



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ  
(национальный исследовательский университет)»

---

На правах рукописи

**ИВАНОВ НИКОЛАЙ АНДРЕЕВИЧ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА МНОГОСЛОЙНЫХ  
КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ Ta/W, НАПЫЛЕННЫХ СИСТЕМОЙ  
ИНВЕРТИРОВАННЫХ МАГНЕТРОНОВ**

Специальность 2.6.5.

Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор

Лозован Александр Александрович

Москва 2023 г.

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ Ta/W.....	9
1.1 Нанесение W покрытий на медь.....	10
1.2. Нанесение Ta покрытий на медь .....	12
1.3. Нанесение Ta-W покрытий на различные подложки .....	20
1.3.1. Нанесение Ta-W покрытий на медь .....	20
1.3.2. Нанесение Ta/W покрытий на нержавеющую сталь и кремний .....	30
1.3.3. Нанесение Ta/W, Ta и W покрытий на сталь с пониженной активацией RAFM.....	38
1.4. Наноразмерные многослойные Ta-W композитные покрытия .....	43
1.4.1. Наноразмерные многослойные металлические .....	44
композиционные покрытия .....	44
1.4.2. Мультишкалярные многослойные Ta/W композитные покрытия .....	47
1.5. Выводы по главе 1. Постановка цели и задач работы.....	53
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	56
2.1. Материалы моно и многослойных металлических композиций и подложек .....	56
2.2. Установка напыления многослойных композитов системой инвертированных магнетронов.....	57
2.2.2. Установка напыления с системой инвертированных магнетронов. Модернизация установки .....	59
2.3. Режимы формирования монослойных Ta и W покрытий.....	68
2.4. Выводы по главе 2.....	73
ГЛАВА 3. НАПЫЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ TA И W .....	74
3.1. Монослойные покрытия Ta.....	74
3.2. Монослойные покрытия W .....	78
3.3. Выводы по главе 3.....	84

ГЛАВА 4. НАПЫЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЯ ТОЛСТЫХ ЧЕТЫРЕХСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ Ta/W/Ta/W .....	85
4.1. Режимы формирования толстых четырехслойных покрытий Ta/W/Ta/W .....	85
4.2. Исследование текстуры в толстом четырехслойном покрытии.....	87
4.3. Измерение остаточных напряжений в толстом четырехслойном покрытии Ta/W/Ta/W.....	93
4.4. Выводы по главе 4.....	96
ГЛАВА 5. МУЛЬТИСКАЛЯРНЫЕ МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ TA/W .....	98
5.1. Методика формирования мультискалярных многослойных композитных покрытий Ta/W.....	98
5.2. Исследования мультискалярных многослойных композитных покрытий Ta/W.....	102
5.3. Выводы по главе 5.....	108
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	109
Литература .....	112
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	126

## ВВЕДЕНИЕ

Тугоплавкие покрытия, прежде всего на основе W, являются перспективными для различных наукоемких областей применения, таких как термобарьерные покрытия для деталей будущих термоядерных реакторов, (например, ITER), которые будут подвергаться экстремальным тепловым нагрузкам и ионной бомбардировке, а также для других теплонагруженных изделий, например, деталей авиационных двигателей. Для таких покрытий необходимо повысить термомеханическую стабильность в отношении расслоения и механические характеристики. Добавление в W покрытие Ta представляет особый интерес, поскольку обеспечивает качественную связь покрытия с подложкой при большой разнице коэффициентов термического расширения. Широкий спектр возможных применений Ta/W покрытий приводит к большому диапазону их толщин – от толстых до наноразмерных.

Значительные перспективы существенного повышения механических характеристик имеют мультискалярные покрытия, представляющие собой композиционно-модулированные многослойные материалы, обычно состоящие из пакетов чередующихся нанослоев двух материалов и слоев микронного масштаба одного из этих же материалов.

Для нанесения мультискалярных TaW покрытий обычно используют импульсное лазерное осаждение, электро-осаждение и распыление планарными магнетронами постоянного тока. Для промышленности необходимо обеспечить нанесение с высокой скоростью покрытий на детали сложной формы. Данная задача может быть решена напылением покрытия инвертированными магнетронами. В литературе нами не обнаружено сведений о результатах работ по данному направлению.

Исходя из вышеизложенного следует, что исследования и разработка многослойных композитных покрытий Ta/W, напыленных системой инвертированных магнетронов весьма **актуальны**.

**Объект исследования** – покрытия системы Ta-W.

**Предмет исследования** – методики формирования покрытий системы Ta-W, а также изучение условий напыления, структуры, химического и фазового состава полученных покрытий.

**Цель работы** заключается в разработке метода синтеза многослойных композитных покрытий Ta/W с толщиной слоев различного масштаба системой инвертированных магнетронов.

Для достижения указанной цели решали следующие **задачи**:

1. Модернизация магнетронной распылительной системы установки магнетронного напыления.
2. Проведение экспериментов по напылению монослойных покрытий Ta и W.
3. Проведение экспериментов по напылению толстых многослойных композитных покрытий Ta/W.
4. Проведение экспериментов по формированию мультискалярных многослойных композитных покрытий Ta/W.
5. Исследование химического и структурно-фазового состава, и свойств опытных образцов покрытий.

**Методология и методы исследований.** Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых в области создания многослойных композитных покрытий. Для решения поставленных задач в работе применялись современные экспериментальные и расчетные методы исследования и оборудования: оптическая и электронная микроскопия, локальный рентгеноспектральный анализ, рентгенофазовый анализ и бесконтактная профилометрия.

**Научная новизна:**

1. Показано, что закономерности текстурообразования в четырехслойном толстом Ta/W/Ta/W покрытии, полученном с помощью распылительной системы инвертированных магнетронов, зависят в основном от напряжения на подложке, но отличаются для слоев W и Ta. При этом при величине напряжения на подложке -100 В реализуется особый механизм

текстуробразования, который проявляется в реализации эпитаксиального соотношения между ориентировками слоев. При этом для цилиндрической подложки сильная текстура (111) первого Ta слоя воспроизводится всеми последующими тремя слоями, а при плоской подложке образуется псевдомонокристалльная (111) текстура с шириной текстурного максимума  $12^{\circ}$ - $14^{\circ}$ .

2. Наличие монокристалльной (111) текстуры Ta соответствует максимальной величине модуля Юнга и, соответственно, сил межатомной связи нормально плоскости покрытия, что предполагает в многослойных покрытиях с внешним Ta слоем высоких трибологических характеристик.

3. В первом Ta слое псевдомонокристалльного покрытия остаточные напряжения составили  $-3,1$  ГПа, а в 4-м W слое покрытия  $-2,0$  ГПа, что связано с релаксацией напряжений в промежуточных слоях, а также с тем фактом, что разница значений ТКЛР между первым Ta слоем и Si подложкой в 5 раз превышает разницу между 4-м W слоем и 3-им Ta слоем.

4. Впервые с помощью системы инвертированных магнетронов получено опытное мультискалярное многослойное покрытие Ta-Ta/W, исследована его текстура и обнаружены новые закономерности ее формирования при напылении на плоскую и цилиндрическую подложки.

5. Показано, что микротвердость мультискалярных покрытий, полученных с помощью системы инвертированных магнетронов, существенно выше микротвердости обычных аналогичных по составу многослойных покрытий.

### **Практическая значимость работы**

1. Разработано толстое четырехслойное Ta/W/Ta/W покрытие и найдены технологические варианты получения покрытий с контролируемой кристаллографической ориентацией.

2. Разработана методика применения систем инвертированных магнетронов для формирования мультискалярных композитных покрытий.

3. Разработано оборудование для изготовления многослойных покрытий с помощью системы инвертированных магнетронов.

4. Результаты работы использованы в научно-исследовательской и производственной деятельности ООО Научно-технический центр «СИЛАТЕ» по нанесению защитных покрытий на оснастку сложной формы для изготовления высокотемпературных фильтроэлементов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 22-19-00330 (диссертант является исполнителем проекта).

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Закономерности влияния параметров напыления на текстуру, фазовый состав, морфологию и остаточные напряжения в монослойных покрытиях, полученных инвертированными магнетронами.

2. Результаты исследований формирования толстых многослойных композитных покрытий Ta/W с контролируемой текстурой с помощью системы инвертированных магнетронов.

3. Результаты исследований формирования мультискалярных многослойных композитных покрытий Ta/W системой инвертированных магнетронов.

4. Результаты экспериментальных исследований структуры, фазового состава и морфологии многослойных композитных покрытий системы Ta-W.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается необходимым объемом экспериментальных исследований, применением комплекса современных методов исследования, использованием сертифицированного оборудования, воспроизводимостью результатов измерений.

**Публикации.** Результаты диссертационной работы опубликованы в 12 печатных изданиях, из которых 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и 4 статьи, индексируемых в международной системе цитирования Scopus.

**Личный вклад автора.** Все вошедшие в диссертационную работу результаты получены лично автором либо при его непосредственном участии.

Интерпретация основных научных результатов осуществлялась с соавторами публикаций.

**Апробация результатов работы.**

Основные результаты диссертации докладывались на 6-ти Международных и Всероссийских конференциях: Международной конференции «Авиация и космонавтика (г. Москва, 2019 г.); Международной научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (г. Москва, 2018 г., 2019 г., 2021 г.), Международной молодежной научной конференции «Гагаринские чтения» (г. Москва, 2018 г.); 14-ой Международной конференции «Пленки и покрытия – 2019» (г. Санкт-Петербург, 2021 г.).

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 137 наименований и приложений. Работа содержит 126 страниц машинописного текста, 48 рисунков и 18 таблиц.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ Ta/W

Вольфрам, сочетающий в себе такие свойства, как высокая температура плавления, высокая плотность и износостойкость, а также низкое отношение распыления и низкая водородная проницаемость, является одним из основных кандидатов на материал первой стенки термоядерных реакторов [1]. Подход к улучшению механических свойств вольфрама заключается в его легировании танталом [2]. Тантал представляет собой переходный металл, имеющий высокую температуру плавления, высокую прочность и низкое электрическое сопротивление, а также высокую химическую инертность при температуре до 150 °С.

Сплавы Ta-W обладают более высокой коррозионной стойкостью и лучшими механическими свойствами по сравнению с чистым танталом. Однако получение этих сплавов затруднено из-за их высокой температуры плавления [3]. Вольфрам, легированный танталом (5%), обладает пониженной хрупкостью и пониженной задержкой дейтерия по сравнению с чистым вольфрамом [4].

Ta-W покрытия широко используются в микроэлектронике в качестве диффузионных барьеров и металлизированных слоев, а также износостойких покрытий [5, 6]. Для получения наноструктурных покрытий из тугоплавких металлов используются методы ионно-плазменного осаждения [5-11]. Наноструктурированные металлические покрытия, в отличие от микрокристаллических аналогов, могут иметь более высокую твердость, прочность и износостойкость [12, 13]. Например, магнетронные нанокристаллические покрытия тантала имеют твердость ~ 11,6 ГПа [8], а нанокристаллические и аморфные Ta-W покрытия с концентрацией вольфрама 7,9 ... 9,2 ат. % имеют твердость 14,9 и 17,11 ГПа соответственно [14]. Нанокристаллические покрытия на основе двух металлов имеют значительно более высокую радиационную стойкость, чем у

мелкокристаллических покрытий, и перспективны для использования в условиях ионного облучения [15]. Для проведения подобных исследований в основном используются планарные магнетроны, Сообщений о нанесении указанных слоев инвертированными магнетронами нами в литературе не обнаружено, хотя известно [16, 17], что они обеспечивают более высокую скорость осаждения и весьма привлекательны для напыления покрытий на подложки сложной формы.

Итак, особый интерес представляет получение композитных наноструктурных покрытий напылением инвертированными магнетронами, обладающих высокой твердостью и прочностью на основе W. Перспективно также решение ряда задач напыления толстых покрытий (например, защитных покрытий на артиллерийские стволы). При этом предварительно следует изучить сведения о напылении W другими методами и исследовании их структуры и механических свойств в зависимости от условий формирования.

### **1.1 Нанесение W покрытий на медь**

В последние годы, с реализацией Международного плана экспериментальных термоядерных реакторов, материалы, обращенные к плазме (PFM – plasma-facing materials), привлекли значительное внимание [18, 19]. Сообщалось, что комбинация покрытия из твердого сплава и подложки из теплоотводящего материала использовалась в качестве PFM отклоняющих компонентов в термоядерных реакторах из-за их высокой температуры плавления, высокой стойкости к распылению и износу, хорошей теплопроводности и других выдающихся комплексных характеристик [20, 21, 22]. Являясь важным направлением исследований PFM, W-покрытие на медной подложке имеет очень важное исследовательское и прикладное значение, которое может защитить внутреннюю вакуумную стенку и различные внутренние компоненты от прямого облучения высокотемпературной плазмой [23, 24].

Поэтому были предложены различные методы в попытке изготовить W-покрытие на подложке меди (Cu): механическое легирование, метод химического осаждения из паровой фазы (CVD) и метод физического осаждения из паровой фазы (PVD). Liu и др. [25] сообщили, что W-покрытие было нанесено на сплав Cu с использованием технологии электроосаждения, которое было компактным и однородным без каких-либо примесей. Monclús et al. [26] исследовали микроструктуру и механические свойства многослойных покрытий Cu/W, нанесенных с помощью аппарата сбалансированного магнетронного распыления, и результаты показали, что твердость не зависела от толщины слоя и быстро снижалась с температурой в отличие от наноразмерных металлических многослойных покрытий Cu/Nb. Ван и др. [27] сообщили, что W-покрытие было нанесено на сплав CuCrZr методом вакуумно-плазменного напыления с промежуточным слоем Ti, которое продемонстрировало отличные характеристики при испытании на реакцию с тепловым потоком. Это указывает на то, что W-покрытие, нанесенное различными способами модификации поверхности на подложку Cu, постепенно становится предпочтительным материалом для их потенциального использования в атомной промышленности.

Однако, поскольку W и Cu не обладают растворимостью друг в друге и имеют явные различия в физических свойствах, таких как температура плавления, модуль упругости и коэффициент теплового расширения, очень сложно реализовать прямое металлургическое сочетание покрытия W и подложки Cu с помощью текущего традиционного процесса [28]. Это приводит к плохой адгезии, которая легко трескается или отслаивается, ограничивая их применение. Таким образом, крайне важно принять соответствующие меры для проектирования и исследования новой матрицы покрытий для дальнейшего развития. Покрытия, полученные методом легирования поверхности плазмой двойного накала (DGP), демонстрировали удовлетворительную сочетаемость с подложкой. Qiu и др. [29] обнаружили, что покрытие W/Mo было металлургически связано с подложкой из стали и

обладало превосходной износостойкостью. Исследования Yi [30] продемонстрировали, что предварительная обработка диффузией Nb в покрытии NbN с помощью технологии DGP обеспечивает высокую прочность соединения, механические свойства и показатели износостойкости. Можно сделать вывод, что различные металлические покрытия, включая несмешивающиеся металлы, могут быть непосредственно металлургически объединены с подложкой с помощью технологий поверхностного легирования, например, обработкой плазмой двойного свечения, либо использованием подходящей прослойки между W и Cu, перспективной которой является Ta.

## 1.2. Нанесение Ta покрытий на медь

Существуют две разные структуры Ta: объемная ОЦК-структура  $\alpha$ -Ta ( $a = 0,33058$  нм) и метастабильная тетрагональная фаза  $\beta$ -Ta ( $a = 0,534$  нм,  $c = 0,994$  нм). Метастабильная фаза в основном наблюдается в тонких пленках, осажденных распылением, и сообщалось о ее зависимости от толщины пленки и условий осаждения. В работе [31] исследовали структуру и кристаллографическую ориентацию пленок Ta, напыленных магнетроном постоянного тока, с помощью дифракции рентгеновских лучей после приготовления и отжига.

Пленки Ta наносились на различные материалы подслоя (Al, SiO<sub>2</sub> и Cu). Для многослойных материалов варьируются толщина одного слоя и параметры распыления. Замечено, что структура Ta после осаждения в основном зависит от материала подложки или подслоя.

Методом рентгеновской дифракции (в том числе и малоугловой) – измерялась периодичность многослойности, а также общая толщина пленок. Как показали контрольные измерения, колебания толщины слоя вдоль подложки и при изменении условий осаждения находятся в пределах 5 %. Были получены рентгенограммы нескольких мультислоев Ta/Cu. Высокая

отражательная способность рентгеновских лучей под малыми углами показала, что эти мультислои имеют резкие границы раздела в соответствии с нерастворимостью Cu и Ta. Количество наблюдаемых пиков и затухание для больших углов  $\theta$  дают информацию о качестве пленки, т.е. о шероховатости поверхности и интерфейса.

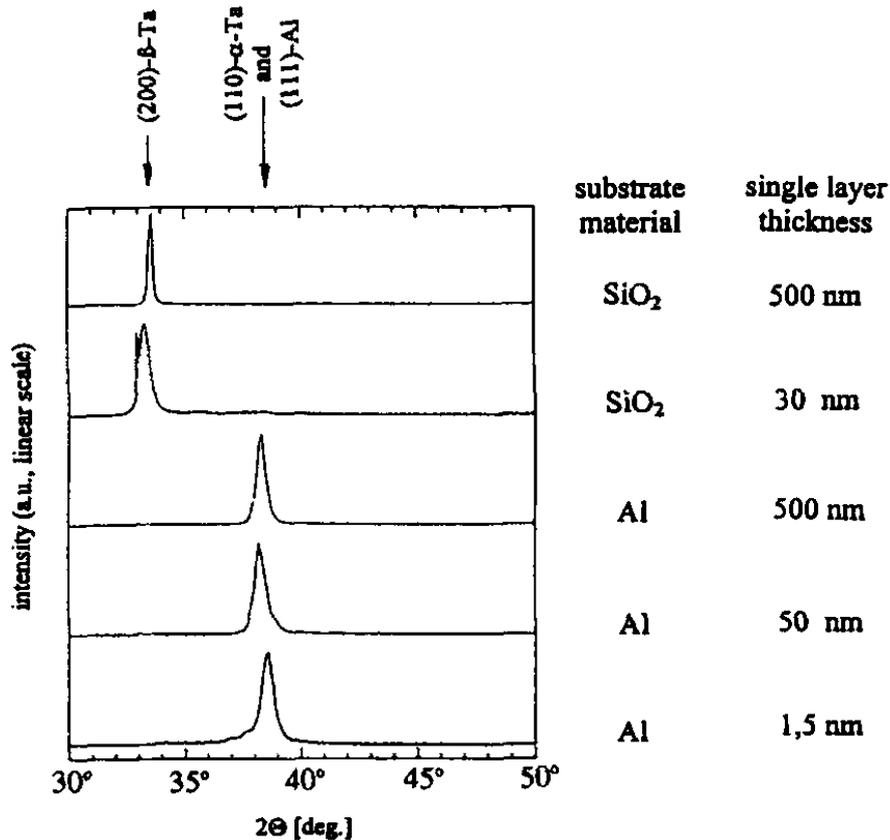


Рисунок 1. Рентгенограммы слоев Ta, напыленных на SiO<sub>2</sub> или Al толщиной 500 нм. Пленки толщиной 1,5 и 50 нм состоят из мультислоев с одинаковой толщиной отдельных слоев.

Как показано на рисунке 1, основное влияние на структуру осаждаемого слоя Ta оказывает материал подложки. При напылении на Al с текстурой (111) наблюдается только ОЦК  $\alpha$ -Ta с ориентацией (110), тогда как слои, нанесенные как на SiO<sub>2</sub>, так и на Cu, образуют тетрагональный  $\beta$ -Ta.  $\beta$ -Ta на SiO<sub>2</sub> имеет текстуру (100) на что указывает пик (200)  $\alpha$ -Ta. Однако

предпочтительная ориентация слоев Ta, выращенных на подслоях Cu с текстурой (111), зависит от толщины слоя, как показано на рисунке 2.

При отжиге до 700 °С зерна  $\beta$ -Ta с ориентацией (100) меняют свою ориентацию, и метастабильная  $\beta$ -фаза превращается в равновесную  $\alpha$ -фазу с текстурой (110). Температура структурного превращения снижается с увеличением толщины слоя Ta.

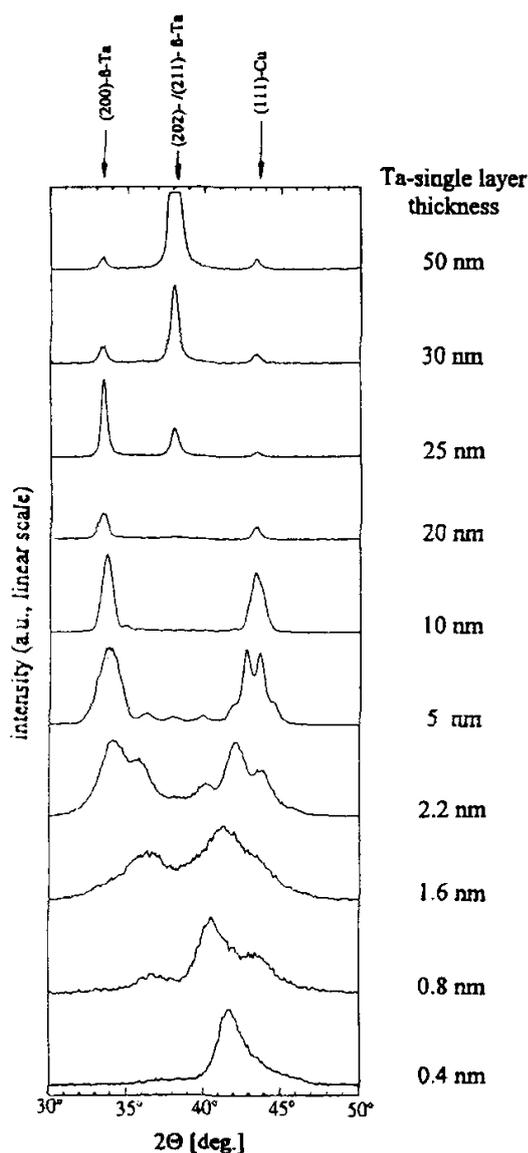


Рисунок 2. Рентгенограммы слоев Ta на Cu одинаковой толщины, за исключением 0,4 нм и 0,8 нм (толщина слоя Cu 1,6 нм). Образцы с толщиной слоя 10 нм и менее состоят из мультислоев.

Высокотемпературное поведение мультислоя Cu/ $\beta$ -Ta было исследовано в работе [32] с помощью ПЭМ *ex situ* и *in situ*. Наблюдали, что мультислой претерпевает радикальные микроструктурные изменения, когда  $\beta$ -Ta превращается в  $\alpha$ -Ta во время отжига от 500 °C до 800 °C. Также сообщается, что при отжиге при 500 °C или 600 °C на границе раздела Cu/ $\beta$ -Ta образуется аморфный слой, а при отжиге более 600 °C на границе раздела Cu/ $\beta$ -Ta начинает формироваться  $\alpha$ -Ta. ЭДС-анализ показывает, что существует взаимодиффузия между Cu и Ta, которая происходит только во время превращения, и что аморфный слой является результатом растворения. В отсутствие пленки Cu только  $\beta$ -Ta начинает превращаться в  $\alpha$ -Ta при гораздо более высокой температуре (800°C).

Таким образом, предполагается, что реакции существенно способствует присутствие Cu, либо за счет диффузии через зерна Cu, либо через аморфные слои, что требует некоторой взаимной диффузии между Cu и Ta. Наконец, авторы обсудили возможность аморфизации в этой системе, используя предварительную диаграмму свободной энергии. По их мнению, хотя аморфизация в этой системе еще не до конца понятна, возможна, поскольку она происходит только локально и кинетически благоприятна для фазового превращения Ta.

Когда мультислой Cu/Ta формируется распылением, обнаруживается, что Cu имеет равновесную ГЦК-структуру, тогда как Ta находится в метастабильной тетрагональной ( $\beta$ -Ta) фазе. Превращение последней в стабильную ОЦК фазу ( $\alpha$ -Ta) в присутствии Cu является предметом настоящего исследования. В многослойной композиции Cu/ $\beta$ -Ta с помощью рентгеноструктурного анализа мы обнаружили, что большое количество  $\beta$ -Ta уже превратилось в ОЦК-Ta при отжиге 700 °C, что намного ниже, чем температура превращения самого Ta.

Кроме того, наш анализ с помощью трансмиссионной электронной микроскопии (ПЭМ) показывает, что во время отжига при температуре около

600 °С небольшие зерна  $\alpha$ -Та зарождаются на границе раздела Cu/ $\beta$ -Та и вырастают в Cu. Отжиг при 800°С приводит к полному превращению мультислоя в агломерацию отдельных зерен Cu и  $\alpha$ -Та. Также мы наблюдали, что при отжиге 500 °С в системе Cu/ $\beta$ -Та, имеющей слабopоложительную теплоту смешения, образуется аморфный слой толщиной около 2 нм. При анализе энергодисперсионной спектроскопии (EDS) (рисунок 3) граница раздела Cu/ $\beta$ -Та в осажденных образцах оказывается химически дискретной, в то время как граница раздела Cu/ $\beta$ -Та отожженного при 600 °С образца демонстрирует обширную взаимную диффузию и аморфный слой. Установлено, что на границе раздела образуется смешанный слой Cu и Та. Отжиг при более высокой температуре (800 °С) не приводит к образованию аморфного слоя, и граница раздела оказывается химически резкой. Сделан вывод, что микроструктурное изменение мультислоя представляет собой процесс фазового превращения Та и происходит за счет взаимодействия с Cu.

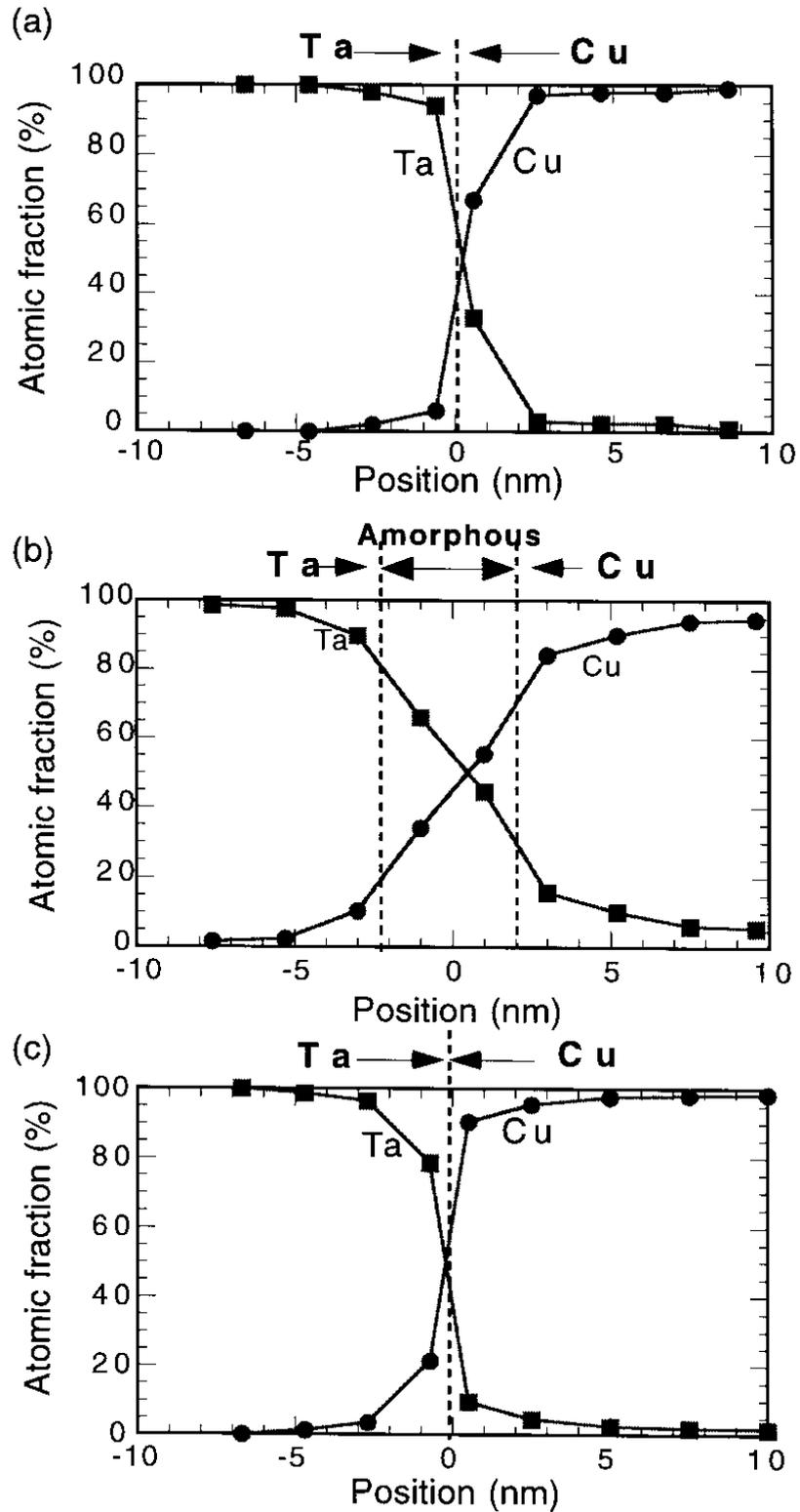


Рисунок 3. Профили состава, полученные в результате ЭДС-анализа (а) осажденных, (б) отожженных при 600 °С и (в) отожженных при 800 °С образцов. Пунктирные линии указывают положение интерфейсов.

Приведенный выше ЭДС-анализ показывает взаимодиффузию между Cu и Ta во время превращения. Этот результат позволяет предположить, что диффузия Ta через Cu может рассматриваться как альтернативный путь фазового превращения, поскольку ожидается, что диффузия в решетке Cu при 800 °C будет намного быстрее ( $(Dt)^{1/2} = 1 \times 10^{-7}$  м). Диффузия вдоль аморфных слоев, вероятно, также будет более быстрым путем диффузии. Эта ситуация схематически показана на рисунке 4. Аргумент также согласуется с наблюдениями ПЭМ о том, что  $\alpha$ -Ta растет не в пленки Ta, а в пленки Cu. Тогда роль Cu в превращении становится ясной: Cu обеспечивает быстрые пути диффузии для превращения Ta и вызывает его превращение при гораздо более низкой температуре.

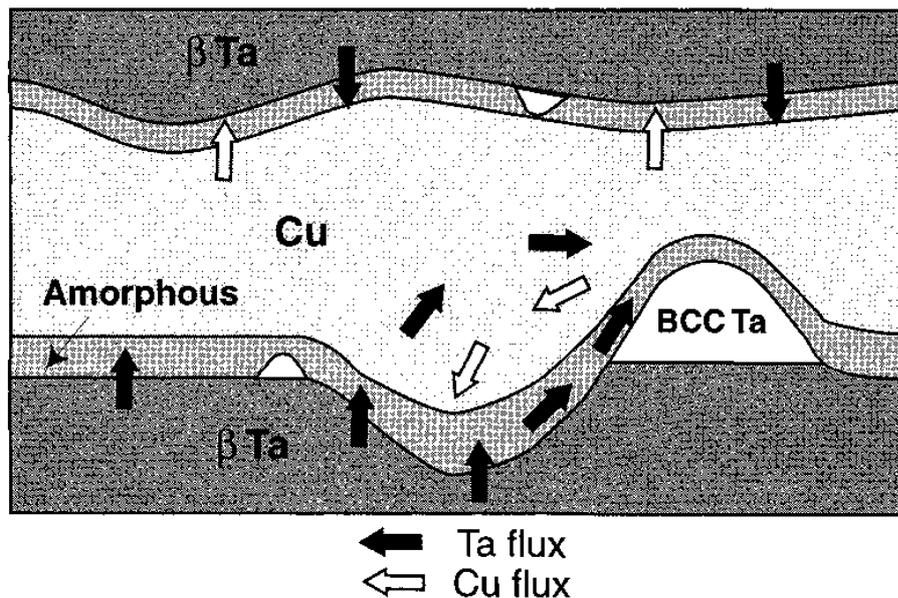


Рисунок 4. Схематическая диаграмма возможных путей диффузии фазового превращения.

Образование тонкого аморфного слоя на границах тетрагональной поверхности Ta/Cu, который возникает в медных структурах металлизации микронэлектронных устройств, обнаружено и в работе [33]. Неупорядоченный слой вырастает до 4 нм при отжиге при температуре от 400 до 600 °C.

Поскольку по термодинамическим данным Ta и Si не смешиваются, это необычное наблюдение. Предложен механизм образования аморфной фазы с использованием как физических, так и химических соображений. Высокое содержание Si обнаружено в слое Ta на расстоянии до 5 нм от границы раздела при отжиге при 600°C. Реакция на границе раздела способствует усилению адгезии.

В работе [34] изучали влияние напряжения смещения подложки на процесс напыления толстых покрытий Ta. Покрытия Ta наносились с помощью модулированного мощного импульсного магнетронного напыления (ММИ) при различных отрицательных напряжениях смещения от 0 до -100 В. Диагностика плазмы показала, что ионы Ta<sup>+</sup> и Ar<sup>+</sup> в плазме имеют низкую пиковую энергию ионов 3–4 эВ. Пиковая и средняя плотности ионного тока подложки быстро увеличивались до 165 и 55 мА см<sup>-2</sup> соответственно, по мере увеличения отрицательного смещения от 0 до -50 В и насыщения при дальнейшем увеличении напряжения отрицательного смещения.

Отрицательное напряжение смещения оказывает заметное влияние на фазовую структуру покрытий Ta полученных ММИ магнетронного напыления. Поскольку напряжение смещения увеличивалось отрицательно от 0 до -70 В, кристаллическая фаза менялась с полностью β-фазы, когда напряжение смещения составляло 0 В, на смешанную α- и β-фазу, когда напряжение смещения находилось в диапазоне от -30 до -40 В и, наконец, до полностью α-фазы, когда напряжение отрицательного смещения составляло -50 В или выше. Толстые покрытия α-Ta толщиной до 100 мкм были успешно нанесены методом ММИ магнетронного напыления с высокой скоростью осаждения. Толстое покрытие Ta показало низкое остаточное напряжение -2,1 ГПа. Отличная адгезионная прочность толстого Ta-покрытия была определена с помощью испытаний на вдавливание и царапание Rockwell-C. Исследование также продемонстрировало возможность нанесения методом ММИ магнетронного напыления покрытий на поверхность подложек сложной формы, расположенную ортогонально мишени.

Полученная в данном разделе информация показывает, что прослойка Ta должна обеспечить нанесение качественного покрытия W.

### **1.3. Нанесение Ta-W покрытий на различные подложки**

#### **1.3.1. Нанесение Ta-W покрытий на медь**

В работе [35] была применена технология поверхностного легирования DGP для получения покрытия с хорошей адгезией к подложке. Одновременно, чтобы устранить недостатки W-покрытия на подложке Cu в результате их огромных различий в физических характеристиках, был разработан промежуточный слой для реализации перехода механических свойств между W и Cu для достижения лучших комплексных характеристик. Затем в качестве переходного промежуточного слоя был выбран слой Ta, поскольку он имеет промежуточную твердость, модуль упругости и коэффициент теплового расширения, и может образовывать бесконечный твердый раствор с вольфрамом [36, 37]. Было разработано многослойное покрытие Ta/W, которое было нанесено на чистую медь с использованием технологии DGP для достижения вышеуказанных целей. Кроме того, определяющая зависимость в процессе вариационного нагружения была выведена с помощью теста на царапание. Обсуждалась взаимосвязь между микроструктурой, механическими свойствами и трибологическим поведением покрытий. Что еще более важно, глубокое понимание этого вопроса может обеспечить четкую концепцию структуры в многослойном покрытии.

Подложка представляла собой чистую Cu размером 15 мм × 15 мм × 4 мм. Для нанесения многослойных покрытий Ta/W на чистую Cu применяли камеру плазменного легирования с двойным свечением, в которой были установлены анод (вакуумная камера) и электрод-источник (мишень Ta или W, Φ100 мм × 5 мм, чистота 99,95%), как показано на рисунке 5. Переходный

слой (промежуточный слой Ta) сначала был получен с помощью DGP; на его основе было нанесено W-покрытие.

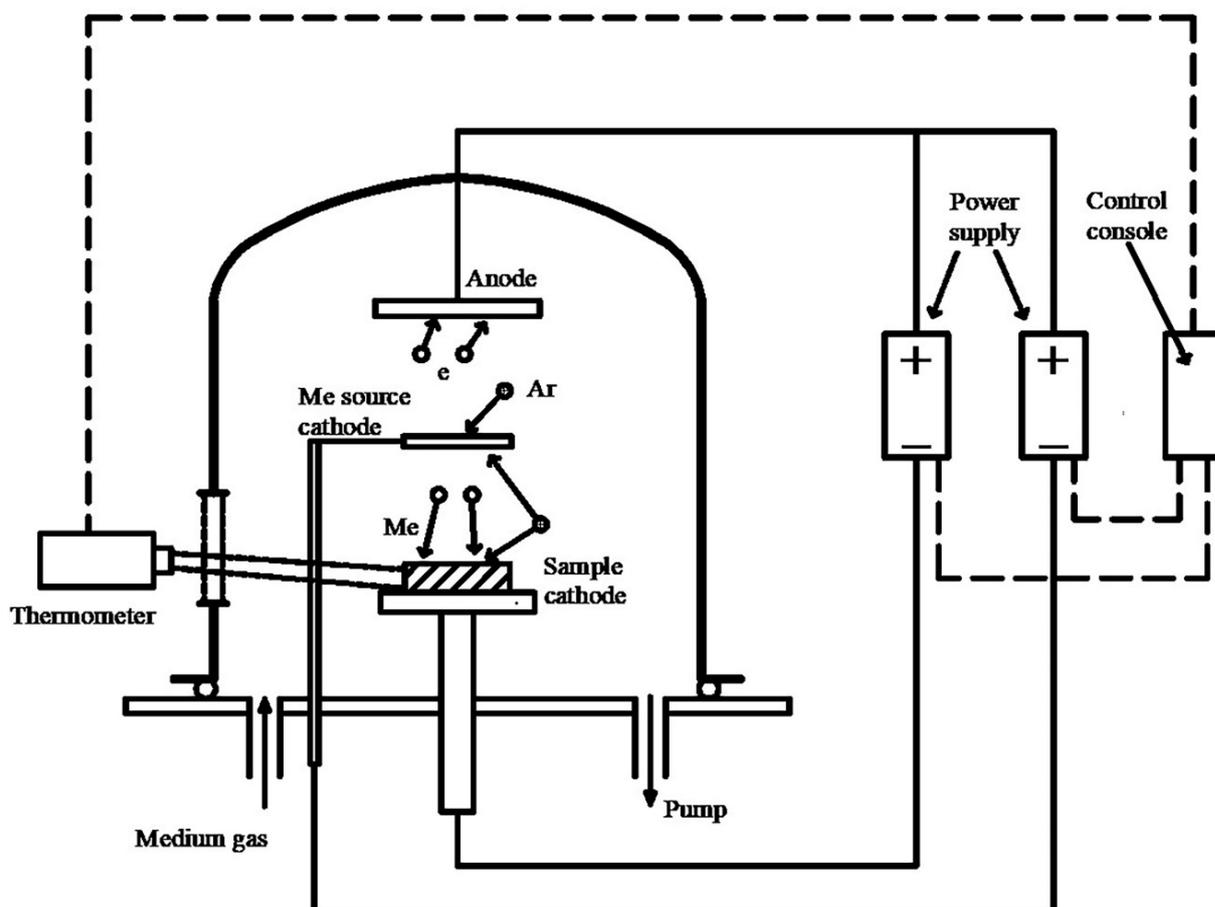


Рисунок 5. Принципиальная схема базовой установки технологии поверхностного легирования DGP.

Типичные особенности поверхности W-покрытия с массой выступающих частиц показаны на рисунке ба, а соответствующая морфология поперечного сечения приведена на рисунке bd, на котором отчетливо можно наблюдать большое количество трещин и раздроблений. Это объясняется явными различиями в термодинамических и механических свойствах между W и Cu, которые были описаны в литературе [38]. Между тем, как показано на рисунке бб, е, покрытие Ta демонстрирует однородную плотную поверхность, и эта граница раздела лишена каких-либо дефектов (таких как трещины, поры

и т.д.). Это результат того, что термодинамические и механические свойства Та намного ближе к свойствам Си [39]. Таким образом, даже если система Си-Та по-прежнему является системой из несмешивающихся металлов [39], по сравнению с W-покрытием, покрытие Та может обеспечить когезионную комбинацию с подложкой Си посредством обработки поверхности легированием DGP.

Микрофотографии SEM в поперечном сечении многослойного покрытия Та/W с переходной матрицей показаны на рисунке 6f и рисунке 7a. Можно четко наблюдать, что толщина очевидного покрытия Та/W составляет около 20 мкм, оно компактное, ровное и не имеет видимых дефектов. Из рисунка 7b анализ EDS показывает уменьшение содержания W на пересечении областей I и II и увеличение содержания Си на пересечении областей II и III. В частности, от внешнего к внутреннему содержание Та постепенно увеличивается, пересекая области I и II, достигает поворотной точки, а затем постепенно снижается в области III. По-видимому, взаимная диффузия между W и Та привела к металлургическому соединению между W-покрытием и переходным слоем Та в областях I и II. Кроме того, в области III элемент Си и элемент Та создавали взаимную диффузию в процессе легирования, реализуя металлургическое соединение между подложкой и переходным слоем Та. Эти результаты показывают, что общая протяженность области, подверженной легированию покрытия Та/W, составляет около 30 мкм, включая области I, II и III.

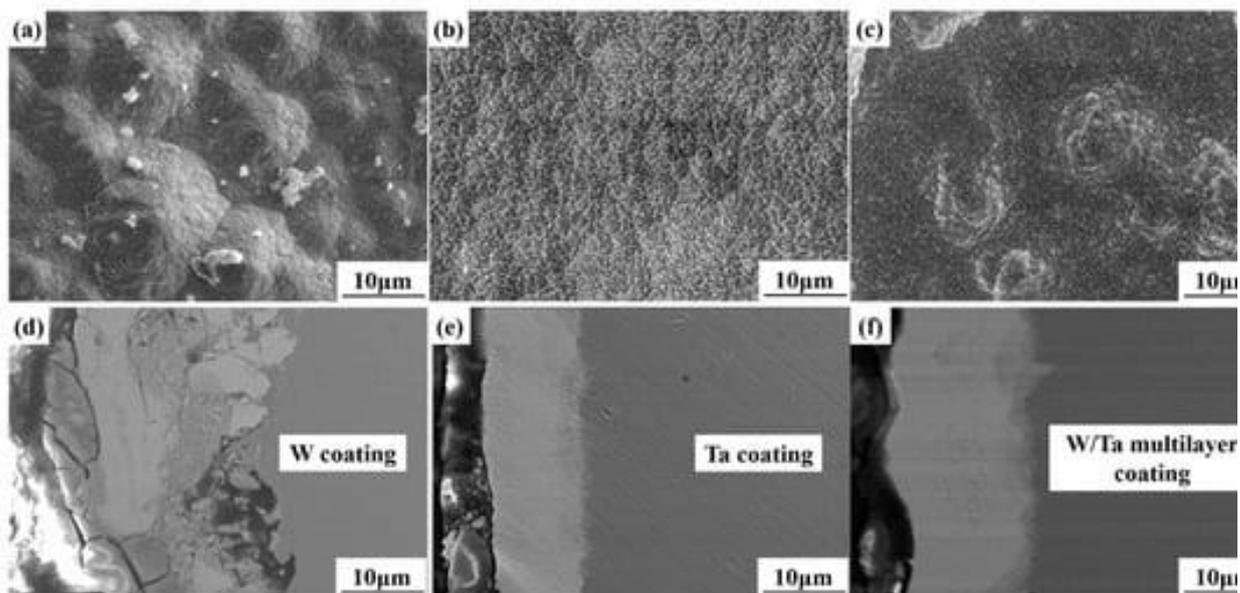


Рисунок 6. Микрофотографии поверхности и поперечного сечения SEM покрытий: а, d – W покрытие: b, e – Ta покрытие: c, f – Ta/W многослойное покрытие.

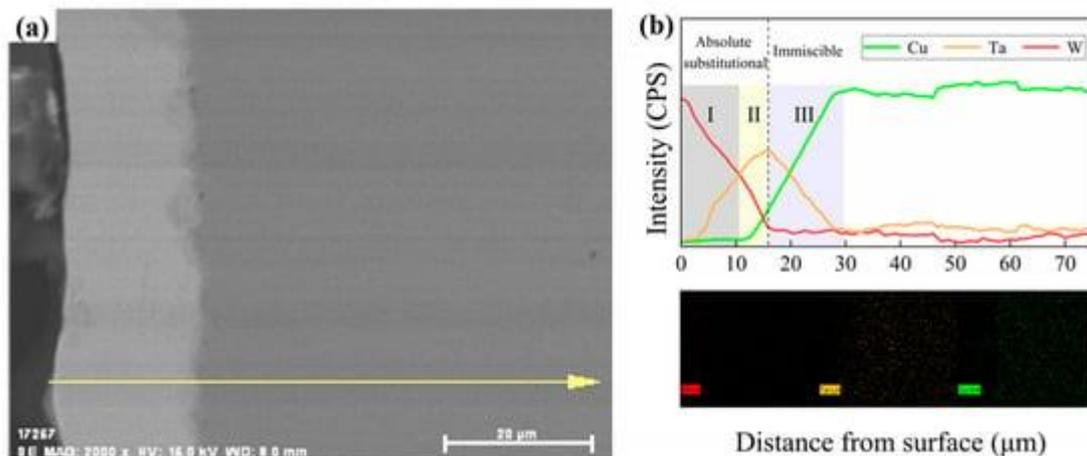


Рисунок 7. SEM-микрофотография поперечного сечения и анализ EDS многослойного покрытия Ta/W: (a) – микроструктура поперечного сечения, (b) – распределение состава по поперечному сечению.

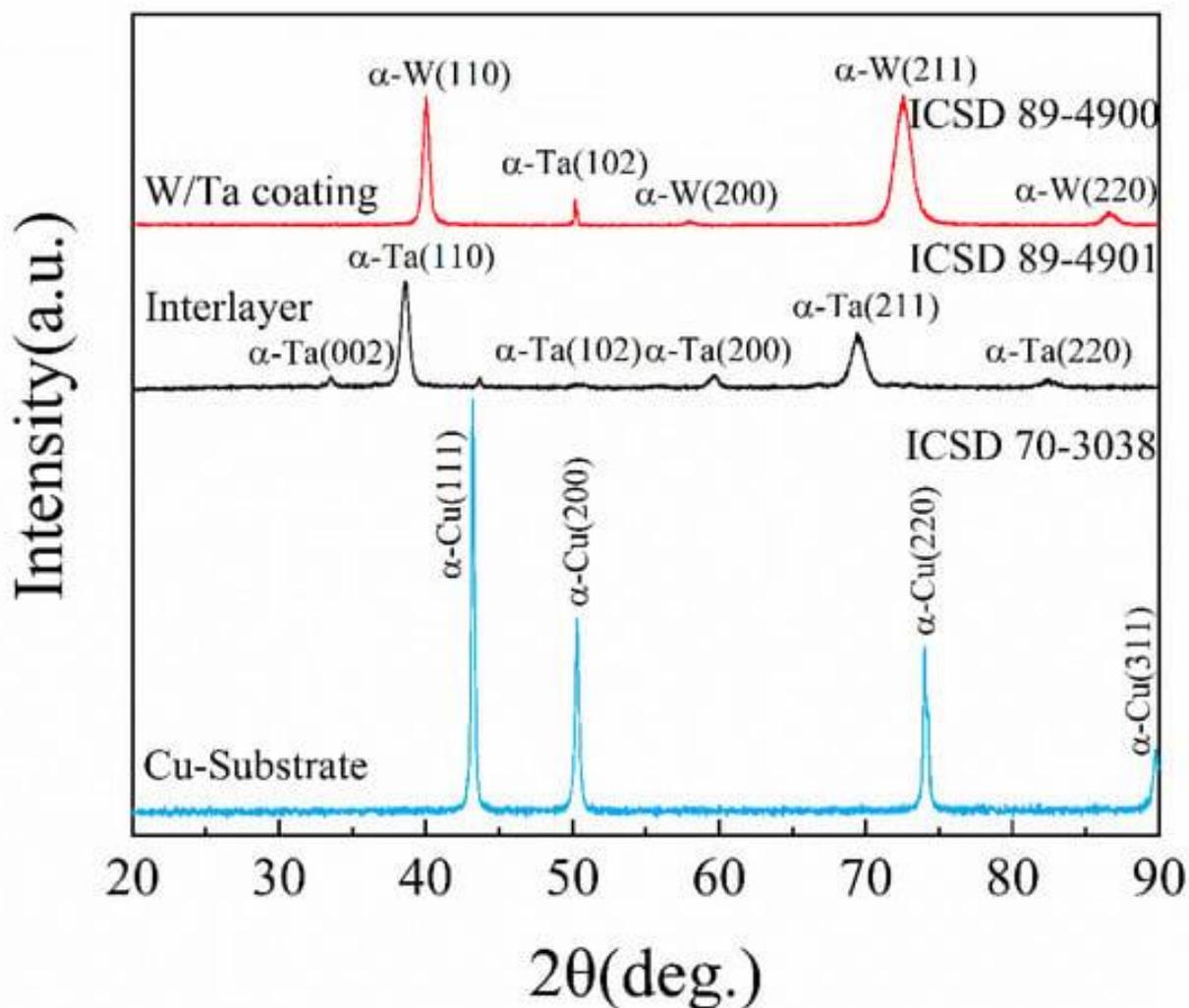


Рисунок 8. Рентгенограмма подложки Cu, промежуточного слоя и покрытия Ta/W

Рентгенограммы многослойного покрытия Ta/W (поверхностный и переходный слои) показаны на рисунке 8. Ясно, что поверхностный слой демонстрирует пики  $\alpha$ -W, в то время как переходный слой в основном демонстрирует пики  $\alpha$ -Ta. Местоположения пиков  $\alpha$ -W и  $\alpha$ -Ta были обнаружены из файлов порошковой дифракции (код базы данных ICSD Patterns 89-4900 и код базы данных ICSD Patterns 89-4901).

В сочетании с анализом по фазовой диаграмме бинарного сплава системы Ta-W [40,41], поскольку W и Ta легко образовывали твердый раствор абсолютного замещения во время этого процесса поверхностного легирования, твердый раствор ( $\alpha$ -W фаза) занимал основное положение в

области I, что было приписано атомам Ta, солибилизирующимся в  $\alpha$ -W фазе. Кроме того, фаза  $\alpha$ -Ta, упрочняющая фаза твердого раствора, образующаяся за счет солибилизации атомов W в фазе  $\alpha$ -Ta, сыграла важную роль в области II. Однако в области III особенно очевидно, что Cu и Ta являются двумя несмешивающимися элементами, характеризующимися положительной теплотой образования +3 кДж/моль, и на его диаграмме равновесной фазы не наблюдается равновесного сплава Cu-Ta [42]. Таким образом, даже элемент Ta и элемент Cu генерировали взаимную диффузию в процессе поверхностного легирования DGP; они все еще существуют отдельно, поскольку модальность каждой кристаллической решетки в области III и границы кристаллов слегка деформируются при взаимодействии, что адекватно согласуется с опубликованными результатами [43].

Как показано на рисунке 9а, из-за присутствия  $\alpha$ -W фазы с высокой твердостью поверхностная твердость W-покрытия увеличивается до 800 HV<sub>0,1</sub>, что почти почти в десять раз больше, чем у подложки Cu, в то время как твердость отдельного Ta-покрытия составляет около 300 HV<sub>0,1</sub>, как среднее значение между ними. Аналогичная ситуация наблюдается для модуля Юнга этих фаз. Таким образом, покрытие Ta выбирается для промежуточного слоя, чтобы реализовать переход механических свойств между W-покрытием и подложкой Cu. Твердость в поперечном сечении W-покрытия и покрытия Ta/W представлены на рисунке 9б. Очевидно, что можно наблюдать резкое снижение твердости W-покрытия в поперечном сечении от внешнего к внутреннему. Между тем, твердость многослойного покрытия W / Ta в поперечном сечении имеет градиентный спад от 0,1 ~800 HV до ~80 HV<sub>0,1</sub> на расстоянии около 30 мкм. Основываясь на анализе EDS для поперечного сечения многослойного покрытия Ta/W на рисунке 7б, это также подтверждает, что общая протяженность области, подверженной легированию многослойного покрытия W/Ta, составляет около 30 мкм, включая области I, II и III. Затем значение твердости начинает падать через 5 мкм в результате взаимной диффузии вольфрама и тантала; кроме того, твердость

дополнительно снижается с дальнейшим уменьшением содержания W. Согласно рисунку 7 и рисунку 9b, можно сделать вывод, что пороговый процент W, который сохраняет высокую твердость на поверхности многослойного покрытия, когда содержание вольфрама составляет более двух третей. Между тем, наличие промежуточного слоя Ta вызывает медленное и почти линейное снижение твердости многослойного покрытия в поперечном сечении, обеспечивая благоприятное соответствие механических свойств W-покрытия и Cu-подложки. Можно сделать вывод, что многослойное покрытие с градиентной микроструктурой (включая твердость и модуль Юнга) могло бы улучшить ударную вязкость покрытия, демонстрируя при этом лучшую нагрузочную способность на стадии износа [44].

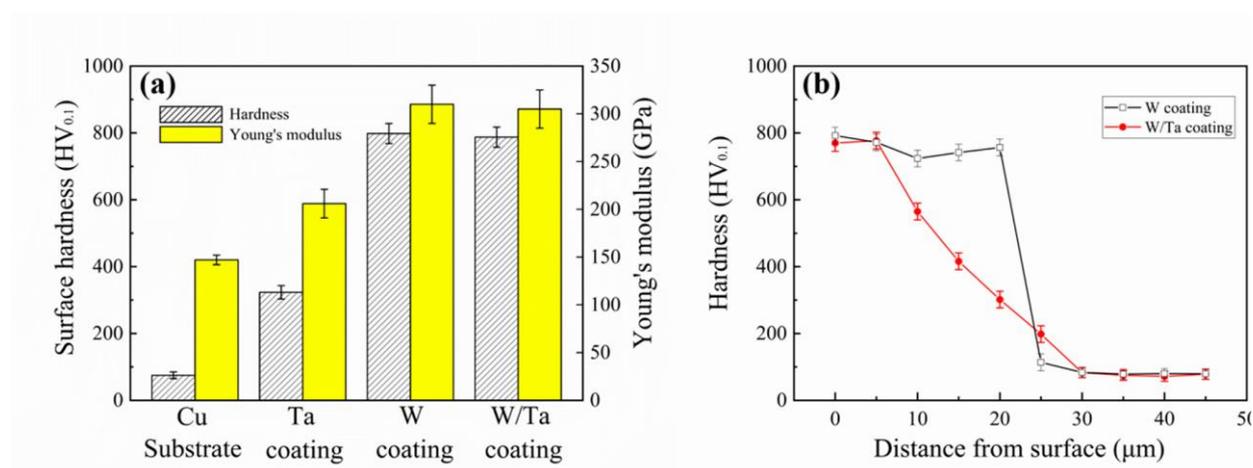


Рисунок 9. Механические свойства различных образцов:

(a) – поверхностная твердость и модуль Юнга, (b) – твердость в поперечном сечении W и Ta/W покрытия.

Изображение царапин и соответствующие спектры акустической эмиссии показаны на рисунке 10. Критические нагрузки на однослойное покрытие W и многослойное покрытие Ta/W, удаленное с подложки, составляют  $\approx 6$  Н и  $\approx 22$  Н соответственно. Очевидно, что благодаря переходному промежуточному слою многослойное покрытие Ta/W обладает

лучшей адгезионной прочностью ( $\sim 22$  Н), чем однослойное покрытие W ( $\sim 6$  Н). Следовательно, хороший дизайн многослойной микроструктуры не только с пользой снижает нагрузку на поверхности раздела и улучшает адгезию, но и повышает прочность покрытия, что приводит к удовлетворительным механическим свойствам.

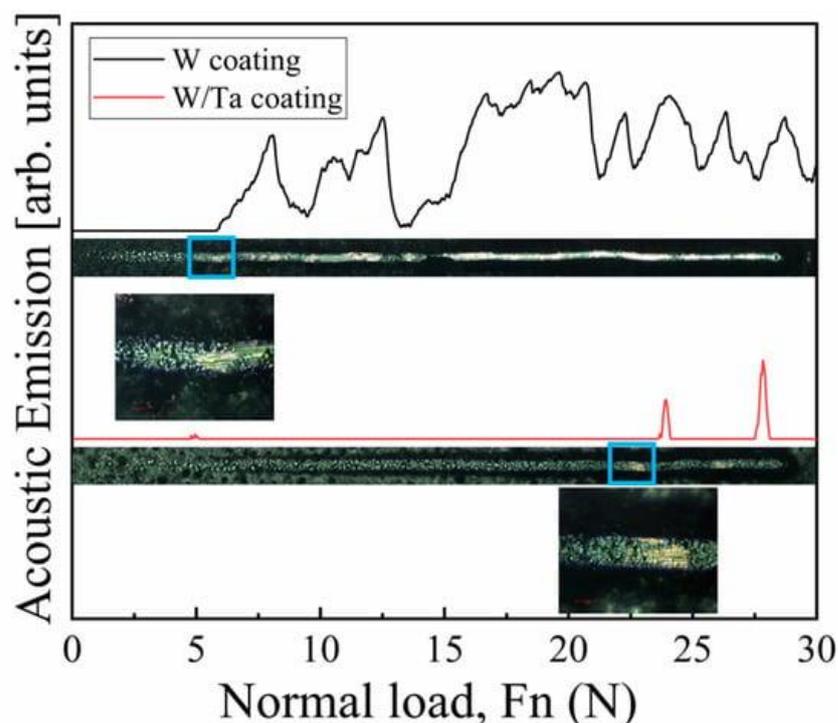


Рисунок 10. Морфология царапин и соответствующие спектры акустической эмиссии.

Поскольку такие покрытия используются в атомной промышленности, важно обсудить трибологические свойства этих покрытий. В этой работе сравнивались и анализировались износостойкие свойства образцов подложки и покрытия путем измерения скоростей износа и исследования типичной морфологии следов износа при 25 и 500 °С соответственно. Коэффициенты трения (CoF) и скорости износа образцов подложки и покрытия показаны на рисунке 11. Согласно рисунку 11а, b, кривые COF для образцов с покрытием остаются относительно стабильными в отличие от подложки из Cu. Это

объясняется благоприятной износостойкостью покрытий; в процессе износа появилась лишь небольшая пластическая деформация. Тем не менее, из-за низкой износостойкости подложки Si в процессе износа возникла сильная пластическая деформация, приводящая к резким колебаниям ее COF. СоF покрытия W немного меньше, чем у многослойного покрытия Ta/W при температуре 500 °C, но СоF почти на том же уровне. Причина снижения СоF одного W-покрытия после определенного времени скольжения при 500 °C заключается в его низкой адгезионной прочности и вязкости. Он более подвержен разрушению и отслаиванию в процессе трения и, таким образом, приводит к очевидному изменению коэффициента трения. На рисунке 11с показано, что подложка Si характеризуется высокой скоростью износа, особенно при 500 °C, достигающей  $909 \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Нм. Между тем, многослойное покрытие Ta/W имеет самые низкие показатели износа как при 25, так и при 500 °C ( $104 \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Нм и  $14 \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Нм, соответственно). В то же время скорость износа W-покрытия немного выше, чем у многослойного покрытия Ta/W просто потому, что однослойное покрытие W более подвержено разрушению из-за его низкой адгезионной прочности и вязкости, как упоминалось ранее. В результате подтверждено, что разработанное авторами многослойное покрытие обладает лучшей адгезией, ударной вязкостью и превосходными трибологическими свойствами, которые могут сыграть жизненно важную роль в защите подложки от износа при практическом применении.

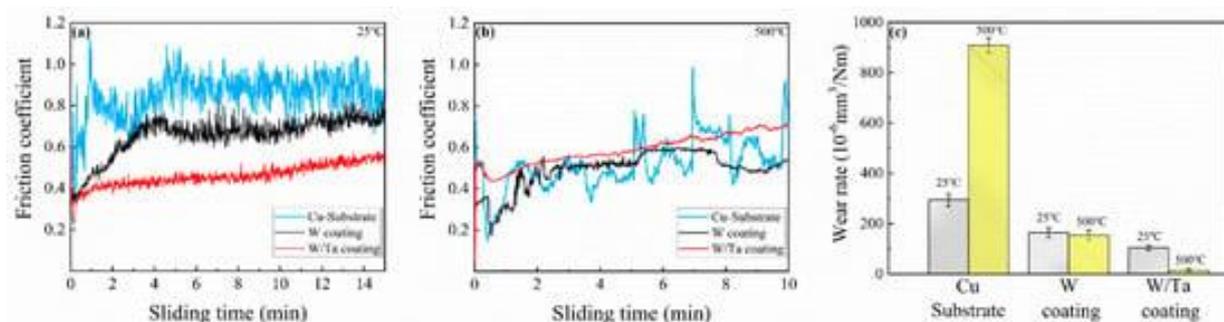


Рисунок 11. Трибологические свойства образцов подложки и покрытия:  
 (а) – коэффициенты трения при 25 °С, (б) – при 500 °С, (с) – скорости износа образцов при 25 и 500 °С.

Промежуточный слой играет жизненно важную роль в многослойном дизайне в двух аспектах. С одной стороны, из-за того, что стадия сохранения изменяющейся упругопластической деформации многослойного покрытия Ta/W больше, чем у W-покрытия, прочность покрытия значительно повышается, чтобы противостоять хрупкой деформации. Одновременно добавление промежуточного слоя увеличивает критическое нормальное усилие с  $\sim 7$  до  $\sim 22$  Н, что продлевает деформационный переход от изменяющихся областей упругопластичности к стабильным областям упругопластичности. Кроме того, вклад переходного промежуточного слоя в стойкость к истиранию может быть выражен меньшей глубиной проникновения. Таким образом, можно разумно ожидать, что изменяющаяся область упругопластической деформации будет способствовать процессу трения, а механические свойства переходного слоя представляют собой линейный градиентный спад вместо вертикального градиента, которые вносят существенный вклад в стадию износа. О чем свидетельствуют следы износа на разных образцах. Область переходного промежуточного слоя обеспечивает значительную защиту от деформации, обеспечивая более низкую скорость износа в отличие от подложки и W-покрытия, поскольку только некоторые абразивные частицы можно наблюдать без трещин. В случае многослойного

покрытия Ta/W, с точки зрения конструкции композитного покрытия, механизм деформации под напряжением также следует рассматривать как важный параметр.

### 1.3.2. Нанесение Ta/W покрытий на нержавеющую сталь и кремний

В работе [9] проведено исследование нанесения покрытий W, Ta и Ta/W, и исследование их структуры и механических свойств в зависимости от концентрации элементов.

Осаждение покрытий проводилось с помощью газоплазменного источника (GPS), используемого для изготовления многокомпонентных покрытий. Генерируемая разрядом плазма направлялась на мишень плазменно-оптической системы. Мишени распыления представляли собой поликристаллические пластины W и Ta, на которые был подан отрицательный потенциал -200 ... -500 В. Концентрация элементов в покрытиях определялась соотношением площадей вольфрамовой и танталовой мишеней. Расстояние между анодом и мишенью составляло 50 мм. Плотность ионного тока на мишени составляла 10 ... 20 мкА/см<sup>2</sup>. Покрытия наносились на подложки (10×20×1,5 мм) из нержавеющей стали 18Cr10NiTi и кремниевых пластин (10×20×0,3 мм) при отрицательном потенциале -50 В. Температура подложки при осаждении не превышала 500 °С. Достигнутая скорость осаждения покрытия составляла ~6 мкм/час. Скорость осаждения измеряли с использованием микроинтерферометра МИИ-4.

Концентрация элементов в покрытии измерялась рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре «Спрут». Фазовый состав и структуру покрытий системы изучали методом рентгеноструктурного анализа с использованием дифрактометра ДРОН-3 в Cu-K $\alpha$ -излучении и сканирующего электронного микроскопа JSM-7001F.

Нанотвердость измеряли на приборе Nanoindenter G200 по методу CSM до глубины проникновения индентора Берковича ~ 200 нм, составляющей

менее 0,1 от толщины покрытия. Данные для нанотвердости и модуля Юнга, полученные на глубине проникновения от 150 до 200 нм, были усреднены по 10 измерениям.

Состав образующихся покрытий, контролируемый соотношением площадей распыляемых мишеней, зависит от степени распыления материалов мишеней при данных условиях эксперимента, а также от относительного положения мишеней и образцов относительно плазменного потока. Состав покрытия, измеренный методом рентгеновской флуоресценции, и соотношение целевых областей W и Ta приведено в таблице 1.

Таблица 1.

Зависимость концентрации элементов в покрытии от областей распыления мишени.

SW, %	STa, %	W, вес %	Ta, вес %
100	0	100	0
86	14	95	5
67	33	76	24
56	44	62	38
0	100	0	100

Рентгенограмма полученных покрытий показана на рисунке 12. Видно, что во всех покрытиях обнаружена ОЦК кристаллическая решетка. Период кристаллической решетки и размер кристаллических зерен, рассчитанные по положению и ширине дифракционных линий, представлены на рисунке 13. Для однокомпонентных покрытий период кристаллической решетки W и Ta немного превышает табличное значение. для этих материалов 0,3165 и 0,3305 соответственно, что может быть связано с образованием остаточных сжимающих напряжений.

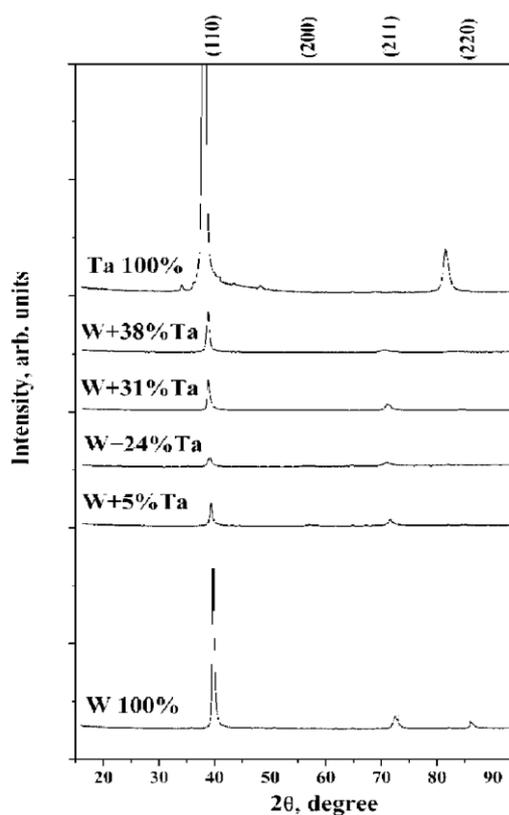


Рисунок 12. Рентгенограммы покрытий Ta/W имеющие разные составы

Соотношение сил линий в дифракционных рисунках свидетельствует о формировании структуры осевого типа с осью (110) в направлении нормали к поверхности. Эта текстура очень отчетлива в Ta-покрытии. На дифракционной картине покрытия линии (110) и (220) являются наиболее интенсивными, а ширина кривой качания отражения (110) не превышает 10 градусов. Для вольфрама кривая качания немного шире (13 градусов).

Одним из условий получения покрытия Ta с ОЦК-структурой (110) является высокая степень ионизации плазмы и энергии ионов, в противном случае преимущественно образуется фаза  $\beta$ -Ta [7]. Параметры процесса осаждения магнетрона (давление аргона и энергия ионов) также оказывают сильное влияние на образование тех или иных возможных фаз ( $\alpha$  или  $\beta$ ) в вольфрамовых покрытиях [5], которые отличаются друг от друга механическими и электрическими свойствами.

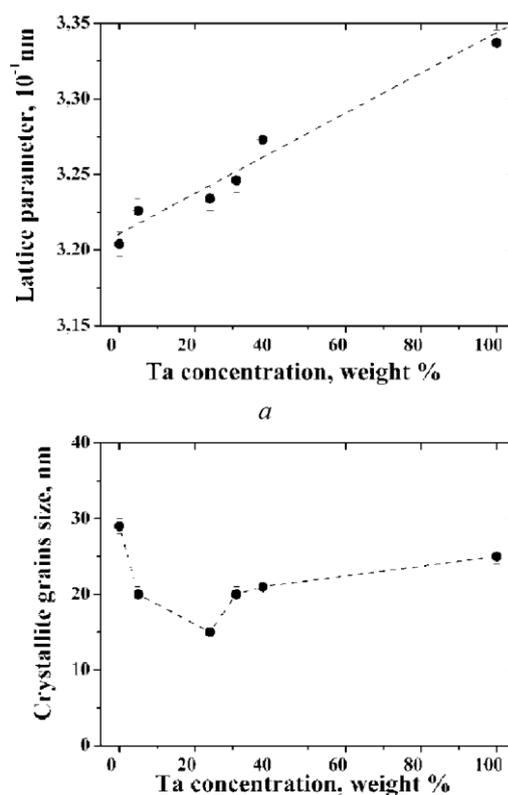


Рисунок 13. Период решетки (а) и размер зерна (б) Та/W-покрытий в зависимости от концентрации тантала

Энергия ионов осаждаемого материала составляла  $\sim 50$  эВ, что, по-видимому, приводит к образованию ОЦК-структуры в покрытиях независимо от концентрации элемента.

Размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Селякова-Шеррера, составляет 29 нм для вольфрама и 25 нм для тантала.

На рисунке 14, а, б показаны изображения с помощью электронного микроскопа перекрестных трещин в покрытиях W и Та, на которых четко видна структура столбчатых волокон. Таким образом, сильная текстура образуется за счет роста столбчатых зерен, когда в плоскости подложки наблюдается предпочтительная ориентация плотно упакованных плоскостей (110). Это типичная столбчатая структура роста зерен с медленной подвижностью осаждаемых атомов [17]. Подобная структура характерна для танталовых покрытий, полученных методом магнетронного осаждения на

кремниевые подложки [8, 45]. Средняя ширина столбца составляет около  $\sim 100 \dots 200$  нм.

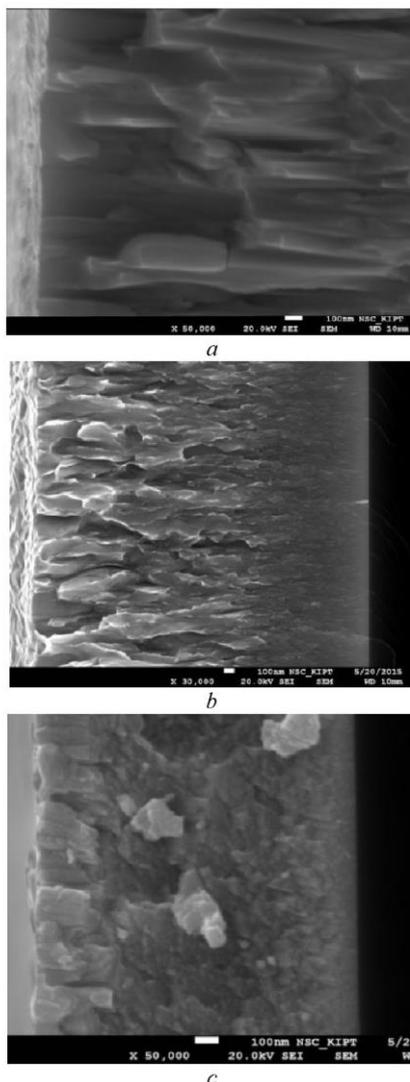


Рисунок 14. Микрофотографии разрушения: (а) – Та-покрытие толщиной 3,5 мкм (b) – Та/W покрытие толщиной 1,5 мкм, (с) – при толщине покрытия 2,5 мкм

Во всех двухкомпонентных покрытиях наблюдалось образование твердого раствора замещения, имеющего сходную ОЦК-структуру. Другие фазы не были обнаружены методом рентгеновской дифракции. Период решетки твердого раствора линейно увеличивается с увеличением

концентрации тантала. Текстура этих покрытий менее четкая, а размер зерна значительно меньше, чем у однокомпонентных покрытий.

Эти данные коррелируют с данными электронной микроскопии. На электронно-микроскопическом изображении покрытия 5Ta/W (рисунок 14, с) видно, что рост столбцов подавлен, а размер элемента структуры уменьшается.

Для легированных покрытий 5Ta/W столбчатая структура видна только на внешней поверхности покрытия, а сама структура состоит из гранул  $<50$  нм.

Введение второго элемента в состав осаждаемого покрытия предотвращает образование столбчатых структур и способствует образованию новых зерен. Можно предположить, что в покрытиях без столбчатой структуры пористые и пустоты отсутствуют. В обоих случаях граница раздела кремниевая подложка-покрытие является четкой и даже без какой-либо видимой зоны взаимной диффузии элемент-элемент.

Нанотвердость покрытий и модуль Юнга в зависимости от концентрации элементов показана на рисунке 15. Нанотвердость покрытий из чистого вольфрама составляет  $(17 \pm 1)$  ГПа, что несколько выше, чем данные для магнетронных покрытий  $\alpha$ -W ( $H = (12.79 \pm 0.94)$  ГПа), полученное в [5]. Эта разница может быть объяснена различием в величине остаточных напряжений сжатия, которые образуются в условиях ионной бомбардировки поверхности осажденной пленки. Модуль Юнга для вольфрамовых пленок находится на уровне  $(420 \pm 20)$  ГПа, что совпадает с литературными данными по наноиндентированию монокристаллических образцов [46]. Покрытия из чистого тантала имеют нанотвердость  $8 \pm 1$  ГПа и модуль Юнга  $H 8 \pm 1$  ГПа, что выше, чем у монокристаллического тантала ( $E = 189$  ГПа) [19, 20]. В этом случае нанотвердость сформированного покрытия ниже, чем у магнетронного покрытия ( $H = 11,6$  ГПа) [9].

Упругое восстановление для всех покрытий независимо от их состава составляет  $\sim 50\%$ , что значительно превышает значения для металлов с монокристаллической структурой ( $<5\%$ ) [47].

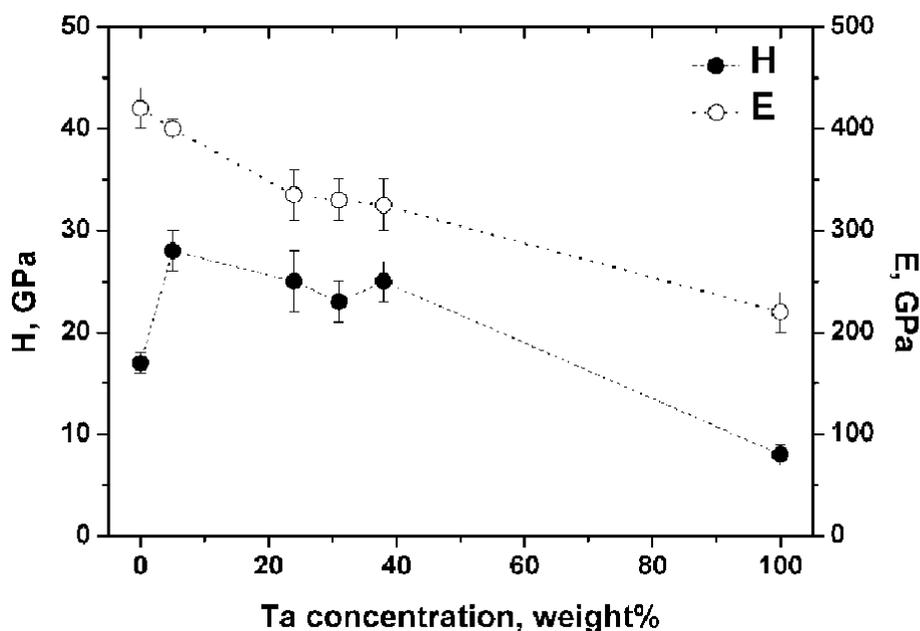


Рисунок 15. Нанотвердость и модуль Юнга покрытий W/Ta как функция концентрации тантала

Легирование покрытий танталом (5 %) резко увеличивает нанотвердость до  $(28 \pm 2)$  ГПа и немного уменьшает модуль Юнга до  $(400 \pm 10)$  ГПа. Дальнейшее увеличение концентрации тантала (24 ... 38%) в покрытиях приводит к незначительному снижению нанотвердости и снижению модуля Юнга до 325 ... 335 ГПа. Такое поведение легированных покрытий может быть связано как с уменьшением размеров кристаллитов (рисунок 14 с), так и с общей структурой, изменяющейся от столбчатой к гранулированной нанокристаллической. В этой структуре границы зерен могут играть существенную роль, препятствуя распространению дислокаций. Характер границ зерен, в частности химический, также может способствовать высокой твердости, поскольку ОЦК-металлы подвергаются примесной сегрегации [12]. Согласно [13] структурный фактор вносит основной вклад в увеличение твердости системы Ta/W, а не упрочнение твердого раствора.

На рисунке 16 представлено отношение нанотвердости (H) к модулю Юнга (E) для покрытий Ta/W как функция концентрации тантала. Отношение

H/E связано с упругой деформацией разрушения [48]. Покрытия, стойкие к пластической деформации, демонстрируют более высокие значения этого отношения.

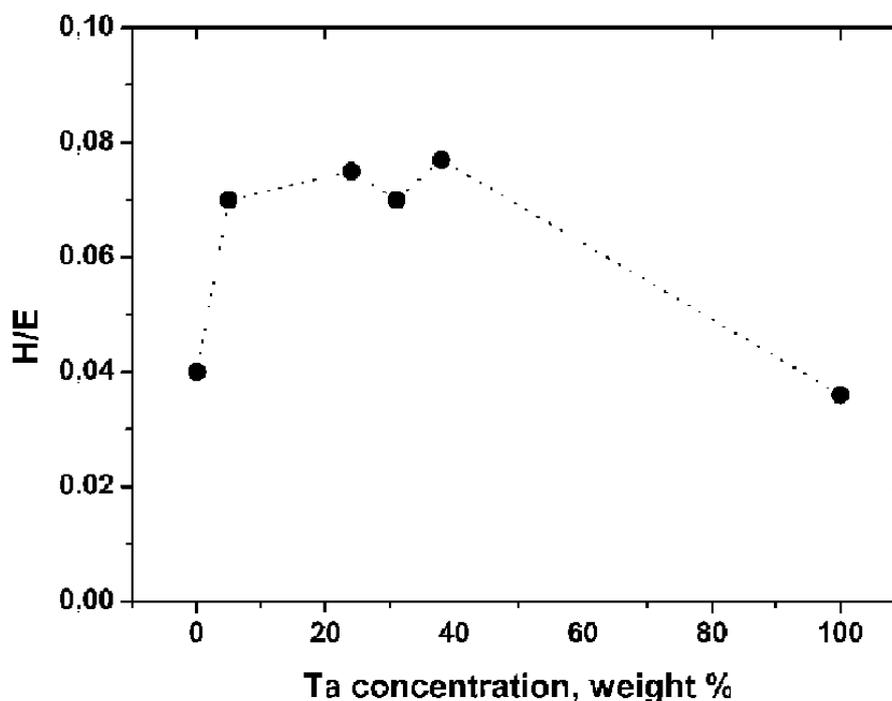


Рисунок 16. Отношение нанотвердости (H) к модулю Юнга (E) для покрытия W/Ta как функция концентрации тантала

Когда модуль Юнга уменьшается с одновременным увеличением твердости, хрупкость покрытий, как правило, уменьшается, а энергия, необходимая для разрушения, выше в покрытиях по сравнению с пластиковым материалом. Для нелегированных покрытий W и Ta характерно значение  $H/E \sim 0,04$ , для покрытий Ta/W это отношение увеличивается до  $\sim 0,07 \dots 0,077$ , что свидетельствует об их более высокой износостойкости.

### 1.3.3. Нанесение Ta/W, Ta и W покрытий на сталь с пониженной активацией RAFM

Выбор материала, обращенного к плазме, для токамака является очень сложной задачей для металлургов. Суровые условия в токамаках требуют материалов с высокой температурой плавления, высокой теплопроводностью и высоким порогом распыления [49]. Хотя существуют материалы с вышеупомянутыми свойствами, в токамаке из-за баллистических повреждений и ядерного облучения механические свойства материалов со временем ухудшаются [50].

Вольфрам проявляет перспективные свойства среди тугоплавких материалов с высокой температурой плавления, малым тепловым расширением, высокой теплопроводностью и низкой скоростью распыления [51,52]. Помимо хороших термических свойств, низкое удержание дейтерия/третия, хороший тепловой удар и хорошая коррозионная стойкость делают его привлекательным для применения в качестве отклоняющего устройства в реакторе [53].

Однако использование вольфрама затруднено из-за его высоких характеристик DBTT и высокого охрупчивания из-за облучения при низкой температуре [54]. Сообщается об образовании пузырей и щетинок на поверхности вольфрама после воздействия радиации из-за диффузии дейтерия и водорода [55], эти пузыри создают микротрещины на поверхности. При низкой температуре из-за хрупкости вольфрама эти трещины распространяются, и происходит разрушение материала [56].

Было исследовано множество методов повышения пластичности вольфрама при низких температурах. Среди них было обнаружено, что добавление тантала к вольфраму улучшает пластичность при комнатной температуре, тем самым сокращая образование трещин [57]. В дальнейшем тантал при высокой радиации трансмутирует в осмий и рений, таким образом, замедляя образование хрупкой фазы в вольфраме [58].

Помимо высокой теплопроводности, вольфрам очень плотный по сравнению с любым другим материалом. Это приводит к тому, что на токамак действует большая конструкционная нагрузка [59,60]. Для противодействия этому предлагаются тонкопленочные покрытия на более легком подходящем конструкционном материале.

В работе [60] вольфрамовые и Ta/W композитные тонкие пленки наносили на сталь RAFM (Activation Ferritic Martensitic) методом высокочастотного напыления. Медный промежуточный слой наносится как промежуточный слой между верхними покрытиями и подложкой для улучшения адгезии верхнего покрытия. Твердость, модуль и адгезия пленок анализируются в этом исследовании с помощью наноиндентирования и анализа индентирования.

Листы из стали RAFM и P91 изготовлены в виде образцов размером 15x15x6 мм, отшлифованы наждачной бумагой различных марок до шероховатости поверхности 0,14 мкм. Затем образцы очищают ацетоном и травят плазмой в среде Ar в течение 6 часов, чтобы очистить их на атомарном уровне.

Мишени из вольфрама и 25%Ta/W с чистотой 99,99% закупаются в Testbourne, Великобритания, и используются для предварительных исследований покрытия. Тонкие пленки W и W 25%Ta/W наносят на RAFM при различной мощности от 100 до 200 Вт с шагом 50 Вт и времени напыления от 1 до 2 часов. Базовое давление внутри камеры составляет  $2 \times 10^{-5}$  Па, а рабочее давление поддерживается постоянным на уровне  $2 \times 10^{-2}$  Па. Для процесса распыления используется газообразный аргон со скоростью потока 10 мл/мин. Температура подложки поддерживается постоянной при комнатной температуре для всех покрытий.

Анализ наноиндентирования проводится на покрытиях 25%Ta/W для изучения изменения твердости тонкой пленки на образце RAFM. К каждому образцу применялась нагрузка 2000 мкН и время выдержки 5 секунд для

изучения ползучести пленок. Поведение образца записывается в виде кривых зависимости нагрузки от смещения.

В данном исследовании для качественной оценки адгезии тонких пленок к подложке используется метод вдавливания. В этом исследовании используется испытание на вдавливание Rockwell C со стандартом VDI 3198. Пластическая деформация, производимая индентором на пленке, создает напряжения, и в пленке возникает трещина. Затем образовавшиеся трещины анализируются и сортируются на приемлемую адгезию и неприемлемую адгезию. Стандарт VDI 3198 имеет шесть различных сетей трещин, из которых 4 допустимы, а 2 неприемлемы. Четыре различных сети трещин (HF1, HF2, HF3, HF4) на рисунке 17 считаются приемлемым сцеплением, в то время как два (HF5, HF6) считаются плохим сцеплением и неприемлемым. [61].

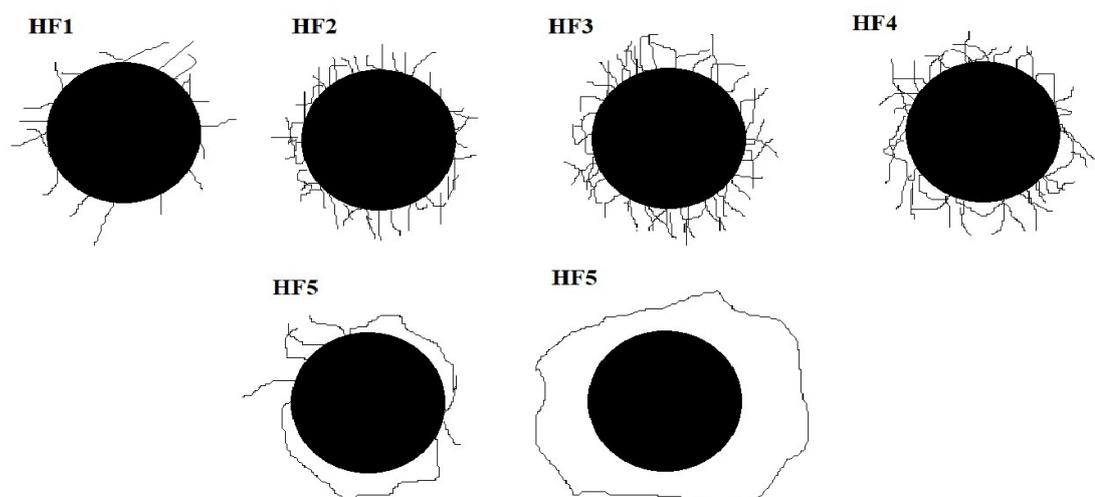


Рисунок 17. Стандартная адгезия VDI 3198

Испытания на вдавливание проводились на обеих пленках, и результаты  $W$  можно наблюдать на рисунке 18, тогда как пленки 25%Ta/W можно наблюдать на рисунке 19. Тонкие пленки вольфрама демонстрируют хорошие адгезионные свойства по сравнению с тонкими пленками 25%Ta/W.

Незначительная сеть трещин идентифицируется в покрытиях W, что можно сравнить с HF1 стандарта VDI. Сложная сеть трещин не обнаружена в покрытиях W, осажденных как при комнатной температуре, так и при температуре осаждения 350 °С. В то же время в пленках 25%Ta/W наблюдается откол пленки вокруг углубления в обоих условиях осаждения. Это отслаивание пленок 25%Ta/W можно сравнить с HF6 стандарта VDI и классифицировать как неприемлемую адгезию.

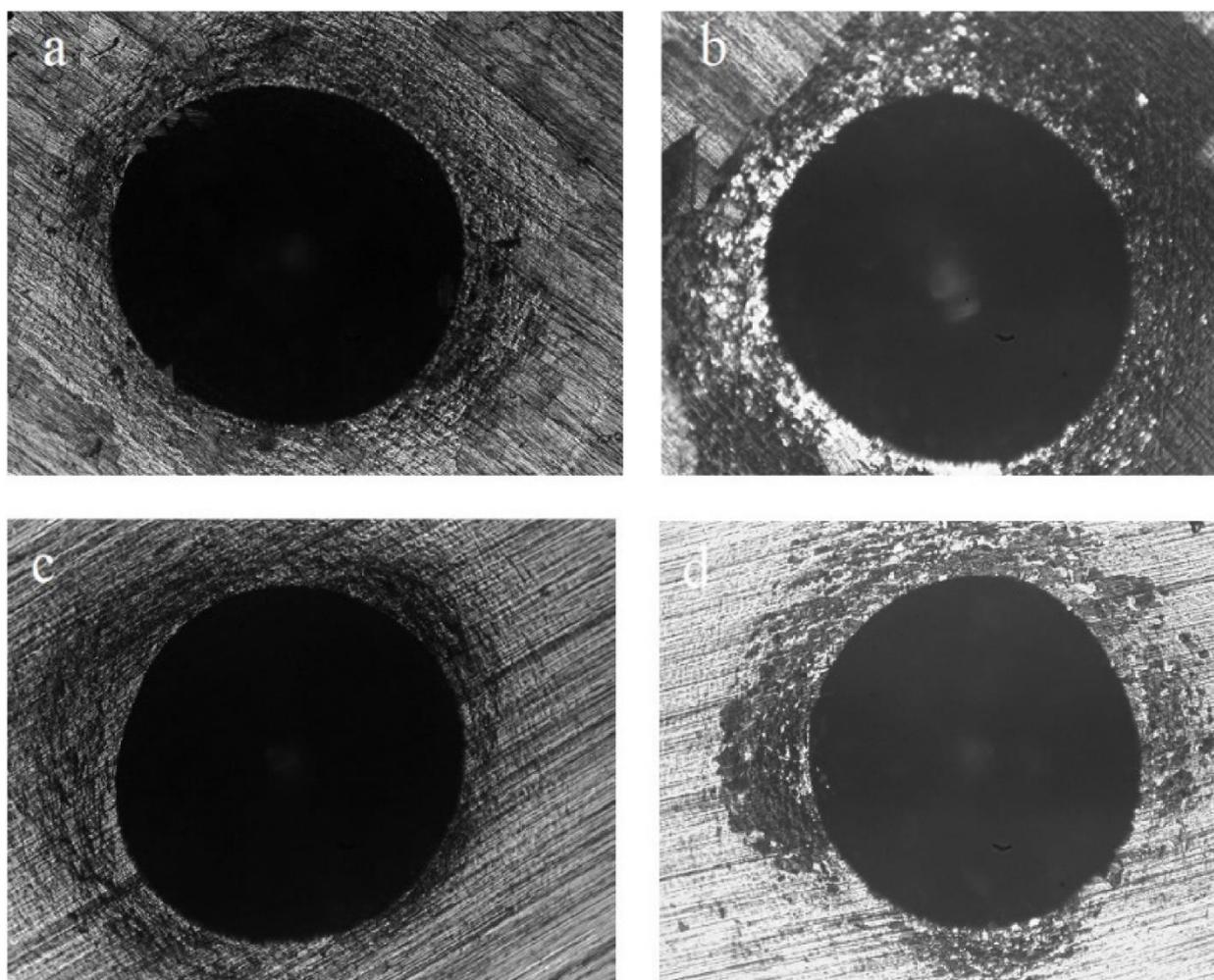


Рисунок 18. (а). Тонкая пленка W при комнатной температуре; (б). W с медной прослойкой при комнатной температуре; (в). W нанесен при 350 °С. и (d). W нанесен с медной прослойкой при температуре 350 °С.

Медный промежуточный слой, который, как считается, улучшает адгезию как для пленок W, так и для пленок 25%Ta/W, не улучшает адгезию и имеет тенденцию легко расслаиваться при приложении нагрузки. Это можно наблюдать на обеих пленках с рисунках 18 и 19. Это означает, что медь не улучшает адгезию, а на самом деле снижает ее.

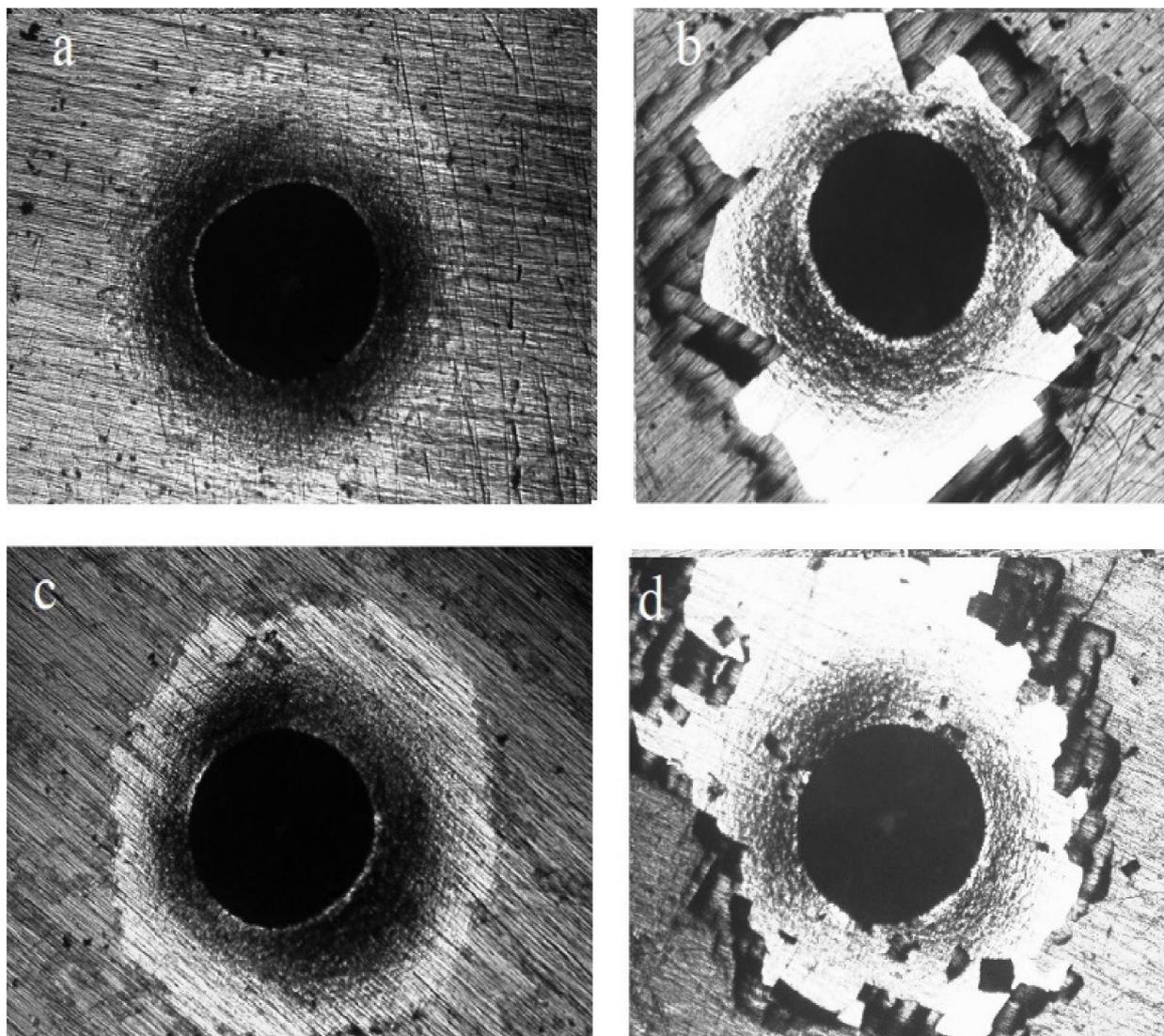


Рисунок 19. (а). Тонкая пленка 25%Ta/W при комнатной температуре; (б). 25%Ta/W с медной прослойкой при комнатной температуре; (с). 25%Ta/W, осажденный при 350 °С. и (d). 25%Ta/W, нанесенный с медной прослойкой при температуре 350 °С

Результат наноиндентирования показывает, что образец с покрытием через 2 часа имеет более высокую твердость, чем образец с покрытием через 1 час. Множественные всплески в событиях обнаруживаются в течение 1 часа на образце с покрытием в состоянии нагрузки. Эти всплески в событиях не постоянны в каждом испытании, что указывает на то, что нагрузка, приложенная для вдавливания, не превышает предела прочности пленки на сжатие, и она не разрушается. Эти всплески в событиях могут быть вызваны короблением пленки. На кривой возникает пустота или дефект, присутствующий в недрах при вдавливании индентором, выпучивании пленки и вдавливании. Плотность впаков для пленок W выше, чем для пленок Ta/W, что указывает на то, что дефекты выше для тонких пленок W. Данные наноиндентирования показывают, что пластическая энергия, поглощаемая пленкой W, выше, чем тонкой пленкой 25%Ta/W. Максимальная глубина отпечатка, полученная для пленки W, составляет 130 нм, а для пленки W — 100 нм. Энергия упругого восстановления выше для пленок 25%Ta/W. Полученные значения синхронизированы с полученными значениями твердости и модуля упругости. Расчетная твердость составляет 104,33 ГПа и 112,07 ГПа для пленок с покрытием 25%Ta/W 1 ч и W-25% Ta 2 ч соответственно. Упругие модули зарегистрированы как 4,26 и 5,29 ГПа для тех же образцов. Твердость для пленок W составляет 105,1 ГПа, а модуль упругости составляет 4,29 ГПа для пленки с покрытием в течение 1 часа, тогда как для пленки с покрытием в течение 2 часов твердость составляет 113,38 ГПа, а модуль составляет 5,37 ГПа.

#### **1.4. Наноразмерные многослойные Ta-W композитные покрытия**

Тугоплавкие металлы и сплавы сочетают в себе привлекательные свойства, такие как высокие температуры плавления, высокая плотность, высокая твердость и высокая прочность при повышенных температурах [62, 63]. Прекрасным примером является система Ta-W, которая широко изучалась

в различных экспериментах. Сплавы Ta-W обладают интересными химическими и физическими свойствами. В [64] продемонстрировали, что при ионной бомбардировке не происходит радиационно-индуцированной кластеризации, и поэтому эти сплавы могут быть многообещающими кандидатами для применения в термоядерных реакторах. Кроме того, легирование W танталом может значительно улучшить механические свойства, что приведет к повышению твердости [64, 65] и увеличению пластичности [66].

Микроструктуры являются эффективным инструментом для управления механическими свойствами и получения сочетания высокой твердости и пластичности. Этого можно достичь, используя преимущества механизмов упрочнения, например, таких, как измельчение зерна и дисперсионное упрочнение. Было показано, что ОЦК-металлы и сплавы имеют гораздо более высокие коэффициенты Холла-Петча ( $k_{HP}$ ) по сравнению с кубическими металлами с закрытой упаковкой [67, 68]. Следовательно, измельчение зерна и формирование материала с нанокристаллической микроструктурой является путем значительного повышения твердости ОЦК-сплавов. Это было продемонстрировано для магнетронных пленок W и Ta. Например, в работе [68] были нанесены нанокристаллические пленки Ta с размером зерна 77 нм, твердость которых на порядок выше (11,6 ГПа), чем объемного Ta (1 ГПа). Кроме того, осажденные напылением нанокристаллические пленки Ta/W с размером зерна 36 нм имели твердость почти 15 ГПа [69].

#### **1.4.1. Наноразмерные многослойные металлические композитные покрытия**

Наноразмерные многослойные металлические композиты (NMMCS – Nanoscale Multilayer Metallic Composites) представляют собой класс передовых инженерных материалов, научная значимость и технологический потенциал которых как высокоэффективных материалов с конца 80-х годов и до сих пор

привлекают внимание всего мира [70-73]. Вычислительные и экспериментальные исследования поведения NMMCs при нагружении показывают, что они обладают превосходными механическими свойствами. NMMCs обладают высоким пределом текучести, который при комнатной температуре может приближаться к 1/2 или 1/3 теоретической прочности, [74-77] высокой пластичностью и морфологической стабильностью, [78] что делает их уникально многофункциональными материалами.

Большинство NMMCs изготавливаются из биметаллических систем и обычно классифицируются на два типа в зависимости от типа их интерфейса: когерентные и некогерентные системы. В когерентных системах два металла имеют одинаковую кристаллическую структуру и небольшое несоответствие параметров решетки, так что расположение атомов и системы скольжения непрерывны по всей границе раздела, например, система fcc / fcc Cu / Ni с ориентацией куб на куб [79]. Из-за несоответствия решетки между двумя слоями естественным образом генерируются деформации когерентности вдоль границы раздела и перпендикулярно к ней, как показали экспериментальные и теоретические исследования [78-80].

Эти когерентные деформации приводят к развитию саморавновесных когерентных напряжений, которые оказывают воздействие на скользящие дислокации. Хотя существуют другие факторы, влияющие на силы скольжения дислокаций (такие как силы Келера, создание ступеней на пересекающейся границе раздела и вырезание несоответствующих дислокаций, которые находятся на границе раздела), экспериментальные и теоретические результаты показывают, что для материалов с когерентными границами раздела наиболее важное влияние на прочность оказывают когерентные деформации [79,81]. В результате когерентные границы раздела являются прочными, но в то же время дислокации могут пересекать их, создавая деформацию. материал пластичный.

В некогерентных системах несоответствие параметров решетки велико, а структура решетки металлов различна, что разрывает непрерывный характер

систем скольжения, например, в системе ГЦК / ОЦК Cu / Nb с ориентационными соотношениями, выведенными Курдюмов–Заксом для  $\gamma$ - и  $\alpha$ -Fe.[82,83] Следовательно, некогерентные границы раздела не могут быть пересечены дислокациями во время деформации и, следовательно, упрочнения материала. Однако дислокации, которые не могут пересечь границу раздела, задерживаются в ней, что приводит к ослаблению и возможному сдвигу границы раздела.

Композиционно-модулированные многослойные материалы привлекли большое внимание из-за их уникальных механических свойств [84]. Эти пленки микроламината обычно состоят из чередующихся тонких слоев двух разных, но дополняющих друг друга материалов. Многослойные структуры были изготовлены с использованием ряда методов выращивания, включая напыление, молекулярно-лучевую эпитаксию [85], ионно-лучевое осаждение [86] и электроосаждение [87,88]. Взаимосвязь между тонкопленочной микроструктурой и механическими свойствами обычно изучается с целью оптимизации прочности. Повышение прочности обычно наблюдается в многослойных пленках и может быть вызвано рядом механизмов [89-91], включая упрочнение Орована и упрочнение Холла-Петча. Во многих случаях качество микроструктуры и химическая модуляция на наноуровне непосредственно ответственны за активацию определенных механизмов и степень улучшения механических свойств. Поэтому большое внимание уделяется выращиванию высококачественных монокристаллических микроламинатов. Большинство работ, направленных на создание таких многослойных материалов для механических применений, включало выращивание сверхрешеток из металлов или металлических сплавов [92-96]. Успешно выращивались многослойные пленки, состоящие из металлов с такой же структурой решетки и малым несоответствием решетки, а также высококачественные металлические бикристаллические сверхрешетки [97]. Кроме того, были выращены многослойные керамика-керамика [98] и керамика-металл [99], которые демонстрируют исключительную твердость,

которая критически зависит от расстояния между слоями и параметров роста. Композиционные длины волн остаются небольшими (обычно порядка нескольких монослоев: 2000 Å) для большинства работ из-за обратной степенной зависимости ( $d^{-1/2}$  и/или  $d^{-1}$ ) предела текучести от расстояния между слоями. Например, механизм упрочнения, предложенный Келером [89] для многослойной структуры, состоящей из слоев с чередующимися высокими/низкими модулями упругости, может привести к неработоспособности источника Франка-Рида, если толщина слоев остается небольшой. Однако независимо от того, какой конкретный механизм упрочнения или комбинация механизмов активны, ударная вязкость тонких, прочных многослойных материалов остается минимальной.

Весьма перспективными с точки зрения достижения высоких механических свойств являются мультискалярные многослойные композитные покрытия.

#### **1.4.2. Мультискалярные многослойные Ta/W композитные покрытия**

Большое число исследований было сосредоточено на металлокерамических микроламинатах, поскольку они демонстрируют превосходное сопротивление ползучести при высоких температурах по сравнению с металлами, одновременно обладая лучшей ударной вязкостью и структурной целостностью по сравнению с монокристаллической керамикой [100, 101]. С другой стороны, преимущество микроламината состоит в том, что распределение и объемную долю фаз можно легко контролировать, изменяя толщину слоя [102]. Масштабы малых размеров приводят к увеличению прочности пластичного слоя за счет усиленного стеснения и, возможно, различных механизмов упрочнения [103]. Однако по мере уменьшения толщины пластичного слоя материал становится все более хрупким [104]. Чтобы включить в микроламинат как прочность, так и ударную вязкость, была изучена система мультискалярного микроламината (MSML – multiscalar

microlaminate) [105]. Материалы MSML отличаются от большинства многослойных материалов тем, что включают несколько шкал модуляции состава в гораздо более толстые ( $\sim 50$  мкм) покрытия, которые, как показано на рисунке 20, состоят из двух “фаз” — упрочняющей “фазы” и упрочняемой “фазы”. Таким образом прочные пакеты тонких слоев чередуются с толстыми монокристаллическими слоями одного компонента, которые затем вносят основной вклад в ударную вязкость [105]. Используя такое расположение отдельных шкал (толщина, объемные доли), можно выбрать две “фазы”, чтобы адаптировать общую ударную вязкость и прочность микроламината для конкретных применений [106].

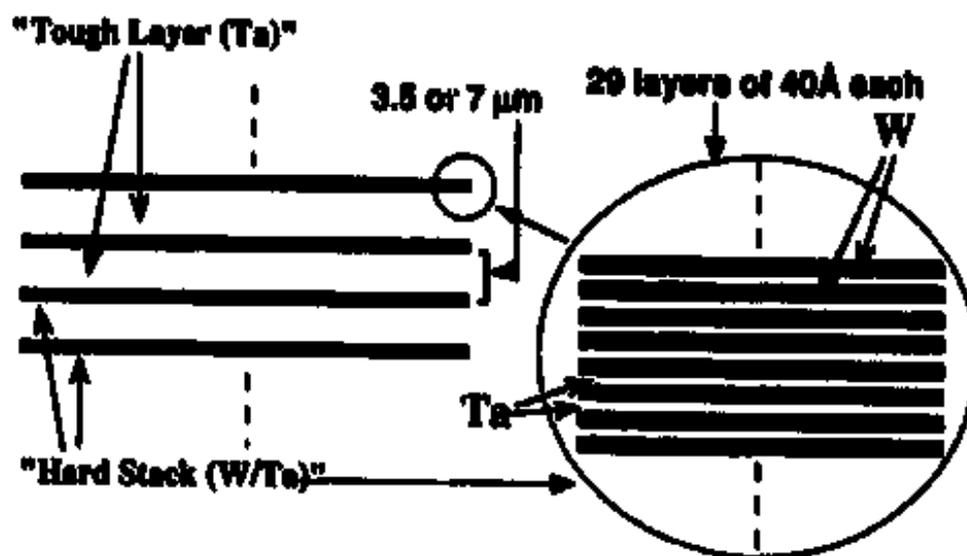


Рисунок 20. Схема структуры композитного типа, предложенной для получения одновременной прочности и вязкости в тонких ободах.

Отсюда следует, что мультискалярные многослойные композитные покрытия, это такие макроструктуры, архитектура которых реализуется с помощью подачи различных переменных по величине команд на множество исполнительных устройств нанесения покрытий.

Концепция этого подхода позволяет оптимизировать общую прочность и вязкость тонких пленок путем регулирования относительного содержания и

свойств этих двух "фаз". Архитектура "фаз" в многослойных композитных пленках показана на рисунке 20. Здесь упрочняющая фаза представляет собой твердый стек, состоящий из модулированных по составу наноламинатов двух металлов с одинаковой кристаллической структурой, одинаковыми параметрами решетки и одинаковыми коэффициентами теплового расширения, но с сильно различающимися модулями Юнга. Эти твердые слои чередуются с толстыми, вязкими слоями (жесткими слоями) из более мягкого из двух металлов для обеспечения жесткости структуры. Поэтому для изучения MSML применяли композитные тонкие пленки состоящие из совершенно одинаковых металлов, так что нет значительного коэффициента несоответствия. Более того, мы можем оптимизировать общую прочность и вязкость композитных пленок, контролируя определенные параметры, такие как толщина отдельных слоев в жестких стопках, общее количество слоев в жестких стопках и толщина жестких слоев.

В работе [107] подобный подход был использован при создании и изучении мультискалярных многослойных Ta/W композитных покрытий. Ожидалось, что жесткий стек, состоящий из наноламинатов, модулированных по составу, в композитном подходе обеспечит усиленное упрочнение, как показано в ряде предыдущих исследований наноразмерных многослойных материалов. Как указывалось выше, для объяснения повышенного упрочнения материалов в виде тонких пленок был предложен ряд механизмов упрочнения. Однако вязкость тонких пленок не была широко изучена. Тем не менее, поскольку очень тонкие пленки обеспечивают упрочнение за счет ограничения движения дислокаций, вязкость многослойной структуры, как в твердой стопке, ожидалась низкой.

В данной работе авторы стремились определить, может ли композитная конструкция, используемая для достижения одновременно высокой прочности и высокой вязкости в тонких пленках, быть использована в системе материалов, отличной от ранее изученной системы Mo/W [105]. Были получены значения твердости порядка  $420 \text{ кгс мм}^{-2}$  (около 4,3 ГПа), что

примерно в два раза превышает значения, рассчитанные по правилу смесей для химически подобных объемных композитов, а также значения вязкости разрушения около  $9 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{-1/2}$  [105]. В данной работе были выращены и охарактеризованы многоскалярные многослойные композитные пленки другой системы тугоплавких металлов, а именно Ta/W. Ta и W - тугоплавкие металлы с температурами плавления 3017 и 3422 °С соответственно. Оба они имеют стабильную кубическую структуру (b.c.c.) при комнатной температуре с одинаковыми параметрами решетки (4,2% несогласования) [108]. Однако напыленный Ta может также вырасти в виде метастабильной тетрагональной (p-Ta) фазы. Этого можно избежать, используя слой шаблона из b.c.c. фазы, такой как W или Nb, который, как было показано, заставляет Ta переходить в стабильную b.c.c. фазу. Коэффициенты теплового расширения (КТР) для W и Ta достаточно близки, их значения составляют  $4,5 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  и  $6,3 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  для W и Ta соответственно [108]. Более того, измерения в [109,110] показали, что очень высокие значения остаточного напряжения порядка 1-4 ГПа могут быть зафиксированы в очень тонких пленках как Ta, так и W. Ta, будучи более вязким из двух металлов в объемной форме, был выбран в качестве упрочняющего компонента и сформировал толстые слои в композитных пленках Ta/W.

Композитные пленки Ta/W были осаждены на 3-дюймовые (76,2 мм) пластины Si(100) с помощью планарного магнетронного распыления. Камера была накачана до базового давления лучше  $7 \times 10^{-6}$  Торр и поддерживалась при давлении Ar 10 мТорр во время осаждения. Подложки были установлены на тарелку, которая вращалась со скоростью  $20 \text{ об/мин}^{-1}$  во время осаждения и находилась на 5 дюймов (127 мм) над мишенями Ta (d.c.) и W (r.f.) (конфигурация "sputter-up"). Для предотвращения распыления оксидов или других загрязняющих веществ на подложки проводилось предварительное напыление в течение 2 мин для каждой мишени. Подложки не смещались и не нагревались во время осаждения.

Было выращено два набора пленок Ta/W с общей толщиной пленки 22 мкм в обоих случаях. Твердый слой или упрочняющая фаза была одинаковой в обоих наборах и состояла из 29 тонких (приблизительно 40 Å каждый) чередующихся слоев W и Ta, как показано на рисунке 20. Два набора пленок Ta/W отличались толщиной жесткого слоя, которая составляла 3,5 мкм и 7 мкм. Соответствующий объемный процент W составил 1,9 и 1,1 для пленок Ta/W с толщиной жестких слоев Ta 3,5 мкм и 7 мкм соответственно. Жесткие слои использовались в качестве начального и конечного слоев для обоих наборов пленок. Жесткие слои Ta осаждались со скоростью приблизительно 700 Å мин<sup>-1</sup>, а тонкие слои W и Ta в жестких стопках выращивались со скоростью приблизительно 65 и 220 Å мин<sup>-1</sup> соответственно.

Мультишкалярный многослойный композитный подход к тонким пленкам был успешно применен к системе Ta/W. Пленки Ta/W имели структуру б.с.с. по всей толщине. В отличие от ранее изученных композитных пленок Mo/W, которые имели сильную текстуру типа (110) (по нормали к поверхностям роста) и в плоскости роста, пленки Ta/W имели направление роста (111) и только слабую текстуру типа (111) в плоскости поверхностей роста. Различие в текстуре для двух наборов композитных пленок, вероятно, связано с более низкой поверхностной подвижностью атомов Ta в пленках Ta/W, чем атомов Mo в пленках Mo/W. Однако, несмотря на очень разную микроструктуру, для пленок Ta/W были получены высокие значения твердости и потенциально высокая прочность. Для композитных пленок Ta/W были измерены значения твердости около 480 кгс мм<sup>-2</sup> (4,7 ГПа), что в четыре раза больше по сравнению со значениями, рассчитанными по правилу смесей. Более высокие значения твердости для пленок Ta/W по сравнению с ранее изученными пленками Mo/W могут быть объяснены либо эффектом Холла-Петча, либо механизмом упрочнения типа Келера. Свидетельством прочности пленок Ta/W является отсутствие трещин, исходящих от любого из углублений твердости. В целом, хотя было показано, что потенциал обеспечения высокой прочности и вязкости в тонких пленках очевиден при

использовании композитного подхода, необходимо гораздо лучшее понимание влияния различных скалярных параметров на свойства этих пленок, чтобы контролировать и оптимизировать получаемую микроструктуру и механические свойства.

Однако, несмотря на впечатляющие результаты по упрочнению многослойных нанокompозитов результатов исследований по оптимизации параметров набора наноламинатов, предназначенного для формирования в качестве упрочняющей "фазы" мультискалярных многослойных композитных покрытий, нами в литературе не обнаружено. Тем более отсутствуют данные по нанесению подобных структур **инвертированными магнетронами**. [111]

Использование магнетронного распыления для быстрого осаждения металлических пленок, пленок реактивно распыленных соединений и процессов травления нашло широкое признание. Подробные сведения о работе магнетронов, охватывающие различные типы геометрии мишени, приведены в литературе [112-116]. Наиболее распространенным типом является планарный магнетрон: несколько авторов определили профиль его осаждения и показали, что однородность толщины пленки зависит от толщины плазменного слоя и напряженности магнитного поля [117, 118]. Так называемый инвертированный цилиндрический магнетрон (ICM), в котором мишень представляет собой цилиндр, распыляемой плазмой на внутренней поверхности, привлек меньше внимания - в основном из-за его более сложной геометрии мишени и соединения, и, следовательно, более высокой стоимости изготовления.

Тем не менее, системы ICM используются во многих лабораториях и в промышленности, где они предоставляют интересные экспериментальные возможности. Примером может служить получение тонких пленок из высокотемпературного сверхпроводящего материала (ВТСП) [110, 120], где цилиндрическая геометрия необходима для предотвращения бомбардировки растущей пленки отрицательными ионами кислорода. В работе [121] представили сравнительное исследование роста тонкой пленки  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$

(YBCO) с помощью инвертированного цилиндрического магнетронного распыления и немагнетронного инвертированного цилиндрического распыления.

В области изготовления многокристалльных микросхем в [122] разработали композит графит-медь с высокой теплопроводностью для упаковки теплоотвода. Они использовали систему ICM для нанесения покрытия на жгут графитового волокна, который непрерывно пропускали через медный катод длиной 61 см. В работе [123] объединили ICM с коническим магнетроном для получения титановой пленки на медных и вольфрамовых проволоках с хорошей однородностью толщины. Другие группы изготовили титан-алюминиевую матрицу, армированную SiC волокном [124], где матрица была нанесена на SiC волокно с использованием катодной системы ICM. В [125] Glocker *et al.* описал, как обрабатывать провода и волокна с использованием двух цилиндрических катодов, работающих в реактивном режиме, с мишенями из TiN, AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>.

Весьма интересными следует признать перспективы применения инвертированных магнетронов для изготовления мультискалярного многослойного композитного покрытия.

### **1.5. Выводы по главе 1. Постановка цели и задач работы**

По результатам проведенного в настоящей главе анализа литературных источников можно сделать следующие основные выводы, связанные с исследованием состава, структуры и свойств Ta/W:

1. Современные композитные покрытия предназначены для работы в широком спектре условий эксплуатации, которые зачастую бывают экстремальными при воздействии радиации, криогенных температур и высокого вакуума, обеспечивая надежную работу различных механизмов.

2. Однако работа в экстремальном режиме, подвергаясь воздействию других факторов, таких как тяжелые механические нагрузки, длительный срок эксплуатации, влажная атмосфера и т.д., повышает требования к покрытиям

3. Исходя из вышесказанного необходимо создавать новые композитные покрытия для конкретных условий эксплуатации.

4. Обзор литературы показал, что наиболее эффективно отвечают указанным требованиям многослойные композитные покрытия.

5. Из сказанного следует вывод о необходимости всесторонних исследований многослойного композитного покрытия и условий их получения для обеспечения их высокой эффективности.

6. Эффективным средством формирования многослойных композитных покрытий являются магнетронные распылительные системы. Однако применения в этих целях инвертированных магнетронов нами в литературе не обнаружено.

7. Пленки W имеют лучшую адгезионную связь с подложкой, чем пленки 25% Ta/W.

8. Медный промежуточный слой не улучшает адгезию, а истощает пленку как W, так и 25% Ta/W.

9. Анализ твердости показывает, что по мере увеличения времени напыления значение твердости увеличивается для обеих пленок. Кривые зависимости нагрузки от смещения показывают, что в процессе напыления обеих пленок могут появиться дефекты пленки.

10. Во всех этих покрытиях W, Ta и Ta/W, полученных напылением, наблюдается образование ОЦК-структуры, характерной для вольфрама и тантала. Введение второго компонента в состав покрытия приводит к образованию твердого раствора замещения, в котором параметр решетки линейно увеличивается с увеличением содержания тантала.

11. Однокомпонентные покрытия W и Ta имеют столбчатую структуру с прочной осевой структурой и размером зерен 29 и 25 нм. При добавлении тантала в вольфрамовое покрытие образуется более равновесная зернистая

структура с меньшей степенью совершенства и размером зерна (15 ... 20 нм). Покрытия с такой структурой имеют более высокие механические свойства по сравнению с однокомпонентными покрытиями ( $H = 23-28$  ГПа,  $H/E = 0,7-0,77$ ).

В соответствии с вышесказанным **Цель работы** заключается в разработке метода синтеза многослойных композитных покрытий Ta/W с толщиной слоев различного масштаба системой инвертированных магнетронов.

Для достижения указанной цели решали следующие задачи:

1. Разработка методики синтеза толстых многослойных композитных покрытий Ta/W системой инвертированных магнетронов.
2. Разработка методики синтеза мультискалярных многослойных композитных покрытий Ta/W системой инвертированных магнетронов.
3. Модернизация магнетронной распылительной системы установки магнетронного напыления.
4. Проведение экспериментов по напылению толстых многослойных композитных покрытий Ta/W.
5. Проведение экспериментов по формированию мультискалярных многослойных композитных покрытий Ta/W.
6. Исследование химического и структурно-фазового состава и свойств опытных образцов покрытий.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. Материалы моно и многослойных металлических композиций и подложек

Для формирования композитного покрытия системы металл-металл выбран металлокомпозит Ta/W. Достоинства и недостатки тантала и вольфрама представлены в главе 1. Главным условием при выборе этой пары компонентов композита является схожесть их характеристик. Как указывалось ранее, оба металла имеют стабильную кубическую структуру (б.с.с.) при комнатной температуре с одинаковыми параметрами решетки (4,2% рассогласования). Коэффициенты теплового расширения (КТР) для W и Ta достаточно близки, их значения составляют  $4,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и  $6,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для W и Ta соответственно.

При нанесении многослойных покрытий на медную оправку слой Ta несколько сгладит не соответствие КТР вольфрама и меди.

При нанесении мультискалярных многослойных покрытий, которые как указывалось включают несколько шкал модуляции состава в гораздо более толстые (десятки мкм) покрытия, на роль упрочняемой “фазы” также выбран Ta, а упрочняющей “фазы” – W. Таким образом прочные пакеты тонких слоев Ta/W чередуются с толстыми монолитными слоями одного компонента Ta, которые затем вносят основной вклад в ударную вязкость.

Нанесение толстых монослойных покрытий Ta и W и многослойных композитных покрытий Ta/W проводилось на подложку в виде трубки из меди М-1 диаметром 10 мм и длиной 20 мм, используя мишени Ta и W чистотой  $\approx 99,9\%$ .

Нанесение мультискалярных многослойных покрытий проводили на плоские подложки размером  $20 \times 10 \times 5$  мм и цилиндрические ( $\varnothing 20$  мм) образцы из сплава Х20Н80.

## 2.2. Установка напыления многослойных композитов системой инвертированных магнетронов

В настоящее время нанесение покрытий магнетронным распылением получило широкое распространение. Постоянное совершенствование магнетронных распылительных систем, приводит к существенному расширению возможностей по нанесению различных покрытий. Наиболее распространенными являются различные варианты планарных магнетронов. Тем не менее цилиндрические магнетроны получили значительное применение.

В целом основные достоинства цилиндрических инвертированных магнетронов заключаются в следующем:

- высокая скорость нанесения покрытий;
- нанесение покрытий на протяженные объекты малого диаметра, такие как провода, волокна, прутки и трубки;
- нанесение покрытий на изделия сложной формы;
- высокий коэффициент использования мишени КИМ;
- нанесение покрытий с подачей напряжения смещения на подложку, и тот факт, что подложка окружена плазмой в полном катоде, может быть преимуществом для таких применений;
- масштабируемость;
- различные варианты выполнения катодов (рисунок 21, 22), начиная с простых трубок;

На рисунок 21, 22 представлен инвертированный (или полокатодный) магнетрон. Магнитное поле в этом магнетроне, как и в других типах магнетронов, формирует электронную ловушку, ограничивая траектории первичных электронов в окрестности катода, тем самым способствуя эффективности процесса ионизации, а цилиндрическая симметрия позволяет дрейфующим токам электрона  $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$  замыкаться на себя [125].

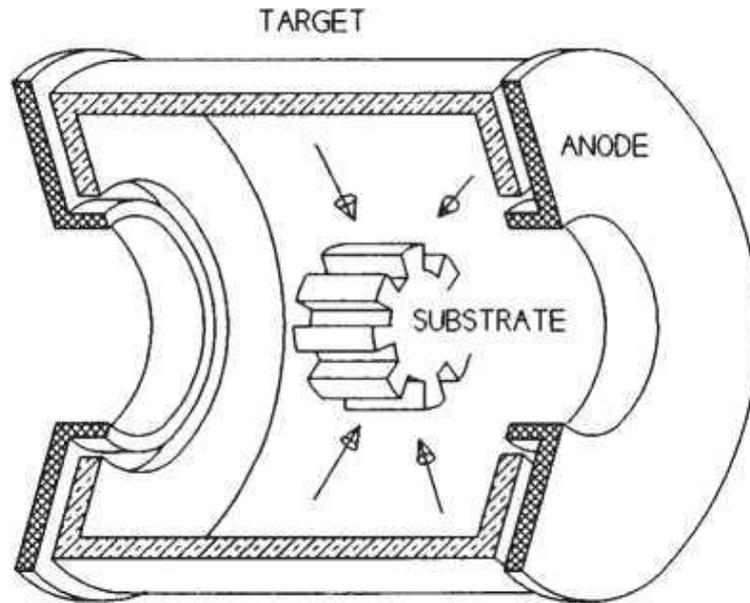


Рисунок 21. Схема полкатодного источника распыления [125].

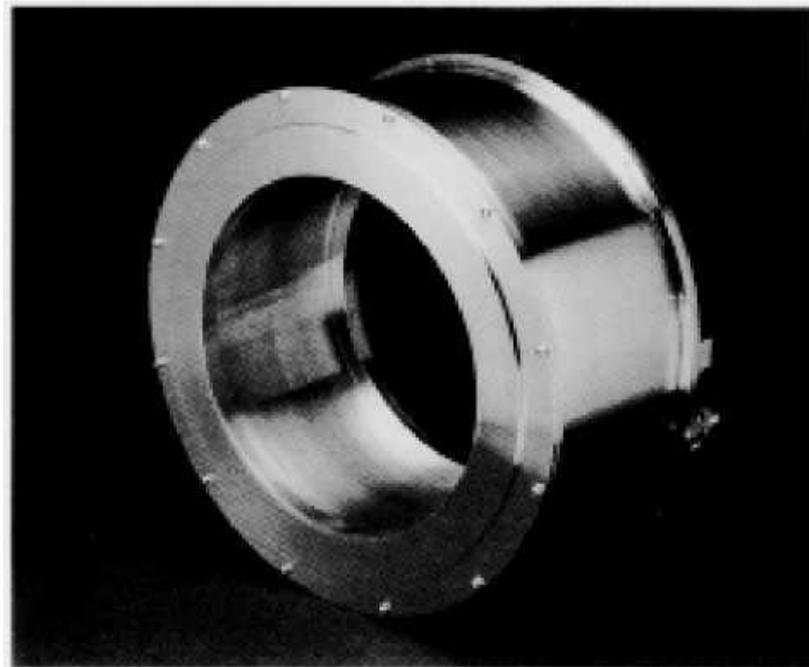


Рисунок 22. Пример катода 34 см диаметром и 17 см длиной [125].

## 2.2.2. Установка напыления с системой инвертированных магнетронов.

### Модернизация установки

Схема штатного варианта системы из трех последовательно расположенных цилиндрических инвертированных магнетронов и одного пост-катодного цилиндрического магнетрона, применяемого для очистки подложек, представлена на рисунке 23. Отверстия в анодах по торцам магнетронов и механизм продольного перемещения держателя с подложкой позволяли свободно направлять подложку в нужное место и напылять требуемый состав слоя. Таким образом, чередуя магнетроны получали слоистый композит (изделие или покрытие). Схема инвертированного магнетрона показана на рисунке 24.

С данной магнетронной системой была создана экспериментальная установка МРМ1 [127], общий вид которой представлен на рисунке 25.

Общий вид магнетронной системы представлен на рисунке 26.

По конструкции разработанный инвертированный магнетрон похож на представленный в статье Glocker D.A. [125].

Анод и экран магнетрона изготовлены из титана. Внутренний диаметр катода 37 мм, высота – 24 мм. Анод находился под потенциалом земли. Магнитная система магнетронов состоит из 8 магнитов NdFeB.

Магнетроны установлены в вакуумной камере из нержавеющей стали объемом 500 л на расстоянии между анодами магнетронов 6 см. Оправка устанавливается в рабочей камере на специальный шток вертикального перемещения (рисунок 26) (Servo driver) Linmot E14x0 Rev. E (Швейцария).

Скорость перемещения штока с оправкой при напылении от 0,06 до 0,15 м/с.

Скорость перемещения штока с оправкой при завершении этапа напыления 1 м/с.

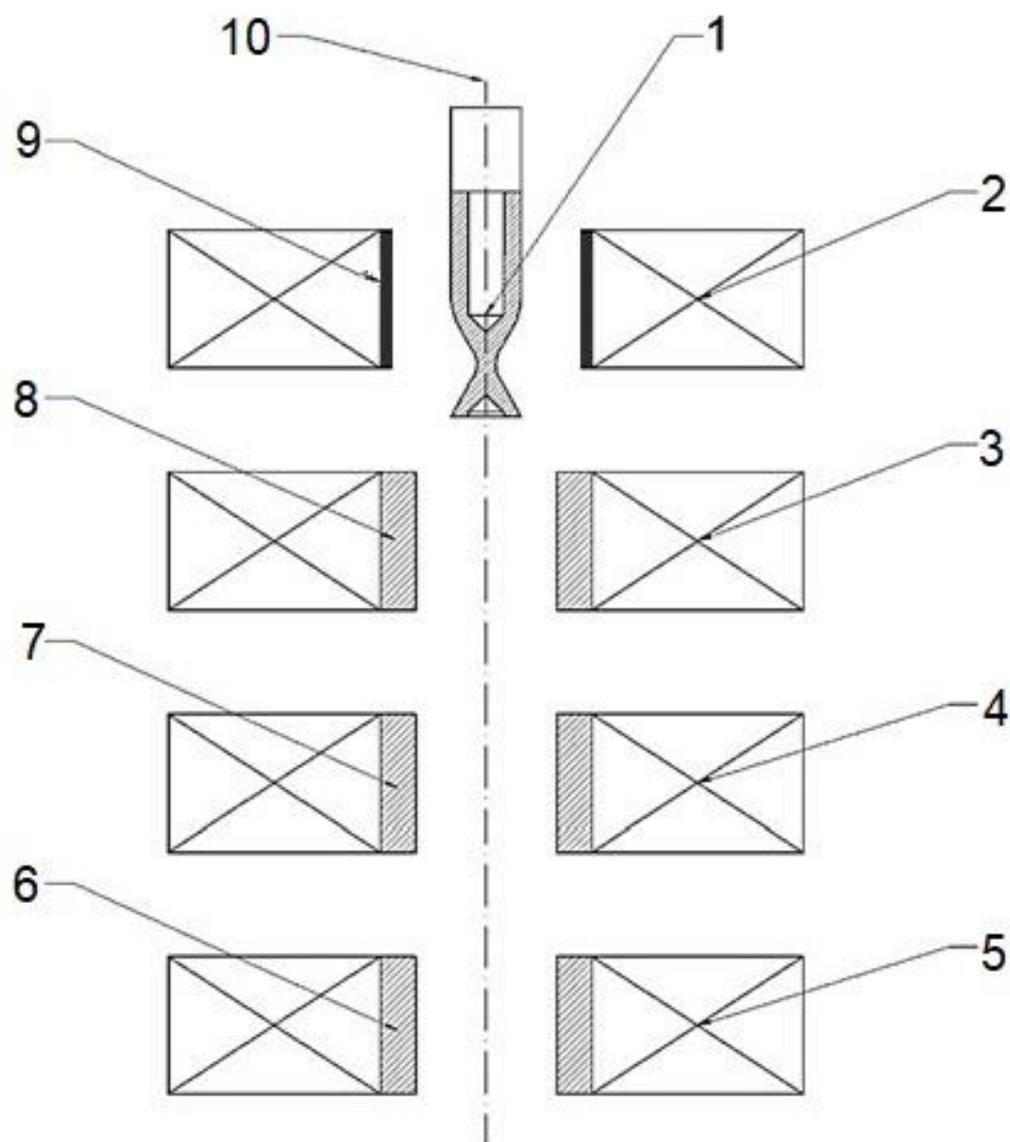


Рисунок 23. Схема системы из одного пост-катодного (верхний) и трех инвертированных цилиндрических магнетронов: 1 – оправка, 2,3,4,5 – магниты, 6,7,8 – катоды, 9 – анод, 10 – подложкодержатель

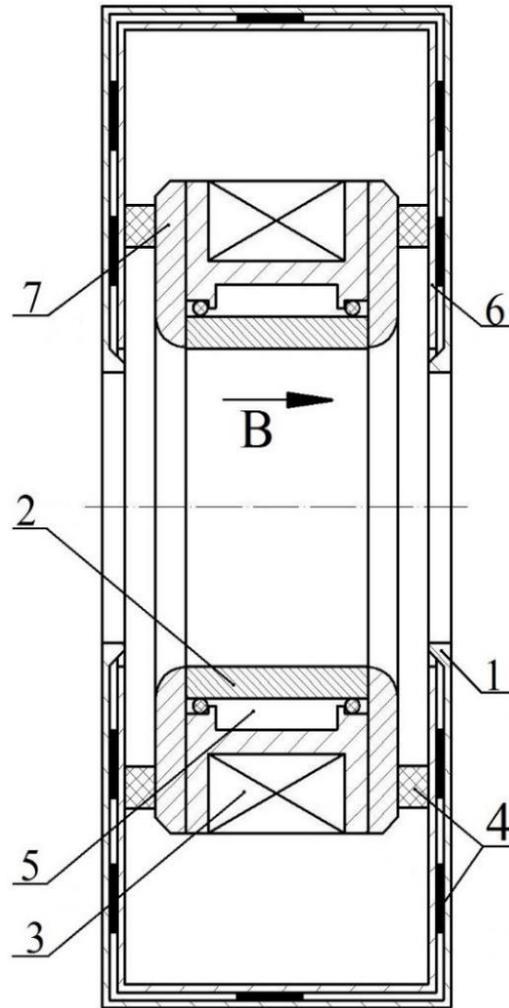


Рисунок 24. Схема инвертированного магнетрона: 1 – анод, 2 – катод, 3 – магнит, 4 – изоляторы, 5 – охлаждение, 6 – экран, 7 – магнитные диски.



Рисунок 25. Общий вид специализированной установки магнетронного напыления МРМ-1.

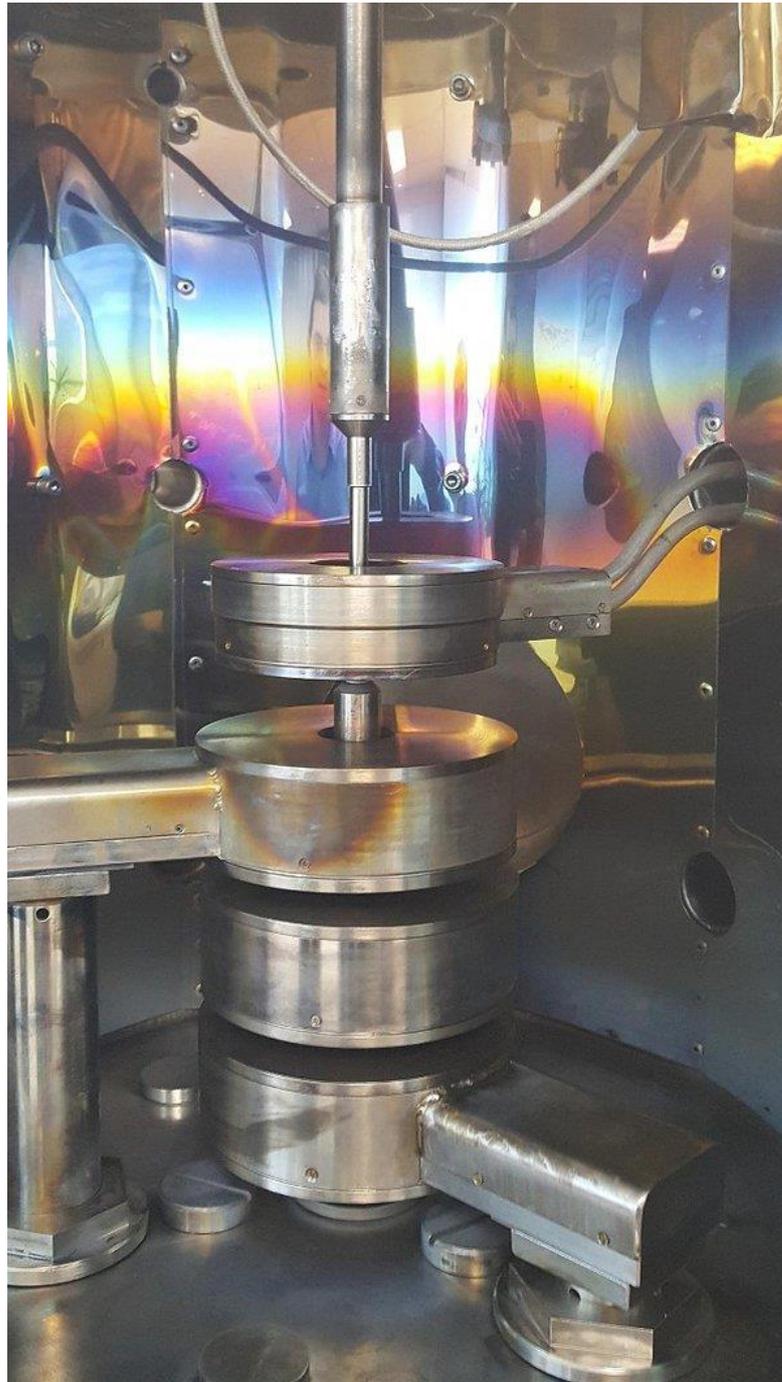


Рисунок 26. Общий вид магнетронной системы



Рисунок 27. Источники питания магнетронов установки МРМ-1.



Рисунок 28. Устройство для определения температуры Impac-140.

Установка имеет стандартную для такого типа оборудования вакуумную систему. Предварительная откачка камеры до давления  $1,5 \times 10^{-1}$  Па производится безмасляным спиральным насосом EDWARDS model: nXDS10i с номинальной скоростью откачки  $10 \text{ м}^3/\text{сек}$ . Высоковакуумная откачка камеры установки до рабочего давления  $10^{-3}$  Па производится турбомолекулярным насосом KYKY molecular pump model: FF-160/700.

Тип охлаждения элементов установки активный, при помощи постоянной циркуляции потока воды.

Подача рабочего или реакционного газа осуществляется через многоканальный натекаТЕЛЬ. Прибор имеет два режима работы: сохранение пропорции различных газов, при поддержке постоянного давления в рабочей камере; контроль предписанного интерфейсом расхода газов по нескольким каналам. Погрешность при работе натекателя для заданной пропорции газов составляет около 3%.

На установке имеется 4 источника питания магнетронов (рисунок 27). Эти устройства с высокой точностью позволяет подавать напряжение и ток на катоды, при этом происходит их стабилизация по заданным значениям. Рабочий диапазон напряжения в интервале 1 – 750 В, а тока 0,1 – 7 А.

Температура подложки при осаждении покрытия измеряется при помощи термопары в штоке и специального устройства Impras-140 (рисунок 28).

Возможен ручной или автоматический режим работы установки. Управление процессом магнетронного напыления осуществляется при помощи специализированной компьютерной программы. В окне программы возможно управление такими значениями как: регулировка высоты и скорость перемещения штока, напряжение, ток, мощность на подложке и катод, давление газов, время протекания процесса.

Проверку работы установки в режиме напыления проводили с катодами из ряда тугоплавких материалов.

Сравнение скоростей осаждения магнетронами для разных материалов катода проводили при следующем режиме напыления (таблица 2):

$$I_{\text{катода}} - 1 \text{ А};$$

$$U_{\text{катода}} - \text{Ta (300 В); W (345 В); Nb (240 В); Ir (350В) ;}$$

$$U_{\text{подложки}} - 0 \text{ В};$$

$$P_{\text{Ar}} - 0,2 \text{ Па};$$

$$t - 60 \text{ мин.}$$

Таблица 2.

### Скорости осаждения металлов

Металл	Скорость напыления, мкм/час
Тантал	24
Вольфрам	30
Ниобий	12
Молибден	24
Иридий	30

Так как для напыления Ta/W многослойных покрытий достаточно двух инвертированных магнетронов, то провели модернизацию схемы напыления установки МРМ-1 в соответствии с рисунком 29 заключающуюся в следующем:

- провели демонтаж из рабочей камеры лишних магнетронов, уменьшив газовыделение в объеме камеры;
- увеличили дистанцию между магнетронами до 50 мм для устранения возможности подпыления;
- провели перенастройку программы управления приводом подложек под задачи работы.

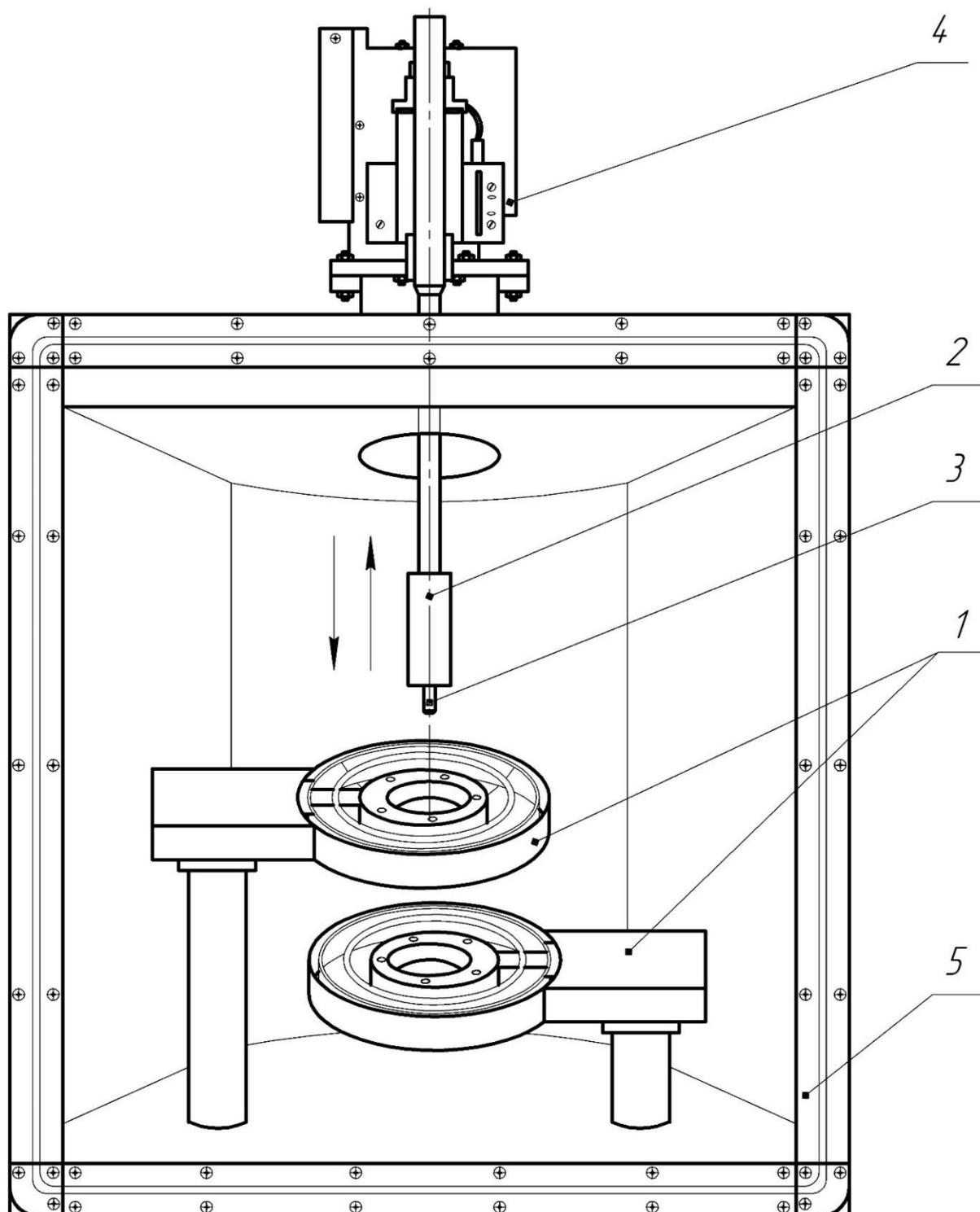


Рисунок 29. Принципиальная схема напыления Ta/W композитных покрытий установки МРМ-1:

1 – магнетроны ( $M_1$ ,  $M_2$ ), 2 – шток вертикального перемещения,  
 3 – термопара с диапазоном измерения от 20 до 900 °С, 4 – модуль  
 управления штока вертикального перемещения, 5 – вакуумная камера

### 2.3. Режимы формирования монослойных Ta и W покрытий

В работах [127-130] показано, что одним из важнейших механизмов разрушения покрытий является его отслаивание под воздействием сжимающих напряжений в результате прогиба или заклинивания покрытия. В настоящее время использование инвертированных магнетронов позволило повысить скорость до ~20-30 мкм/час (таблица 2) и выше для разных материалов. Однако, формирование структуры покрытий, полученных с использованием инвертированных магнетронов изучены пока недостаточно. Поэтому исследование формирования текстуры и остаточных напряжений в монослойных покрытиях из Ta и W в аспекте напыления многослойных композитных Ta/W покрытий крайне важно.

Процесс напыления монослойных покрытий Ta и W и многослойных покрытий Ta/W проводился на специализированной установке инвертированного магнетронного распыления МРМ-1. В качестве рабочего газа использовали аргон с чистотой не ниже 99,9%. В качестве подложки использовали медную трубку, которую перед напылением полировали до 10 класса шероховатости поверхности и обезжиривали в ультразвуковой мойке в ацетоне и спирте. Затем, после сушки устанавливали ее на штوك вертикального перемещения подложки в рабочей камере и проводили откачку камеры установки до остаточного давления  $1 \cdot 10^{-3}$  Па. Перед напылением проводили в течение 30 минут обработку поверхности подложки в плазме тлеющего разряда при давлении аргона 5 Па и напряжении на подложке -1100 В. Во всех экспериментах по напылению на держателе оправки крепился образец-свидетель в виде медной пластины  $10 \times 10$  мм толщиной 1 мм.

Для напыления покрытий в работе применялся метод смещения подложки, при котором на подложку подается отрицательное напряжение относительно земли. Это выполняется для того, чтобы обеспечить ионное ассистирование для роста пленки, но также может отталкивать электроны снижая тепловую нагрузку на подложку, которые в противном случае были бы

эвакуированы через заземленную подложку.

В связи с вышесказанным напыление Ta на наружную поверхность трубок проводили при различном напряжении смещения на подложке. Напыление проводилось по режимам, указанным в таблице 3, с шагом величины отрицательного напряжения смещения  $U_{п}$ , равным -50 В.

Далее проводили напыление Ta при различных значениях напряжения смещения на подложке. Режимы напыления указаны в табл.3.

Таблица 3.

Режимы напыления Ta на подложку из меди

Обр.№	Напряжение смещения $U_{п}$ , В	Ток катода $I_k$ , А	Напряжение на катоде $U_k$ , В	Время напыления $t_{нап}$ , ч	Давление рабочего газа, $P_{Ar}$ , Па	Температура на поверхности подложки $T_{п}$ , °С
1	0	1	276-285	3	0,2	420
2	-50	1	267-277	3	0,2	430
3	-100	1	256-264	3	0,2	445
4	-150	1	257-264	3	0,2	502
5	-200	1	266-275	3	0,2	520
6	-250	1	255-262	3	0,2	532
7	-300	1	253-260	3	0,2	560

Напыление вольфрама также проводили при различном напряжении смещения на подложке с шагом величины отрицательного напряжения  $U_{п}$ , равным -50 В. Режимы напыления W представленным в таблице 4.

Далее проводили анализ структуры, текстуры, остаточных напряжений полученных покрытий. После получения результатов анализа монослойных покрытий будет проведена разработка методики синтеза толстых многослойных композитных покрытий Ta/W и методики синтеза мультискалярных многослойных композитных покрытий Ta/W системой инвертированных магнетронов.

Таблица 4.

## Режимы напыления W на подложку из меди

Обр.№	Напряжение смещения $U_{\text{п}}$ , В	Ток катода $I_{\text{к}}$ , А	Напряжение на катоде $U_{\text{к}}$ , В	Время напыления, $t_{\text{нап}}$ , ч	Давление рабочего газа, $P_{\text{Ar}}$ , Па	Температура на поверхности подложки $T_{\text{п}}$ , °С
1	0	1	345-343	3	0,2	470
2	50	1	342-339	3	0,2	461
3	100	1	342-340	3	0,2	430
4	150	1	340-339	3	0,2	460
5	200	1	343-340	3	0,2	500
6	250	1	340-338	3	0,2	560
7	300	1	339-338	3	0,2	580

Параметры, представленные в таблицах 3 и 4:  $U_{\text{к}}$  и  $I_{\text{к}}$  – напряжение и ток магнетронного разряда,  $U_{\text{п}}$  – напряжение смещения на подложке,  $t$  – время напыления.

#### 2.4. Методы исследования химического и структурно-фазового состава композита

Электронно-микроскопические исследования состава, структуры и морфологии проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6610 LV с энергодисперсионным анализатором Advanced AZtec. Данные МРСА являются количественными при исследовании шлифов. Использованный анализатор позволяет получать сигналы только элементов с атомным номером больше 4. Ошибка по углероду и другим легким элементам не менее 10 %. Содержание элементов в анализируемом образце менее 0,1 % не определялось. Результаты количественного анализа достоверны при их

размерах более 3 мкм. Результаты количественного анализа фаз для легких элементов достоверны при размерах этих фаз более 5 мкм.

Изображение в сканирующем микроскопе получали во вторичных электронах, которые проявляют главным образом контраст рельефа, сформированного на поверхности образца, и в отраженных электронах, которые проявляют главным образом контраст от величины атомного номера.

Количественное определение текстуры и остаточных макронапряжений проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 в фильтрованном  $\text{CuK}\alpha$ -излучениях с длинами волны  $\lambda_{\text{K}\alpha\text{cp}}=1,54178 \text{ \AA}$ . Величины остаточных напряжений оценивали рентгеновским методом « $\sin^2\psi$ ». В методе « $\sin^2\psi$ » измеряли положения рефлексов (222) и (321) при углах  $2\theta\approx 115^\circ$  и  $2\theta\approx 132^\circ$  для W и  $2\theta\approx 108^\circ$  и  $2\theta\approx 122^\circ$  для Ta, соответственно при симметричном положении образца ( $\psi=0^\circ$ ) и несимметричном его положении ( $\psi=10$  и  $40^\circ$ ). Из этих данных вычисляли параметры решетки и получали зависимости  $a_\psi$  от  $\sin^2\psi$ . Методом наименьших квадратов определяли наклон прямой,  $\text{tg}\alpha$ , и вычисляли величину остаточного напряжения по соотношению:

$$\sigma_{\text{ост.}}=\text{tg}\alpha [E/(1+\nu)]_{\text{hkl}} / a_{\psi=0} \quad (1)$$

Скорректированное на величину остаточных напряжений значение параметра решетки ( $a_0$ ) определяли из соотношения:

$$a_0= a_{\psi=0}/[1+2 \sigma_{\text{ост.}}(\nu/E)_{\text{hkl}}], \quad (2)$$

где:  $(\nu/E)_{\text{hkl}} = -S_{11}-G(S_{11} -S_{12} -0,5S_{44})$ ,  $(\nu/E)_{321}= -0,445 \cdot 10^{-2} \text{ ГПа}^{-1}$  для Nb и  $(\nu/E)_{321}= -0,102 \cdot 10^{-2} \text{ ГПа}^{-1}$  для Mo.

Обратные полюсные фигуры (ОПФ) получали съемкой рентгенограмм в диапазоне углов  $2\theta = 30\text{--}150^\circ$ . Полюсную плотность 6 независимых рефлексов

$hkl$  на стереографическом треугольнике: 001, 011, 013, 111, 112, 123, определяли из соотношения:

$$P_{hkl} = \frac{n (I_{hkl}^{\text{тек}} / I_{hkl}^{\text{эт}})_i}{\sum_{i=1}^n (I_{hkl}^{\text{тек}} / I_{hkl}^{\text{эт}})_i}, \quad (3)$$

где  $I_{hkl}^{\text{тек}}$ ,  $I_{hkl}^{\text{эт}}$  – интегральные интенсивности рефлексов  $hkl$  для текстурированного и бестекстурного (эталонного) образца соответственно;  $n$  – число независимых  $hkl$  рефлексов ( $n = 6$ ).

В дифракционной тензометрии широко используется метод “ $\sin^2\Psi$ ”, в котором измеряют межплоскостные расстояния для рефлекса ( $hkl$ ) при нескольких значениях угла “ $\Psi$ ”. величину  $\sigma_{\text{ост.}}$  определяют из наклона ( $\text{tg}\alpha$ ) экспериментальной зависимости  $d_{\Psi}$  от  $\sin^2\Psi$ :

$$\sigma_{\text{ост.}} = (\text{tg } \alpha \cdot E_{hkl}) / a_0(1 + \nu_{hkl}) \quad (4)$$

где:  $E_{hkl}$  и  $\nu_{hkl}$  – модуль Юнга и коэффициент Пуассона для направления нормали к ( $hkl$ )

Толщину монослойных покрытий  $T$  и  $W$  определяли на основании ослабления интенсивности рефлексов подложки в соответствии с известным соотношением:

$$T = \ln(I_0/I_T) \sin\Theta / 2\mu \quad (5)$$

где:  $I_0$  и  $I_T$  – интенсивности рефлексов подложки без покрытия и с покрытием;  $\mu$  – коэффициент поглощения рентгеновского излучения в  $T$  или  $W$ .

Толщину покрытий измеряли интерферометрическим методом по уступу, сформированному на образце-свидетеле, с помощью бесконтактного профилометра MicroHAM-100 3D (США).

Все пленки, сданные в ходе исследования, прошли испытание на скотч.

Микротвердость HV определяли на микротвердомере Micromet 5101 фирмы «Buehler» (США) по ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 при нагрузке 0,49 Н.

## **2.5. Выводы по главе 2**

1. Установлены составы слоев металлокомпозита и подложки.
2. Проведена модернизация оборудования для нанесения слоистых металлокомпозитов под задачи работы.
3. В главе представлены режимы формирования монослойных покрытий Ta и W инвертированными магнетронами.
4. Представлены методики для исследования свойств, состава и микроструктуры покрытий.

## ГЛАВА 3. НАПЫЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ Ta И W

### 3.1. Монослойные покрытия Ta

Нанесение Ta-покрытий на подложки из Cu неизбежно должно сопровождаться формированием высоких остаточных напряжений в связи со значительной разницей в ТКЛР, при этом знак напряжений должен быть отрицательным, поскольку ТКЛР медной подложки выше, чем Ta-покрытия. Величины этих напряжений помимо разницы в значениях ТКЛР и модуля Юнга зависят от температуры процесса нанесения покрытия, которая определяется энергетическими параметрами процесса напыления, прежде всего величиной напряжения на подложке. Поэтому в настоящей работе исследовали влияние напряжения смещения на подложке на остаточные напряжения, а также на структуру, текстуру и искажения кристаллической решетки покрытий [131].

Подготовка подложек и режимы напыления Ta представлены в главе 2.

На рисунке 30 приведены ОПФ для Ta-покрытий, нанесенных на медную подложку при величинах напряжения смещения на медной подложке от 0 до -300 В. В отсутствии напряжения на подложке текстура покрытия характеризуется преимущественным расположением плоскостей (321) и (110) параллельно подложке.

С увеличением напряжения до -50 и -100 В текстура резко меняется и характеризуется ориентировками (112) и (111), а при более высоких значениях напряжения смещения, доминирует ориентировка (111). Можно отметить, что с увеличением напряжения на подложке усиливаются компоненты текстуры, которые в случае Ta характеризуются максимальными значениями модуля Юнга ( $E_{111}=217$  ГПа,  $E_{112}=E_{321}=193$  ГПа) и отсутствуют ориентировки с низкими модулями ( $E_{001}=146$  ГПа и  $E_{310}=160$  ГПа).

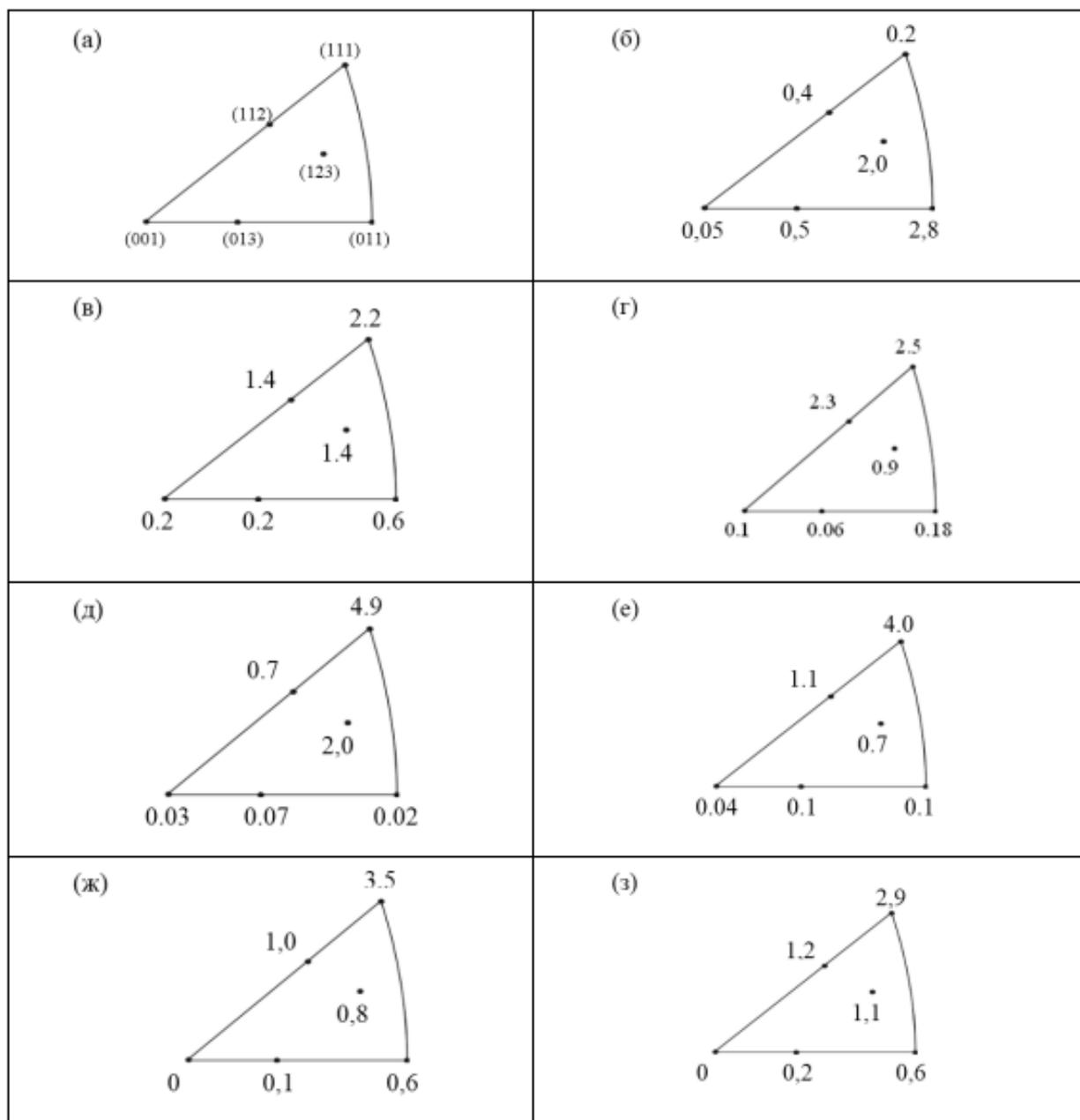


Рисунок 30. Стандартный стереографический треугольник кубической решетки (а) и ОПФ для Та покрытий на медной подложке, нанесенных при различных значениях напряжения на подложке:  $U_{\text{п}}=0\text{В}$  (б);  $U_{\text{п}}=-50\text{В}$  (в);  $U_{\text{п}}=-100\text{В}$  (г);  $U_{\text{п}}=-150\text{В}$  (д);  $U_{\text{п}}=-200\text{В}$  (е);  $U_{\text{п}}=-250\text{В}$  (ж);  $U_{\text{п}}=-300\text{В}$  (з)

На рисунке 31 эти результаты обобщены в виде зависимости полюсной плотности (111) от напряжения на подложке. На рисунке 32 приведены зависимости от напряжения полуширины дифракционной линии (321), характеризующих искажение кристаллической решетки покрытий. Видно, что

с увеличением напряжения на подложке выше -150В увеличивается ширина дифракционных линий и соответственно величина искажений кристаллической решетки покрытий. С этими результатами согласуются также закономерности формирования остаточных напряжений (рисунок 33).

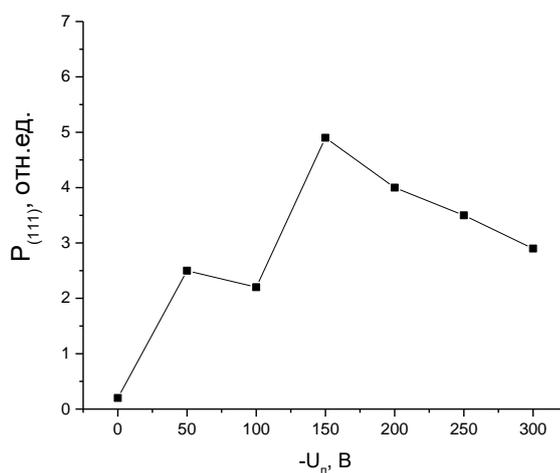


Рисунок 31. Зависимость полюсной плотности для ориентации (111) ( $P_{(111)}$ ) от напряжения на подложке

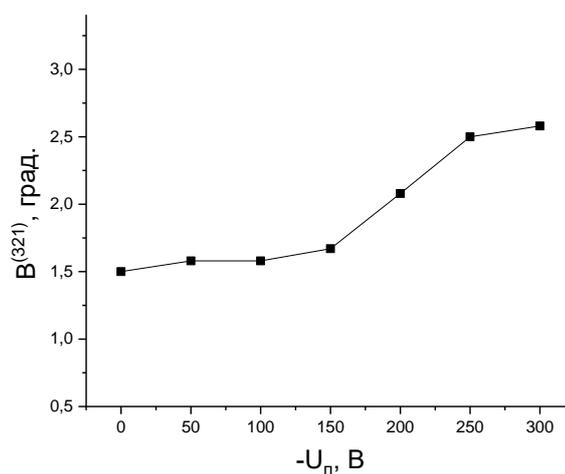


Рисунок 32. Зависимость полуширины дифракционной линии (321) от напряжения на подложке

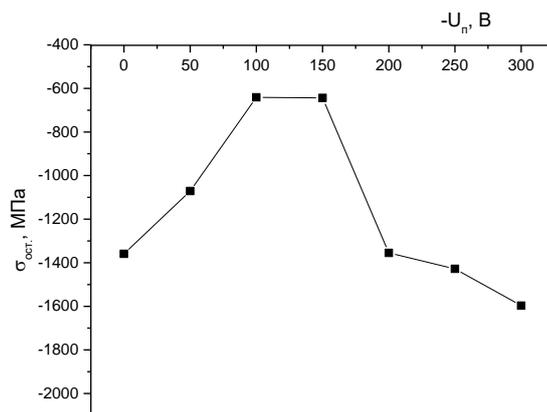


Рисунок 33. Зависимость величины остаточных напряжений от напряжения на подложке

Вариации остаточных напряжений носят немонотонный характер. Высокие остаточные напряжения ( $>1000$  МПа) характерны для малых (0, -50В) значений опорного напряжения. При средних значениях опорного напряжения (-100, -150В) остаточные напряжения минимальны ( $\sim 400$  МПа), а при более высоких напряжениях остаточные напряжения увеличиваются и превышают -1500 МПа при напряжении смещения-300В (рисунок 33).

Вероятно, что изменения величины остаточных напряжений обусловлены разнонаправленными процессами их формирования под воздействием процессов механического и термического характера. Повышение температуры процесса с увеличением опорного напряжения приводит с одной стороны к увеличению термических напряжений, а с другой к их релаксации в результате снижения с ростом температуры сопротивления пластической деформации. Эти процессы с одной стороны усложняют понимание их закономерностей, а с другой при корректной их интерпретации дают возможность управлять структурой и напряженным состоянием покрытий.

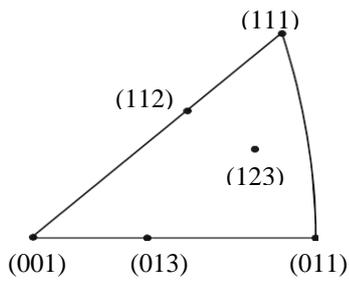
### 3.2. Монослойные покрытия W

В этом разделе представлены результаты исследований тугоплавких покрытий W, напыленных системой из последовательно расположенных инвертированных магнетронов, в аспекте их пригодности для высокотемпературных слоистых композитных систем [132].

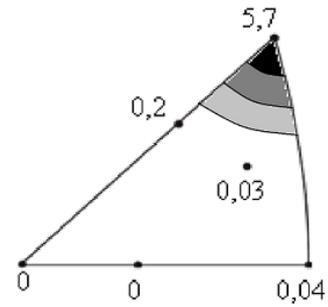
Нанесение W-покрытий на подложки из Cu, которые обладают существенно более высоким термическим коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) приводят к огромным остаточным напряжениям, достигающим -5 ГПа. Величины этих напряжений помимо разницы в значениях ТКЛР и величины модуля Юнга W зависят от температуры процесса нанесения покрытия, которая определяется энергетическими параметрами процесса напыления, прежде всего величины напряжения на подложке. В этой связи в настоящей работе исследовали влияние напряжения на подложке на остаточные напряжения, а также на морфологию, текстуру и искажения кристаллической решетки покрытий.

Подготовка подложек и режимы напыления W представлены в главе 2.

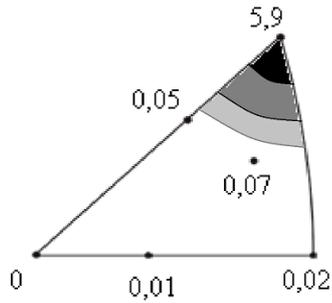
На рисунке 34 приведены ОПФ для W-покрытий, нанесенных на медную подложку при величинах напряжения смещения на подложке от 0 до -300 В. Видно, что с увеличением напряжения на подложке происходят закономерные изменения текстуры покрытия, которые носят немонотонный характер.



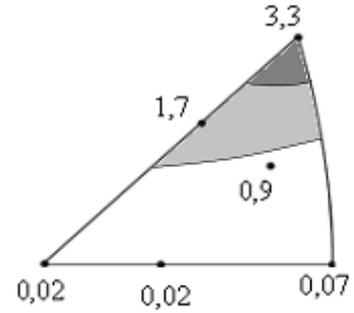
(a)



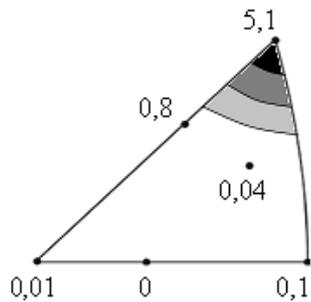
(б)



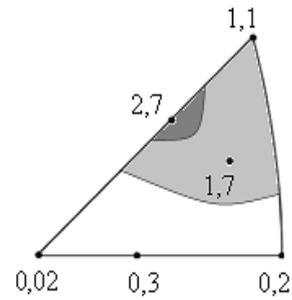
(в)



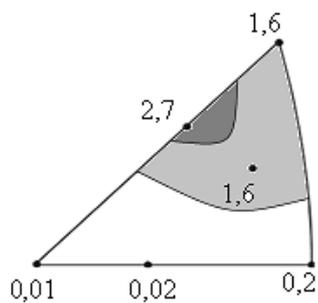
(г)



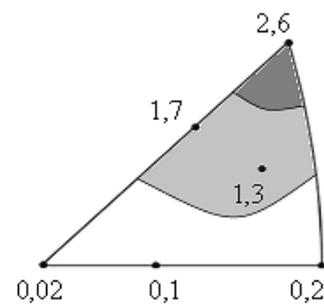
(д)



(е)



(ж)



(з)

Рисунок 34. Стандартный стереографический треугольник кубической решетки (а) и ОПФ для W покрытий на медной подложке, нанесенных при различных значениях напряжения на подложке:  $U_{\pi}=0\text{В}$  (б);  $U_{\pi}=-50\text{В}$  (в);  $U_{\pi}=-100\text{В}$  (г);  $U_{\pi}=-150\text{В}$  (д);  $U_{\pi}=-200\text{В}$  (е);  $U_{\pi}=-250\text{В}$  (ж);  $U_{\pi}=-300\text{В}$  (з)

В диапазоне напряжений от 0 до -150 В текстура покрытия имеет выраженный характер и описывается расположением октаэдрических плоскостей (111) параллельно подложке (рисунок 34 б-д). Аномальный характер показало покрытие, нанесенное на подложку при -100 В (рисунок 34 г), которое характеризуется более низкой интенсивностью текстуры (111) по сравнению с покрытиями, нанесенными при более низких напряжениях (рисунок 34 б,в), так и при более высоком напряжении (рисунок 34 д). Увеличение напряжения на подложке до -200 В приводит к изменению интенсивности и типа текстуры (рисунок 34 е), основным компонентом становится (112), при этом полюсная плотность этой ориентировки почти вдвое ниже, чем октаэдрической текстуры, которой обладают покрытия при меньших значениях напряжения на подложке. Дальнейшее увеличение напряжения несколько увеличивает интенсивность октаэдрической текстуры (рисунок 34 з), однако она остается значительно более слабой чем в покрытиях, нанесенных при более низких напряжениях.

На рисунке 35 эти результаты обобщены в виде зависимости полюсной плотности (111) от напряжения на подложке. На рисунке 36 приведены зависимости от напряжения полуширин дифракционных линий (222) и (321). Видно, что с увеличением напряжения на подложке резко увеличивается ширина дифракционных линий, которая определяется искажениями кристаллической решетки и измельчением субзеренной структуры в диапазоне 10-100 нм.

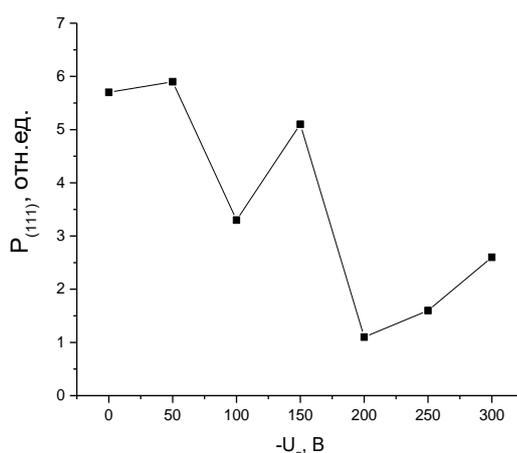


Рисунок 35. Зависимость полюсной плотности для ориентации (111) ( $P_{(111)}$ ) от напряжения на подложке

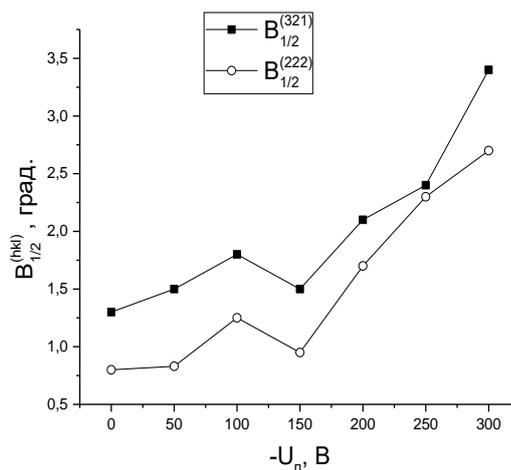
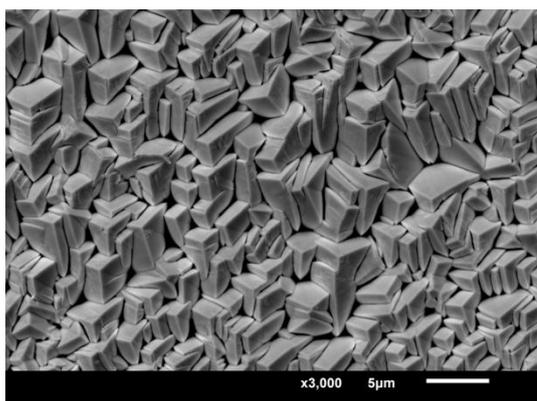


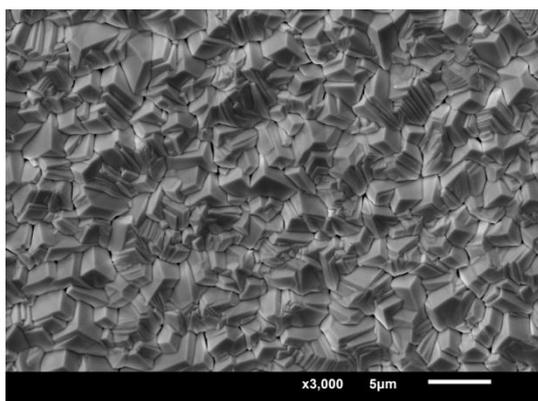
Рисунок 36. Зависимость полуширин дифракционных линий (321) и (222) от напряжения на подложке

На рисунке 37 приведены структуры поверхностного слоя покрытий. При напряжении смещения ниже -100 В покрытия имеют столбчатую структуру. Изображения свидетельствуют об измельчении микроструктуры с увеличением напряжения на подложке, однако это измельчение происходит на микронном уровне, т.е. в том диапазоне размеров структуры, к которому не чувствительна ширина дифракционной линии, поэтому более вероятной причиной уширения линий является увеличение искаженности решетки вольфрама, т.е. повышение плотности дислокаций.

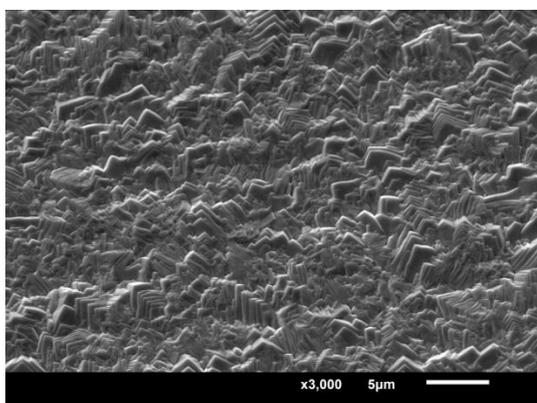
#1



#2



#3



#4

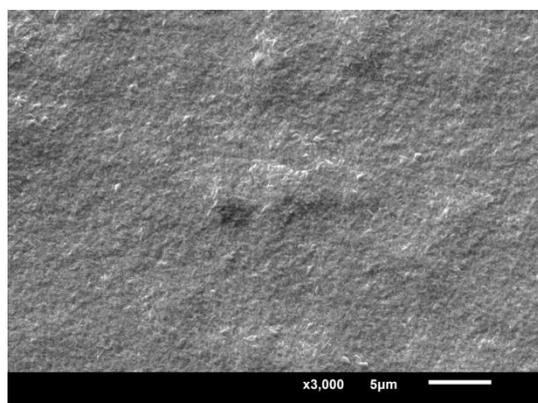


Рисунок 37. Структура W покрытий на медной подложке, нанесенных при различных значениях напряжения на подложке:  $U_p=0V$  (#1);  $U_p=-100V$  (#2);  $U_p=-150V$  (#3);  $U_p=-300V$  (#4)

Об этом свидетельствует также и значительная величина остаточных напряжений, которая достигает  $-2$  ГПа при максимальной величине напряжения на подложке (рисунок 38). Причиной этого является увеличение энергии бомбардирующих растущую пленку частиц при росте напряжения смещения на подложке. Для величин напряжений более  $-200$  В происходит отслаивание покрытий от подложки, причиной чего являются высокие сжимающие напряжения, которые чрезмерны для хрупкого вольфрама, при том, что ионно-плазменные нитридные и карбонитридные покрытия

выдерживают сжимающие остаточные напряжения до 3-4 ГПа. Природа этих напряжений термическая и обусловлена разницей в ТКЛР вольфрама и меди.

Величину термических напряжений можно оценить из простого соотношения:

$$\sigma_T = E\Delta T(\alpha_{\text{покр.}} - \alpha_{\text{подл.}}) = 390\Delta T(5,5 - 17,2)10^{-6} \text{ ГПа/град}$$

Оценим напряжения для разницы температур в 100 град.

$$\sigma_T = 390 \cdot 100 \cdot (-11,7) \cdot 10^{-3} \text{ МПа} \approx -450 \text{ МПа}$$

Исходя из этой оценки максимальная величина остаточных напряжений (-2000 МПа) соответствует температуре процесса выше 400 °С, что является близким к реальной температуре процесса.

Критическая температура процесса, при которой образуются остаточные сжимающие напряжения -1000 МПа соответствует ~200°С и эта температура реализуется при напряжении на подложке -100 В.

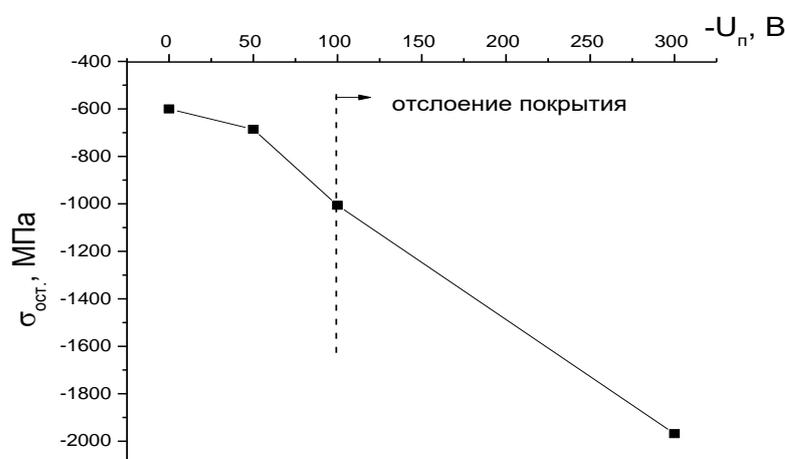


Рисунок 38. Зависимость величины остаточных напряжений в W покрытии от напряжения на подложке

### 3.3. Выводы по главе 3

1. С увеличением напряжения на подложке выше -150 В увеличивается величина искажений кристаллической решетки покрытий Та.

2. Вариации остаточных напряжений в Та носят немонотонный характер. При средних значениях опорного напряжения (-100, -150В) остаточные напряжения минимальны (~400 МПа).

3. Изменения величины остаточных напряжений обусловлены разнонаправленными процессами их формирования под воздействием процессов механического и термического характера.

4. При напряжении смещения ниже -100 В покрытия имеют столбчатую структуру. С увеличением напряжения на подложке происходит измельчение микроструктуры, связанное с увеличением искажения решетки вольфрама, т.е. повышение плотности дислокаций.

5. Максимальная величина остаточных напряжений (-2000 МПа) соответствует температуре процесса выше 400°C, что является близким к реальной температуре процесса.

6. Критическая температура процесса, при которой образуются остаточные сжимающие напряжения -1000 МПа соответствует ~200°C и эта температура реализуется при напряжении на подложке -100 В.

## ГЛАВА 4. НАПЫЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЯ ТОЛСТЫХ ЧЕТЫРЕХСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ Ta/W/Ta/W

### 4.1. Режимы формирования толстых четырехслойных покрытий Ta/W/Ta/W

Выбор оптимальных параметров процесса напыления многослойных композитных покрытий системой инвертированных магнетронов, таких как давление, мощность разряда постоянного тока или температура подложки направлен на получение минимальных остаточных напряжений, шероховатости поверхности и концентрации примесей, а также желаемой текстуры.

Параметры процесса были выбраны с учетом закономерностей, установленных в экспериментах с монослойными Ta и W покрытиями. [131, 132] Проведенные эксперименты показали, что при напылении Ta при токе разряда  $I_m = 1,0$  А и напряжении смещения  $U_{\text{п}}$  выше -200 В происходил рост остаточных напряжений [131], а при напылении W имел место, нагрев подложки и отслоение покрытия. Аналогичные результаты наблюдали в работе [133] по отделению пленки Mo от Cu подложки из-за термического напряжения, вызванного нагреванием материала при 600 °С в течение 2 часов при отжиге при существенно различных коэффициентах термического расширения Cu и Mo, т.е.  $1,6 \cdot 10^{-5}$  и  $5 \cdot 10^{-6}$  соответственно.

В соответствии с вышеизложенным во избежание перегрева подложки при токах обоих магнетронов  $I_m = 1$  А максимальное напряжение смещения  $U_{\text{п}}$  при напылении слоев Ta и W ограничили значением до 200 В.

Таким образом, в настоящей работе исследовали формирование текстуры и остаточных напряжений в отдельных слоях 4-хслойных Ta/W/Ta/W покрытий, нанесенных магнетронном методом на плоскую и цилиндрическую подложки из меди при различном напряжении смещения [134]. Подготовку подложек проводили по стандартной методике (см. гл. 2).

Далее проводили напыление тантала и вольфрама при различном напряжении смещения на подложке по режимам, представленным в таблицах 5 - 9. Подложка при напылении совершала возвратно-поступательные движения вдоль оси катода и периодически полностью покидала область катода, поочередно целиком выходя за его торцы.

Каждый слой наносили в течение 2 ч, напыляя все образцы по 8 ч и получая общую толщину покрытий 198, 189, 167, 128 и 64 мкм при  $U_{\text{п}} = 0, -50, -100, -150$  и  $-200$  В соответственно. Слои чередовались в последовательности Ta/W/Ta/W.

Таблица 5.

Режим напыления №1. Напряжение смещения 0 В

Слой	$U_{\text{мз}}, \text{В}$	$I_{\text{мз}}, \text{А}$	$U_{\text{п}}, \text{В}$	$I_{\text{п}}, \text{А}$	$P_{\text{Ар}}, \text{Па}$	$T, ^\circ\text{C}$
Ta	280-285	1	-	-	0,2	420
W	290-305	1	-	-	0,2	430
Ta	275-285	1	-	-	0,2	415
W	290-305	1	-	-	0,2	430

Таблица 6.

Режим напыления №2. Напряжение смещения -50В

Слой	$U_{\text{мз}}, \text{В}$	$I_{\text{мз}}, \text{А}$	$U_{\text{п}}, \text{В}$	$I_{\text{п}}, \text{А}$	$P_{\text{Ар}}, \text{Па}$	$T, ^\circ\text{C}$
Ta	270-280	1	50	0,1-0,05	0,2	430
W	290-300	1	50	0,1-0,05	0,2	440
Ta	270-285	1	50	0,1-0,05	0,2	430
W	290-305	1	50	0,1-0,05	0,2	440

Таблица 7.

## Режим напыления №3. Напряжение смещения -100В

Слой	$U_{м3}, В$	$I_{м3}, А$	$U_{п}, В$	$I_{п}, А$	$P_{Ar}, Па$	$T, ^\circ C$
Ta	270-275	1	100	0,1-0,06	0,2	430
W	285-290	1	100	0,1-0,07	0,2	440
Ta	270-275	1	100	0,1-0,07	0,2	440
W	280-290	1	100	0,1-0,06	0,2	430

Таблица 8.

## Режим напыления №4. Напряжение смещения -150В

Слой	$U_{м3}, В$	$I_{м3}, А$	$U_{п}, В$	$I_{п}, А$	$P_{Ar}, Па$	$T, ^\circ C$
Ta	270-275	1	200	0,13-0,1	0,2	510
W	280-290	1	200	0,13-0,1	0,2	490
Ta	265-275	1	200	0,14-0,09	0,2	500
W	270-280	1	200	0,12-0,1	0,2	500

Таблица 9.

## Режим напыления №5. Напряжение смещения -200В

Слой	$U_{м3}, В$	$I_{м3}, А$	$U_{п}, В$	$I_{п}, А$	$P_{Ar}, Па$	$T, ^\circ C$
Ta	270-275	1	200	0,13-0,1	0,2	510
W	280-290	1	200	0,13-0,1	0,2	490
Ta	265-275	1	200	0,14-0,09	0,2	500
W	270-280	1	200	0,12-0,1	0,2	500

#### 4.2. Исследование текстуры в толстом четырехслойном покрытии

На рисунке 39, 40 приведены совмещенные дифрактограммы магнетронных покрытий Ta, Ta/W, Ta/W/Ta и Ta/W/Ta/W нанесенных на цилиндрическую Cu подложку при напряжении  $U_{п} = -100 В$  и  $-200 В$ . Анализ

этих дифрактограмм, которые обобщены на рисунке 41 в виде зависимостей полюсных плотностей рефлексов (211), (321) и (222) для последовательных слоев в 4-хслойных покрытиях свидетельствует о том, что закономерности текстуробразования зависят в основном от напряжения на подложке, но отличаются также для слоев W и Ta. Особенно это заметно для покрытий, нанесенных при напряжении на подложке -200 В (рисунке 41б). Следует отметить, что использование вычисления полюсных плотностей дает более адекватную и, кроме того, количественную картину особенностей текстуробразования по сравнению в качественным рассмотрением интенсивностей рефлексов на дифрактограммах. Связано это с тем, что интенсивность рефлекса (222) в бестекстурном эталоне в 7 раз меньше, чем интенсивность рефлекса (321) и в 6 раз меньше, чем интенсивность рефлекса (211). Кроме того, угловая ширина рефлекса (222) почти в два раза превышает рефлекс (211), поэтому при одинаковой высоте рефлексов (211) и (222) полюсная плотность последнего выше более чем на порядок, что наблюдается на рисунке 41а.

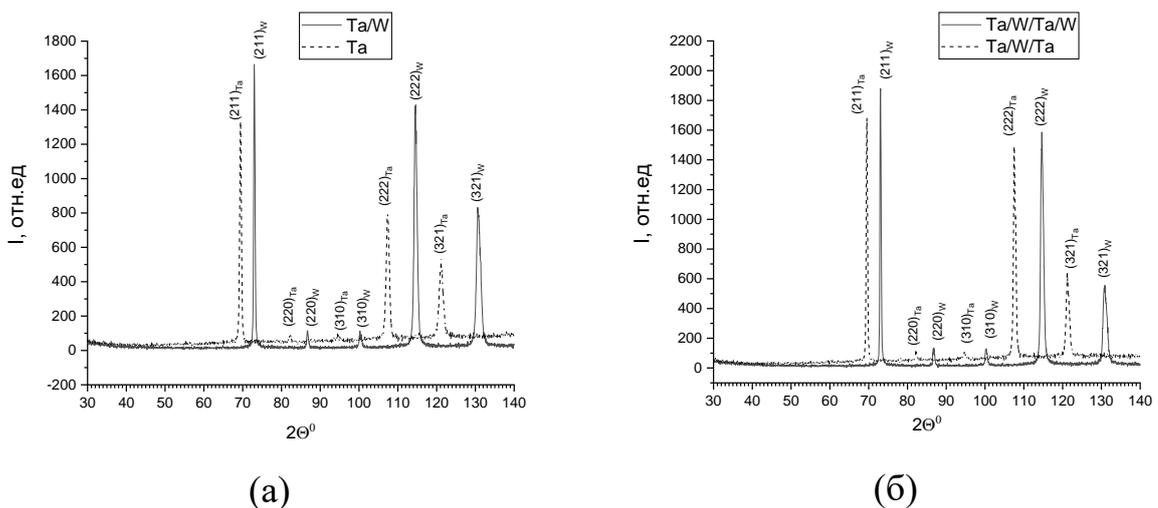
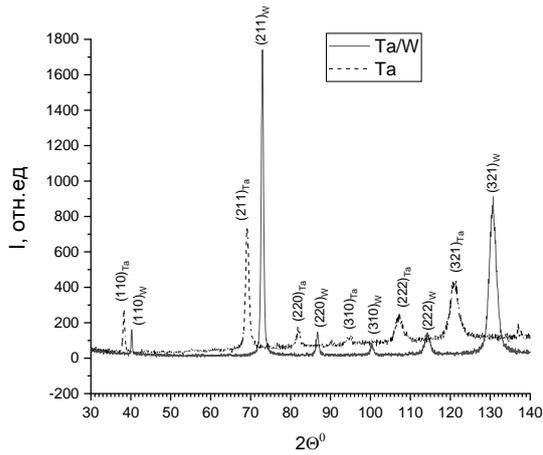
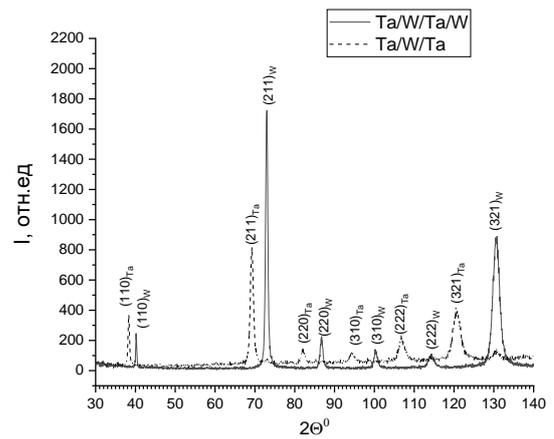


Рисунок 39. Совмещенные дифрактограммы магнетронных покрытий Ta, Ta/W (а) и Ta/W/Ta, Ta/W/Ta/W (б) нанесенных на цилиндрическую Cu подложку при напряжении  $U_{\text{п}} = -100$  В

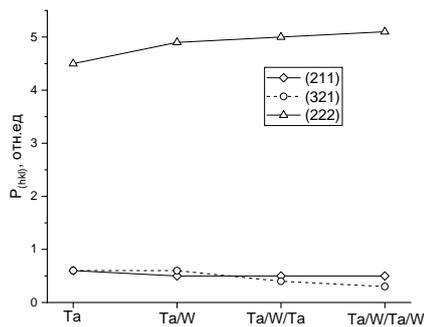


(a)

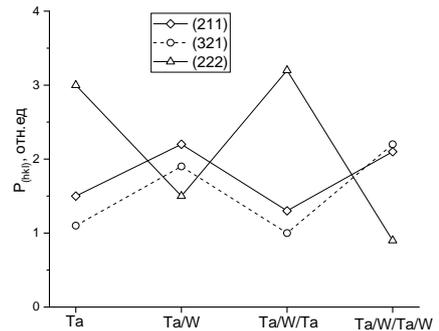


(б)

Рисунок 40. Совмещенные дифрактограммы магнетронных покрытий Ta, Ta/W (а) и Ta/W/Ta, Ta/W/Ta/W (б), нанесенных на цилиндрическую Cu подложку при напряжении  $U_{\text{п}} = -200$  В



(a)



(б)

Рисунок 41. Полусные плотности ( $P_{(hkl)}$ ) рефлексов ( $hkl$ ) для слоев 4-хслойных покрытий, нанесенных на цилиндрическую Cu подложку при напряжении  $U_{\text{п}} = -100$  В (а) и  $U_{\text{п}} = -200$  В

Влияние на текстуробразование в 4-хслойном покрытии величины напряжения на подложке проявляется в том, что при напряжении -100 В (рисунок 41 а) реализуется эпитаксиальное соотношение между ориентировками слоев. Выраженная текстура (111), сформированная в первом Ta слое, воспроизводится всеми последующими тремя слоями, при этом наблюдается даже некоторое усиление интенсивности этой текстуры. При

напряжении  $-200$  В (рисунок 41 б) наблюдается другой механизм текстуробразования, который включает отсутствие доминирования ориентировки (111), а также нарушение эпитаксии. В первом и третьем Та слоях полюсная плотность рефлекса (222) максимальна, но все-таки ниже, чем при напряжении  $-100$  В. При этом во втором и четвертом W слоях полюсная плотность рефлексов (211) и (321) выше, чем рефлекса (222). Тот факт, что текстура в третьем Та и четвертом W слоях полностью воспроизводит не текстуру предыдущего слоя, а текстуру, свойственную именно этому металлу в первом и втором слоях свидетельствует не о частичном, а полном отсутствии эпитаксии.

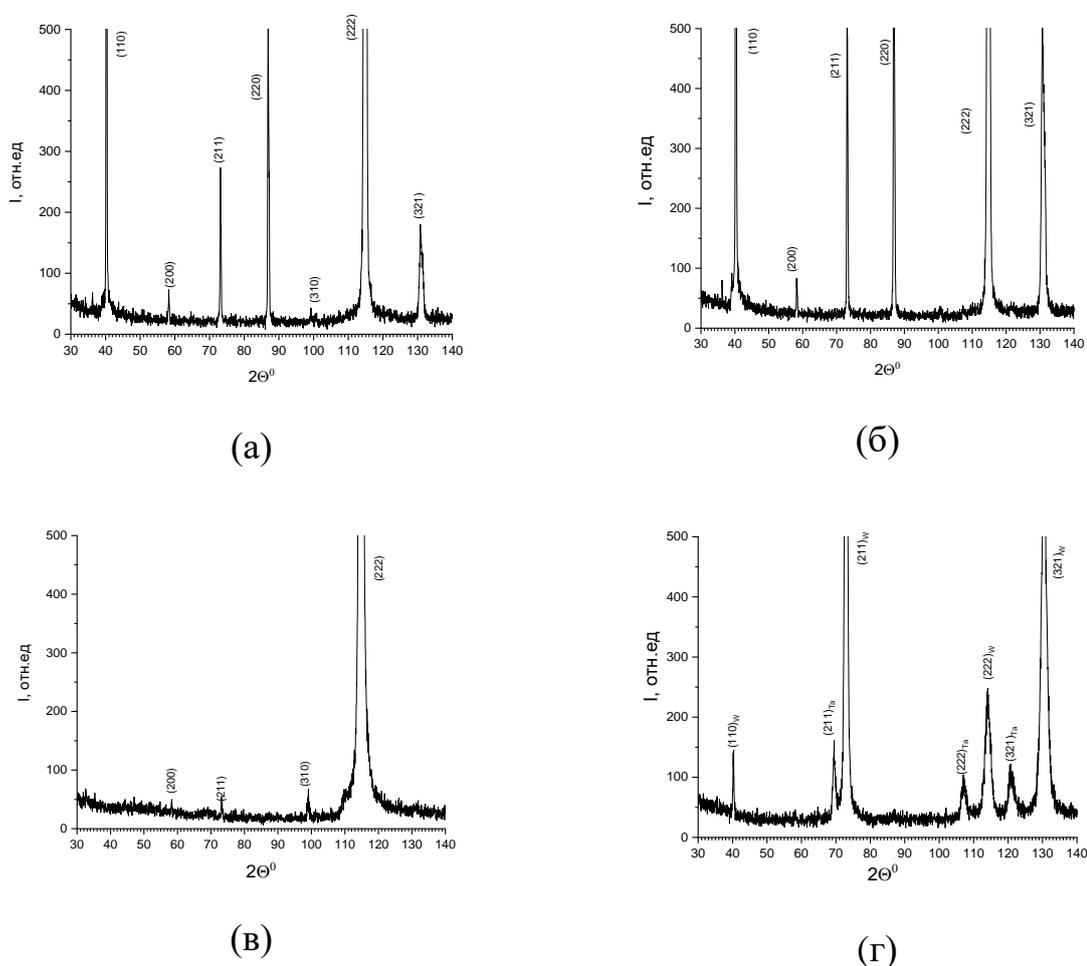


Рисунок 42. Дифрактограммы 4-слойных магнетронных покрытий Ta/W/Ta/W, нанесенных при напряжениях на подложке  $U_{\text{п}} = 0$  В (а);  $U_{\text{п}} = -50$  В (б);  $U_{\text{п}} = -100$  В (в) и  $U_{\text{п}} = -200$  В (г)

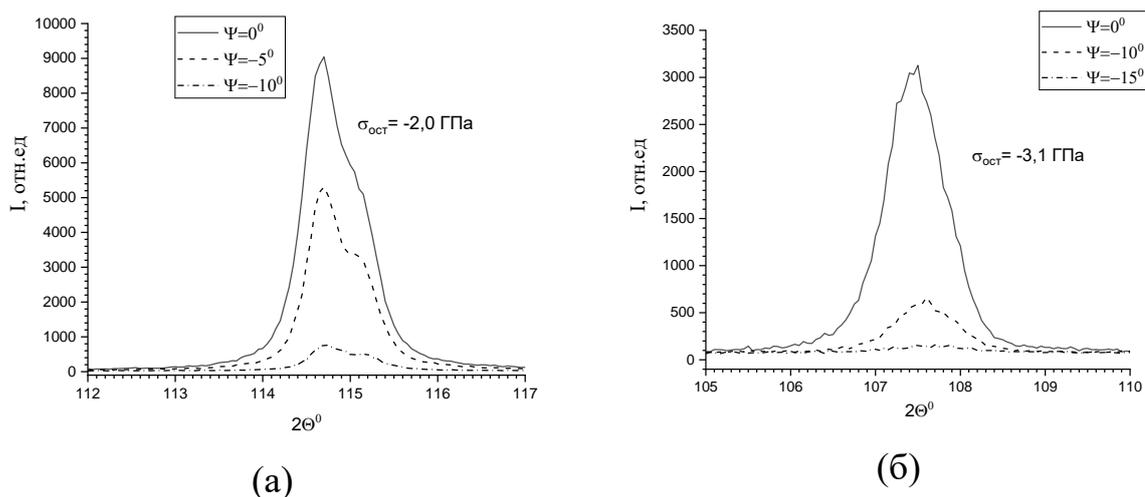


Рисунок 43. Рефлекс (222) для псевдомонокристалльных магнетронных покрытий при  $U_{\text{п}} = -100$  В при различных углах наклона  $\psi$ : (а) 4-хслойное Ta/W/Ta/W - покрытие; (б) однослойное Ta - покрытие

При напряжении на подложке  $-200$  В в каждом слое формируется текстура, характерная именно для этого металла (рисунок 41 б), что принципиально отличает механизм текстурообразования при этом напряжении на подложке от механизма характерного для напряжения  $U_{\text{п}} = -100$  В (рисунок 41 а). На рисунке 42 приведены дифрактограммы четырёхслойных покрытий Ta/W/Ta/W, нанесенных на плоскую подложку при напряжениях  $U_{\text{п}} = 0, -50, -100$  и  $-200$  В. В отсутствие напряжения на подложке (рисунок 42 а) и напряжении  $-50$  В (рисунок 42 б) доминирует текстура (111). При напряжении  $-100$  В (рисунок 42 в) текстура (111) усиливается настолько, что можно говорить о ее монокристалльном характере.

При напряжении  $-200$  В также как и на цилиндрической подложке компонент текстуры (111) ослабляется. Особый интерес в этой связи вызывает монокристалльная текстура, приведенная на рисунке 42 в, которая соответствует текстуре четвертого W слоя. На рисунке 43 а приведены рефлекссы (222) для этого W слоя при углах наклона  $0, 5$  и  $10^\circ$ , которые демонстрируют, что при отклонении от нормали к образцу на угол больше  $10^\circ$  зерна с таким углом разориентировки отсутствуют. Полуширина текстурного

максимума для рефлекса (222) составляет  $\sim 12^{\circ}$ , что соответствует углам разориентировки монокристалльных никелевых жаропрочных сплавов.

Дифрактограмма от первого Та слоя, нанесенного при  $-100$  В, практически не отличается от дифрактограммы от четвертого W слоя, что свидетельствует о том, что также как и при нанесении покрытий на цилиндрическую подложку (рисунок 41 а) при таком напряжении на подложке реализуется эпитаксиальное соответствие ориентировок последовательных слоев. На рисунке 43 б приведены рефлексы (222) для этого Та слоя при углах наклона  $0$ ,  $10$  и  $15^{\circ}$ , которые демонстрируют, что при отклонении от нормали к образцу на угол  $15^{\circ}$  зерна с таким углом разориентировки отсутствуют. Полуширина текстурного максимума для рефлекса (222) составляет для Та слоя  $\sim 14^{\circ}$ , что также, как и в случае цилиндрической подложки (рисунок 41 а) свидетельствует об усилении степени текстурированности четвертого слоя по сравнению с первым.

Важность полученного результата связана с тем, что Та обладает «положительной» упругой анизотропией, для которой максимальный модуль Юнга располагается вдоль направления  $\langle 111 \rangle$  ОЦК решетки Та, таблица 10. Поэтому ориентация плоскости покрытия параллельно кристаллографической плоскости (111) соответствует расположению направления с максимальным модулем Юнга и соответственно с максимальной величиной сил межатомной связи нормально плоскости покрытия. В этой связи с большой степенью вероятности следует ожидать в многослойных покрытиях с внешним Та слоем высокой износостойкости. Вольфрам является единственным металлом, который не обладает упругой анизотропией, однако возможно, что «монокристалльная» ориентировка W слоев будет полезна для реализации других физико-химических свойств, по отношению к которым W обладает необходимой анизотропией.

Значения модулей Юнга для  $\langle uvw \rangle$  направлений Та и W

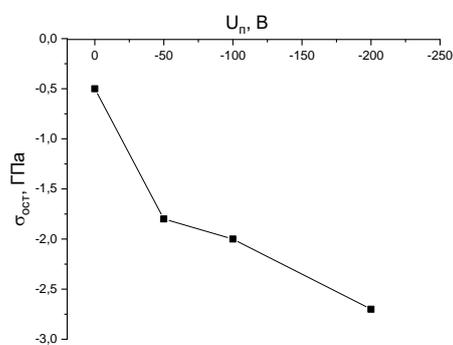
$\langle uvw \rangle$	E, ГПа	
	Та	W
$\langle 110 \rangle$	193,4	409,8
$\langle 100 \rangle$	145,8	409,8
$\langle 211 \rangle$	193,4	409,8
$\langle 310 \rangle$	160,0	409,8
$\langle 111 \rangle$	217,1	409,8
$\langle 321 \rangle$	193,4	409,8

#### 4.3. Измерение остаточных напряжений в толстом четырехслойном покрытии Та/W/Та/W

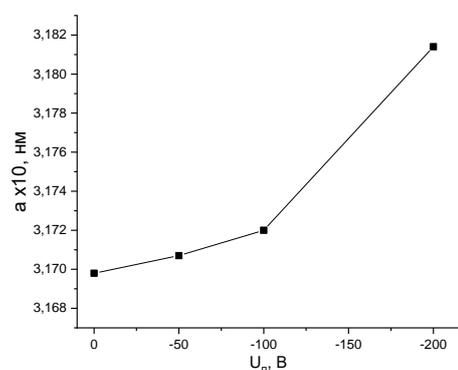
Наши попытки оценить остаточные напряжения для покрытий, нанесенных на цилиндрические подложки, окончились неудачей, что по существу явилось причиной нанесения покрытий на плоскую подложку [135]. Также возникли проблемы при оценке остаточных напряжений на покрытиях, в которых при  $U_p = -100$  В сформировалась «монокристаллическая» текстура (рисунок 43) для внешнего слоя четырехслойного Та/W/Та/W и однослойного Та-покрытия. Метод « $\sin^2\Psi$ » предусматривает съемку при углах наклона в диапазоне от  $0^\circ$  до  $40^\circ$ — $60^\circ$ , а для монокристаллических покрытий, как это видно из рисунка 43, значение  $\Psi$  не может превысить  $10^\circ$ , что сильно ограничивает чувствительность метода. Только наличие сверхвысоких значений напряжений в обоих покрытиях позволило оценить для них величины остаточных напряжений, которые составили  $-2,0$  ГПа для внешнего W-слоя в четырехслойном покрытии и  $-3,1$  ГПа для однослойного Та-покрытия.

Такая разница между величинами остаточных напряжений может быть обусловлена двумя причинами. Во-первых, возможно, что высокая величина напряжений однослойного Та покрытия частично релаксирует за счет

взаимной компенсации термической составляющей напряжений при чередовании слоев тугоплавких металлов, отличающихся величинами ТКЛР ( $\alpha_W=4,3 \cdot 10^{-6}$  и  $\alpha_{Ta}=6,5 \cdot 10^{-6}K^{-1}$ ), что приводит к снижению напряжений в W покрытии, которое является четвертым слоем. Вторая причина такой разницы в напряжениях может быть связана с тем, что первый Ta слой наносится на медную подложку, величина ТКЛР для которой ( $\alpha_{Cu}=16,6 \cdot 10^{-6}$ ) значительно сильнее (почти в 5 раз) отличается от Ta, чем W слой отличается от предшествующего Ta слоя. Для остальных покрытий использование метода “ $\sin^2\Psi$ ” не представляет проблем. На рис. 43 приведены рефлекссы (321) четырёхслойных покрытий, нанесенных при напряжениях -50 и -200 В. Видно, что при наклоне на  $-40^\circ$  интенсивность может быть даже выше, чем при симметричной съемке ( $\psi=0^\circ$ ). В целом величина остаточных сжимающих напряжений для четырёхслойных покрытий увеличивается с повышением напряжения на подложке (рисунок 44 а). За счет этого повышается величина периода решетки (рисунок 44 б).

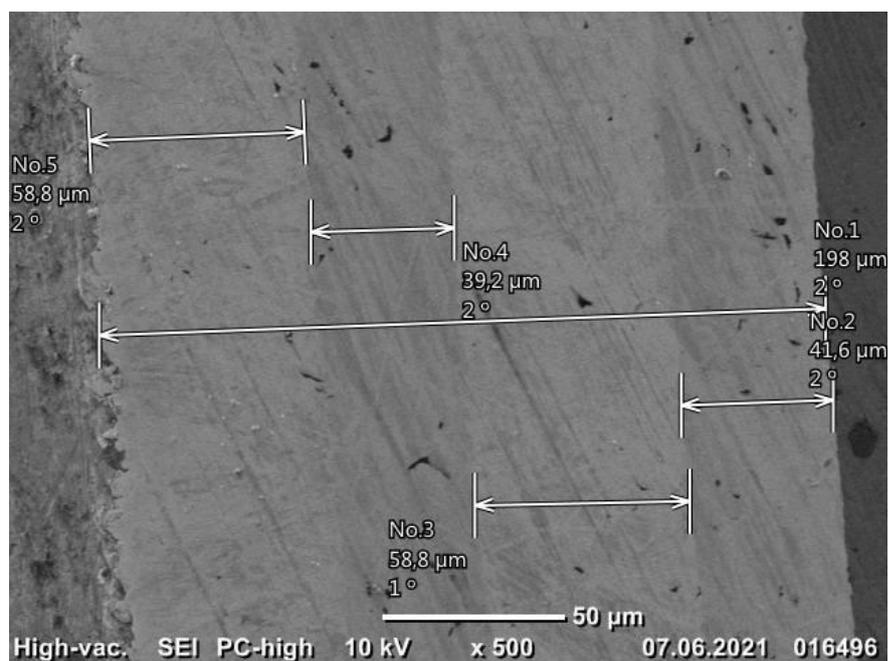


(а)

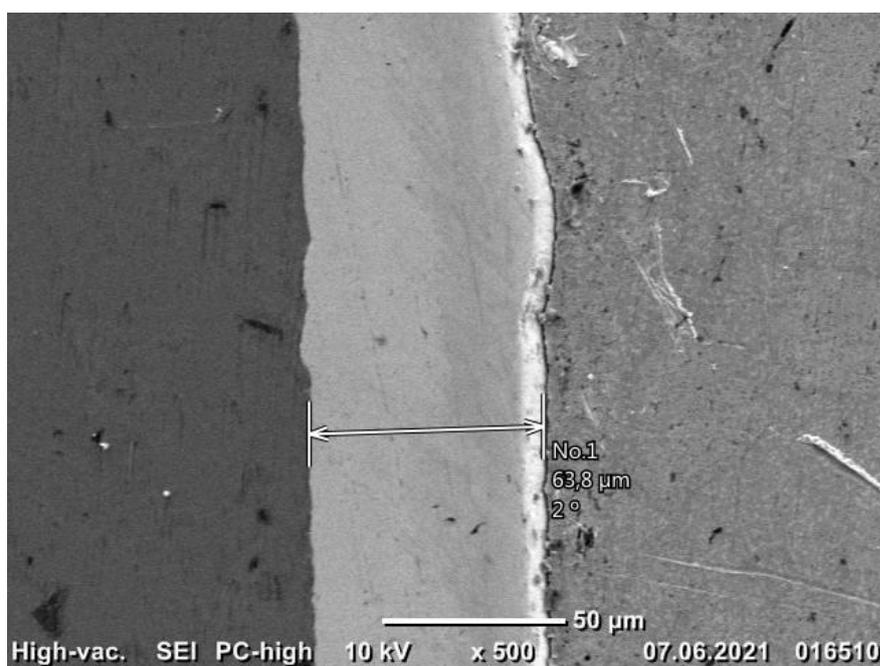


(б)

Рисунок 44. Зависимости от напряжения на подложке ( $U_p$ ) остаточных напряжений (а) и периодов решетки (б) 4-хслойных Ta/W/Ta/W - магнетронных покрытий



(a)



(б)

Рисунок 45. Поперечные шлифы покрытий Ta/W/Ta/W при: (а)  $U_{\pi} = 0$  В,  
(б)  $U_{\pi} = -200$  В.

Изображения поперечных шлифов покрытий Ta/W/Ta/W при  $U_{\pi} = 0$  В – (а) и 200 В – (б) представлены на рисунке 45. Видно, что толщины различаются в 3 раза.

Адгезия толстых покрытий Ta/W/Ta/W к медной подложке, напыленных системой инвертированных магнетронов, проверенная “методом скотча”, удовлетворительная.

#### 4.4. Выводы по главе 4

1. Показано, что закономерности текстуробразования в 4-хслойном Ta/W/Ta/W покрытии, полученном с помощью распылительной системы инвертированных магнетронов, зависят в основном от напряжения на подложке, но отличаются для слоев W и Ta. Последнее особенно очевидно для покрытий, нанесенных при напряжении на подложке -200 В.

2. Обнаружено, что при величине напряжения на подложке -100 В реализуется особый механизм текстуробразования, который проявляется в реализации эпитаксиального соотношения между ориентировками слоев. При этом для цилиндрической подложки сильная текстура (111) первого Ta слоя воспроизводится всеми последующими тремя слоями, а при плоской подложке образуется псевдомонокристалльная (111) текстура с шириной текстурного максимума  $12^{\circ}$ - $14^{\circ}$ .

3. Наличие монокристалльной (111) текстуры Ta соответствует максимальной величине модуля Юнга и, соответственно, сил межатомной связи нормально плоскости покрытия, что предполагает в многослойных покрытиях с внешним Ta слоем высоких трибологических характеристик.

4. Показано, что увеличение напряжения на плоской подложке от нуля до -200 В приводит к повышению остаточных сжимающих напряжений от 0,5 до 2,7 ГПа для четырехслойного покрытия Ta/W/Ta/W.

5. В первом Ta слое псевдомонокристалльного покрытия остаточные напряжения составили -3,1 ГПа, а в 4-м W слое покрытия -2,0 ГПа, что может быть связано с релаксацией напряжений в промежуточных слоях, а также с тем фактом, что разница значений ТКЛР между первым Ta слоем и Cu подложкой в 5 раз превышает разницу между 4-м W слоем и 3-им Ta слоем.

6. Получено покрытие Ta/W/Ta/W с удовлетворительной адгезией к медной подложке.

## ГЛАВА 5. МУЛЬТИСКАЛЯРНЫЕ МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ Ta/W

### 5.1. Методика формирования мультискалярных многослойных композитных покрытий Ta/W

Как указывалось в главе 1, наноразмерные многослойные металлические композиты (NMMCs – Nanoscale Multilayer Metallic Composites) представляют собой класс передовых инженерных материалов, научная значимость и технологический потенциал которых как высокоэффективных материалов весьма велики. Они обладают превосходными механическими свойствами. NMMCs обладают высоким пределом текучести, который при комнатной температуре может приближаться к 1/2 или 1/3 теоретической прочности, высокой пластичностью и морфологической стабильностью, что делает их уникально многофункциональными материалами.

Среди них особое место занимают металлические мультискалярные микроламинаты (MSML – multiscalar microlaminate), обладающие одновременно как высокой прочностью, так и ударной вязкостью. Материалы MSML отличаются от большинства многослойных материалов тем, что включают несколько шкал модуляции состава в гораздо более толстые (десятки мкм) покрытия, которые состоят из двух “фаз” — упрочняющей “фазы” и упрочняемой “фазы” (рисунок 20). Таким образом прочные пакеты тонких слоев чередуются с толстыми монолитными слоями одного компонента, которые затем вносят основной вклад в ударную вязкость.

В данной работе исследуется композит, у которого упрочняющей “фазой” является W, а упрочняемой – Ta, мультискалярные многослойные композитные пленки Ta/W были изготовлены с помощью системы инвертированных магнетронов.

Основной задачей исследований, представленных в этой главе, являлась оценка возможностей системы инвертированных магнетронов сформировать

металлические мультискалярные микроламинаты с параметрами композита MSML Ta/W, полученного в работе [107]. Ожидалось, что жесткий стек, состоящий из наноламинатов, модулированных по составу, в композитном подходе обеспечит усиленное упрочнение, как показано в ряде предыдущих исследований наноразмерных многослойных материалов.

Таким образом, дизайн создаваемого композитного покрытия аналогичен дизайну покрытия, представленного на рисунок 20.

Подготовку поверхности подложек перед напылением многослойного композита проводили по методике, представленной в главе 2.

Ниже приводим режимы технологического процесса при получении мультискалярного композиционного материала системы Ta-Ta/W на плоских ( $20 \times 10 \times 5$  мм) и цилиндрических ( $\varnothing 20$  мм) образцах из сплава X20H80.

Первоначально, перед напылением многослойного нанометрового покрытия Ta/W, наносился слой Ta толщиной 3,5 мкм. Затем формировались слои Ta/W по  $\sim 20$  нм. Далее циклы соответствующих слоев по 3,5 мкм и 20 нм повторяли. Всего было проведено по 6 циклов напыления для каждого образца. Предполагаемая общая толщина для всех слоев 22 мкм.

Было изготовлено по 3 образца композита с различным значением напряжения смещения для каждой формы подложки (цилиндрическая и плоская поверхность).

Расход рабочего газа 18-27 Sccm при давлении в камере в процессе напыления 0,3 Па.

Таблица 11.

Режим напыления № 1 Напряжение смещения 0 В (3,5 мкм Та – Та/W 29 слоев по 20 нм, 6 циклов), плоская подложка

Слой	U <sub>м</sub> , В	I <sub>м</sub> , А	U <sub>п</sub> , В	I <sub>п</sub> , А	P <sub>Ar</sub> , Па	T, °С	Время напыления t, сек
Та	250-285	1	-	-	0,3	350	1400
Та/W	250-285	1	-	-	0,3	-	29 проходов со скоростью 10 см/сек

Таблица 12.

Режим напыления № 2 Напряжение смещения -100 В (3,5 мкм Та – Та/W 29 слоев по 20 нм, 6 циклов), плоская подложка

Слой	U <sub>м</sub> , В	I <sub>м</sub> , А	U <sub>п</sub> , В	I <sub>п</sub> , А	P <sub>Ar</sub> , Па	T, °С	Время напыления t, сек
Та	250-285	1	100	0,03-0,1	0,3	390	1820
Та/W	250-285	1	100	0,03-0,1	0,3	-	29 проходов со скоростью 8 см/сек

Таблица 13.

Режим напыления № 3 Напряжение смещения -200 В (3,5 мкм Та – Та/W 29 слоев по 20 нм, 6 циклов), плоская подложка

Слой	U <sub>м</sub> , В	I <sub>м</sub> , А	U <sub>п</sub> , В	I <sub>п</sub> , А	P <sub>Ar</sub> , Па	T, °С	Время напыления t, сек
Та	250-285	1	200	0,05-0,14	0,3	430	2260
Та/W	250-285	1	200	0,05-0,14	0,3	-	29 проходов со скоростью 6 см/сек

Далее были получены образцы с разными значениями напряжения смещения цилиндрической формы ( $\varnothing$  20 мм)

Таблица 14.

Режим напыления № 4 Напряжение смещения 0 В (3,5 мкм Та – Та/W 29 слоев по 20 нм 6 циклов), цилиндрическая подложка

Слой	U <sub>м</sub> , В	I <sub>м</sub> , А	U <sub>п</sub> , В	I <sub>п</sub> , А	P <sub>Аг</sub> , Па	T, °С	Время напыления t, сек
Та	250-285	1	-	-	0,3	400	1000
Та/W	250-285	1	-	-	0,3	-	29 проходов со скоростью 15 см/сек

Таблица 15.

Режим напыления № 5 Напряжение смещения -100 В (3,5 мкм Та – Та/W 29 слоев по 20 нм, 6 циклов), цилиндрическая подложка

Слой	U <sub>м</sub> , В	I <sub>м</sub> , А	U <sub>п</sub> , В	I <sub>п</sub> , А	P <sub>Аг</sub> , Па	T, °С	Время напыления t, сек
Та	250-285	1	100	0,07- 0,12	0,3	450	1200
Та/W	250-285	1	100	0,07- 0,12	0,3	-	29 проходов со скоростью 12 см/сек

Таблица 16.

Режим напыления № 6 Напряжение смещения -200 В (3,5 мкм Та – Та/W 29 слоев по 20 нм, 6 циклов), цилиндрическая подложка

Слой	$U_m$ , В	$I_m$ , А	$U_n$ , В	$I_n$ , А	$P_{Ag}$ , Па	$T$ , °С	Время напыления $t$ , сек
Та	250-285	1	200	0,1-0,15	0,3	480	1400
Та/W	250-285	1	200	0,1-0,15	0,3	-	29 проходов со скоростью 10 см/сек

Снижение скорости проходов при росте напряжения смещения связано с ионным распылением осаждаемых слоев.

## 5.2. Исследования мультискалярных многослойных композитных покрытий Та/W

Результаты исследований покрытий Та-Та/W методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-4 в фильтрованном  $CuK_{\alpha}$ -излучениях с длинами волны  $\lambda_{K\alpha_{cp}}=1,54178\text{\AA}$  представлены на рисунке 46 и 47.

На всех 3-х плоских подложках покрытия однофазные,  $\alpha$ -Та.

При  $U_n=0$  имеется сильная текстура (222), при,  $U_n=-100$  В, немного менее сильная текстура (222), а при  $U_n=-200$  В, средняя текстура (222) + (211).

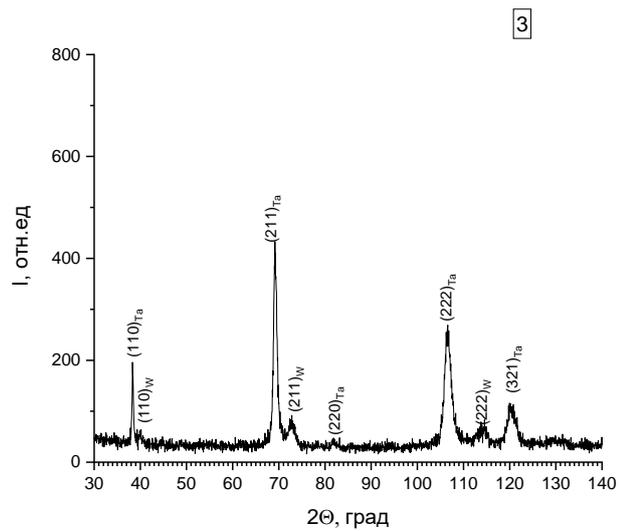
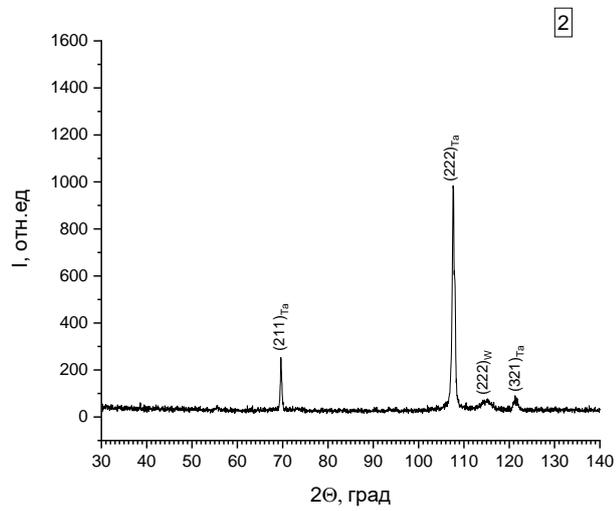
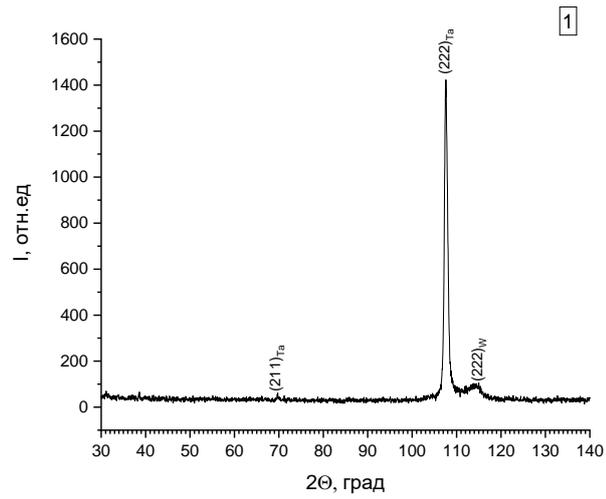


Рисунок 46. Рентгенограммы покрытий Ta-Ta/W, напыленных по режимам 1, 2, 3.

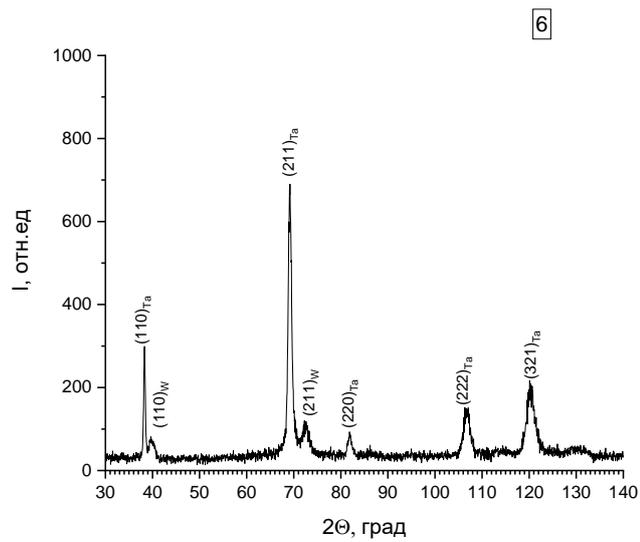
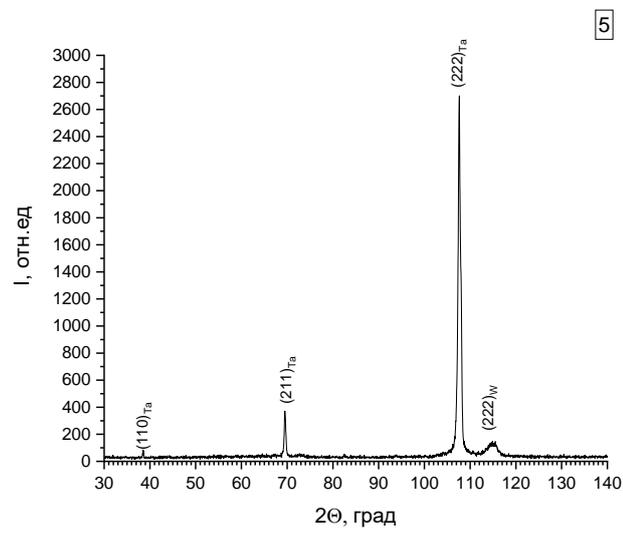
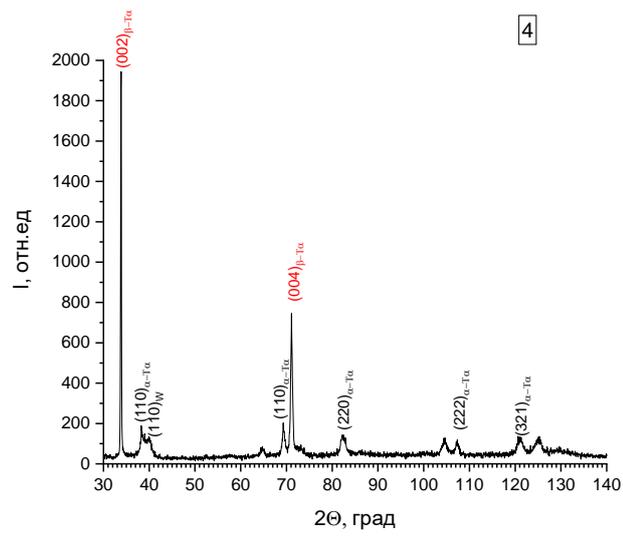


Рисунок 47. Рентгенограммы покрытий Та-Та/W, напыленных по режимам 4, 5, 6.

На цилиндрической подложка при  $U_{\text{п}}=0$  состав покрытия двухфазный –  $\beta$ -Ta+  $\alpha$ -Ta, остальные покрытия однофазные,  $\alpha$ -Ta. При этом:

$U_{\text{п}}=0$ , сильная текстура (002)  $\beta$ -Ta и бестекстурный  $\alpha$ -Ta;

$U_{\text{п}}=-100$  В, сильная текстура (222)  $\alpha$ -Ta;

$U_{\text{п}}=-200$  В, средняя текстура (222) + (211).

Далее был изготовлен контрольный образец покрытия в составе Ta (толщина 1 мкм) + W (толщина 1 мкм) на плоской подложке из сплава X20H80 и были проведены сравнительные испытания микротвердости мультискалярных покрытий Ta-Ta/W и контрольного покрытия Ta/W. Результаты измерений приведены в таблице 17.

Таблица 17.

Микротвердость покрытий Ta-Ta/W и Ta/W.

Покрытие	$U_{\text{п}} = 0$ В	$U_{\text{п}} = -100$ В	$U_{\text{п}} = -200$ В
Ta-Ta/W	HV 0,050 348,1	HV 0,050 274,5	HV 0,050 639,6
Ta/W	HV 0,050 440,7	HV 0,050 375,7	HV 0,050 349,1

Интересно отметить, что при  $U_{\text{п}} = -100$  В микротвердость обоих покрытий ниже, чем при  $U_{\text{п}} = 0$  В. Возможно, что причина в том, что вольфрамовый слой толще и отношение интенсивности вольфрама (внешний слой) к интенсивности тантала (подповерхностный слой) выше при  $U_{\text{п}} = -100$  В. Кроме того текстура (111) при  $U_{\text{п}} = -100$  В выше, чем при  $U_{\text{п}} = 0$  В, а для вольфрамового слоя (он основной для твердости) ориентация (111) мягче других и бестекстурный вариант ( $U_{\text{п}} = 0$  В) дает большую твердость.

Из таблицы 17 видно, что при  $U_{\text{п}} = 0$  В и  $U_{\text{п}} = -200$  В микротвердость мультискалярных покрытий существенно выше микротвердости обычных многослойных покрытий, что отражает возможность успешного применения систем инвертированных магнетронов для формирования подобных

мультишкалярных композитных покрытий [136, 137], т.е. достижение цели работы.

Затем на плоской подложке из сплава X20H80 нанесли нанослойные покрытия Ta/W, напыленные по 1, 2, и 3 режиму и определяли механические свойства полученных покрытий (нанотвердость и модуль Юнга).

В настоящее время одним из наиболее значимых методов оценки механических свойств в малых масштабах является наноиндентирование. С помощью этого метода можно измерять очень малые объемы материалов. При наноиндентировании нагрузка и смещение индентора регистрируются и анализируются для получения площади контакта. Механические свойства определяются без необходимости визуализации вмятин. Аналитические модели интерпретируют данные о смещении нагрузки для получения твердости, модуля упругости, ползучести и других механических свойств. Наноиндентирование проводили на приборе марки Hysitron ti 750 ubi. Результаты измерений приведены в таблице 18.

Таблица 18.

Результаты измерений твердости и модуля Юнга

F, мкН	Образец 1		Образец 2		Образец 3	
	H, ГПа	E, ГПа	H, ГПа	E, ГПа	H, ГПа	E, ГПа
2000	4,35	53,3	8,88	155,7	9,38	189,5
4000	8,73	154,5	10,22	137,0	11,69	197,5
6000	7,12	91,5	12,68	141,7	18,20	236,3
8000	9,55	142,4	12,38	139,9	13,28	228,5

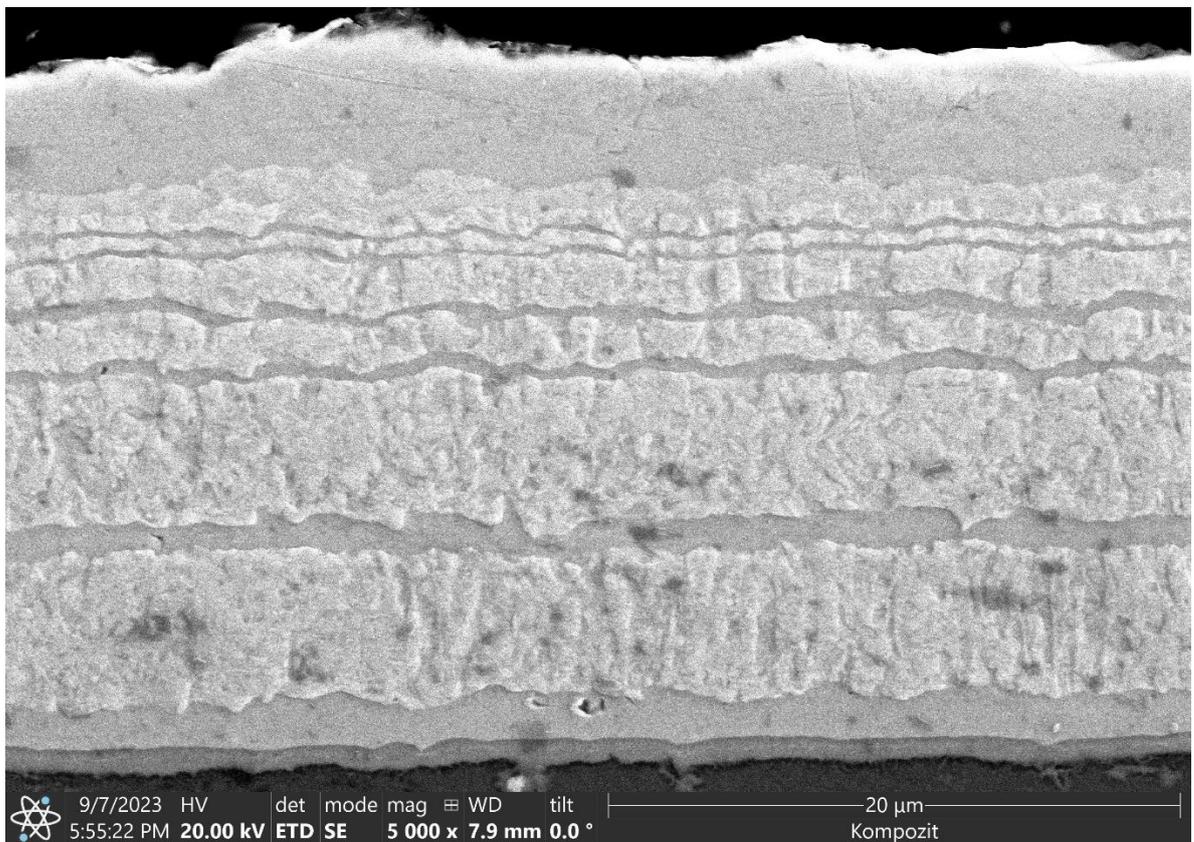
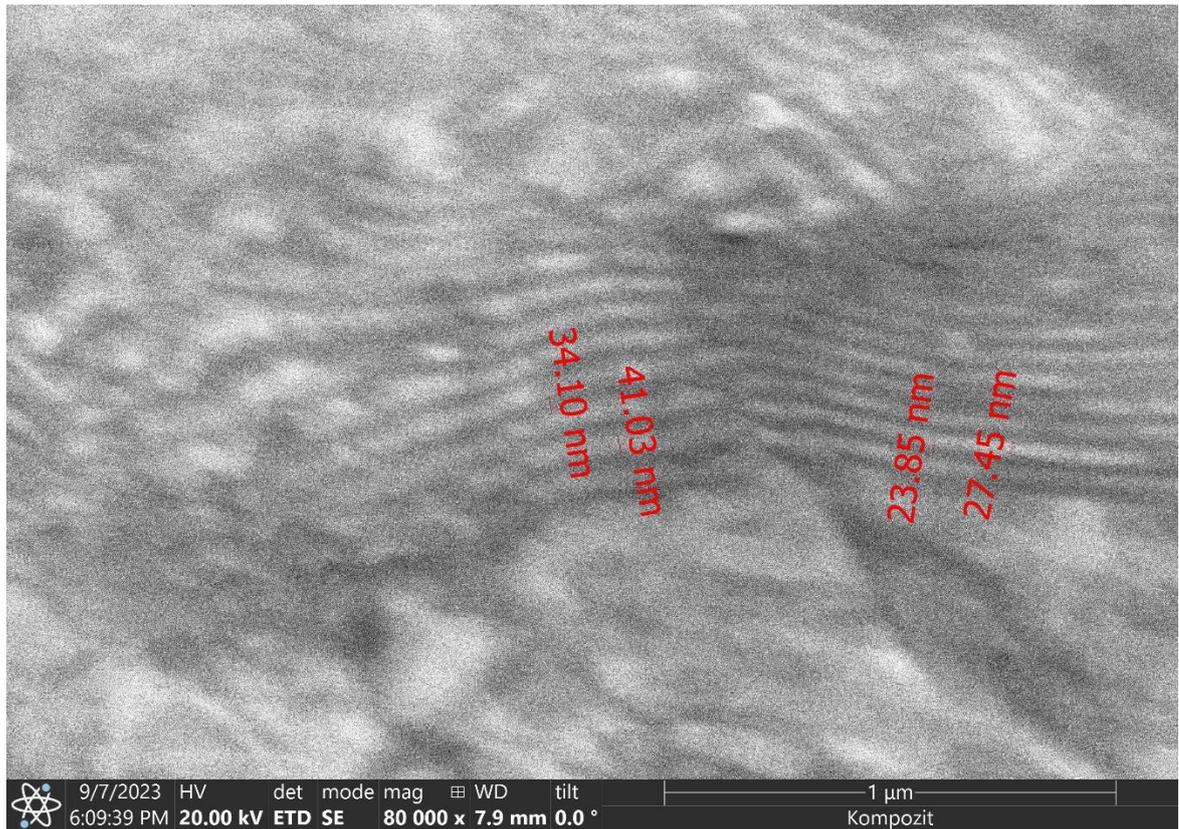


Рисунок 48. Поперечные снимки с СЭМ при разных масштабах многослойного стека Ta/W

Из значений в таблицы 18 также видно, что имеет место тенденция роста твердости с увеличением напряжения смещения на подложке.

Затем для проведения электронно-микроскопических исследований был изготовлен жесткий стек в виде пакета из 29 нанослоев Ta/W и 2-х слоев Ta (толщиной 1 мкм), расположенных с двух сторон пакета.

Снимки поперечных шлифов с СЭМ при разных масштабах показаны на рисунке 48.

### 5.3. Выводы по главе 5

1. С помощью системы инвертированных магнетронов получено опытное мультискалярное многослойное покрытие Ta-Ta/W.

2. Исследована текстура покрытий Ta-Ta/W на плоской и цилиндрической подложках.

3. Показано, что на плоских подложках покрытия однофазные,  $\alpha$ -Ta покрытия, а на цилиндрических подложках при  $U_{\text{п}}=0$  состав покрытия двухфазный –  $\beta$ -Ta+  $\alpha$ -Ta, остальные покрытия однофазные,  $\alpha$ -Ta.

4. Показано, что максимальная твердость покрытия Ta-Ta/W достигается при  $U_{\text{п}} = -200$  В.

5. Предложен механизм снижения микротвердости мультискалярных покрытий Ta-Ta/W и многослойных наноструктурных покрытий Ta/W при  $U_{\text{п}} = -100$  В.

6. Отмечена тенденция роста твердости многослойных наноструктурных покрытий Ta/W с увеличением напряжения смещения на подложке.

7. Показано, что микротвердость мультискалярных покрытий существенно выше микротвердости обычных аналогичных по составу многослойных покрытий, что отражает возможность успешного применения систем инвертированных магнетронов для формирования подобных мультискалярных композитных покрытий.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных в данной работе исследований можно сделать следующие основные выводы:

1. По результатам анализа литературных данных выбраны  $Ta$  и  $W$  в качестве материала слоев исследуемых многослойных композитов, а также  $Cu$  и сплав  $X20H80$  в качестве материала подложки.

2. Проведена модернизация установки напыления системой инвертированных магнетронов.

3. Проведены эксперименты по напылению монослойных покрытий  $Ta$  и  $W$ .

4. Установлено, что с увеличением напряжения на подложке выше  $-150$  В увеличивается величина искажений кристаллической решетки покрытий  $Ta$ .

5. Показано, что вариации остаточных напряжений в  $Ta$  носят немонотонный характер. При средних значениях опорного напряжения ( $-100$ ,  $-150$ В) остаточные напряжения минимальны ( $\sim 400$  МПа).

6. Установлено, что изменения величины остаточных напряжений обусловлены разнонаправленными процессами их формирования под воздействием процессов механического и термического характера.

7. При напряжении смещения ниже  $-100$  В оба монокомпонентные покрытия имеют столбчатую структуру. С увеличением напряжения на подложке происходит измельчение микроструктуры, связанное с увеличением искажения решетки вольфрама, т.е. повышение плотности дислокаций.

8. Установлено, что максимальная величина остаточных напряжений ( $-2000$  МПа) соответствует температуре процесса выше  $400^{\circ}C$ , что является близким к реальной температуре процесса.

9. Установлено, что критическая температура процесса напыления монокомпонентных покрытий, при которой образуются остаточные сжимающие напряжения  $-1000$  МПа соответствует  $\sim 200^{\circ}C$  и эта температура реализуется при напряжении на подложке  $-100$  В.

10. Проведены эксперименты по напылению толстых многослойных композитных покрытий Ta/W. При этом показано, что закономерности текстурообразования в 4-хслойном Ta/W/Ta/W покрытии, полученном с помощью распылительной системы инвертированных магнетронов, зависят в основном от напряжения на подложке, но отличаются для слоев W и Ta. Последнее особенно очевидно для покрытий, нанесенных при напряжении на подложке -200 В.

11. Обнаружено, что при величине напряжения на подложке -100 В реализуется особый механизм текстурообразования, который проявляется в реализации эпитаксиального соотношения между ориентировками слоев. При этом для цилиндрической подложки сильная текстура (111) первого Ta слоя воспроизводится всеми последующими тремя слоями, а при плоской подложке образуется псевдомонокристалльная (111) текстура с шириной текстурного максимума  $12^{\circ}$ - $14^{\circ}$ .

12. Установлено, что наличие монокристалльной (111) текстуры Ta соответствует максимальной величине модуля Юнга и, соответственно, сил межатомной связи нормально плоскости покрытия, что предполагает в многослойных покрытиях с внешним Ta слоем высоких трибологических характеристик.

13. Показано, что увеличение напряжения на плоской подложке от нуля до -200 В приводит к повышению остаточных сжимающих напряжений от 0,5 до 2,7 ГПа для четырехслойного покрытия Ta/W/Ta/W.

14. Установлено, что в первом Ta слое псевдомонокристалльного покрытия остаточные напряжения составили -3,1 ГПа, а в 4-м W слое покрытия -2,0 ГПа, что может быть связано с релаксацией напряжений в промежуточных слоях, а также с тем фактом, что разница значений ТКЛР между первым Ta слоем и Si подложкой в 5 раз превышает разницу между 4-м W слоем и 3-им Ta слоем.

15. Впервые с помощью системы инвертированных магнетронов получено опытное мультискалярное многослойное покрытие Ta-Ta/W,

исследована их текстура при напылении на плоской и цилиндрической подложках. Показано, что на плоских подложках покрытия однофазные,  $\alpha$ -Ta покрытия, а на цилиндрических подложках при  $U_{\text{п}} = 0$  В состав покрытия двухфазный –  $\beta$ -Ta+  $\alpha$ -Ta, остальные покрытия однофазные,  $\alpha$ -Ta.

16. Предложен механизм снижения микротвердости мультискалярных покрытий Ta-Ta/W и многослойных наноструктурных покрытий Ta/W при  $U_{\text{п}} = -100$  В. Отмечена тенденция роста твердости многослойных наноструктурных покрытий Ta/W с увеличением напряжения смещения на подложке.

17. Показано, что микротвердость мультискалярных покрытий существенно выше микротвердости обычных аналогичных по составу многослойных покрытий, что отражает возможность успешного применения систем инвертированных магнетронов для формирования подобных мультискалярных композитных покрытий.

## Литература

- [1] Zinkle S.J., Moslang A., Muroga T., Tanigawa H. Multimodal options for materials research to advance the basis for fusion energy in the ITER era // Nucl. Fusion. – 2013. – Vol. 53. – p.104024.
- [2] Dias M., Mateus R., Catarino N., Livramento V., Correia J.B., Carvalho P.A., Hanada K., Barquinha P., Alves E. Studies on deuterium retention in W-Ta based materials // Microscopy and Microanalysis. – 2013. – Vol. 19 (Suppl S4), – P. 125-126.
- [3] Lee Y.-J., Lee, T.-H., Nersisyan, H. H., Lee, K.-H., Jeong, S.-U., Kang, K.-S., Lee, J.-H. Characterization of Ta-W alloy films deposited by molten salt Multi-Anode Reactive alloy Coating (MARC) method // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015. – Vol. 53. – P. 23-31.
- [4] Dubinko V. I., Grigorev P., Bakaev A., Terentyev D., Oost G., Gao F., Zhurkin. E. E. Dislocation mechanism of deuterium retention in tungsten under plasma implantation // Journal of Physics: Condensed Matter. –2014. – Vol. 26. – p. 395001.
- [5] Vüllers F. T. N., Spolenak R. Alpha- vs. beta- W nanocrystalline thin films: A comprehensive study of sputter parameters and resulting materials' properties // Thin Solid Films. – 2015. – Vol. 577. P. 26-34.
- [6] Mani S. S., Fleming J. G., Sniegowski J. J., Boer M. P. D., Irwin L. W., Walraven J. A., Dugger M. T. Chemical Vapor Deposition Coating for Micromachines // MRS Proceedings. –2000. –Vol. 616. – P. 21-26.
- [7] Alami J., Eklund P., Andersson J. M., Lattemann M., Wallin E., Bohlmark J., Helmersson U. Phase tailoring of Ta thin films by highly ionized pulsed magnetron sputtering // Thin Solid Films. –2007. – Vol. 515. – P. 3434–3438.
- [8] Wang P., Jacob W., Gao L., Elgeti S., Balden M. Deuterium retention in tungsten films deposited by magnetron sputtering // Physica Scripta. –2014. –Vol. 159. – p. 014046.

- [9] Lunyov V.M., Kuprin A.S., Ovcharenko V.D. et al. Structure and properties of W, Ta and W-Ta coatings deposited with the use of a gas-plasma source // *PAST*. – 2016. – Vol. 1 (101). – P. 140-144.
- [10] Zhang M., Yang B., Chu J., Nieh T.G. Hardness enhancement in nanocrystalline tantalum thin films // *Scripta Materialia*. – 2006. – Vol. 54. – P. 1227-1230.
- [11] Malhotra A.K., Yalisov S.M., Bilello LC. Growth and characterization of Ta/W multiscalar multilayer composite films // *Thin Solid Films*. – 1996. – Vol. 286, – P. 196-202.
- [12] Schuh C.A., Nieh T.G., Iwasaki H. The effect of solid solution W additions on the mechanical properties of nanocrystalline Ni // *Acta Materialia*. – 2003. – Vol. 51. – P. 431-443.
- [13] Wu D., Zhang J., Huang J.C., Bei H., Nieh T.G. Grain-boundary strengthening in nanocrystalline chromium and the Hall Petch coefficient of body-centered cubic metals // *Scripta Materialia*. – 2013. – Vol. 68. – P. 118-121.
- [14] Wang C.L., Zhang M., Chu J.P., Nieh T.G. Structures and nanoindentation properties of nanocrystalline and amorphous Ta-W thin films // *Scripta Materialia*. – 2008, – Vol. 58. – P. 195-198.
- [15] Belous V.A., Borodin V., Bryk V.V., Vasilenko R.L., Voyevodin V.N., Kuprin A.S., Ovcharenko V.D., Reshetnyak E.N., Tolmachova G.N. Radiation resistance of Ti-20Zr alloy in microcrystalline and nanocrystalline state // *Functional materials*. – 2013. – Vol. 20, № 3. – P. 351-356.
- [16] Thornton J. A. The influence of bias sputter parameters on thick copper coatings deposited using a hollow cathode // *Thin Solid Films*. – 1977. – Vol. 40 – P. 335-344.
- [17] Thornton J. A., Hedgcoth V. L. Tubular hollow cathode sputtering onto substrates of complex shape // *Journal of Vacuum Science and Technology*. – 1975. – Vol. 12(1). – P. 93-97.
- [18] Linke J. Plasma facing materials and components for future fusion devices-development, characterization and performance under fusion specific loading conditions // *Phys. Scr.* – 2006. – T. 123. – P. 45-53.

- [19] Bolt H., Barabash V., Federici G., Linke J., Loarte A., Roth J., Sato K. Plasma facing and high heat flux materials-needs for ITER and beyond // *Journal of Nuclear Materials*. – 2002. – Vol. 307. – P. 43-52.
- [20] Huang Y., Du J.L., Wang Z. Progress in research on the alloying of binary immiscible metals // *Acta Metall. Sin.* – 2020. – Vol. 56. – P. 801-820.
- [21] Lu G.H., Zhou H.B., Becquart C.S. A review of modelling and simulation of hydrogen behaviour in tungsten at different scales // *Nucl. Fusion*. – 2014. Vol. 54. – p. 086001.
- [22] Meng Y.F., Zhang J.P., Duan C.Y., Chen C., Feng X.M., Shen Y.F. Microstructures and properties of W-Cu functionally graded composite coatings on copper substrate via high-energy mechanical alloying method // *Adv. Powder Technol.* – 2015. – Vol. 26. – P. 392-400.
- [23] Philipps V. Tungsten as material for plasma-facing components in fusion devices // *Journal of Nuclear Materials*. – 2011. – Vol. 415. – P. 2-9.
- [24] Wen S.P., Zong R.L., Zeng F., Gao Y., Pan F. Evaluating modulus and hardness enhancement in evaporated Cu/W multilayers // *Acta Mater.* – 2007. – Vol. 55. – P. 345-351.
- [25] Liu Y.H., Zhang Y.C., Liu Q.Z., Li X.L., Jiang F. Electro-deposition metallic tungsten coatings in a  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$  melt on copper based alloy substrate // *Fusion Eng. Des.* – 2012. – Vol. 87. – P. 1861-1865.
- [26] Monclús M.A., Karlik M., Callisti M., Frutos E., Lroca J., Polcar T., Molina-Aldareguía J.M. Microstructure and mechanical properties of physical vapor deposited Cu/W nanoscale multilayers: Influence of layer thickness and temperature // *Thin Solid Film*. – 2014. – Vol. 571. – P. 275-282.
- [27] Wang T.G., Chen J.L., Chen Y., Wu Y.C. Thermal properties of VPS-W coatings on CuCrZr alloy with Ti bonding layer // *J. Nucl. Mater.* – 2007. – Vol. 363. – P. 1294-1298.
- [28] Zhang J., Huang Y., Wang Z., Liu Y.C. Thermodynamic mechanism for direct alloying of immiscible tungsten and copper at a critical temperature range // *J. Alloys Compd.* – 2018. – Vol. 774. – P. 939-947.

- [29] Qiu Z.K., Zhang P.Z., Wei D.B., Wei X.F., Chen X.H. A study on tribological behavior of double-glow plasma surface alloying W-Mo coating on gear steel // *Surf. Coat. Technol.* – 2015. – Vol. – 278. – P. 92-98.
- [30] Yi J.W., Miao Q., Liang W.P., Ding Z., Qi Y., Lin H., Huang C.J. A study for pre-processing of Nb diffusion in Nb-N layer by double-glow plasma alloying // *J. Alloys Compd.* – 2020. – Vol. 820. –p. 153121.
- [31] Hoogeveen R., Moske M., Geisler H., Samwer K. Texture and phase transformation of sputter-deposited metastable Ta films and multilayers // *Thin Solid Films.* – 1996. – Vol. 275. – P. 203–206.
- [32] Latt K. M., Lee Y. K., Osipowicz T., Park, H. S. Interfacial reactions and failure mechanism of Cu/Ta/SiO<sub>2</sub>/Si multilayer structure in thermal annealing // *Materials Science and Engineering.* – 2002. – B. 94. – P. 111–120.
- [33] Kwon K.-W., Lee H.-J., Sinclair R. Solid-state amorphization at tetragonal-Ta/Cu interfaces // *Applied Physics Letters.* – 1999. – Vol. 75(7). – P. 935-937.
- [34] Lin J., Moore J. J., Sproul W. D., Lee S. L., Wang J. Effect of Negative Substrate Bias on the Structure and Properties of Ta Coatings Deposited Using Modulated Pulse Power Magnetron Sputtering // *IEEE Transactions on Plasma Science.* –2010. – Vol. 38(11). – P. 3071–3078.
- [35] Dang B., Tian T., Yang K., Ding F., Li F., Wei D., Zhang, P. Wear and Deformation Performance of W/Ta Multilayer Coatings on Pure Cu Prepared by Double Glow Plasma Alloying Technique // *Coatings.* – 2020. – Vol. 10(10). – P. 1-13.
- [36] Li J.X., Chen Y.H., Bai Z.J., Zhao B.J., Jiang L. Oxidation behavior of multi-component Ta-W-Al-Ti alloy at 1173K // *Rare Met.* – 2020. – Vol. 39. – P. 1–9.
- [37] Dias M., Guerreiro F., Correia, J.B., Galatanu A., Rosinski M., Monge M.A., Munoz A., Alves E., Carvalho P.A. Consolidation of W-Ta composites: Hot isostatic pressing and spark and pulse plasma sintering // *Fusion Eng. Des.* – 2015. – Vol. 98. – P. 1950–1955.

- [38] Liu X., Zhang F., Tao S.Y., Cao Y.Z., Xu Z.Y., Liu Y., Noda N. Research and development of plasma sprayed tungsten coating on graphite and copper substrates // *J. Nucl. Mater.* – 2007. – Vol. 363. – P. 1299–1303.
- [39] Parchuri P., Kotegawa S., Yamamoto H., Ito K., Mori A., Hokamoto K., Benefits of intermediate-layer formation at the interface of Nb/Cu and Ta/Cu explosive clads // *Mater. Des.* – 2019. – Vol. 166. – p. 107610.
- [40] Peng X.M., Xia C.Q., Zhou L., Huang L., Li D.F., Wu A.R. Study of arc ion plated Ta-W coating on a titanium alloy // *Surf. Coat. Technol.* – 2018. – Vol. 349. – P. 622–635.
- [41] Li X.B., Zhang P. Phase stability of Ta-W alloys // *Acta Metall. Sin Eng. Lett.* – 2010. – Vol. 23. – P. 215–222.
- [42] Gong H.R., Liu B.X. Interface stability and solid-state amorphization in an immiscible Cu-Ta system // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 83. – P. 4515-4517.
- [43] Zhang J., Huang Y., Liu Y. C., Wang Z.M. Direct diffusion bonding of immiscible tungsten and copper at temperature close to Copper's melting point // *Mater. Des.* – 2018. – Vol. 137. –P. 473–480.
- [44] Kabir M.S., Munroe P., Zhou Z.F., Xie Z.H. Scratch adhesion and tribological behaviour of graded Cr/CrN/CrTiN coatings synthesized by closed-field unbalanced magnetron sputtering// *Wear.* – 2017. – Vol. 380. –P. 163–175.
- [45] Kwon K. W., Lee H.-J., Ryu C., Sinclair R, Wong S. S. Advanced Metallization and Interconnect Systems for ULSI. / ed. Cheung J. Klein K., Tsubouchi M. Murakami and N. Kobayashi // *MRS Conference Proceedings. Pittsburgh.* – 1998. p. 711.
- [46] Holloway K., Sinclair R., J. Amorphous Ti-Si alloy formed by interdiffusion of amorphous Si and crystalline Ti multilayers // *Appl. Phys.* – 1987. – Vol. 61. – P. 1359-1364.
- [47] Ko D. H., Sinclair, R. J. Amorphous phase formation and initial interfacial reactions in the platinum/GaAs system // *Appl. Phys.* – 1992. – Vol. 72. –P. 2036-2042.

- [48] Schwarz R. B., Johnson W. L. Formation of an Amorphous Alloy by Solid-State Reaction of the Pure Polycrystalline Metals // *Phys. Rev. Lett.* – 1983. – Vol. 51. – p. 415.
- [49] Federici G., Skinner C.H., Brooks J.N., Coad, J.P., Grisolia C., Haasz A.A., Whyte D.G. Plasma-material interactions in current tokamaks and their implications for next step fusion reactors // *Nuclear Fusion.* – 2001. – Vol. 41(12). – P. 1967–2137.
- [50] Suslova A., El-Atwani O., Harilal S. S., Hassanein A. Material ejection and surface morphology changes during transient heat loading of tungsten as plasma-facing component in fusion devices // *Nuclear Fusion.* – 2015. – Vol. 55. – p. 033007.
- [51] Waseem O. A., Ryu H. J. Tungsten-Based Composites for Nuclear Fusion Applications // *Nuclear Material Performance.* – 2016. Ch. 7. – P. 140-161.
- [52] Dutta N. J., Buzarbaruah N., Mohanty S. R. Damage studies on tungsten due to helium ion irradiation // *J. Nucl. Mater.* – 2014. – Vol. 452. – P. 51-56.
- [53] Nygren R. E., Raffray R., Whyte D., Urlickson M. A., Baldwin M., Snead L. L. Making tungsten work – ICFRM-14 session T26 paper 501 Nygren et al. making tungsten work // *Journal of Nuclear Materials,* – 2011. – Vol. 417. – P. 451–456.
- [54] Smid I., Akiba M., Vieider G., Plöchl L. Development of tungsten armor and bonding to copper for plasma-interactive components // *Journal of Nuclear Materials.* – 1998. – № 258-263. – P. 160–172.
- [55] Owais A. Waseem, Ryu H. J., Tungsten as first wall material // *InTech.* – 2016.
- [56] Waseem O. A., Ryu H. J. Tungsten-Based Composites for Nuclear Fusion Applications // *Nuclear Material Performance.* – 2016. Ch. 7. – P. 140-161.
- [57] Garkusha I. E., Makhraj V. A., Aksenov N. N., Byrka O. V., Malykhin S. V., Pugachov A. T., Skladnik-Sadowska E. High power plasma interaction with tungsten grades in ITER relevant conditions // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2015. – Vol. 591. – p. 012030.

- [58] Dias M., Mateus R., Catarino N., Franco N., Nunes D., Correia J. B., Alves E. Synergistic helium and deuterium blistering in tungsten–tantalum composites // *Journal of Nuclear Materials*. –2013. – Vol. 442. – P. 69–74.
- [59] Kaufmann M., Neu R. Tungsten as first wall material in fusion devices // *Fusion Engineering and Design*. – 2007. – Vol. 82. – P. 521–527.
- [60] Konuru S. K., Umasankar V., Sarma A.K. Development and Characterisation of W and W-25% Ta Composite Coatings on Steel Material // *Journal of Surface Science and Technology*. –2021. – Vol. 36. – P. 103-108.
- [61] Vidakis N., Antoniadis A., & Bilalis N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2003. – № 143-144. – P. 481–485.
- [62] Fritze S., Hans M., Riekehr L., Osinger B., Lewin E., Schneider J. M., Jansson, U. Influence of carbon on microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered TaW coatings // *Materials and Design*. – 2020. – Vol. 196. – p. 109070.
- [63] Senkov O. N., Wilks G. B., Scott J. M., Miracle D. B. Mechanical properties of  $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$  and  $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$  refractory high entropy alloys // *Intermetallics*. –2011. – Vol. 19(5). – P. 698–706.
- [64] Xu A., Armstrong D. E. J., Beck C., Moody M. P., Smith G. D. W., Bagot P. A. J., Roberts S. G. Ion-irradiation induced clustering in W-Re-Ta, W-Re and W-Ta alloys: An atom probe tomography and nanoindentation study // *Acta Materialia*. – 2017. – Vol. 124. – P. 71–78.
- [65] Hu Y.-J., Fellingner M. R., Bulter B. G., Wang Y., Darling K. A., Kecskes L. J., Liu Z.-K. Solute-induced solid-solution softening and hardening in bcc tungsten // *Acta Materialia*. – 2017. – Vol. 141. – P. 304–316.
- [66] Muzyk M., Nguyen-Manh D., Kurzydłowski K. J., Baluc N. L., Dudarev S. L. Phase stability, point defects, and elastic properties of W-V and W-Ta alloys // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84(10). –p. 104115.
- [67] Wu D., Zhang J., Huang J.C., Bei H., Nieh T.G. Grain-boundary strengthening in nanocrystalline chromium and the Hall-Petch coefficient of body-centered cubic metals // *Scr. Mater.* –2013. – Vol. 68 – P. 118–121.

- [68] Zhang M., Yang B., Chu J., Nieh T.G. Hardness enhancement in nanocrystalline tantalum thin films // *Scr. Mater.* –2006. –Vol. 54. – P. 1227–1230.
- [69] Wang C.L., Zhang M., Chu J.P., Nieh T.G. Structures and nanoindentation properties of nanocrystalline and amorphous Ta-W thin films // *Scr. Mater.* – 2008. – Vol. 58. – P. 195–198.
- [70] Mastorakos I. N., Zbib H. M., Bahr D. F. Deformation mechanisms and strength in nanoscale multilayer metallic composites with coherent and incoherent interfaces // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. –Vol. 94. –p. 173114.
- [71] Nastazi M., Parkin D., Gleiter H. Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials having Ultra-Fine Microstructures / *NSSE.* –1993. – Vol. 233.
- [72] Das J., Loser W., Kuhn U., Eckert J., Roy S. K., Schultz L. High-strength Zr-Nb-(Cu,Ni,Al) composites with enhanced plasticity // *Appl. Phys. Lett.* –2003. – Vol. 82. –P. 4690-4692.
- [73] Thilly L., Renault P. O., Vidal V., Lecouturier F., Van Petegem S., Stühr U., Van Swygenhoven H. Plasticity of multiscale nanofilamentary Cu/Nb composite wires during in situ neutron diffraction: Codeformation and size effect // *J. Appl. Phys.* –2006. – Vol. 88. – p. 191906.
- [74] Misra A., Kung H., Mitchell T. E., Nastasi M. Residual stresses in polycrystalline Cu/Cr multilayered thin films // *Journal of Materials Research.* – 2000. –Vol 15(03). – P. 756–763.
- [75] Misra A., Hoagland R.G. Effects of elevated temperature annealing on the structure and hardness of copper/niobium nanolayered films // *Journal of Materials Research.* –2005. – Vol. 20. – P. 2046–2054.
- [76] Akasheh F., Zbib H. M., Hirth J. P., Hoagland R. G., Misra, J. A. Interactions between glide dislocations and parallel interfacial dislocations in nanoscale strained layers // *Appl. Phys.* – 2007. – Vol 102. – p. 034314.
- [77] Henager C. H., Hoagland R. G. A rebound mechanism for misfit dislocation creation in metallic nanolayers // *Scr. Mater.* – 2004. – Vol. 50. – P. 701-705.
- [78] Hoagland R. G., Kurtz R. J., Henager C. H. Slip resistance of interfaces and the strength of metallic multilayer composites // *Scr. Mater.* – 2004. – Vol. 50. – p. 775-

- [79] Hoagland R. G., Mitchell T. E., Hirth J. P., Kung H. On the strengthening effects of interfaces in multilayer fee metallic composites // *Philos. Mag. A.* – 2002. – № 82. – P. 643-664.
- [80] Misra A., Hirth J. P., Kung H. Single-dislocation-based strengthening mechanisms in nanoscale metallic multilayers // *Philos. Mag. A.* – 2002. – Vol. 82. – P. 2935-2951.
- [81] Rao S. I. Hazzledine P. M. Atomistic simulations of dislocation–interface interactions in the Cu-Ni multilayer system // *Philos. Mag. A.* – 2000. – Vol. 80. – P. 2011-2040.
- [82] Mara N. A., Bhattacharyya D., Dickerson P., Hoagland R. G., Misra A. Deformability of ultrahigh strength 5 nm Cu/Nb nanolayered composites // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 92. – p. 231901.
- [83] Wang J., Hoagland R. G., Hirth J. P., Misra A. Atomistic modeling of the interaction of glide dislocations with “weak” interfaces // *Acta Mater.* –2008. – Vol. 56. – P. 5685-5693.
- [84] Dhez P., Weisbuch C. / *Physics, Fabrication and Applications of Multilayered Structures.* NSSB. –1988. – Vol. 182. – p. 414.
- [85] Thaler B. J., Ketterson J. B., Hiiliard J. E. Enhanced Magnetization Density of a Compositionally Modulated CuNi Thin Film // *Phys. Rev. Lett.* – 1978. – Vol. 41. –P. 336
- [86] Sarrazin C., Riviere J. P., Gaboriaud R. J. TEM investigations of Ni–Cu Thin film coatings, obtained by multilayer technique, coevaporation, and ion beam assisted deposition // *Phys. Status Solidi (a).* – 1988. – Vol. 107. – P. 867-871.
- [87] W. Blum // *Trans. Am. Electrochem.* –1921. – Vol. 40. – p. 307.
- [88] Lashmore D. S. Electrodeposited Cu-Ni Textured Superlattices // *Journal of The Electrochemical Society.* –1988. – Vol. 135(5). – P. 1218-1221.
- [89] Koehler J. S. Attempt to Design a Strong Solid // *Phys. Rev. B* 2. – 1970. – Vol. 2. – p. 547.
- [90] Lehoczky S. L. // *J. Appl. Phys.* –1978. –Vol. 49(11). – p. 5479.

- [91] Gahn J. W. Hardening by spinodal decomposition // *Acta Metallurgica*. – 1963. – Vol. 11(12). – P. 1275–1282.
- [92] Durbin S. M., Cunningham J. E., Mochel M. E., Flynn C. P. Nb-Ta metal superlattices // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1981. – Vol. 11(9). – P. 223–226.
- [93] Lehoczky S. L. Retardation of Dislocation Generation and Motion in Thin-Layered Metal Laminates // *Physical Review Letters*. – 1978. – Vol. 41(26). – P. 1814–1818.
- [94] Clemens B. M., Eesley G. L. Relationship between Interfacial Strain and the Elastic Response of Multilayer Metal Films // *Physical Review Letters*. – 1988. – Vol. 61(20). – P. 2356–2359.
- [95] Anderson P., Lin I.-H., Thomson R. Fracture in multilayers // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1992. – Vol. 27(6). – P. 687–692.
- [96] Hilton M. R., Bauer R., Didziulis S. V., Dugger M. T., Keem J. M., Scholhamer J. Structural and tribological studies of MoS<sub>2</sub> solid lubricant films having tailored metal-multilayer nanostructures // *Surface and Coatings Technology*. – 1992. – Vol. 53(1). – P. 13–23.
- [97] Cunningham J. E., Flynn C. P. Growth of a bicrystal superlattice: Ru-Ir. // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1985. – Vol. 15(9). – P. 221–226.
- [98] Shinn M., Hultman L., Barnett S. A. Growth, structure, and microhardness of epitaxial TiN/NbN superlattices // *Journal of Materials Research*. – 1992. – Vol. 7. – P. 901–911.
- [99] Springer R. W., Catlett D. S. Structure and mechanical properties of Al/Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> vacuum-deposited laminates // *Thin Solid Films*. – 1978. – Vol. 54(2). – P. 197–205.
- [100] Shang C. H., Van Heerden D., Gavens A. J., & Weihs T. P. An X-ray study of residual stresses and bending stresses in free-standing Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> microlaminates // *Acta Materialia*. – 2000. – Vol. 48(13). – P. 3533–3543.
- [101] Agrawal P., Sun C. T. Fracture in metal–ceramic composites // *Composites Science and Technology*. – 2004. – Vol. 64(9). – P. 1167–1178.

- [102] Van Heerden D., Gavens A. J., Foecke T., Weihs T. P. Evaluation of vapor deposited Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> microlaminates // *Materials Science and Engineering: A*. – 1999. – Vol. 261(1-2), – P. 212–216.
- [103] Heathcote J., Odette G. R., Lucas G. E., Rowe R. G., Skelly D. W. On the micromechanics of low temperature strength and toughness of intermetallic/metallic microlaminate composites // *Acta Materialia*. – 1996. – Vol. 44(11). – P. 4289–4299.
- [104] Was G., Foecke T. Deformation and fracture in microlaminates // *Thin Solid Films*. – 1996. – Vol. 286(1-2). – P. 1–31.
- [105] Vill M., Adams D. P., Yalisove S. M., Bilello J. C. Mechanical properties of tough multiscalar microlaminates // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1995. – Vol. 43(2). – P. 427–437.
- [106] Jiang C. Y., Tian X. X., Shi G. D. (2015). Microstructure and Mechanical Properties of Tough Phase Layers of a NiCoCrAl/YSZ Multiscalar Microlaminate // *Advanced Materials Research*. – 2015. – Vol. 1089. – P. 15–19.
- [107] Malhotra A., Yalisove S., Bilello J. Growth and characterization of multiscalar multilayer composite films // *Thin Solid Films*. – 1996. – Vol. 286(1-2). – P. 196–202.
- [108] Lide D.R. (ed.-in-chief) *CRC Handbook of Chemistry and Physics* / CRC Press, Boca Raton, FL, 75th edn., 1994. – P. 12-160.
- [109] Adams D.P., Parfitt L.J., Bilello J.C., Yalisove S.M., Rek Z.U. Microstructure and residual stress of very thin Mo films // *Thin Solid Films*. – 1995. – Vol. 266(1). – P. 52-57.
- [110] Tao J., Lee L. H., Bilello J. Non-destructive evaluation of residual stresses in thin films via x-ray diffraction topography methods // *Journal of Electronic Materials*. – 1991. – Vol. 20. – P. 819-825.
- [111] Amberg M., Geerk J., Keller M., Fischer A. Design, characterisation and operation of an inverted cylindrical magnetron for metal deposition // *Plasma Devices and Operations*. – 2004. – Vol. 12(3). – P. 175–186.
- [112] Vossen L., Kern W. *Thin Film Processes II* / Academic Press, Boston, 1991. – P. 881.

- [113] Chapman B. *Glow Discharge Process: Sputtering and Plasma Etching* / John Wiley & Sons, 1980. – P. 432.
- [114] Franz G. *Oberflächentechnologie mit Niederdruckplasmen* / Springer-Verlag, 1994. – P. 435.
- [115] Roth R. *Industrial Plasma Engineering* / IOP Publishing Ltd, Bristol, 1995. – P. 554
- [116] Thornton J. A. Hollow-cathode magnetron sputtering of metallurgical coatings // *Zeitschrift für Metallkunde*. – 1984. – Vol. 75. P. 847.
- [117] Turner G. M., Rossnagel S. M., Cuomo J. J. Measured radial and angular distributions of sputtered atoms in a planar magnetron discharge // *Journal of Applied Physics*. – 1994. 7– Vol. 5(7). – P. 3611–3618.
- [118] Goree J., Sheridan T. E. Magnetic field dependence of sputtering magnetron efficiency // *Applied Physics Letters*. – 1991. – Vol. 59(9). – P. 1052–1054.
- [119] Liu X., Li Y., Tao B., Luo A., He S. The effect of deposition rate on the microstructure of YBCO thin films prepared by inverted cylindrical magnetron sputtering // *Physica C: Superconductivity*. – 2002. – Vol. 371(2). – P. 133–138.
- [120] Geerk J., Linker G., Meyer O. HTSC thin-film growth by inverted cylindrical magnetron sputtering // *Journal of Superconductivity*. – 1992. – Vol. 5. – P. 345–351.
- [121] Li J., Yuan R.-Z., Chen Q.-M. A description of metal-vapour production in a hollow-cylindrical magnetron sputtering discharge // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1999. – Vol. 32(9). – P. 1039–1043.
- [122] Stoessel C. H., Withers J. C., Pan C., Wallace D., Loutfy R. O. Improved hollow cathode magnetron deposition for producing high thermal conductivity graphite-copper composite // *Surface and Coatings Technology*. – 1995. – Vol. 76-77. – P. 640–644.
- [123] Kaneko T., Nittono O. Improved design of inverted magnetrons used for deposition of thin films on wires // *Surface and Coatings Technology*. – 1997. – Vol. 90(3). – P. 268–274.

- [124] Subramanian P. R., Krishnamurthy S., Keller S. T., Mendiratta M. G. Processing of continuously reinforced Ti-alloy metal matrix composites (MMC) by magnetron sputtering // *Materials Science and Engineering: A*. – 1998. – Vol. 244(1). – P. 1–10.
- [125] Glocker D. A., Romach M. M., Lindberg V. W. Recent developments in inverted cylindrical magnetron sputtering // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – Vol. 146-147. – P. 457–462.
- [126] Lozovan A. A., Lenkovets A. S., N.A. Ivanov, Kubatina E.P., Alexandrova S.S., System of inverted magnetrons for the formation of multilayer composites on axisymmetric small-sized substrates // 2018 *J. Phys.: Conf. Ser.* **1121** 012020
- [127] Streiff R. Protection of materials by advanced high temperature coatings. *Journal de Physique IV Proceedings*, EDP Sciences. –1993. – Vol. 03 (C9) – P. C9-17-C9-41.
- [128] Thornton J. A. HIGH RATE THICK FILM GROWTH // *Ann. Rev. Mater. Sci.* – 1977. – Vol. 7. – P. 239-60.
- [129] Teixeira V., Andritschky M. Influence of Sputter Gas Pressure and Substrate Bias on Intrinsic Stress and Crystallinity of Coatings Produced by Magnetron Sputtering // *Multicomponent and Multilayered Thin Films for Advanced Microtechnologies: Techniques, Fundamentals and Devices*. – 1993. – Vol. 234. – P. 121-127.
- [130] Bansal N., Mohanty B. C., Singh K. Designing composition tuned glasses with enhanced properties for use as substrate in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  based thin film solar cells / N. Bansal, B.C. Mohanty, K. Singh // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 819. – P. 152984.
- [131] Лозован А.А., Бецофен С.Я., Ленковец А.С., Беспалов А.В., Грушин И.А. Исследование влияния величины напряжения смещения на структуру, текстуру и остаточные напряжения в Та покрытиях, нанесенных на медную подложку инвертированным магнетроном // Быстрозакаленные материалы и покрытия // Матер/ XVI-я междунар. научно-техн.конф. 15-16 окт.2019г. МАИ. Матер. конф.- Москва: Пробел-2000, 2019. С. 214-219.

[132] Ленковец А.С., Лозован А.А., Бецофен С.Я., Грушин И.А., Иванов Н.А., Лебедев М.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ СМЕЩЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ОСТАТОЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ В W ПОКРЫТИЯХ НАНЕСЕННЫХ НА МЕДНУЮ ПОДЛОЖКУ ИНВЕРТИРОВАННЫМ МАГНЕТРОНОМ // Пленки и покрытия-2019 : Труды 14-й Междунар/ конф. 14 мая – 16 мая 2019 г. / Под редакцией д-ра техн. наук В. Г. Кузнецова. – СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2019. – С. 178-184.

[133] Mattox D.M. Preparation of thick stress-free molybdenum films for a resistively heated ion source / D.M.Mattox, R.E.Cuthrell, C.R.Peebles [et al.] // Surf. Coat. Technol. – 1988. – Vol. 36, Issues 1–2. – P. 117-126.

[134] А.А. Лозован, С.Я. Бецофен, А.С. Ленковец, А.В. Шалин, Н.А. Иванов. «Исследование влияния условий напыления системой инвертированных магнетронов на текстуру и остаточные напряжения в четырехслойных Ta/W-Ta/W-покрытиях. Известия вузов. Цветная металлургия №4. С. 48-59.

[135] С. Я. Бецофен, А.А. Лозован, В.С. Моисеев, С.С. Александрова, Н.А. Иванов, А.Н. Быкадоров, Особенности формирования остаточных напряжений в поверхностных слоях и покрытиях // Деформация и разрушение материалов. 2023. №10. С. 30-40.

[136] Лозован А.А., Бецофен С.Я., Ленковец А.С., Рыбаков Е.М. Иванов Н.А. Многослойные композитные Ta/W покрытия, напыленные системой инвертированных магнетронов // ВГТ–2023. – 2023. – С. 250-253

[137] Иванов Н.А., Мультискалярные композитные Ta/W покрытия, напыленные системой инвертированных магнетронов // Физическое материаловедение XI Международная школа Тольятти, 11–15 сентября 2023 года Сборник материалов Тольятти. Изд.: ТГУ 2023. – С. 62-63.

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

**Общество с ограниченной ответственностью  
Научно - технический центр  
«СИЛАТЕ»**

109383, г. Москва, ул. Полбина 45-1, тел./ факс (495) 353-83-17

Исх. № 45/23 от 15.08.2023

**УТВЕРЖДАЮ**

Заместитель генерального

директора



Спирidonov С.П.

**АКТ**

**об использовании результатов  
диссертационной работы на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

Настоящий акт составлен о том, что результаты, полученные в диссертационной работе на соискание ученой степени кандидата технических наук Иванова Николая Андреевича «Исследование и разработка многослойных композитных покрытий Ta/W, напыленных системой инвертированных магнетронов» использованы в научно-исследовательской и производственной деятельности ООО Научно-технический центр «СИЛАТЕ» по нанесению защитных покрытий на оснастку сложной формы для изготовления высокотемпературных фильтроэлементов.

Технолог порошкового производства

Волков А.Н.