

PACS: 52.50.Dg, 52.77.Dq

PHYSICAL ASPECTS OF VACUUM-ARC COATING DEPOSITION**I.I. Aksenov, D.S. Aksyonov***National Science Center "Kharkiv Institute of Physics and Technology"**1 Akademicheskaya str., Kharkiv, 61108, Ukraine**e-mail: iaksenov.nskipt@gmail.com*

Received September 4, 2014

The brief analytical review of literary data concerning the processes which are a physical basis of vacuum-arc coating deposition technology is presented. The phenomena responsible for formation of films by condensation of substance from plasma of arc discharge in vacuum or in a gaseous ambience of low pressure are described. Interaction of metal plasma with a gas target, a substrate and other surfaces of working chamber, the processes of nucleation and condensate growth, influence of energetic parameters of a deposition process (kinetic and potential energy of metal ions, activation degree and sort of the gas) on properties of condensates and near-surface layers of the substrate are described.

KEYWORDS: vacuum arc, plasma, condensation, bias potential, ions, sputtering, coating, internal stresses

ФІЗИЧНІ АСПЕКТИ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ**І.І. Аксьонов, Д.С. Аксьонов***Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут"**вул. Академічна 1, Харків 61108, Україна*

Наведено короткий аналітичний огляд літературних даних щодо процесів, які становлять фізичну основу технології вакуумно-дугового осадження покриттів. Описані явища, що відповідають за формування плівок конденсацією речовини з плазми дугового розряду у вакуумі чи в газовому середовищі низького тиску. Розглянуто взаємодію металевої плазми з газовою мішенню, з підкладкою й з поверхнею інших елементів робочої камери, процеси зародкоутворення і росту конденсату, вплив енергетичних параметрів процесу осадження (кінетичної й потенціальної енергій іонів металу, ступеня активації й роду газу) на властивості конденсату й при поверхневих шарів підкладки.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: вакуумна дуга, плазма, конденсація, потенціал зміщення, іони, розпилення, покриття, внутрішні напруженості

ФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ**И.И. Аксёнов, Д.С. Аксёнов***Национальный Научный Центр "Харьковский физико-технический институт"**ул. Академическая 1, Харьков 61108, Украина*

Приведен краткий аналитический обзор литературных данных о процессах, составляющих физическую основу технологии вакуумно-дугового осаждения покрытий. Описаны явления, ответственные за формирование плёнок конденсацией вещества из плазмы дугового разряда в вакууме или в газовой среде низкого давления. Рассмотрены взаимодействие металлической плазмы с газовой мишенью, подложкой и другими поверхностями рабочей камеры, процессы зародышеобразования и роста конденсата, влияние энергетических параметров процесса осаждения (кинетической и потенциальной энергии ионов металла, степени активации и рода газа) на свойства конденсатов и приповерхностных слоёв подложки.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: вакуумная дуга, плазма, конденсація, потенциал смещения, ионы, распыление, покрытие, внутренние напряжения

В процессе формирования поверхностных плёнок конденсата осаждением металла из плазмы, генерируемой вакуумной дугой, реализуется так называемый режим высокоэнергетической конденсации. Термин «высокоэнергетическая конденсация (energetic condensation)» впервые использован Коллигоном [1, 2]. Этим словосочетанием обозначается процесс осаждения конденсата, когда значительная часть конденсирующихся (формирующихся плёнку) частиц обладает гипертепловой энергией. В большинстве случаев она составляет примерно 10 эВ и больше. Для высокоэнергетической конденсации характерен ряд поверхностных и подповерхностных процессов, таких как десорбция адсорбированных молекул, повышение подвижности мигрирующих по поверхностных атомов, торможение и остановка падающих ионов под поверхностью.

Рассмотрим вначале рост и зародышеобразование для случая обычного (низкоэнергетического) процесса физического осаждения из паровой фазы (physical vapor deposition – PVD) [3]. В зависимости от того, является ли связь между подобными друг другу адатомами сильнее, чем между адатомом и атомом подложки, или слабее, можно различать три основных режима роста конденсата: (i) трёхмерный или островковый рост, (ii) двумерный или послойный рост, и (iii) смешанный режим, который начинается с двумерного, переходящего затем, после образования одного или более монослоёв, в островковый режим. В случае двумерного роста конденсирующиеся частицы обладают сродством к атомам подложки: они связываются с подложкой более сильно, чем между собой. В противном случае адатомы выстраиваются в трёхмерные островки, растущие во

всех направлениях, в том числе – и в направлении, нормальном к поверхности. Растущие островки сливаются, соприкасаясь друг с другом, и, в конечном счёте, образуют сплошную плёнку. Наконец, в случае смешанного режима разница между интенсивностями связей одинаковых атомов и неодинаковых атомов незначительная. Система связей изменяется как только поверхностные атомы покрываются и захороняются одним или двумя монослоями, после чего начинается формирование островков. Для объяснения этого необходимо строго учитывать энергетическое состояние всей системы, включающее вклад энергии деформации, обусловленной рассогласованностью в кристаллической решётке и свободной поверхностной энергией [3–7].

Большой интерес представляет низкоэнергетическая область рассматриваемого типа конденсации, т.е., режим, в котором конденсирующиеся частицы обладают энергией, достаточной для интенсификации поверхностной подвижности, но не достаточной для повреждения растущего покрытия. Здесь кинетическая энергия падающих частиц составляет 5–25 эВ.

Чаще, однако, высокоэнергетическая конденсация рассматривается как процесс, в котором энергии более высокие, так что такую конденсацию можно считать процессом, в котором энергия плёнообразующих ионов или атомов превышает энергию сдвига E_d , что позволяет им проникнуть в подповерхностную область. Рост пленки, поэтому, происходит скорее под поверхностью, нежели на поверхности. Формирование конденсата вследствие такой субимплантации [8–10] ассоциируется с плотной и твёрдой плёнкой, что свидетельствует о наличии высокой внутренней напряжённости. В результате перемешивания материала плёнки с подложкой и формирования химических связей такие плёнки обладают хорошей адгезией к подложке, если только внутренние напряжения не достигают чрезмерно высокого уровня, при котором происходит отслаивание плёнки. Субимплантационный рост плёнки ещё не означает, что поверхностными процессами можно пренебречь. Напротив, высокоэнергетическая конденсация при субимплантационных энергиях вызывает уход атомов с поверхности (десорбция, распыление), а также снабжает поверхностные атомы энергией, тем самым стимулируя их поверхностную миграцию в термодинамически более выгодные места, что способствует минимизации свободной энергии системы.

Целью настоящей работы является анализ и систематизация имеющихся в настоящее время литературных данных о физике процессов, составляющих основу получивших широкое распространение технологий вакуумно-дугового осаждения покрытий.

СУБИМПЛАНТАЦИОННЫЙ РОСТ ПЛЁНОК КОНДЕНСАТА

Как уже отмечалось выше, осуществление режима высокоэнергетической конденсации обычно происходит в случае осаждения покрытий из металлической плазмы, генерируемой вакуумно-дуговым источником.

Ускоряемые в процессе электрон–ионного взаимодействия, а также под воздействием градиента давления, неподалёку от катодного пятна ионы достигают сверхзвуковой скорости. Эту изначальную, «естественную», скорость обозначим как v_{i0} . Тогда соответствующая кинетическая энергия иона в вакуумной дуге катодного типа равна

$$E_{i0} = m_i v_{i0}^2 / 2. \quad (1)$$

Пока ион движется к подложке, эта энергия может измениться вследствие столкновения иона с нейтралами или в связи с другими видами его взаимодействия с компонентами потока плазмы. Если на подложку подан отрицательный (относительно плазмы) потенциал – отрицательное напряжение смещения, положительный ион перед соударением с подложкой в приповерхностном слое получит дополнительное ускорение. Зарядовое число Z , которое для многих металлов равно 2 или 3, представляет собой множитель для кинетической энергии, определяемой падением напряжения V_s в приповерхностном слое у подложки. Суммарная кинетическая энергия иона в момент соударения с подложкой может быть записана как

$$E_{i;kin} = E_{i0} + ZeV_s, \quad (2)$$

где e – элементарный заряд. Предполагается, что в приповерхностном слое не было столкновений. Некоторую небольшую добавочную кинетическую энергию E_{ic} ион приобретает под воздействием наведенного заряда (см. ниже).

Ионы вакуумной дуги катодного типа обладают не только кинетической, но и потенциальной энергией, которая состоит из энергии когезии E_c , кумулятивной энергии ионизации E_{ion} и энергии возбуждения связанных электронов E_{exc} , если эти электроны находятся в возбуждённом состоянии. Выражение для потенциальной энергии может быть записано как

$$E_{pot}(Z) = E_c + E_{ion} + E_{exc}. \quad (3)$$

Вклад энергии возбуждения относительно невелик и поэтому из дальнейших обсуждений может быть исключён.

Энергия ионизации очень значительна, особенно для многозарядных ионов. Энергия ионизации E_Z – это энергия, требующаяся для того, чтобы удалить электроны из иона, находящегося в зарядовом состоянии Z и превратить его в ион с кратностью ионизации $Z+1$ [11, 12]. Поэтому, рассчитывая кумулятивную энергию ионизации, которая должна быть передана плёнке, например, трёхзарядным ионом, следует сложить энергии ионизации всех трёх ступеней ионизации. (Величины кумулятивной энергии ионизации и энергии когезии приведены в таблицах В.4 и В.8, соответственно, в монографии Андерса [2]). Кумулятивная энергия ионизации рассчитывалась по формуле

$$E_{ion} = E_{Z+}^{sum} = \sum_{Z'=0}^{Z-1} E_{Z'} \cdot \quad (4)$$

Например, E_{2+}^{sum} представляет собой кумулятивную энергию ионизации, которую передаёт подложке двухзарядный ион.

Чтобы лучше понять суть высокоэнергетичной конденсации, необходимо более детально рассмотреть физические явления, происходящие, когда ион падает на поверхность подложки. Когда ион приближается к металлической подложке на расстояние в несколько нанометров, в подложке наводится заряд противоположной полярности (рис. 1), который воздействует на ион с силой

$$F = (eZ)^2 / (4\pi\epsilon_0 (2d)^2), \quad (5)$$

где d – расстояние между ионом и поверхностью подложки. Эта сила вызывает ускорение иона по направлению к подложке, что обеспечивает дополнительный толчок иону, слегка повышая его кинетическую энергию. С сокращением расстояния d электрическое поле иона снижает потенциальный барьер, который в обычных условиях удерживает электроны от выхода в вакуум. Электроны металла вблизи уровня Ферми могут осуществить резонансный переход на возбуждённый уровень падающего иона, если потенциальный барьер между металлом и ионом достигает уровня Ферми, т.е. когда переход совершается в соответствии с классической ("сквозь барьер") моделью [13]. Переход электрона осуществляется на критическом расстоянии

$$d_c(Z) \approx a_B E_H / e\phi (8Z + 2)^{1/2}, \quad (6)$$

где a_B – радиус Бора, E_H – энергия ионизации водорода, $e\phi$ – работа выхода [13].

После перехода заряд иона и наведенный заряд уменьшаются, а высота барьера увеличивается. В случае многозарядного иона возникает более короткое критическое расстояние, на котором становится разрешённым переход второго электрона. Заряд многозарядных ионов уменьшается скачкообразно, ступенчато. В ступенчатой аппроксимации выражение для кинетической энергии за счёт наведенного заряда имеет вид [13]

$$E_{ic} = \frac{e\phi}{2} \sum_{i=0}^{Z-1} \frac{2(Z-i)-1}{\sqrt{8(Z-i)+2}}. \quad (7)$$

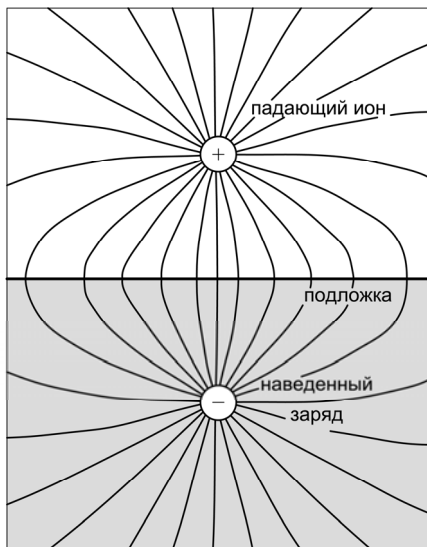


Рис. 1. Схема электрических полей, ускоряющих ион в момент перед его соударением с поверхностью конденсации [2]

Ситуация выглядит иначе, если ион налетает на поверхность изолятора, поскольку в этом случае в зоне проводимости нет электронов. Можно считать, что эффективный наведенный заряд теперь равен $Z_{eff} = \xi Z$, где ξ функция отклика диэлектрика [11] при $0 < \xi < 1$. Добавка энергии определяется наведенной энергией, приобретенной на расстоянии d_{c1} захвата первого электрона:

$$E_{ic,insul} = \chi(d_{c1}) \frac{e^2 Z^2}{4d_{c1}}. \quad (8)$$

После захвата первого электрона поверхность локально заряжается положительно. Ускорение, вызываемое наведенным зарядом, частично компенсируется торможением вновь возникшим поверхностным зарядом, и, таким образом, дальнейшего прибавления энергии иона не происходит [11].

При захвате электрона, энергия может быть высвобождена в виде излучения или путём испускания Оже электрона. Статистически, половина

радиационной энергии освещает подложку и растущую плёнку. Захваченный электрон находится в возбуждённом состоянии, поскольку время между захватом и соударением с поверхностью недостаточно для перехода в основное состояние, так что теперь мы имеем дело с "неполноценным атомом" (hollow atom) [15]. Время между захватом электрона и соударением иона с поверхностью составляет примерно несколько десятков фемтосекунд.

Когда ион (теперь уже неполноценный атом) попадает на поверхность, глубина его внедрения определяется его моментом или кинетической энергией. При скорости потерь кинетической энергии порядка 100 эВ/нм ионы проникают вглубь тела подложки на несколько монослоёв (субимплантация). Кинетическая энергия может быть связана с короткими каскадами столкновения и смещения атомов. Каждый смещённый атом занимает новое местоположение, совершив относительно него колебания большой амплитуды – процесс, далёкий от термодинамического равновесия. Атомы, вовлечённые в каскады столкновений, занимают собой объём высокотемпературного материала атомарного масштаба. Теплопроводность материала ведёт к быстрому рассеянию тепловой энергии указанного объёма. В связи с неравновесной природой процесса высокоэнергетичного осаждения ионов следует быть осмотрительным, употребляя термины "теплота" и "температура".

Высвобождение потенциальной энергии и её влияние на свойства осаждаемых покрытий менее изучено, и его часто пренебрегают в связи с тем, что большинство исследований касалось конденсации нейтральных паров или *не многозарядных* ионов. В случае вакуумно-дуговой плазмы потенциальная энергия имеет большое значение. Энергия ионизации высвобождается в два этапа. На первом этапе высвобождение происходит на подходе к поверхности посредством излучения и Оже процессов, а второй этап происходит в твёрдом теле. Часть потенциальной энергии переходит в твёрдое тело посредством электронного возбуждения [16]. Электрон-фононная связь ведёт к локальному нагреву кристаллической структуры; масштаб времени необходимого для достижения равновесия между электронной температурой и температурой решётки составляет около 1 пикосекунды [17]. Высокая потенциальная энергия падающего иона может привести к эмиссии поверхностных атомов (потенциальное распыление [15]). В случае диэлектрических поверхностей, положительный поверхностный заряд притягивает электроны из плазмы. Можно считать, что энергия ионизации поглощена твёрдым телом, если на поверхность поступил электрон, компенсирующий положительный заряд. Когезионная энергия проявляется (превращается в теплоту), когда поступивший на поверхность ион становится атомом плёнки, т.е. его электрон вступает в связь с соседними атомами. В высокоэнергетическом осаждении вакуумно-дуговой плазмы каждый ион несёт в себе значительную кинетическую и потенциальную энергию, которые обращаются в так называемый нагрев атомного масштаба (atomic scale heating, ASH [2]). Кинетическая энергия и потенциальная энергия обычно превышают по величине энергию поверхностной связи и энергию активации, обеспечивающую поверхностную диффузию, а потому можно ожидать, что обе эти энергии, кинетическая и потенциальная, оказывают значительное влияние на эволюционные процессы в плёнке и, в конечном счёте, на её свойства. Суммарная энергия, которую Z-зарядный ион передаёт подложке, можно определить, добавив кинетическую и потенциальную энергии за вычетом энергии, требующейся для извлечения Z электронов из подложки, так что

$$E_{total}(Z) = E_{kin,0} + ZeV_{sheath} + E_{ic} + E_c + E_{exc} + \sum_{Z'=0}^{Z-1} E_{Z'} - Ze\phi. \quad (9)$$

В работе [18] показано, что ASH может заменить обычный нагрев и, таким образом, интенсификацией поверхностной миграции при интегрально холодной основе (подложке) обусловить формирование плотной плёнки. Конечно, ASH, в конечном счёте, ведёт к повышению температуры всей подложки вместе с растущей плёнкой. Если подложка снабжена подложкодержателем, обеспечивающим теплоотвод за счёт водяного охлаждения, то подложка может сохранять первоначальную температуру, например, комнатную.

Даже в отсутствие принудительного потенциала смещения кинетическая энергия иона достаточно велика для того, чтобы ион (после нейтрализации – атом) был внедрён в поверхность, т.е. в самый верхний монослой конденсата, что и обуславливает его уплотнение и появление в нём высоких напряжений сжатия.

Соударение с конденсатом иона с энергией в диапазоне 10 эВ – 10 кэВ ведёт к субимплантационным процессам далеко от термодинамического равновесия, в результате чего в течение временного интервала от фемтосекунд до пикосекунд могут формироваться метастабильные аморфные или нанокристаллические фазы.

Эмиссия вторичных электронов

В процессе высокоэнергетической конденсации может возникнуть эмиссия вторичных электронов (ЭВЭ). Появление ЭВЭ может иметь достаточно заметное влияние на процессы, происходящие в плазме в непосредственной близости к подложке. Различают кинетическую эмиссию (КЭ) и потенциальную эмиссию (ПЭ), которые основаны на том, какой вид энергии ответствен за процесс эмиссии. Кинетическая эмиссия значительна в том случае, когда кинетическая энергия падающего иона превышает примерно 1 кэВ и становится доминирующей при нескольких кэВ. Если, предположим, мы имеем дело с плазмой, средняя

зарядность ионов которой составляет 2, то при любом потенциале смещения, превышающем 500 В, будет иметь место кинетическая эмиссия электронов с выходом не менее 0,1 (выход определяется как среднее количество вторичных частиц, в данном случае – электронов, эмитируемых на одну падающую первичную частицу). При очень больших энергиях, определяемых высокими потенциалами смещения в режимах травления и имплантации ионов погружением в плазму (ПИИ – plasma immersion ion implantation), выход кинетической эмиссии электронов может достигать больших величин. На рис. 2 в качестве примера приведены кривые зависимости коэффициента вторичной электронной эмиссии от энергии ионов циркония различной зарядности, бомбардирующих алюминиевую подложку. Рис. 3 иллюстрирует влияние средней зарядности ионов различных металлов, бомбардирующих подложку из нержавеющей стали [19].

При более низких значениях кинетической энергии выход кинетической эмиссии электронов пренебрежимо мал, и доминирующей является потенциальная эмиссия, хотя по абсолютному значению она также невелика. Выход ПЭ незначительный и обычно гораздо меньше единицы.

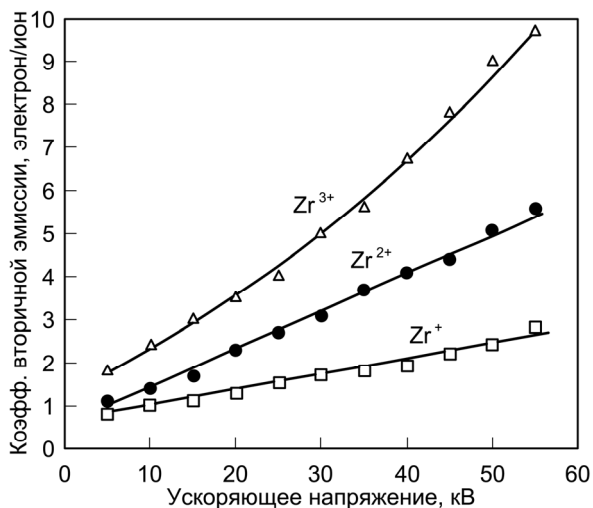


Рис. 2. Выход вторичных электронов из алюминиевой мишени при бомбардировке её одно-, двух- и трёхзарядными ионами циркония в зависимости от ускоряющего напряжения на подложке [2,19]

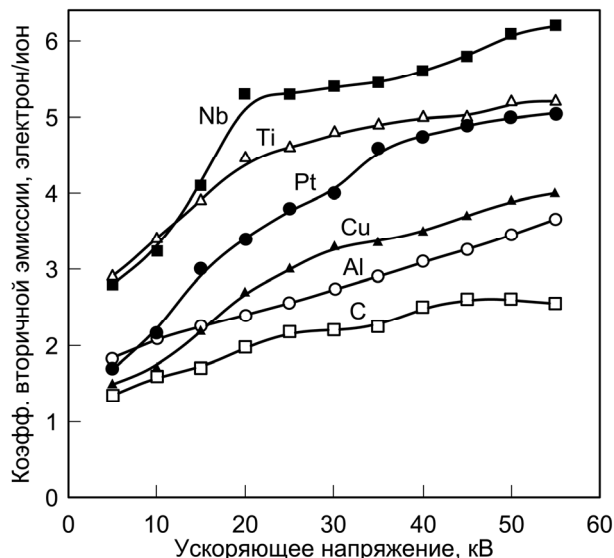


Рис. 3. Коэффициент вторичной эмиссии электронов для мишени из нержавеющей стали, усреднённый по распределению зарядности ионов разных металлов, в функции ускоряющего напряжения [2,19]

Как только произошла эмиссия вторичных электронов, они попадают в электрическое поле приповерхностного слоя, которое ускоряло (положительные) ионы, а теперь оно ускоряет (отрицательные) электроны в противоположном направлении. Эти электроны могут взаимодействовать с плазмой, особенно с более холодными электронами плазмы, а также с остаточным газом, если таковой присутствует, тем самым повышая плотность плазмы. Эта добавочная ионизация может быть значительной или нет в зависимости от длины свободного пробега, которая является функцией энергии электрона (зависящей от падения напряжения на приповерхностном слое), плотности плазменной "мишени" и сечения взаимодействия с частицами мишени. Во многих случаях дополнительная ионизация незначительна, и потому целесообразно перейти к рассмотрению других вторичных частиц – атомов, поступающих с поверхности подложки.

САМОРАСПЫЛЕНИЕ И "НЕПРИЛИПАНИЕ"

Когда высокоэнергетичный ион налетает на подложку, он обретает состояние покоя либо на поверхности, либо под поверхностью, внося таким образом вклад в процесс осаждения конденсата. Однако не все ионы входят в состав подложки или конденсата. В зависимости от энергии и угла падения иона, от материала подложки некоторые ионы могут "отскочить" в виде нейтрализованных атомов, способствуя таким образом плотности облака нейтральных атомов, а не росту плёнки. Для поступающих к поверхности энергетических ионов можно ввести показатель "вероятность прилипания". К тому же, следует отметить, что при вероятности прилипания меньшей единицы происходит повышение плотности нейтралов в плазме, что ведёт к снижению зарядности многозарядных ионов.

Другой механизм генерирования заключается в следующем. Поступающий на подложку атом входит в её состав, но каскад соударений под поверхностью ведёт к выталкиванию одного (или более) поверхностных атомов. Этот процесс называют распылением. В том случае, когда падающий ион и распылённый атом являются частицами одного и того же материала, процесс называют самораспылением. Понятно, что самораспыление снижает скорость роста покрытия, а в случае, если выход самораспыления превышает единицу, роста плёнки не происходит.

По выходу самораспыления при конденсации вакуумно-дуговой плазмы для низких энергий, т.е. в

отсутствие отрицательного смещения на подложке или при малых величинах смещения, имеется очень небольшой объём экспериментальных данных. Самораспыление будет, конечно, зависеть от особенностей рассматриваемого материала, и можно ожидать, что самораспыление особенно существенно для материалов с тяжёлыми ионами и малой энергией поверхностной связи (Zr, Au). Установлено, что для таких материалов толщина покрытия сильно зависит от величины отрицательного смещения на подложке, так что данные по толщине конденсата могут быть преобразованы в величины выхода самораспыления. В случае золота на образцах не было обнаружено следов покрытия при смещении свыше -50 В.

На рис. 4 и 5 показаны примеры зависимостей выхода самораспыления и вероятности прилипания от угла падения иона. При падении иона по нормали к поверхности коэффициент прилипания близок к единице для всех металлов, а выход самораспыления при 100 эВ, по данным [20] и [21], составлял 0,2 для алюминия, 0,3 для никеля и 0,5 для меди. При нормальном падении иона коэффициент прилипания почти равен единице, потому что кинетическая энергия ионов вакуумно-дуговой плазмы достаточна для сдвига приповерхностных атомов и останова в подповерхностной зоне. При наклонном падении проникновение иона в подложку (или в осаждаемый конденсат) сильно затруднено: ион, взаимодействуя с поверхностными атомами, нейтрализуется, поглощая электроны в количестве, соответствующем его первоначальной зарядности, и теряя при этом энергию и момент. В результате, в плазме появляется нейтральный атом с энергией более низкой по сравнению с энергией иона перед соударением.

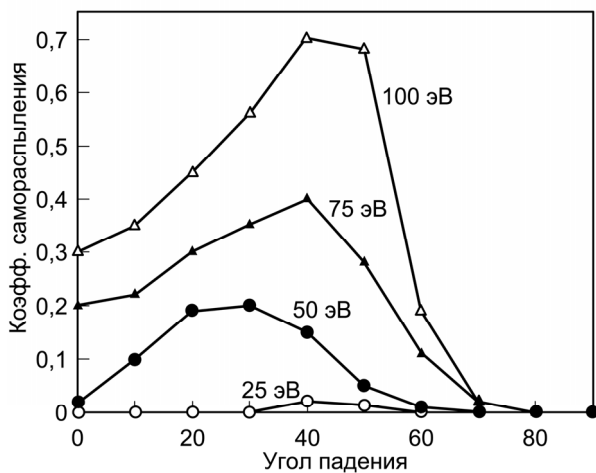


Рис. 4. Коэффициент самораспыления в функции угла падения (относительно нормали к поверхности). Никель [2,42]

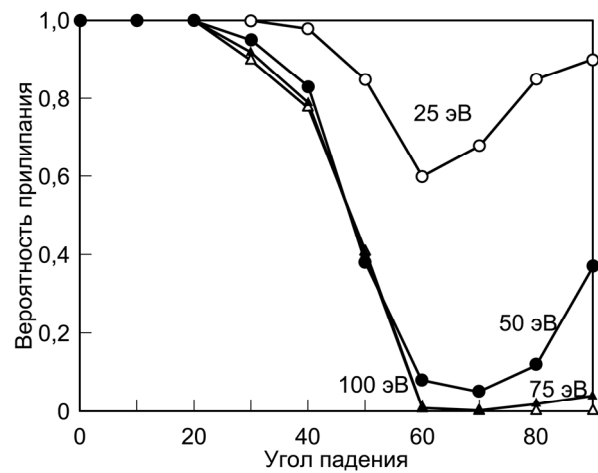


Рис. 5. Вероятность прилипания в функции угла падения (относительно нормали к поверхности). Никель [2,42]

Другое отклонение от общего правила (повышение вероятности прилипания по мере приближения угла падения к прямому углу) возникает, когда ион очень лёгкого элемента ударяется о подложку, решётка которой состоит из тяжёлых атомов с высокой энергией смещения. Лёгкие атомы не очень эффективны для сдвига этих атомов и вероятность обратного рассеяния существует даже при нормальном падении. Например, расчёты показывают, что вероятность обратного рассеяния ионов алюминия, соударяющихся с поверхностью вольфрама, составляет около 50% в диапазоне энергий 30 – 100 эВ.

Формирование нейтралов вследствие распыления и "неприлипания" ведёт к повышению концентрации этих нейтралов над поверхностью. Действительно, над поверхностью, на которую воздействуют потоками вакуумно-дуговой плазмы, легко наблюдать усиление линий таких нейтралов.

СВОЙСТВА ПЛЁНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИЕЙ

Диаграммы структурных зон

Осаждение покрытий (плёнок) путём высокоэнергетической конденсации ионов из плазмы вакуумной дуги может быть осуществлено в широком диапазоне температур подложки. Во многих случаях повышенная температура подложки крайне желательна для того, чтобы контролировать (снижать) введение в конденсат водорода из водяных паров, а также способствовать формированию необходимых кристаллической фазы и ориентации. Осаждение при комнатной температуре (или близкой к ней) позволяет осуществлять осаждение покрытия на подложки из материалов, чувствительных к нагреву, например, полимеров. При этом процесс более экономичен, так как не требуется расхода энергии на нагрев или охлаждение. В общем виде наглядное представление о воздействии параметров процесса на свойства покрытия может дать диаграмма структурных зон, концепция которой впервые была предложена Мовчаном и Демчишиным [22]. В первоначальном виде диаграмма содержала только одну переменную – температуру, – поскольку она (диаграмма) создавалась для случая осаждения конденсата из паровой фазы. Эта температура была нормирована по температуре плавления материала покрытия T/T_m . Это отношение известно как гомологическая температура.

Распространив концепцию гомологической температуры на плёнки, полученные методом распыления, Торнтон (Thornton) ввёл в диаграмму дополнительную ось – давление, при котором осуществлялось распыление [23] (рис. 6). В диаграмме Торнтон ось давления может быть интерпретирована как ось энергии, на которой более низкое давление соответствует более высокой энергии. Такая взаимозависимость между давлением и энергией обусловлена повышением напряжения распыления и более низкой вероятностью столкновений с частицами газа при пониженном давлении. Вопросы, касающиеся взаимосвязей структуры и фазового состава различных композиционных покрытий с гомологической температурой и энергией конденсирующихся частиц, более подробно рассмотрены в разделах, посвящённых микроструктуре конденсатов, осаждённых ионно-плазменными методами.

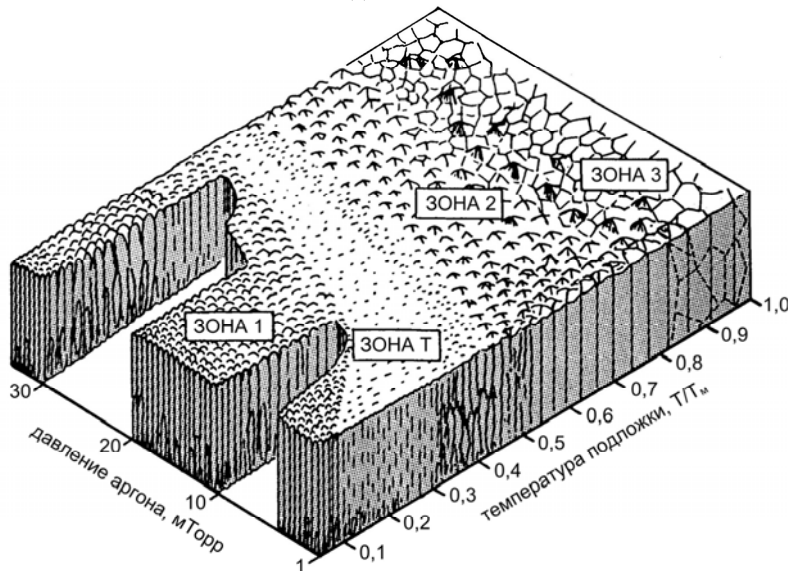


Рис. 6. Диаграмма структурных зон Торнтон [23]

Внутренние напряжения и преимущественная ориентация

Различают внешние и внутренние напряжения покрытий. Внешнее тепловое напряжение обусловлено отличием коэффициентов термического расширения подложки и материала покрытия и возникает при охлаждении подложки с покрытием от температуры осаждения T_{dep} до комнатной T_{RT} . Внешнее напряжение может быть как сжимающим так и растягивающим в зависимости от коэффициентов термического расширения α_{sub} and α_{coat} [24]:

$$\sigma_{extr} = -(\alpha_{sub} - \alpha_{coat})(T_{dep} - T_{RT}) \frac{Y}{1 - \nu}, \tag{10}$$

где Y и ν модуль упругости (Юнга) и коэффициент Пуассона материала покрытия, соответственно.

Внешнее напряжение редко превышает 1 ГПа [24, 25] и поэтому целесообразно рассмотрение внутренних напряжений или напряжений роста которые в процессе высокоэнергетичной конденсации могут достигать значительно более высоких значений. При этом особое внимание следует уделить влиянию энергии ионов, поступающих на поверхность конденсации. При крайне низких энергиях, наблюдающихся в процессах термического испарения, энергия конденсирующихся атомов действительно очень низка и составляет $kT < 1$ эВ, где T – температура источника паров. В результате формируется плёнка с низкой плотностью, с большим количеством пор, со столбчатой микроструктурой и с внутренними растягивающими напряжениями. Переходя к более высоким энергиям, характерным для распылительных устройств, получаем более плотные плёнки со сжимающими напряжениями, особенно при низких давлениях распыления. В случае значительно более высоких энергий, характерных для вакуумно-дугового осаждения, внутренние напряжения очень высоки.

Авторами работ [26, 27] установлено, что при подаче на подложку в процессе осаждения высоковольтных отрицательных импульсов, формируются плёнки с высокой адгезией к поверхности конденсации. Более того, известно также, что качество и свойства алмазо-подобных плёнок зависит от энергии конденсируемых ионов [28]. Это позволяет осаждать многослойные углерод–углеродные плёнки, т.е. плёнки с чередующимися слоями с определёнными структурными показателями [29]. При исследовании методов понижения внутренних напряжений было обнаружено, что применение импульсного высоковольтного смещения является не только средством «сшивки» покрытия с подложкой: оно может быть использовано для значительного ослабления внутренних напряжений и даже для установления преимущественных ориентаций, когда плёнки поликристаллические.

В случае TiN, всё ещё популярном во многих трибологических применениях, наблюдается снижение

внутренних напряжений более, чем на 50% [30]. Благодаря золотистому цвету TiN остаётся широко популярным как декоративное покрытие, несмотря на то, что этот материал по трибологическим характеристикам сильно уступает сероватому TiAlN. Соединение TiAlN обладает более высокой стойкостью к окислению и более низким коэффициентом трения, чем TiN, что придаёт ему преимущество как покрытию на режущих инструментах, а также в случае других применений в качестве покрытия с высокими трибологическими свойствами [31, 32]. На рис. 7 показано, что применение высоковольтных импульсов при осаждении из плазмы вакуумной дуги снижает внутренние напряжения от 7 – 8 GPa до 2 GPa как для TiN [30], так и для TiAlN [33]. Качественно это можно отнести за счёт термопиков, которые приводят к отжигу материала в областях наноразмерного масштаба [34, 35].

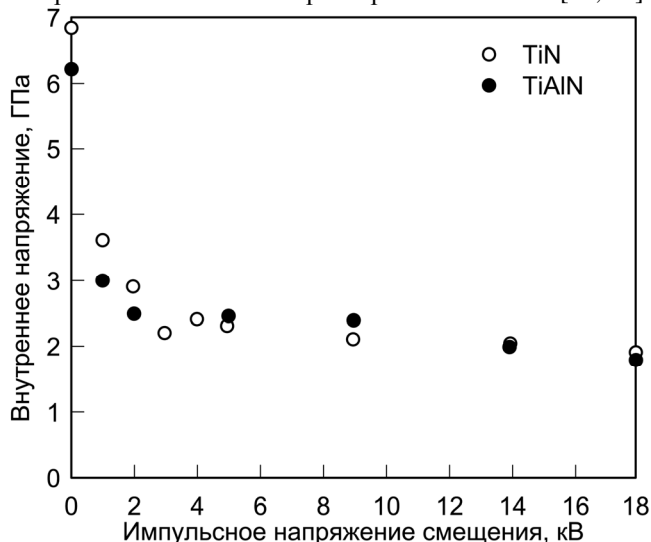


Рис. 7. Ослабление внутренних напряжений TiN и TiAlN покрытий, полученных с использованием высоковольтных импульсов напряжения смещения в процессе вакуумно-дугового осаждения [30,33].

(принимая во внимание поверхностную энергию и энергию деформации) [32, 37].

Адгезия

Адгезия покрытий, полученных вакуумно-дуговым способом, может быть как очень хорошей, так и плохой – в зависимости от материалов покрытия и подложки и от внутренних напряжений. Материалы плёнки, образующие сильную химическую связь с материалом подложки обычно характеризуются высокой адгезией. Например, углеродные плёнки могут иметь сильное сцепление с карбидообразующими материалами. Адгезия особенно сильна, когда между подложкой и покрытием формируется промежуточный градиентный слой ("подслой", "интерфейс") в результате перемешивания вследствие ионной бомбардировки. Бомбардировка высокоэнергетичными ионами обычно ведёт к возникновению напряжений сжатия, особенно если энергия иона при соударении составляет величину порядка 100 эВ. Напряжение может достигать очень высокого уровня, зачастую свыше 5 ГПа. Обусловленная этим энергия деформации ограничивает толщину покрытия, поскольку она может превышать энергию связи интерфейса: покрытие трескается и отслаивается. Иногда подслои оказываются крепче когезионной прочности подложки, и тогда трещины могут возникать в подложке, а не в интерфейсе и покрытии. Отслаивание может происходить с довольно большой силой. Толстые нитридные покрытия на стали, например, при охлаждении могут отслаиваться с громким шумом. Фрагменты отслоившегося покрытия могут представлять собой достаточно опасные «снаряды» (поэтому защитные очки в таких случаях не лишние). В других случаях отслаивание происходит медленно, в течение минут, часов и даже дней.

Соотношение Холла–Петча

Между размерами зёрен и пределом текучести материала существует твёрдо установленное соотношение: классическое соотношение Холла–Петча, в соответствии с которым чем крупнее зерно кристаллического материала d , тем ниже его предел текучести σ_y . Это соотношение имеет вид

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}, \quad (11)$$

где k_y – константа для данного материала, а σ_0 – константа, характеризующая начальное напряжение, обеспечивающее движение дислокаций.

Это соотношение базируется на предположении, что границы зерна являются барьерами,

препятствующими скольжению дислокаций, т.е., чтобы дислокация преодолела барьер и получила возможность двигаться, требуется более высокая энергия [38].

Однако при очень малых размерах зёрен, около 20 нм и менее, классическое соотношение Холла-Петча реверсирует из-за изменения механизма деформации. Пластическая деформация теперь происходит не вследствие скольжения дислокаций, а в результате скольжения границ граней и приводит к инверсии (реверсированию) соотношения Холла-Петча: твёрдость материала, и его предел текучести уменьшаются с уменьшением размеров зёрен. С бомбардирующими ионами, на поверхность растущей плёнки поступают энергия и момент, воздействуя, таким образом, на её микроструктуру. Температура поверхности выше температуры подложки, так что высокоэнергетическая конденсация непосредственно определяет размеры зёрен, независимо от температуры подложки (её массивной части).

ИОННОЕ ТРАВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

При отрицательном напряжении смещения, которое обычно составляет 1000 В или несколько выше, коэффициент самораспыления, разумеется, будет превышать единицу (рис. 8), и роста плёнки не происходит: в результате удаления материала распылением. Убыль материала подложки вследствие распыления превышает поток материала в виде осаждаемых ионов и атомов. Этот процесс часто называют ионным травлением. Использование для травления ионов металла, экстрагируемых из плазмы вакуумной дуги, имеет значительные преимущества перед распространённым травлением ионами аргона.

В процессе очистки ионным травлением ионы смещают поверхностные атомы и останавливаются под поверхностью. Когда используется такой благородный газ как аргон, новый атом не образует связей, поскольку его электронная оболочка полностью заполнена. Большинство атомов аргона диффундирует к поверхности и покидает тело подложки. Но некоторые атомы аргона остаются и участвуют в формировании дефектного, непрочного промежуточного слоя перед покрытием, наносимым после очистки ионным распылением. Это может привести к проблемам при нагреве подложки и покрытия подобно тому, что происходит при работе инструмента с покрытием. В этом случае атомы аргона становятся подвижными и сливаются в небольшие пузырьки, которые сильно ослабляют интерфейс. В результате в процессе охлаждения или позже может произойти катастрофическое отслаивание покрытия.

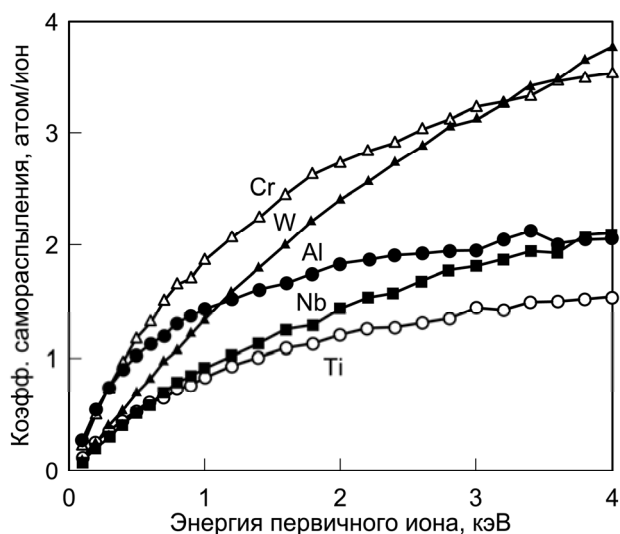


Рис. 8. Коэффициент самораспыления для некоторых металлов в функции энергии ионов. Энергетическая шкала до 4 кэВ вполне приемлема для типичного напряжения смещения до 1 кэВ при наличии многозарядных ионов [2]

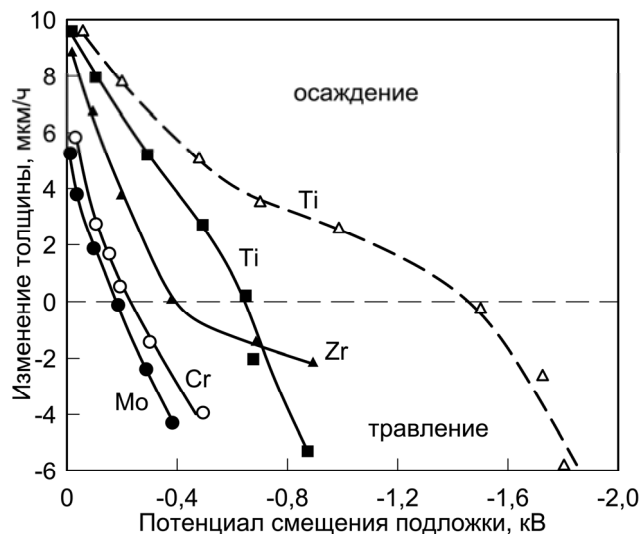


Рис. 9. Влияние ускоряющего потенциала подложки (напряжения смещения) на скорость осаждения покрытия и распыления подложки (Р6М5) в потоках плазмы молибдена, хрома, циркония и титана. Остаточный вакуум $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ Торр. Штриховая кривая – плазма титана, давление азота $2 \cdot 10^{-4}$ Торр [41]

Напротив, при травлении ионами металла образуется более совершенный, прочный промежуточный слой, отличающийся повышенной концентрацией металла, ионы которого использовались при травлении. Например, при травлении нержавеющей стали ионами хрома образуется поверхностный слой с повышенным содержанием хрома. Хром может стать частью подложки, поскольку, в соответствии с фазовой диаграммой [39], он характеризуется неограниченной растворимостью в железе при температуре ниже 512°C. В сторону покрытия хром легко связывается с другими металлами или с азотом, или с кислородом.

Травление бомбардировкой ионами металла известно с 1970х. Уже в первых экспериментах (ХФТИ) по осаждению износостойких покрытий на режущие инструменты в 1970 г. очистка поверхности перед осаждением покрытий из нитрида молибдена осуществлялась бомбардировкой ионами молибдена, а перед

осаждением нитрида титана бомбардировка производилась ионами титана. Данные по результатам измерений зависимости скорости осаждения покрытий и травления (инструментальная и нержавеющая стали) от потенциала подложки для ионов молибдена, хрома, циркония, и титана приведены в работах [40 – 42] (рис. 9).

Из приведенных кривых следует, что по мере увеличения отрицательного напряжения смещения на подложке от нуля до некоторого значения скорость осаждения покрытия падает до нуля, При этом напряжении (энергии ионов) интенсивности процессов осаждения и ионного травления выравниваются. С дальнейшим повышением отрицательного смещения превалирует процесс травления. Поэтому при очистке ионным травлением напряжение смещения на подложке следует выбирать таким, чтобы его величина превышала значение в точке равновесия. Обращает на себя внимание то, что положение точки равновесия на оси напряжения смещения сильно зависит от давления остаточных или рабочих газов в камере: чем выше давление, тем при более высоком отрицательном напряжении смещения на подложке наступает равновесие между процессами осаждения и травления (кривые для Ti на рис.9). Следует иметь в виду, что зарядность ионов металлов обычно превышает единицу, и поэтому напряжение смещения, равное, скажем, – 1000 В, трансформируется в энергию, превышающую 2 или 3 кэВ.

Одним из недостатков травления бомбардировкой ионами металлов из плазмы вакуумной дуги (с целью очистки поверхности перед осаждением покрытия) является наличие в ионном потоке макрочастиц катодного материала, которые ухудшают качество осаждаемого покрытия. Недостаток устраняется путём использования ионов, экстрагируемых из фильтрованной, очищенной от макрочастиц, вакуумно-дуговой плазмы. Этот приём полностью оправдал себя в технике осаждения нитридных покрытий [41], а также в технологии осаждения алмазоподобных покрытий [28].

ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ И ОСАЖДЕНИЕ ПОГРУЖЕНИЕМ В ПЛАЗМУ МЕТАЛЛОВ (MePИИД [2])

Во многих случаях целесообразно травление ионами металлов и высокоэнергетичную конденсацию применять одновременно в едином технологическом процессе. В зависимости от используемых материалов и энергий это может привести к ряду новых возможностей процесса. Сочетание высоко- и низкоэнергетичной ионной обработки можно рассматривать как частный случай ионно-плазменной имплантации и осаждения (plasma-based ion implantation and deposition – PИИ&D), известный также как процесс ионной имплантации и осаждения погружением в плазму (plasma immersion ion implantation and deposition – PИИ&D) [43 – 47]. Чтобы обеспечить ускорение ионов, достаточное для их имплантации, применяется довольно высокое напряжение смещения, например, в десятки киловольт. Однако, в последние годы большинство исследований сосредоточено на значительно более низких энергиях, в несколько киловольт и даже менее, особенно в тех случаях, когда конечным результатом обработки поверхности является покрытие, а не просто ионно-имплантированная поверхность. В этом смысле первоначальные работы по PИИ входят в состав более общей категории стимулированных плазмой методов, для которых типичным является смещение около 1 кВ или ниже.

Фактически, идея высокоэнергетической конденсации, стимулированной ионизацией паров и смещением на подложке, изобреталась несколько раз. Но имеющим решающее влияние был метод ионного осаждения (ion plating), предложенный Мэттоксом (Mattox) в 1960х [48]. Вакуумно-дуговое осаждение с отрицательным смещением на подложке можно рассматривать как версию ионного осаждения. Одной из особенностей PИИ метода является использование импульсного смещения в отличие от постоянного или высокочастотного [2]. При сочетании импульсного смещения с конденсируемой плазмой вакуумной дуги высоковольтная и низковольтная фазы смещения соответствуют фазе ионной имплантации и травления, и фазе формирования плёнки, соответственно. Основными параметрами процесса являются уровни напряжения смещения и относительные длительности имплантации/травления и осаждения (рис. 11). Если скорость ионного травления (распылением) превышает скорость конденсации, то в этом случае процесс становится чисто «имплантационным». Переход от режима осаждения к режиму травления и имплантации наблюдается при равенстве скоростей осаждения и травления:

$$(\eta_i J_i + \eta_n J_n)(\tau_{on} + \tau_{off}) = \gamma_i J_i \tau_{on}, \quad (12)$$

где η , J_i и J_n – коэффициент прилипания, потоки ионов и нейтралов соответственно, τ_{on} – длительность импульса высоковольтного смещения, τ_{off} – длительность паузы между импульсами, γ_i – коэффициент распыления (количество распылённых атомов на один падающий ион).

Возвращаясь к вопросу о высоких сжимающих напряжениях и возможности их ослабления термическими пиками, вызванными падающими ионами, можно видеть, что метод MePИИ обеспечивает уникальную возможность использования стимулирования «собственными» ионами осаждения покрытий и ослабления напряжений посредством подачи импульсного напряжения смещения (рис. 10). Это наблюдалось ещё в начале 1990-х [49], но получило объяснение лишь сравнительно недавно [50]. Параметрами, определяющими степень снижения напряжения, могут быть произведение напряжения смещения и частоты следования (при постоянной длительности импульсов) или произведение напряжения смещения и коэффициента заполнения импульсов

смещения [51]. Физически эти произведения определяют ту часть объёма конденсата, которая заполнена термопиками, ослабляющими напряжения. Эффект ослабления напряжения достигает насыщения, когда объёмы термопиков перекрываются друг другом. Этот эффект наблюдается для многих материалов, таких, например, как сплавы и композиты на основе титана или углеродные конденсаты [2]. Рис. 11 иллюстрирует влияние амплитуды импульсов смещения на качество получаемых покрытий.

Метод РП&D может быть использован для равномерной обработки всех поверхностей изделий сложной формы, в том числе и таких, которые имеют глубокие впадины, щели. Поскольку изделие погружается в плазму, ионы притягиваются ко всем поверхностям, в том числе и к внутренним. Однако для равномерности обработки внутренних поверхностей необходимо, чтобы отношение размеров впадин к толщине приповерхностного слоя было достаточно велико [2].

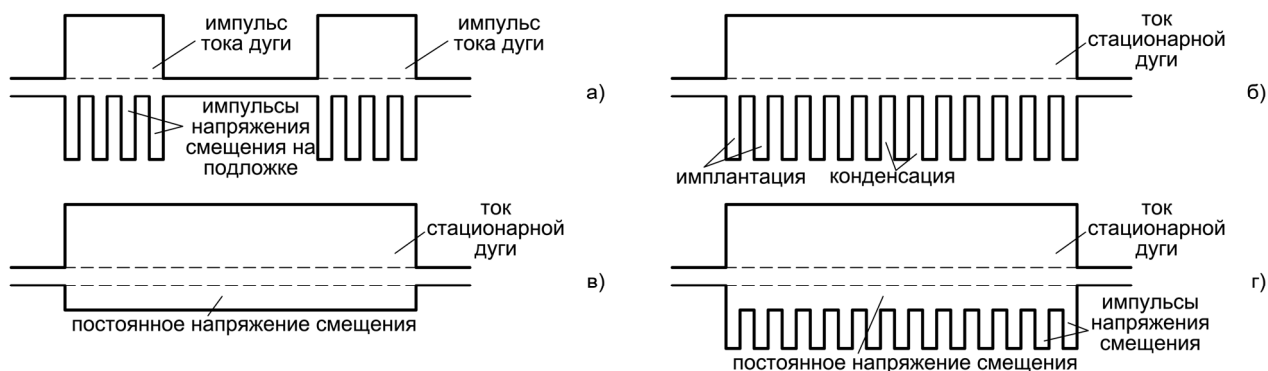


Рис. 10. Диаграммы тока дуги и напряжения отрицательного смещения на подложке. Импульсный режим дуги (а); режим дуги постоянного тока – стационарной дуги (б, в, г)



Рис. 11. Микрофотографии плёнок $Ag/YBa_2Cu_3O_x$ на кремнии, осаждённых из фильтрованной плазмы. Левый снимок: подложка заземлённая; посередине: на подложку подавались импульсы амплитудой до -200 В; справа: импульсное напряжение смещения было повышено до -2000 В [2, 49]

ОБРАБОТКА БИПОЛЯРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Напряжение смещения на подложке обычно имеет отрицательную полярность, что обеспечивает ускорение положительных ионов и отталкивание электронов. Для травления ионами вакуумной дуги на подложку подают постоянное смещение. Альтернатива: на подложку через согласующую схему может быть подано высокочастотное напряжение. При этом в результате большой разницы между подвижностями электронов и ионов на подложке устанавливается самосогласованное отрицательное смещение. По существу, в этом случае получают смещение, подобное тому, которое имеет место в режиме постоянного тока. В режиме МЕРП отрицательное смещение на подложку подаётся в виде коротких высоковольтных импульсов, следующих с высокой частотой.

Рассмотрим режим с биполярными импульсами. Напомним, что смещение является разностью потенциалов поверхности подложки и плазмы, и эта разность потенциалов сосредоточена в слое пространственного заряда, который называют приповерхностным слоем. Электрическое поле $E = \nabla V$, обусловленное пространственным зарядом, определяется уравнением Пуассона

$$\frac{d^2V(z)}{dz^2} = -\frac{1}{\epsilon\epsilon_0}\rho(z), \quad (13)$$

где z – координата по нормали к поверхности, ϵ – диэлектрическая постоянная, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума.

В то время, как отрицательное смещение притягивает к подложке ионы, положительное смещение

притягивает электроны. В любом случае, энергия, поступающая на подложку, представляет собой сумму потенциальной и кинетической энергий падающих на подложку частиц. В случае электронов, это kT_e (T_e – температура электронов плазмы) плюс энергия, приобретенная в результате ускорения в приповерхностном слое eV_{sh} , и, наконец, потенциальная энергия работы выхода $e\phi$.

Мотивацией к использованию не только отрицательного, но и положительного смещения, является применение электронов как энергетического средства для нагрева поверхности массивного материала или растущей плёнки без опасения передачи сколько-нибудь существенных моментов, могущих привести к "ионному повреждению" кристаллической структуры. Кроме того, в случае неэлектропроводящей поверхности подложки поток электронов может быть использован для нейтрализации положительного поверхностного заряда, накапливающегося в отрицательной фазе смещения. В режиме с биполярными импульсами покрытие нагревается, в то время как массивная подложка остаётся при более низкой температуре, что весьма важно в случае, если материал подложки чувствителен к нагреву.

Для техники биполярных импульсов характерна асимметрия токов, напряжений и длительностей фаз. Процесс может быть оптимизирован путём подбора этих трёх параметров. В том случае, если электропроводность обрабатываемой поверхности сравнительно невелика, униполярного импульсного смещения может быть достаточно в том отношении, что во время отсутствия напряжения между импульсами приповерхностный слой схлопывается и, в связи с тем, что на поверхности накоплен положительный заряд, электроны плазмы могут достичь поверхность без преднамеренной подачи на подложку положительного импульса смещения.

ПОТЕНЦИАЛЫ СМЕЩЕНИЯ ПОДЛОЖКИ И ПЛАЗМЫ

Смещением V_b обычно называют разность потенциалов подложки V_s и плазмы V_p :

$$V_b \equiv V_s - V_p. \quad (14)$$

От потенциала смещения зависят потоки и энергия частиц, поступающих на подложку. В большинстве случаев на подложку подают отрицательное напряжение смещения, поскольку намереваются ускорить положительные ионы с тем, чтобы получить возможность управлять их энергией при соударении с поверхностью подложки, что является решающим обстоятельством, определяющим результирующую скорость осаждения (скорость поступления частиц минус скорость распыления) и свойства покрытия.

Обычно, потенциал плазмы точно не известен. Фиксированным является потенциал земли, и поэтому точкой отсчёта потенциала в большинстве случаев является "земля". Строго говоря, приложенное напряжение относительно земли не есть напряжение смещения, определяемое тождеством (14). Однако, если приложенное напряжение высокое, $V \gg kT_e/e$, то разницей между потенциалами земли и плазмы, которая обычно составляет величину около $3kT_e/e \sim 10$ В, можно пренебречь.

В то время, как в подавляющем большинстве технологий с применением смещения, на подложку подают отрицательный потенциал (относительно земли или относительно потенциала плазмы), представляется вполне возможным сместить потенциал плазмы (относительно земли или заземлённой подложки). Это можно назвать потенциалом (напряжением) смещения плазмы в отличие от потенциала (напряжения) смещения подложки. Положительное смещение плазмы эквивалентно отрицательному смещению подложки. В крайних случаях, чтобы повысить суммарное напряжение смещения, могут быть одновременно смещены потенциалы как подложки (в сторону отрицательного напряжения), так и плазмы (в сторону положительного напряжения) [2].

Смещение плазмы может стать выходом из положения в том случае, если на подложку нельзя подавать напряжение, например, когда подложки располагаются на постоянно заземлённых держателях, загружаемых и разгружаемых роботами.

Следует, однако, отметить, что применение напряжения смещения на подложке является предпочтительным, т.к. нахождение плазмы под высоким положительным потенциалом может привести к нежелательным побочным явлениям, например, к распылению всех заземлённых деталей в рабочей камере, в том числе – её стенок. Более того, при высоком положительном потенциале плазмы на упомянутых элементах системы могут возникать катодные пятна (так называемые «микродуги»), что представляет собой крайне нежелательное явление.

МИКРОДУГИ

Микродуга возникает в том случае, когда напряжённость локального электрического поля на подложке или на поверхности какого-либо другого элемента системы под отрицательным напряжением смещения превышает пороговую величину около 10^8 В/м. "Под отрицательным напряжением смещения" следует понимать как "отвечающий уравнению (14)". Из этого следует, что микродуга может возникнуть также и на поверхности заземлённого элемента.

Действительная величина поверхностной напряжённости поля, при которой возникает микродуга, зависит от материала и состояния поверхности. Даже при относительно невысокой напряжённости поля может вспыхнуть микродуга, поскольку напряжение падает на тонком приповерхностном слое, и в промежутке

подложка–стенка или подложка–источник распределяется неравномерно. В плотной плазме приповерхностный слой может быть очень тонким, миллиметр или много меньше, и потому поверхностная напряжённость поля может быть весьма высокой. В условиях сильного приповерхностного поля автоэмиссия электронов из локального эмиссионного центра может выйти из-под контроля, перейти в нестационарный режим и далее – во взрывную фазу с образованием катодного пятна вакуумно-дугового разряда [52].

Плотная плазма, истекающая из катодного пятна, вызывает закорачивание напряжения на приповерхностном слое, его пробой. При этом наблюдается скачкообразное увеличение тока, которое совместно с низким напряжением является "опознавательным знаком" пробоя и формирования катодного пятна микродуги. В связи с тем, что внутреннее сопротивление внешней цепи высоковольтного напряжения смещения сравнительно велико, микродуга горит сравнительно недолго – от микросекунд до нескольких миллисекунд. Но этого в большинстве случаев достаточно для того, чтобы произвести на обрабатываемой поверхности подложки недопустимые повреждения. Избежать возникновения микродуг или, по крайней мере, снизить вероятность их появления можно, используя импульсное смещение, более низкое напряжение смещения, пониженную плотность плазмы или комбинацию этих приёмов.

Современные источники напряжения смещения снабжены быстродействующими устройствами для подавления микродуг, которые "чувствуют" скачкообразное увеличение тока и/или падение напряжения. Если это происходит, источник быстро отключается, возникшее катодное пятно "погасает", его кратер остывает (на это уходит обычно несколько миллисекунд), затем подача напряжения смещения возобновляется для продолжения рабочего процесса с минимальными его нарушениями.

ДУГОВОЙ РАЗРЯД В ПРИСУТСТВИИ ГАЗОВ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

Разряд в присутствии аргона

В большинстве случаев промышленного применения вакуумно-дуговых методов осаждения покрытий и поверхностного модифицирования процесс ведут в присутствии реакционных газов в рабочей камере. Наиболее распространён этот приём в технике получения твёрдых и/или декоративных покрытий сложного состава, таких, например, как TiN или TiAlN. Здесь основной упор будет сделан на процессы, происходящие в присутствии реакционных газов, на подложке и на катоде.

Для стабилизации дугового разряда в рабочую камеру часто вводят инертный газ при давлении порядка 10^{-2} Па. Для этого обычно используют аргон в связи с его сравнительно невысокой стоимостью. Инертность газа означает его безвредность по отношению к окружающей среде, технологическому оборудованию и обслуживающему персоналу. Выбор аргона обусловлен также тем, что этот газ удобен для осуществления процесса распыления (травления).

Присутствие аргона усиливает обратный поток ионов на катод в окрестностях центра эмиссии, тем самым повышая вероятность инициирования новых эмиссионных центров (гл. 3 [2]). Этот обратный поток ионов состоит как из ионов металла, так и из ионов газа. Последние обладают энергией (энергией ионизации), достаточной для того, чтобы вызвать потенциальную эмиссию вторичных электронов, которые, будучи высвобождены, ускоряются в катодном слое, хотя и не все, и всего лишь только до 20 эВ, типичных для катодного падения в дуге. Из-за флуктуаций напряжения в катодном слое некоторые электроны могут быть ускорены до энергий, даже превышающей 20 эВ. Так или иначе, даже 20 эВ – это много больше, нежели температура электронов в плазме дуги, обычно составляющая 2 – 4 эВ. Ускоренные электроны могут вызвать прямую ударную ионизацию, хотя более вероятен нагрев электронного газа с последующим усилением процесса ионизации. Ионизация аргона существенно облегчается наличием в нём метастабильных атомов с большим временем жизни.

Присутствие аргона не является необходимым условием горения вакуумной дуги: процессы в катодном пятне могут происходить в высоком и даже в сверхвысоком вакууме при условии, что ток дуги достаточно велик (обычно 100 А и более), а напряжение холостого хода системы электропитания высокое (обычно 80 В или выше). Присутствие аргона может ослабить требования к этим параметрам, а горение дуги сделать более стабильным, но в то же время его присутствие повлияет на структуру осаждаемого конденсата.

Реактивное осаждение

Поскольку стабилизация дуги аргоном является, практически, общепринятым приёмом, реактивное осаждение осуществляется добавлением реакционного газа в аргон, хотя реакционный газ может быть использован и без смешивания с аргоном. Слово "реакционный" относится к случаю, когда между атомами металла плазменного потока и атомами (и молекулами) газа устанавливается химическая связь. Такими газами чаще всего являются азот, кислород и углеродсодержащие газы.

Реакционные газы вступают в реакцию с металлом не только на подложке, но также участвуют в процессах формирования плёнок на стенках камеры, экранах, подложкодержателях, аноде и катоде. Осаждение покрытия на аноде может привести к "печально" известному эффекту "исчезнувшего анода", когда синтезируемое на аноде покрытие состоит из электроизоляционного материала. Катодная плёнка приводит к формированию катодных пятен I-го типа, для которых характерны кратеры меньших размеров и более низкие

скорости эрозии по сравнению со скоростями эрозии чистых поверхностей металла.

При осуществлении дугового метода осаждения выполняется баланс между формированием и удалением композитного слоя с поверхности катода. Этот баланс определяется целым рядом факторов: парциальным давлением реакционного газа, активацией этого газа (диссоциацией, возбуждением, ионизацией), температурой мишени или катода, средней плотностью мощности, а также тем, в каком режиме происходит процесс – в импульсном или в стационарном.

В импульсном режиме композитный слой на катоде формируется в промежутках между импульсами, так что дуга горит с катодными пятнами преимущественно первого типа. В режиме постоянного тока или в импульсном режиме с очень высоким коэффициентом заполнения (при длинных импульсах и высокой частоте повторения), ситуация более сложная и зависит от скорости формирования и скорости удаления композитного слоя. Если рабочая поверхность катода мала, а парциальное давление реакционного газа низкое, или энтальпия формирования композита невелика, то количество удаляемого пятном катодного материала больше, чем количество формируемого композитного материала. В этом случае дуга горит с катодными пятнами второго типа и в составе плазмы доминирует металл, подобно случаю дуги в высоком вакууме. В противоположном случае, когда площадь катода велика, парциальное давление реакционного газа высокое, а композит характеризуется высокой энтальпией формирования, на катоде формируется плёнка композита, дуга горит с катодными пятнами первого типа, и в состав генерируемой плазмы входят как ионы металла, так и ионы газа. Различные катодные материалы обладают различным сродством к реакционному газу. В окрестностях горячего кратера, оставляемого катодным пятном, газ может диффундировать вглубь катодного материала. Исследования показали, что в случае катода из титана в присутствии азота поверхность электрода становилась умеренно азотированной, в то время как поверхность катода из хрома оставалась металлической даже при относительно высоких давлениях азота [53]. В присутствии композитного слоя на катоде высокая напряжённость локального электрического поля способствует инициации нового катодного пятна. Это поле возникает в результате накопления заряда на поверхности композитного слоя, что особенно актуально в случае, если композитный слой является электроизолирующим, т.к. проводимость слоя определяет потенциал поверхности. Поверхностный заряд определяется алгебраической суммой токов ионов и электронов, тока смещения и тока утечки через композитный слой на катоде. Если этот слой очень тонкий, или обладает значительной проводимостью, то ток утечки велик, и потенциал поверхности почти равен потенциалу катода. В противном случае, когда формируемый слой обладает высокими изоляционными свойствами, током утечки можно пренебречь, и поверхность приобретает плавающий потенциал. Это значит, что потенциал поверхности саморегулируется так, чтобы потоки электронов и ионов из плазмы были сбалансированы. Понятно, что в этом случае значительная часть напряжения падает на композитном слое и может привести к его пробое.

Если композитный слой является диэлектриком, а толщина его составляет всего несколько монослоёв, то заряд переносится сквозь слой туннелированием. Через закороченный потенциальный барьер осуществляется усиление автоэмиссии электронов. Ситуация изменяется, когда толщина композитного слоя достигает нескольких нанометров. В слое могут возникать очень сильные поля, которые способны привести к пробое диэлектрика и зажиганию катодного пятна первого типа. Вероятность инициации пятна при наличии диэлектрической плёнки выше, чем в случае nanoострий, поскольку коэффициент усиления локального поля, обусловленного диэлектрическим слоем, выше. Поэтому иницирование катодного пятна на поверхности с диэлектрическими плёнками и включениями более вероятно, чем на шероховатой, но чистой поверхности.

Следует отметить ещё одну из причин повышенного внимания к вопросу о явлении "отравления" катода вакуумно-дугового разряда в технике осаждения покрытий и поверхностного модифицирования материалов. Формирование диэлектрической плёнки на катоде в процессе "отравления" способствует эффективному подавлению эмиссии более или менее крупных макрочастиц, которые испускаются катодными пятнами второго типа на чистых металлических поверхностях. Кратеры меньших размеров, формируемые пятнами первого типа, не могут испускать макрочастицы больших размеров, и это сильно сказывается на значительном повышении качества осаждаемого покрытия даже в отсутствие плазменного фильтра.

Взаимодействие металлической плазмы дуги с газовой мишенью, зародышеобразование и рост конденсата

Присутствие реакционного газа воздействует на плазму вакуумной дуги различными путями. Тип катодных пятен и условия эрозии сильно зависят от условий на катоде, что, в свою очередь, определяется присутствующей газовой атмосферой. Металлическая плазма взаимодействует с газом, который воздействует на поток и энергию ионов. Взаимодействие зависит от давления газа, от типа газа и от других факторов, которые могут вызвать турбулентное перемешивание, ударные волны, рассеяние и охлаждение частиц плазмы. Могут происходить различные плазмохимические реакции, включая процессы перезарядки и диссоциации молекул, что активирует газ, способствуя формированию композитов на поверхности. Под активацией понимают все процессы, способствующие формированию этих композитов. Это – диссоциация, ионизация, электронное возбуждение атомов и молекул газа.

Основные вопросы образования зародышей и роста конденсата изложены в [2]. Были введены понятия

классических режимов роста – послойный (двумерный) режим, островковый (трёхмерный) режим и послойный с переходом на островковый рост (смешанный режим).

В процессе реактивного осаждения возникают дальнейшие изменения режимов. Во-первых, следует принять во внимание то, что разные осаждающиеся компоненты могут поступать на поверхность конденсации с большим разбросом величин кинетической энергии. Типичным является случай, в котором металлический компонент поставляется вакуумной дугой катодного типа и, следовательно, обладает высокой энергией, свойственной процессу высокоэнергетичной конденсации. Ионы металла могут сталкиваться с молекулами газа, и поэтому их энергия может быть ниже, чем в условиях вакуума. Ионы могут иметь более низкую зарядность, что является ещё одним фактором снижения кинетической энергии, поскольку ускорение таких ионов в катодном слое менее эффективно. Часть осаждающихся атомов может поступать из газовой фазы. Такие атомы, в отличие от ионов металла, проходят сквозь катодный слой, не испытывая ускорения.

С другой стороны, в сравнении с реакционным осаждением методом распыления или испарения, в случае вакуумно-дугового осаждения газовый компонент более энергетичен и активирован в связи со взаимодействием с энергетичными частицами потоков, испускаемых катодными пятнами. Активация – очень важный фактор, влияющий на стехиометрию формируемого композитного слоя. Так, тройная связь молекулы азота N_2 очень сильна. Такие частицы, падающие на поверхность, не участвуют ни в каких химических реакциях и с большой вероятностью отскакивают назад в приповерхностное пространство. Активированные частицы (N , N^* , N^+ , N_2^* , N_2^+ в случае азота) вступают в реакцию гораздо легче, чем молекула N_2 в основном состоянии. Реакции происходят преимущественно на поверхности: здесь требование сохранения энергии и момента легко выполняются, т.к. тело подложки поглощает любые излишки энергии или момента. Напротив, двухчастичные столкновения редко приводят к химическим связям – частицы чаще сталкиваются, не вступая в реакцию даже при наличии энергии, достаточной для преодоления энергетического барьера для вступления в реакцию.

Реакционное осаждение не всегда означает использование реакционного газа. Если используется более одного осаждаемого материала, то на поверхности они могут вступать в реакцию, формируя слой композита. Так, например, используя двухкатодный источник плазмы, на подложку можно направить потоки титана и углерода; указанные элементы могут вступить в реакцию с образованием TiC слоя.

Водяные пары и водород

Практически все процессы реакционного осаждения осуществляются в высоковакуумных рабочих камерах. В них остаточный газ состоит в основном из водяных паров при условии, что сколько-нибудь существенные течи отсутствуют. Водяной пар находится в термодинамическом равновесии с плёнкой воды, адсорбированной на всех поверхностях, в том числе на стенках камеры, на подложках и подложкодержателях. Толщина адсорбированного слоя зависит, главным образом, от температуры. Повышение температуры ведёт к смещению равновесия к более тонким адсорбированным слоям – это основа для систем «сушки прогревом». Вода может быть эффективно удалена путём комбинирования прогрева с ультрафиолетовым облучением внутрикамерными лампами, а также «промывкой» горячим азотом.

Возвращаясь к непрогреваемым камерам и внутрикамерной оснастке при комнатной температуре, с учётом изложенного можно констатировать присутствие в них воды. Десорбция водяной плёнки стимулируется энергией, поступающей на поверхность в различной форме, и это наиболее эффективно происходит при контакте поверхности с потоками плазмы. Например, в импульсной вакуумно-дуговой системе плазменный поток взаимодействует со всеми её компонентами, и поэтому водяные пары становятся составляющей этого потока, особенно сразу после зажигания дуги. Поскольку вода является одним из компонентов плазмы, не удивительно, что в конденсируемом покрытии обнаруживаются водород и кислород. Такие свойства как твёрдость, модуль упругости и показатель преломления композитных плёнок, содержащих смесь оксидов с гидроксидами, будут отличаться от соответствующих показателей плёнок на основе оксидов. В случае осаждения нитридов плёнки могут содержать неожиданно большие количества кислорода и водорода.

Мерами ослабления нежелательного поглощения водорода являются: (i) улучшение вакуумных условий в технологической системе, (ii) работа в режиме постоянного тока, а не в импульсном, (iii) прогрев подложки.

Источником водорода, попадающего в конденсат, может быть не только вода. Этот газ может быть введен в рабочую камеру преднамеренно, например, при использовании газообразных углеводородов для получения покрытий на основе карбидов. Поглощение водорода сильно зависит от температуры. Так плёнки, осаждённые при температуре подложки 500°C и ниже, содержали большое количество водорода, в то время как в плёнках, осаждённых при 600°C , водород практически отсутствовал. Безводородные плёнки по износостойкости и антиэрозионным качествам превосходят водородсодержащие плёнки.

Для многих подложек очень высокие температуры недопустимы из-за нежелательных фазовых изменений (потеря твёрдости инструментальными сталями) или необратимых повреждений (в изделиях из полимеров). Поэтому в каждом случае следует рассматривать, какой уровень концентрации кислорода и водорода требуется, и какой – допустим. Краткие сведения о воде и водороде приведены здесь с целью предостеречь читателя от возможной недооценки их роли в процессах вакуумно-дугового осаждения покрытий.

Осаждение нитридных покрытий из хаотизированных потоков плазмы

В результате изучения влияния давления газа на параметры процесса конденсации обнаружено повышение скорости осаждения покрытий в области повышенных давлений азота (свыше ~ 1 Па). Так в работе [54] при исследовании процесса формирования покрытий на основе нитрида титана в системе с фокусировкой плазменного потока обнаружен рост скорости осаждения конденсата при давлении около 5 Па. Этот эффект авторы объясняют снижением плотности конденсата при таких давлениях газа. Исследования процесса осаждения покрытий из нитридов титана в системе со встречными плазменными потоками (системе формирования радиальных потоков – СФРП) [55] показали рост скорости осаждения в области давлений 1 – 2,5 Па. Это явление авторы объясняют увеличением радиального потока частиц вследствие хаотизации плазмы в центре системы, где происходит встреча, и смешение двух первичных потоков в результате столкновения ионов металла с частицами газа. При горении дуги в режиме с положительным анодным падением потенциала (давление порядка 5 – 6 Па) также наблюдаются повышенные скорости роста толщины конденсата [56]. Горение дуги с положительным анодным падением потенциала характеризуется значительным (до 40 – 50 В) ростом напряжением горения разряда. По мнению авторов, это, в свою очередь, ведёт к повышению степени фокусировки плазменного потока, что и обуславливает рост скорости осаждения нитридных покрытий.

Результаты исследований, приведенные в цитируемых работах [54 – 56] дополнены данными, полученными Леоновым и Хороших, изучавших влияние давления азота и некоторых других рабочих газов (O_2 , Ar), геометрии и потенциала смещения на подложке, а также индукции магнитного поля на процесс осаждения покрытий из потоков плазмы вакуумной дуги [57 – 59]. Полученные ими результаты могут быть кратко сформулированы следующим образом:

- Характер влияния давления разных газов (N_2 , O_2 , Ar) на скорость осаждения покрытий различен.
- При давлении азота 1,5 – 5,0 Па происходит повышение скорости осаждения покрытий, существенно зависящее от размеров подложки.
- Особенностью процесса осаждения покрытий из нитрида титана является повышение плотности потока массы катодного материала (титана) в приосевой области плазменного потока при давлении азота 2 – 10 Па.
- При горении дуги в присутствии азота в области давлений 1,5 – 5,0 Па наблюдается высокая степень корреляции зависимостей ионного тока и скорости осаждения нитридных покрытий на поверхность конденсации от величины магнитного поля. В области более низких давлений азота (0,5 – 0,8 Па) подобная корреляция отсутствует.
- С повышением давления газа в разрядном пространстве происходит увеличение концентрации плазмы, обусловленное снижением энергии ионов металла при столкновении с молекулами газа. Эти столкновения приводят также к потере направленности плазменного потока, т.е. к хаотизации плазмы.
- Снижение энергии ионов и хаотизация плазменного потока обуславливают высокие скорости осаждения покрытий. Критерием малости размеров обрабатываемых изделий служит протяжённость слоя объёмного заряда ионов на границе плазма-подложка.
- Влияние потенциала смещения на скорость конденсации особенно сильно проявляется в случае цилиндрических подложек малого диаметра, обрабатываемых в присутствии азота. Для таких подложек обнаружен существенный (примерно в 4 раза) рост скорости осаждения с повышением отрицательного потенциала смещения подложки в диапазоне ~ 100 – 700 В и давления газа $\sim 0,3$ – 2,5 Па.
- Покрытия, получаемые при повышенных давлениях азота, обладают высокими механическими характеристиками. Отличия в свойствах покрытий, осажённых на лицевой по отношению к источнику плазмы и на обратной стороне образца, связаны с влиянием капельной фазы эрозии катода, присутствующей на лицевой стороне поверхности образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ более полусотни наиболее известных работ, опубликованных, главным образом, на протяжении двух последних десятилетий, позволил получить более-менее определённое представление о физике явлений, представляющих основу технологических процессов вакуумно-дугового осаждения покрытий и поверхностного модифицирования материалов. Рассмотрены вопросы, касающиеся высокоэнергетической конденсации и субимплантации, включая явления эмиссии вторичных электронов, самораспыления, ионного травления, ионной имплантации и осаждения погружением в плазму металлов. Проиллюстрирована зависимость свойств плёнок (структуры, уровня внутренних напряжений, адгезии и др.), полученных высокоэнергетической конденсацией, от параметров процесса осаждения; показана роль потенциала смещения подложки и плазмы в пространстве между катодом и подложкой. Рассмотрены особенности дугового разряда в вакууме и в присутствии газов (инертных и химически активных), взаимодействие металлической плазмы с газовой мишенью, роль водяных паров и водорода в процессе синтеза покрытий на основе соединений металлов с неметаллами, описаны особенности конденсации из хаотизированных потоков плазмы. Полученная картина физических явлений в процессе синтеза покрытий осаждением из плазмы вакуумной дуги может быть полезной при разработке технологических процессов создания новых функциональных покрытий.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. Colligon J.S. Energetic condensation: processes, properties, and products // *J. Vac.Sci. Technol.* - 1995. – Vol.A 13. – P.1649–1657.
2. Anders André. Cathodic Arcs – From Fractal Spots to Energetic Condensation. – Springer, 2008. – 540 p.
3. Greene J.E., Nucleation, film growth, and microstructural evolution // in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Bunshah, R.F., (Ed.), 2 nd ed. – NJ: Noyes, Westwood, 1994. – P. 681–739.
4. Hubler G.K., Sprague J.A. Energetic particles in PVD technology: particle surface interaction processes and energy-particle relationships in thin film deposition // *Surf. Coat. Technol.*– 1996. – Vol. 81.– P. 29–35.
5. Xu S., Evans B.L. Nucleation and growth of ion beam sputtered metal films // *J. Mat. Sci.*– 1992.– Vol. 27.– P. 3108–3117.
6. Gill S.P.A. Self-organised growth on strained substrates: the influence of anisotropic strain, surface energy and surface diffusivity // *Thin Solid Films.*– 2003.– Vol. 423.– P. 136–145.
7. Petrov I., Barna P.B., Hultman L., Greene J.E. Microstructural evolution during film growth, // *J. Vac. Sci. Technol.* – 2003.– Vol. A 21. – P. S117–S128.
8. Uhlmann S., Fraunheim T., Lifshitz Y. Molecular-dynamics study of the fundamental processes involved in subplantation of diamondlike carbon // *Phys. Rev. Lett.*– 1998. – Vol. 81. – P. 641–644.
9. Lifshitz Y., Kasai S.R., Rabalais J.W., Eckstein W. Subplantation model for film growth from hyperthermal species // *Phys. Rev.*– 1990.– Vol. B 41 – P. 10468–10480.
10. Ronning C. Ion-beam synthesis and growth mechanism of diamond-like materials // *Appl. 2003 Phys.* – Vol. A 77. – P 39–50.
11. Carlson T.A., Nestor C.W., Wasserman N., McDowell J.D. Calculated ionization potentials for multiply charges ions // *Atomic Data.* –1970. – No. 2. – P. 63–99.
12. Lide D.R., (ed.) *Handbook of Chemistry and Physics*, 81st Edition. – New York: CRC Press, Boca Raton, 2000.
13. Burgdörfer J. and Meyer F. Image acceleration of multiply charged ions by metallic surfaces // *Phys. Rev.* –1993. –Vol. A 47. – P.R20–R22.
14. Haägg L., Reinhold C.O., Burgdörfer J. Energy gain of highly charged ions in front of LiF // *J. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* –1997. – Vol. B 125. – P. 133–137.
15. Winter, H., Aumayr F. Interaction of slow HCl with solid surfaces // *Physica Scripta.* –2001. – Vol. 92. – P. 15–21.
16. Schenkel T., Barnes A.V., Niedermayr T.R., et al. Deposition of potential energy by slow, highly charged ions // *Phys. Rev. Lett.*–1999. – Vol. 83. – P. 4273–4276.
17. Al-Nimr M.A., Arpacı V.S. Picosecond thermal pulses in thin metal films // *Appl. Phys.* –1999. – Vol. 85 – P. 2517–2521.
18. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings // *Surf. Coat. Technol.* –2000. – Vol.125. – P. 322–330.
19. Anders A., Yushkov G. Measurements of secondary electrons emitted from conductive substrates under high-current metal ion bombardment // *Surf. Coat. Technol.* –2001. – Vol. 136 – P. 111–116.
20. Kress J.D., Hanson D.E., Voter A.F., Liu C.L., Liu X.Y., Coronell D.G. Molecular dynamics simulation of Cu and Ar ion sputtering of Cu (111) surfaces // *J. Vac. Sci. Technol.* –1999. – Vol. A 17. – P. 2819–2825.
21. Hanson D.E., Stephens B.C., Saravanan C., Kress J.D. Molecular dynamics simulations of ion self-sputtering of Ni and Al surfaces // *J. Vac. Sci. Technol.*– 2001.– Vol. A 19. – P. 820–825.
22. Movchan B.A., Demchishin A.V. Investigation of the structure and properties of thick vacuum-deposited films of nickel, titanium, tungsten, alumina and zirconium dioxide // *FMM* – 1969.– Vol.26, No. 4. – P. 653–660.
23. Thornton, J.A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1974.– Vol. 11.– P. 666–670.
24. Oettel H., Wiedemann R., Preiler S. Residual stresses in nitride hard coatings prepared by magnetron sputtering and arc evaporation // *Surf. Coat. Technol.* – 1995. – Vol.74–75. P. 273–278.
25. Vlasveld A.C., Harris S.G., Doyle E.D., Lewis D.B., Munz W.D. Characterization and performance of partially filtered arc TiAlN coatings // *Surf. Coat. Technol.* – 2002. – Vol. 149. – P. 217–223.
26. Brown I. G., Anders A., Anders S., et al. Plasma synthesis of metallic and composite thin films with atomically mixed substrate bonding // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* – 1993. – Vol. 80/81. P. 1281–1287.
27. Anders A., Anders S., Brown I. G., Dickinson M. R., MacGill R. A. Metal plasma immersion ion implantation and deposition using vacuum arc plasma sources // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1994. – Vol. 12. –P. 815–820.
28. Strel'nikij V.E., Aksenov I.I. DLC films. – Kharkov: “Kontrast” – 2006, 344 p.
29. Anders S., Callahan D. L., Pharr G. M., Tsui T. Y., Bhatia C. S. Multilayers of amorphous carbon prepared by cathodic arc deposition // *Surf. Coat. Technol.*– 1997.– Vol. 94/95.– P. 189–194.
30. Lim S. H. N., McCulloch D. G, Bilek M. M. M., McKenzie D. R. Minimization of intrinsic stress in titanium nitride using a cathodic arc with plasma immersion ion implantation // *J. Appl. Phys.* – Vol. 93. – P. 4283–4288.
31. Hörling A., Hultman L., Odén M., Sjöln J., Karlsson L. Mechanical properties and machining performance of Ti Al N-coated cutting tools // *Surf. Coat. Technol.* – 2005. – Vol. 191. – P. 384–392.
32. Hörling A., Hultman L., Odén M., Sjöln J., Karlsson L. Thermal stability of arc evaporated high aluminum-content Ti Al N thinfilms // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 2002 – Vol. 20. – P. 1815–1823.
33. Pelletier J., Anders A. Plasma-Based Ion Implantation and Deposition. A Review of Physics, Technology, and Applications // *IEEE transactions on plasma science.* – 2005. – VOL. 33, No. 6. – P. 1945–1959.
34. Bilek M. M. M., Tarrant R. N., McKenzie D. R., Lim S. H. N., McCulloch D. G. Control of stress and microstructure in cathodic arc deposited films // *IEEE Trans. Plasma Sci.* – 2003.– Vol. 31, No. 5.– P. 939–944.
35. Bilek M. M. M., McKenzie D. R., Moeller W. Use of low energy and high frequency PBII during thin film deposition to achieve relief of intrinsic stress and microstructural changes // *Surf. Coat. Technol.* –2004. – Vol. 186. – P. 21–28.
36. Anders A. Yushkov G. Y. Ion flux from vacuum arc cathode spots in the absence and presence of magnetic fields // *J. Appl. Phys.* – 2002. – Vol. 91, – P. 4824–4832.
37. McKenzie D. R Bilek M. M. M. Thermodynamic theory for preferred orientation in materials prepared by energetic condensation // *Thin Solid Films.* – 2001. – Vol. 382. – P. 280–287.

38. Coeur F. Le, Lagarde T., Pelletier J., Arnal Y., Burke R. Distributed electron cyclotron resonance plasma immersion for large area ion implantation // *Rev. Sci. Instrum.* – 1998. – Vol. 69. – P. 831–836.
39. Goebel D. M., Adler R. J., Beals D. F., Reass W. A., Pulser technology // in *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*, Anders A., (ed). – New York: Wiley. – 2000. – P. 467–513.
40. Collins G., Hutchings R., Short K. T., Tendys J., van der Valk C. H. Development of a plasma immersion ion implanter for the surface treatment // *Surf. Coat. Technol.*, vol. 84, pp. 537–543.
41. Aksenov I.I. Andreev, Bren' V.G. et al. Pokrytiya, poluchennyye kondensatsiei plazmennyykh potokov v vakuume (sposob kondensatsii s ionnoi bombardirovkoi) // *UFZh*. – 1979. – T. 24, No. 4. – P. 515–525.
42. Hanson D.E., Stephens B.C., Saravanan C., Kress J.D. Molecular dynamics simulations of ion self-sputtering of Ni and Al surfaces // *J. Vac. Sci. Technol.* – 2001. – Vol. A 19. – P. 820–825.
43. Aksenov I.I., Belous V.A., Padalka V.G., Khoroshikh V.M. Poluchenie pokrytii na osnove okisi alyuminiya iz separirovannogo potoka plazmy vakuumnoi dugi // *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. – 1977. – No. 6. – P. 89–92.
44. Anders A., (ed.) *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*. – New York: John Wiley & Sons. – 2000.
45. Conrad J.R., Radtke J.L., Dodd R.A., Worzala F.J., Tran N.C. Plasma source ion-implantation technique for surface modification // *J. Appl. Phys.* – 1987. – Vol. 62. – P.4591–4596.
46. Brown I.G., Godechot X., Yu K.M. Novel metal ion surface modification technique // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – Vol. 58. – P. 1392–1394.
47. Anders A. From plasma immersion ion implantation to deposition: a historical perspective on principles and trends // *Surf. Coat. Technol.* – 2002. – Vol.156. – P.3–12.
48. Mattox D.M. Film deposition using accelerated ions // *Electrochem. Technol.* – 1964. – Vol.2. – P.295–298.
49. Anders A., Anders S., Brown I.G., Dickinson M.R., MacGill R.A. Metal plasma immersion ion implantation and deposition using vacuum arc plasma sources // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1994. – Vol. B 12. – P. 815–820.
50. Bilek M.M.M., McKenzie D.R., Moeller W. Use of low energy and high frequency PBII during thin film deposition to achieve relief of intrinsic stress and microstructural changes // *Surf. Coat. Technol.* – 2004. – Vol. 186. – P. 21–28.
51. Bilek M.M.M., Tarrant R.N., McKenzie D.R., Lim S.H.N., McCulloch D.G. Control of stress and microstructure in cathodic arc deposited films // *IEEE Trans. Plasma Sci.* – 2003. – Vol. 31. – P. 939–944.
52. Mesyats G. A. *Cathode phenomena in a vacuum discharge*. – M.: Nauka, 2000.
53. Kühn M., Richter F. Characteristics in reactive arc evaporation // *Surf. Coat. Technol.* – 1997. – Vol 89. – P. 16–23.
54. Aksenov I.I., Antuf'yev Yu.P., Bren' V.G., Khoroshikh V.G. Vliyanie davleniya gaza v reaktsionnom obyeme na protsess sinteza nitridov pri kondensatsii plazmy metallov // *Khimiya vysokikh energii*. – 1986. – Vol. 20.– No.1. – P. – 82–86.
55. Aksenov I.I., Khoroshikh V.M., Lomino N.S., Ovcharenko V.D., Zadneprovskij Yu.A. Transformation of axial vacuum-arc plasma flows into radial streams and their use in coating deposition // *IEEE Trans. Plasma Sci.* – 1999. – Vol. 27. - No.4. – P.1026–1029.
56. Aksenov I.I., Khoroshikh V.M. A low-pressure steady-state arc with a positive anode potential drop and its use in coating processes // *Proc 18 ISDEIV, The Netherland, Eindhoven*. – 1998. – Vol. 2. – P. 577–580.
57. Khoroshikh V.M., Leonov S.A., Belous V.A. Vliyanie geometrii podlozhki na protsess kondensatsii ionno-plazmennyykh pokrytij // *VANT*. “Vacuum, chistye metally, sverkhprovodniki”. – 2008. – Vol. 37. – No.1. – P. 72–76.
58. Khoroshikh V.M., Leonov S.A. O kharaktere vliyaniya razlichnykh gazov na protsess kondensatsii pokrytij iz plazmy vakuumnoi dugi // *Fizicheskaya inzheneria poverkhnosti*. – 2009. – Vol. 7. – No.3. – P. 268–272.
59. Leonov S.A., Khoroshikh V.M. Osazhdenie ionno-plazmennyykh pokrytij iz khaotizirovannykh potokov plazmy vakuumnoi dugi // *Preprint KhFTI 2013-4*. – Kharkov: NNTs KhFTI, 2013. – 56 p.