні нанокристалічних плівок диборидів перехідних металів, що мають переважну текстуру росту нормаллю до площини (0.01) і володіють найкращими фізико-механічними характеристиками, істотно залежать від параметрів МРС. Тому для кожної МРС існують свої власні значення цих параметрів, однак,

очевидно, що величина щільності енергії повинна бути однаковою у всіх випадках для плівок диборидів перехідних металів, які мають подібні характеристики. Знання (контроль) величини щільності енергії, яка необхідна для отримання плівок із заданими властивостями, а саме її залежності від параметрів МРС, дозволить відтворювати дані покриття за допомогою МРС будь-якої конфігурації.

5. Проведено експериментальне дослідження зносостійкості ріжучої пластини, покритої тришаровим захисним покриттям на основі нітридів перехідних металів та без нього. Аналіз результатів показав меншу інтенсивність зношування різальної пластини з покриттям у порівнянні з непокритою пластиною. Моделювання розподілу теплового поля стаціонарного поля в різальному інструменті здійснювалось за допомогою 2D методу скінченних елементів. Зниження температури різання відбувається за рахунок зменшення теплового потоку від тертя в зоні різання, що зумовлено меншим коефіцієнтом тертя у випадку різальної пластини з покриттям. Менший коефіцієнт тертя визначає менший знос ріжучого інструменту, а отже, підвищує його стійкість[42].

**ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ**

- [1] Window, B. Charged particle fluxes from planar magnetron sputtering sources [Text] / B. Window, N. Savvides // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1986. – Vol. 4, № 2. – P. 196-202.
- [2] Swann, S. Magnetron sputtering [Text] / S. Swann // Phys. Technol. – 1988. – Vol. 19, № 2. – P. 67-65.
- [3] Kelly, P.J. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications [Text] / P.J. Kelly, R.D. Arnell // Vacuum. – 2000. – Vol. 56, No 3. – P. 159-172.
- [4] Ellmer, K. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties [Text] / K. Ellmer // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2000. – Vol. 33. – P. R17–R32.
- [5] Jouan, P-Y. Study of a rf planar magnetron sputtering discharge: Discharge characteristics and plasma diagnostics [Text] / P-Y. Jouan, G. Lemperier // Vacuum. – 1994. – Vol. 45, № 1. – P. 89-95.
- [6] Köhler, K. Plasma potentials of 13.56MHz rf argon glow discharges in a planar system [Text] / K. Köhler, J.W. Coburn, D. E. Horne, E. Kay, J.H. Keller // J. Appl. Phys. – 1985. – Vol. 57, № 1. – P. 59-66.
- [7] Köhler, K. Frequency dependence of ion bombardment of grounded surfaces in rf argon glow discharges in a planar system [Text] / K. Köhler, D.E. Horne, J.W. Coburn // J. Appl. Phys. – 1985. – Vol. 58, № 9. – P. 3350-3355.
- [8] Coburn, J. Positive ion bombardment of substrates in rf diode glow discharge sputtering [Text] / J.W. Coburn, E. Kay // J. Appl. Phys. – 1972. – Vol. 43. – P. 4965-4971.
- [9] Cook, J. Langmuir diagnostics of an rf magnetron discharge used for ion assisted growth of PbTe epilayers [Text] / J. Cook, S.R. Das, T.A. Quance // J. Appl. Phys. – 1990. – Vol. 68. – P. 1635-1640.
- [10] Musil, J. Plasma and floating potentials in magnetron discharges [Text] / J. Musil, M. Jaros // J. Vac, Sci. Technol. A. – 2017. – Vol. 35. – P. 060605.
- [11] Thornton, J. Substrate heating in cylindrical magnetron sputtering sources [Text] / J. Thornton // Thin Solid Films – 1978. – Vol. 54. – P. 23-31.

- [12] Musil, J. Role of energy in low-temperature high-rate formation of hydrophilic TiO<sub>2</sub> thin films using pulsed magnetron sputtering [Text] / J. Musil, J. Sicha, D. Herman, R. Cerstvy // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2007. – Vol. 25. – P. 666-674.
- [13] Goncharov, A. Effect of Structure on Physicomechanical Properties of Transition Metals Diboride Films [Text] / A. Goncharov, A. Yunda, H. Komsta, P. Rogalski // Acta Phys. Pol. A.– 2017. – Vol. 132, № 2. – P. 270-273.
- [14] Goncharov, A.A. Structure, Composition, and Mechanical Properties of Thin Films of Transition Metals Diborides [Text] / A.A. Goncharov, S.N. Dub, A.V. Agulov, V.V. Petukhov // J. Superhard Mater. – 2015. Vol. 37, № 6, – P. 422–428.
- [15] Musil, J. Reactive sputtering of TiN films at large substrate to target distances [Text] / J. Musil, S. Kadlec // Vacuum. – 1990. – Vol. 40. – P. 435-444.
- [16] Petrov, I. Microstructural evolution during film growth [Text] / I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2003. – Vol. 21, № 5. – P. S117-S128.
- [17] Löwe, H. Control of ion energy and flux in a dual radio frequency excitation magnetron sputtering discharge [Text] / H. Löwe, H.H. Goto, T. Ohmi// J. Vac. Sci. Technol. A. – 1991. – Vol. 9. – P. 3090.
- [18] Berger, M. Low stress TiB<sub>2</sub> coatings with improved tribological properties [Text] / M. Berger, L. Karlsson, M. Larsson, S. Hogmark// Thin Solid Films. – 2001. – Vol. 401, №1-2. – P. 179-186.
- [19] Ye, J. Correlation between plasma particle fluxes, microstructure and properties of titanium diboride thin films [Text] / J. Ye, S. Ulrich, K. Sell, H. Leiste, M. Stüber, H. Holleck // Surf. Coat. Technol. – 2003. – Vol. 174-175. – P. 959.
- [20] Mikula, M. The influence of low-energy ion bombardment on the microstructure development and mechanical properties of TiB<sub>x</sub> coatings [Text] / M. Mikula, B. Grančič, T. Roch, T. Plecenik, I. Vávra, E. Dobročka, A. Šatka, V. Buršíková, M. Držík, M. Zahoran, A. Plecenik, P. Kúš // Vacuum. – 2011. – Vol. 85, № 9. – P. 866-870.
- [21] Petrov, I. Polycrystalline TiN films deposited by reactive bias magnetron

- sputtering: Effects of ion bombardment on resputtering rates, film composition, and microstructure [Text] / I. Petrov, L. Hultman, J-E. Sundgren, J.E. Greene // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1992. – Vol. 10, № 2. – P. 265-272.
- [22] Lin, S. Growth of Tantalum Boride Films by RF Magnetron Sputtering [Text] / S.-T. Lin, C. Lee // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – Vol. 150, № 10. – P. G607-G611.
- [23] Bartzsch, H. Anode effects on energetic particle bombardment of the substrate in pulsed magnetron sputtering [Text] / H. Bartzsch, P. Frach, K. Goedicke // *Surf. Coat. Technol.* – 2000. – Vol. 132, № 2-3. – P. 244-250.
- [24] Musil, J. Magnetron Discharges for Thin Films Plasma Processing [Text] / J. Musil, J. Vlček, P. Baroch // *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques* / Y. Pauleau (Ed.). – Oxford: Elsevier, 2006. – Ch. 3. – P. 67-106.
- [25] Lin, J. Effects of the magnetic field strength on the modulated pulsed power magnetron sputtering of metallic films [Text] / J. Lin, J.J. Moore, W.D. Sproul, S.L. Lee, J. Wang // *IEEE T. Plasma Sci.* – 2011. – Vol. 38, № 11. – P. 3071-3078.
- [26] Goncharov, A. Structure, composition, and physicomechanical characteristics of HfB<sub>2</sub> and Hf–B–N films [Text] / A.A. Goncharov, S.N. Dub, A.V. Agulov // *Phys. Met. Metallogr.* – 2013. – Vol. 14. – P. 95.
- [27] Goncharov, A.A. Physical Processes of the Formation of Structure and Properties of Films of TransitionMetal Diborides [Text] / A.A. Goncharov // *Phys. Met. Metallogr.* – 2011. – Vol. 111, № 3. – P. 314-324.
- [28] Bazhin, A.I. Superhardness Effect in Transition Metal Diborides Films [Text] / A.I. Bazhin, A.A. Goncharov, A.D. Pogrebnyak, V.A. Stupak, S.A. Goncharova // *Phys. Met. Metallogr.* – 2016. – Vol. 117, № 6. – P. 594-601.
- [29] Mayrhofer, P.H. Microstructural design of hard coatings [Text] / P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clements // *Prog. Mater. Sci.* – 2006. – Vol. 51, № 8. – P. 1032-1114.
- [30] Kunc, F. Low-stress superhard Ti–B films prepared by magnetron sputtering [Text] / F. Kunc, J. Musil, P.H. Mayrhofer, C. Mitterer // *Surf. Coat. Technol.* – 2003. – Vol. 174-175. – P. 744-453.
- [31] Mayrhofer, P.H. Self-organized nanocolumnar structure in superhard TiB<sub>2</sub> thin

- films [Text] / P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, J.G. Wen, J.E. Greene, J. Petrov // *App. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 86, № 13. – P. 131909-131923.
- [32] Mayrhofer, P.H. Thermal Stability of Superhard Ti–B–N Coatings [Text] / P.H. Mayrhofer, M. Stoiber // *Surf. Coat. Technol.* – 2007. – Vol. 201, № 13. – P. 6148–6153.
- [33] Berger, M. Microstructure of d.c. magnetron sputtered TiB<sub>2</sub> coatings [Text] / M. Berger, E Coronel, E Olsson // *Surf. Coat. Technol.* – 2004. – Vol. 185, №2-3. – P. 240-244.
- [34] Duarte, A. Deposition of TiB<sub>2</sub> onto X40 CrMoV 5-1-1 steel substrates by DC magnetron sputtering [Text] / A. Duarte, B. Coelho, M. Vila, A.J.S. Fernandes, R.F. Silva, F. Oliveira, F.M. Costa // *Vacuum.* – 2007. – Vol. 81, № 11-12. – P. 1519-1523.
- [35] Mikula, M. Mechanical properties of superhard TiB<sub>2</sub> coatings prepared by DC magnetron sputtering [Text] / M. Mikula, B. Grančič, V. Buršíková, A. Csuba, M. Držík, Š. Kavecký, A. Plecenik, P. Kúšb // *Vacuum.* – 2007. – Vol. 82, № 2. – P. 278-281.
- [36] Lofaj, F. Nanohardnes and tribiological properties of nc-TiB<sub>2</sub> coatings [Text] / F. Lofaj, T. Moskalewicz, G. Cempura, M. Mikula, J. Dusza, Czyrska-A. Filemonowicz // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2013. – Vol. 33, № 12. – P. 2347-2353.
- [37] Zhang, T. Influence of negative bias voltage and deposition temperature on microstructure and properties of superhard TiB<sub>2</sub> coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering [Text] / T.F. Zhang, B. Gan, S. Park, Q.M. Wang, K.H. Kim // *Surf. Coat. Technol.* – 2014. – Vol. 253. – P. 115-122.
- [38] Pogrebnjak, A. The Structural Features of Formation of Multicomponent and High-Entropy Transition Metals Nitrides Films [Text] / A. Pogrebnjak, A. Goncharov, A. Yunda, I. Shelest, A. Swic, I. Lebedynskyi // *High Temp. Mater. Proc.* – 2018. – Vol. 22, № 1. – P. 7-15.
- [39] Goncharov, A.A. Comparative Analysis of the Effect of RF and DC Magnetron Sputtering Parameters on the Structure Formation of Tantalum-Diboride Thin Films [Text] / A.A. Goncharov, A.N. Yunda, A.I. Bazhin, I.V. Shelest, V.V. Buranich //

Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, – 2018. – Vol. 12, № 3. – P. 544-548.

- [40] Goncharov, A.A. Influence of RF-magnetron Sputtering System Parameters on the Process of Thin Films Nanostructure Formation [Text] / A.A. Goncharov, A.N. Yunda, A.D. Pogrebnjak, V.B. Loboda, I.V. Shelest, V.V. Buranich // Proceedings of the 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018). – 2018. – P. 03TFNMC72 (7pp).
- [41] Goncharov, A.A. Effect of RF-magnetron Sputtering Parameters on the Structure of Hafnium Diboride Films [Text] / A.A. Goncharov, A.N. Yunda, V.V. Buranich, I.V. Shelest, V.B. Loboda // J. Nano- Electron. Phys. – 2018. – Vol. 10, № 3. – P. 03002(5pp).
- [42] Goncharov, A. Effect of a Protective Coating on the Temperature Distribution in a Revolving Cutting Tool and the Cutting Tool Lifetime [Text] / A. Goncharov, A. Yunda, E. Mironenko, D. Belous, L. Vasilyeva // High Temp. Mater. Proc. – 2018. – Vol. 22, № 4. – P. 279-291.