

УДК 621.793.18 : 620.17 : 620.193

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-60-67

Структура и свойства покрытий Ta–Si–N, полученных методом импульсного магнетронного распыления

© 2021 г. А.Д. Сытченко, Е.А. Левашов, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 02.02.21 г., доработана 10.03.21 г., подписана в печать 16.03.21 г.

Аннотация: Методом импульсного магнетронного распыления (PMS) керамической мишени TaSi₂ диаметром 120 мм были нанесены покрытия на модельные подложки из кремния при соотношении расходов газов Ar/N₂ = 1/2 и частотах $f = 5, 50$ и 350 кГц. Структура и состав покрытий исследованы с использованием методов растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа и оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда. Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа при использовании CuK α -излучения. Механические характеристики измерены путем наноиндентирования на приборе Nano Hardness Tester, оснащенный индентором Берковича, при нагрузке 4 мН. Жаростойкость покрытий оценивали с помощью изотермических отжигов на воздухе в муфельной печи при температуре 1200 °С, а стойкость к окислению – по структуре и толщине оксидного слоя. Результаты структурных исследований показали, что покрытия рентгеноаморфны и обладают плотной однородной структурой. Увеличение частоты от 5 до 350 кГц привело к снижению толщины и скорости роста покрытий. Образцы, осажденные при $f = 5$ и 50 кГц, показали высокие механические характеристики: твердость на уровне 23–24 ГПа, модуль упругости 211–214 ГПа и упругое восстановление 75–77 %. Покрытие, полученное при максимальной частоте, характеризовалось твердостью 15 ГПа, модулем упругости 138 ГПа и упругим восстановлением 65 %. Отжиги привели к формированию защитных оксидных слоев SiO₂, Ta₂O₅, TaO₂. Наблюдалась выраженная кристаллизация фазы TaSi₂, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Образцы, осажденные при $f = 5$ и 50 кГц, показали небольшую толщину оксидного слоя (0,9 и 1,1 мкм), что свидетельствует о хорошей жаростойкости покрытий при температуре 1200 °С.

Ключевые слова: импульсное магнетронное распыление, покрытия, Ta–Si–N, механические характеристики, жаростойкость.

Сытченко А.Д. – мл. науч. сотрудник Научно-учебного центра (НУЦ) СВЦ МИСиС–ИСМАН (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., директор НУЦ СВЦ МИСиС–ИСМАН, зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМИФП) НИТУ «МИСиС». E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Кирюханцев-Корнеев Ф.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры ПМИФП, зав. лабораторией «In situ диагностика структурных превращений» НУЦ СВЦ МИСиС–ИСМАН. E-mail: kiruhantsev-korneev@yandex.ru.

Для цитирования: Сытченко А.Д., Левашов Е.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Структура и свойства покрытий Ta–Si–N, полученных методом импульсного магнетронного распыления. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2021. Т. 15. No. 2. С. 60–67. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-60-67.

Structure and properties of Ta–Si–N coatings obtained by pulsed magnetron sputtering

A.D. Sytchenko, E.A. Levashov, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev

National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Received 02.02.2021, revised 10.03.2021, accepted for publication 16.03.2021

Abstract: Pulsed magnetron sputtering of a TaSi₂ ceramic target 120 mm in diameter was used to deposit coatings on model silicon substrates at a gas flow rate ratio of Ar/N₂ = 1/2 and frequencies of 5, 50, and 350 kHz. The structure and composition of coatings were investigated using scanning electron microscopy, energy dispersive analysis and glow discharge optical emission spectroscopy. The phase composition was determined by X-ray diffraction analysis using CuK α radiation. Mechanical properties

were measured by the nanoindentation method using a Nano Hardness Tester equipped with a Berkovich indenter at a load of 4 mN. The heat resistance of coatings was evaluated by isothermal annealing in the air in a muffle furnace at 1200 °C, and oxidation resistance was estimated by the structure and thickness of the oxide layer. The results of structure studies have shown that the coatings are X-ray amorphous and have a dense homogeneous structure. Increasing the frequency from 5 to 350 kHz led to a decrease in the thickness and growth rate of the coatings. Samples deposited at 5 and 50 kHz showed high mechanical performance: hardness at the level of 23–24 GPa, elastic modulus of 211–214 GPa, and elastic recovery of 75–77 %. The coating obtained at the maximum frequency had a hardness of 15 GPa, elastic modulus of 138 GPa, and elastic recovery of 65 %. Annealing led to the formation of protective SiO₂, Ta₂O₅, TaO₂ oxide layers. A pronounced crystallization of the TaSi₂ phase was observed, which is confirmed by the X-ray diffraction analysis data. Samples deposited at 5 and 50 kHz showed a small oxide layer thickness of 0.9 and 1.1 μm, which indicates the good heat resistance of coatings at 1200 °C.

Keywords: pulsed magnetron sputtering, coatings, Ta–Si–N, mechanical properties, oxidation resistance.

Sytchenko A.D. – Junior research scientist, Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN (119991, Russia, Leninskii pr., 4). E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Acad. of the Russian Academy of Natural Science, Head of the Scientific-Educational Center of SHS of MISIS–ISMAN, Head of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC), NUST «MISIS». E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of PM&FC, Head of the Laboratory «In situ diagnostics of structural transformations», Scientific-Educational Center of SHS, MISIS–ISMAN. E-mail: kiruhantsev-korneev@yandex.ru.

For citation: Sytchenko A.D., Levashov E.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. Structure and properties of Ta–Si–N coatings obtained by pulsed magnetron sputtering. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 2. P. 60–67 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-60-67.

Введение

В последнее время растет интерес к покрытиям и пленкам системы Ta–Si–N, которые перспективны для практического применения с точки зрения таких характеристик, как высокие диффузионно-барьерные свойства [1, 2], термическая стабильность [3, 4] и жаростойкость [5–7]. Среди известных технологий получения покрытий системы Ta–Si–(N) можно отметить плазменное напыление [8], электронно-лучевое термическое испарение [9], химическое осаждение из пара [10] и наиболее распространенный способ — магнетронное напыление [1–7, 11], обладающее неоспоримыми преимуществами:

- универсальность метода (покрытия можно наносить на поверхность различных подложек, в том числе чувствительных к перегреву) [11–14];
- покрытия не изменяют топографию и шероховатость поверхности подложки [15];
- покрытия показывают плотную однородную структуру и низкую плотность дефектов [16].

Известно, что эксплуатационные характеристики магнетронных покрытий могут быть существенно повышены за счет подачи мощности в импульсном режиме. Здесь можно выделить технологию HIPIMS (high-power impulse magnetron sputtering — высокомоушное импульсное магнетронное распыление), оперирующую высокими то-

ками, подводимыми к катоду с частотой около 100 Гц [17], и метод PMS (pulsed magnetron sputtering — импульсное магнетронное распыление), рабочая частота при котором обычно составляет от 10 до 400 кГц [18]. В первом случае можно добиться рекордно высоких значений адгезионной прочности за счет формирования на границе покрытие—подложка протяженных псевдодиффузионных слоев, обеспечивающих плавный переход состава от подложки к покрытию с минимизацией граничных напряжений [19].

Импульсное электропитание за счет кратковременной подачи обратного импульса и электронной бомбардировки катода позволяет минимизировать отравление мишени реакционным газом (азотом, кислородом). Такой эффект приводит к структурным изменениям, включая измельчение зерна и снижение уровня шероховатости покрытий [20, 21], а также к повышению таких характеристик, как твердость, адгезионная прочность, износ- и коррозионная стойкость [22, 23].

Целью данной работы являлось исследование влияния частоты импульсов при импульсном магнетронном напылении на особенности формирования, структурные характеристики, механические свойства и жаростойкость покрытий системы Ta–Si–N.

Материалы и методы исследований

Мишень для распыления изготавливали из порошка TaSi₂ методом горячего прессования при температуре 1450 °С и выдержке 10 мин. Давление прессования составляло 35 МПа. Магнетронное распыление мишени TaSi₂ проводили на установке УВН-2М [24] в режиме импульсного тока при соотношении расходов газов Ar (99,998%) и N₂ (99,998%) производства ООО «НИИ КМ» (Россия), равном 1/2, при следующих параметрах: ток — 2 А, напряжение — 500 В, остаточное и рабочее давления — 0,005 и 0,2 Па соответственно. Источник питания Pinnacle Plus («Advanced Energy», США) поддерживал мощность магнетрона на уровне 1 кВт, при этом частота составляла $f = 5, 50$ и 350 кГц. Покрытия осаждались в течение 15 мин. В качестве подложек использовали пластины из монокристаллического кремния марки КЭФ-100 производства АО «Телеком-СТВ» (Россия). Перед нанесением покрытий подложки подвергали ультразвуковой очистке в изопропиловом спирте в течение 5 мин на установке УЗДН-2Т. Дополнительную очистку ионами Ag⁺ проводили непосредственно в вакуумной камере в течение 1–5 мин.

Микроструктуру и элементный состав покрытий оценивали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе S-3400 («Hitachi», Япония) с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) Noran 7 Thermo. Профили распределения элементов были получены с помощью оптического эмиссионного спектрометра тлеющего разряда (ОЭСТР) Profiler-2 («HORIBA-JY», Франция). Топографию поверхности исследовали на оптическом профилометре WYKO-NT1100 («Veeco», США). Рентгеноструктурный анализ (РФА) осуществляли на дифрактометре D2 Phaser

(«Bruker», Германия) с CuK_α-излучением. Расшифровку дифрактограмм проводили с использованием базы данных JCPDS.

Твердость, модуль упругости и упругое восстановление измеряли с помощью прибора Nano Hardness Tester («CSM Instruments», Швейцария) при нагрузке 4 мН. Напряжения рассчитывали по формуле Стоуни из радиуса искривления подложки с покрытием [25]. Изотермические отжиги покрытий проводили на воздухе в муфельной печи SNOL 3.3.2/1200 при $t = 1200$ °С с выдержкой в течение 60 мин. Отожженные образцы покрытий исследовали методами РЭМ, ЭДС и РФА.

Результаты и их обсуждение

Состав и структура покрытий

В табл. 1 приведены результаты измерения элементного состава покрытий методом ЭДС, толщины (h) и скорости роста (v), определенные по микрофотографиям поперечных изломов, а также шероховатость (среднее арифметическое отклонение профиля (R_a)).

Для покрытия, осажденного при $f = 5$ кГц, содержания Ta, Si и N составили 19,7, 31,5 и 48,8 ат.% соответственно. Образцы 2 и 3 показали близкие концентрации основных элементов: Ta (13,9–14,3 ат.%), Si (24,1–24,3 ат.%) и N (61,6–61,8 ат.%). Увеличение частоты от 5 до 350 кГц привело к снижению концентраций Ta и Si на 40 и 30 % соответственно и росту содержания N на ~20 %. Известно, что увеличение частоты приводит к повышению энергии ионов N²⁺, в результате чего возрастает и концентрация азота в покрытии. При этом содержание металлических ионов в потоке снижается [26].

Отметим, что при анализе покрытий методом ЭДС есть вероятность повышенной ошибки определения легких элементов, таких как азот,

Таблица 1. Химический состав, толщина, скорость роста* и шероховатость** покрытий

Table 1. Chemical composition, thickness, growth rate* and roughness** of coatings

№ обр.	f , кГц	Концентрация, ат. %			h , мкм	v , нм/мин	R_a , нм
		Ta	Si	N			
1	5	19,7	31,5	48,8	3,2	213	5,3
2	50	13,9	24,3	61,8	2,2	147	7,0
3	350	14,3	24,1	61,6	0,9	60	9,8
* По данным РЭМ и ЭДС.							
** По результатам оптической профилометрии.							

бор и др. В дальнейшем планируется уточнение состава покрытий с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Исследование поперечных изломов образцов с помощью РЭМ показало, что все покрытия Ta—Si—N имели бездефектную структуру с высокой плотностью, однородностью и отсутствием столбчатых зерен, типичных для ионно-плазменных покрытий (рис. 1).

Следует отметить, что колонная структура неблагоприятна с точки зрения механических свойств, износо- и жаростойкости [27—29]. Толщины образцов 1, 2 и 3 составили 3,2, 2,2 и 0,9 мкм соответственно (табл. 2). Скорость роста покрытия 1 достигала 213 нм/мин, однако увеличение

частоты до 50 и 350 кГц привело к ее падению на ~31 и 72 % соответственно (обр. 2 и 3). Уменьшение толщины и скорости роста при увеличении частоты может быть связано со снижением времени действия прямого импульса [30—32]. Также отметим, что повышение частоты сопровождалось ростом шероховатости покрытий (см. табл. 1).

Согласно данным ОЭСТР элементы Ta, Si и N были равномерно распределены по толщине всех исследуемых образцов. Типичный элементный профиль представлен на рис. 2. Можно наблюдать плавный переход от покрытия к подложке на глубине ~1,1 мкм.

На рис. 3 представлены участки дифрактограмм покрытий Ta—Si—N в диапазоне углов $2\theta =$

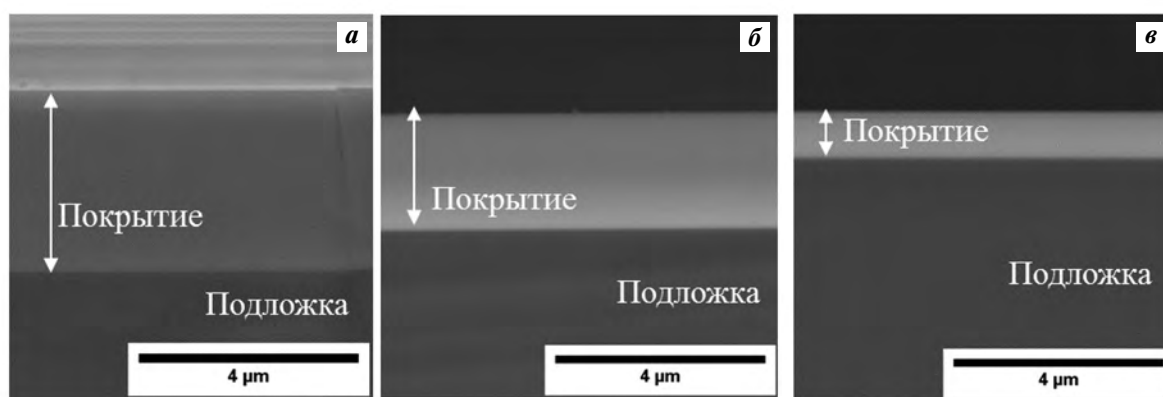


Рис. 1. РЭМ-изображения поперечных изломов покрытий 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

Fig. 1. Cross-section SEM images of coatings 1 (a), 2 (b) and 3 (c)

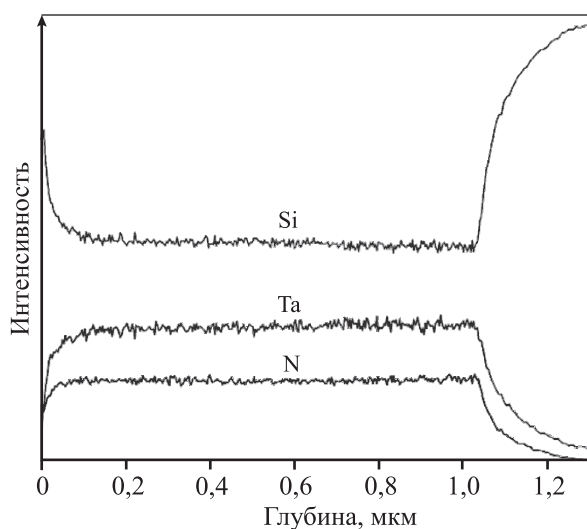


Рис. 2. Элементный профиль покрытия Ta—Si—N (обр. 2)

Fig. 2. Elementary profile of Ta—Si—N coating (sample 2)

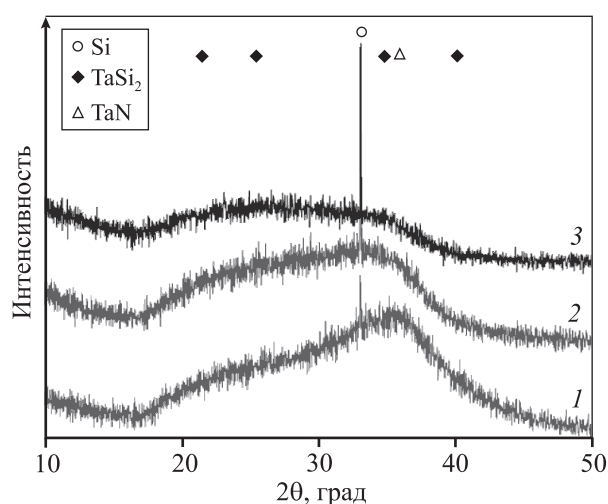


Рис. 3. Дифрактограммы образцов 1–3 покрытия Ta—Si—N

Fig. 3. XRD patterns of Ta—Si—N coatings 1–3

Таблица 2. Механические свойства покрытий Ta–Si–N
Table 2. Mechanical properties of Ta–Si–N coatings

№ обр.	H , ГПа	E , ГПа	W , %	H/E	H^3/E^2 , ГПа
1	23	214	75	0,106	0,255
2	24	211	77	0,111	0,292
3	15	138	65	0,109	0,181

$= 10 \div 50^\circ$. Помимо пиков от подложки Si (JCPDS 17-0901), наблюдаемых при $2\theta = 33,1^\circ$, обнаружены сильно уширенные пики при $2\theta = 25^\circ$ и 35° , близкие к отражению от фаз TaSi₂ (JCPDS 89-2941) и TaN (JCPDS 32-1283) соответственно. Можно сделать вывод, что покрытия 1–3 рентгеноаморфны. Рост частоты сопровождался снижением интенсивности линий в результате уменьшения толщины покрытий.

Механические характеристики

Механические свойства покрытий, такие как твердость (H), модуль упругости (E), упругое восстановление (W), индекс пластичности (H/E) и сопротивление пластической деформации (H^3/E^2), сведены в табл. 2.

Покрытия Ta–Si–N, осажденные при $f = 5$ и 50 кГц, показали близкие значения твердости на уровне 23–24 ГПа, модуля упругости 211–214 ГПа и упругого восстановления 75–77 %. Увеличение частоты до 350 кГц привело к снижению значений H и E на 35 %, а W на 13 %. Высокая твердость образцов 1 и 2 может быть объяснена наличием сжимающих напряжений $\sigma = -2,1$ и $-2,0$ ГПа соответственно, а для обр. 3 величина $\sigma = 0$.

Снижение механических характеристик при увеличении частоты можно также связать с меньшей толщиной покрытий. Чтобы исключить влияние подложки при наноиндентировании, глубина проникновения индентора не должна превышать 10 % от толщины покрытия [33, 34]. Для образцов 1 и 2 глубина проникновения индентора составила 78 нм при $h = 2,2 \div 3,2$ мкм. Для покрытия 3 глубина проникновения равна 108 нм, что составляет ~12 % от толщины покрытия, следовательно, в этом случае не исключено влияние менее твердой подложки Si ($H = 12$ ГПа) [35].

Жаростойкость

Структура, состав поверхности и поперечных изломов покрытий 1–3 после отжига при $t =$

$= 1200^\circ\text{C}$ представлены на рис. 4. Согласно данным РЭМ на поверхности обр. 1 образовался оксидный слой с мелкозернистой структурой. На поверхности обр. 2 после отжига наблюдались зерна игольчатой формы. Для обр. 3 были найдены три характерные зоны различного состава:

- 1 — области вздутия покрытия;
- 2 — область скопления мелких пор;
- 3 — бездефектные участки оксидного слоя.

Отметим, что поры являются следствием окисления азотсодержащих фаз до газообразных оксидов (NO_x) [11, 36].

Согласно данным РЭМ и ЭДС поперечных изломов образцов оксидный слой обр. 1 с $h \sim 0,9$ мкм был беспористым и состоял в основном из SiO_x и TaO_x. На границе покрытие–подложка наблюдались участки кристаллизации. Толщина неокисленного слоя покрытия 1 составила 2,2 мкм. Нагрев обр. 2 сопровождался образованием плотного оксидного слоя SiO_x–TaO_x с $h \sim 1,1$ мкм, при этом слой сохранившегося покрытия составил 1,4 мкм. Образец 3, осажденный при максимальной частоте, полностью окислился с образованием пористого слоя SiO_x–TaO_x. Отметим, что с целью обеспечения высокой жаростойкости следует избегать образования пузырей в оксидном слое.

Для более полного понимания процесса окисления для покрытий, отожженных при $t = 1200^\circ\text{C}$, были проведены исследования методом РФА (рис. 5). Выявлено, что в результате отжига на поверхности сформировались оксиды: были обнаружены пики фаз TaO₂ (JCPDS 77-2304) и Ta₂O₅ (JCPDS 89-2843). Оксид кремния (SiO₂) при $t = 1200^\circ\text{C}$ является аморфным, поэтому его рефлексов не наблюдалось [5, 11].

Дифрактограмма покрытия 1 отличалась от данных для образцов 2 и 3: аморфная или высокодисперсная фаза TaN, обнаруженная до отжига (см. рис. 2), сохранилась практически без изменений. При этом наблюдалась выраженная кристаллизация фазы h -TaSi₂, линии которой фиксировались в положениях $2\theta = 21,5^\circ, 25,6^\circ, 34,8^\circ, 37,8^\circ, 40,1^\circ, 41,3^\circ$ и $43,7^\circ$. Наиболее характерный пик h -TaSi₂ (101) был выявлен при $2\theta = 25,6^\circ$. Размер кристаллитов дисцида тантала, определенный по уширению линии (101), составил ~50 нм. Остальные пики могут быть отнесены к фазе Si₃N₄.

Для покрытий 2 и 3 пиков аморфной фазы TaN не обнаружено, а были найдены пики, связанные с отражениями от плоскостей (100), (101), (102), (110) и (200) гексагональной фазы h -TaSi₂. Размер кри-

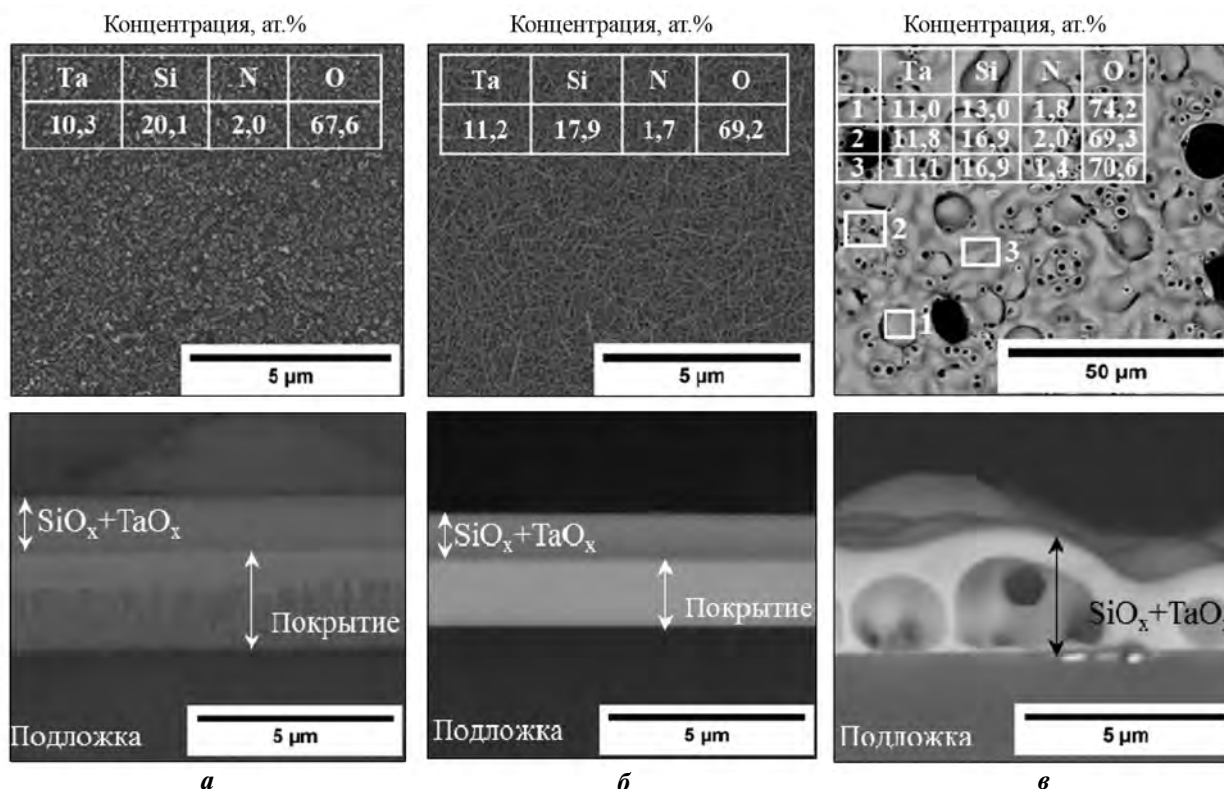


Рис. 4. Результаты РЭМ поверхности (сверху) и изломов (снизу), данные ЭДС (таблицы) для покрытий 1 (а), 2 (б) и 3 (в) после отжига при $t = 1200^\circ\text{C}$

Fig.4. SEM images of the surface (top) and cross section (bottom), EDS data (tables) for coatings 1 (a), 2 (б) and 3 (в) after annealing at $t = 1200^\circ\text{C}$

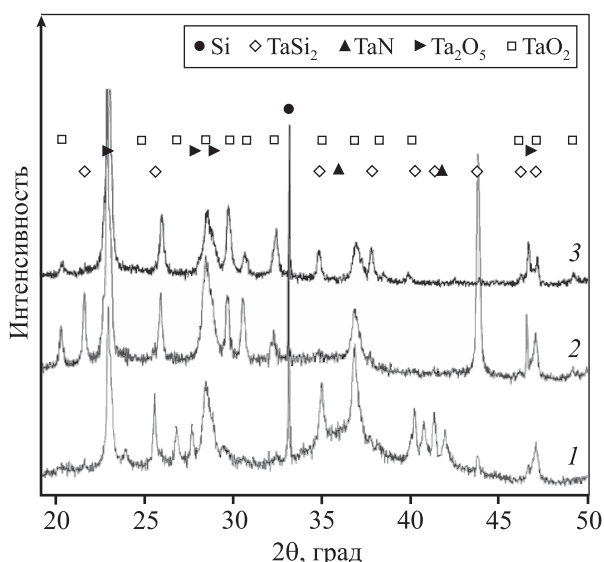


Рис. 5. Дифрактограммы покрытий Ta—Si—N (1–3) после отжига при $t = 1200^\circ\text{C}$

Fig. 5. XRD patterns of Ta—Si—N coating 1–3 after annealing at $t = 1200^\circ\text{C}$

сталлитов $h\text{-TaSi}_2$ (101) для этих образцов составил ~ 37 нм. Отметим, что для покрытия 2 наблюдались более высокая интенсивность линий $h\text{-TaSi}_2$ и изменение текстуры на (100).

Важно заметить, что наши покрытия обладали хорошей стойкостью к окислению при $t = 1200^\circ\text{C}$ и превосходили покрытия Ta—Si—N, полученные ранее методом магнетронного распыления, которые характеризовались жаростойкостью и термической стабильностью до 900°C [3, 7, 36].

Таким образом, результаты РЭМ и ЭДС свидетельствуют, что покрытия, осажденные при частотах 5 и 50 кГц, имеют лучшую стойкость к высокотемпературному воздействию.

Заключение

С помощью импульсного магнетронного распыления мишени TaSi₂ при соотношении расходов газов Ar/N₂ = 1/2 получены покрытия системы Ta—Si—N, обладающие плотной однородной

структурой без выраженных столбчатых элементов. Показано, что увеличение частоты приводит к снижению скорости роста покрытий. Согласно данным РФА, покрытия Ta—Si—N — рентгено-аморфны. Наиболее высокие значения твердости и упругого восстановления ($H = 23\div 24$ ГПа, $W = 75\div 77\%$) показали образцы, осажденные при $f = 5$ и 50 кГц. Они также характеризовались хорошей жаростойкостью при температуре 1200°C .

Таким образом, покрытия, осажденные при более низких частотах, обладают лучшими механическими свойствами и жаростойкостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00117).

Авторы признательны сотрудникам МИСиС инженеру Н.В. Швындиной за помощь в структурных исследованиях покрытий и докт. техн. наук М.И. Петржику за проведение испытаний методом наноинdentирования.

Acknowledgments: This work was financially supported by the Russian Science Foundation (project № 19-19-00117).

The authors thank MISIS staff, namely N.V. Shvyndina for assistance in the structural studies of coatings, and M.I. Petrzhik, Doctor of Engineering, for nanoindentation tests.

Литература/References

- Nicolet M.-A. Ternary amorphous metallic thin films as diffusion barriers for Cu metallization. *Appl. Surf. Sci.* 1995. Vol. 91. P. 269–276.
- Hecker M., Hoffmann V., Mattern N., Ecke R., Schulz S.E., Heuer H., Wenzel C., Engelmann H.-J., Zschech E. Advanced barriers for copper interconnects. In: *Materials for Information Technology. Engineering Materials and Processes* (Eds. Zschech E., Whelan C., Mikolajick T.). London: Springer, 2005. P. 283–295.
- Chung C.K., Chen T.S. Effect of Si/Ta and nitrogen ratios on the thermal stability of Ta—Si—N thin films. *Microelectron. Eng.* 2010. Vol. 87. P. 129–134.
- Olowolafe J.O., Rau I., Unruh K.M., Swann C.P., Jawad Z.S., Alford T. Effect of composition on thermal stability and electrical resistivity of Ta—Si—N films. *Thin Solid Films.* 2000. Vol. 365. P. 19–21.
- Zeman P., Musil J., Daniel R. High-temperature oxidation resistance of Ta—Si—N films with a high Si content. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 200. P. 4091–4096.
- Nah J.W., Hwang S.K., Lee C.M. Development of a complex heat resistant hard coating based on (Ta, Si)N by reactive sputtering. *Mater. Chem. Phys.* 2000. Vol. 62. P. 115–121.
- Letendu F., Hugon M.C., Desvignes J.M., Agius B., Vickridge I., Kim D.J., Kingon A.I. Oxidation resistance of TaSiN diffusion barrier. *Integrated Ferroelectrics.* 2000. Vol. 31. P. 315–322.
- Niu Y., Huang L., Zhai C., Zeng Y., Zheng X., Ding C. Microstructure and thermal stability of TaSi₂ coating fabricated by vacuum plasma spray. *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 279. P. 1–8.
- Mansour A.N. Effect of temperature on microstructure and electrical properties of TaSi₂ thin films grown on Si substrates. *Vacuum.* 2011. Vol. 85. P. 667–671.
- Blanquet E., Dutron A.M., Ghetta V., Bernard C., Madar R. Evaluation of LPCVD Me—Si—N (Me—Ta, Ti, W, Re) diffusion barriers for Cu metallizations. *Microelectron. Eng.* 1997. Vol. 37–38. P. 189–195.
- Chen Y.-I., Lin K.-Y., Wang H.-H., Cheng Y.-R. Characterization of Ta—Si—N coatings prepared using direct current magnetron co-sputtering. *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 305. P. 805–816.
- Yanjiao Y., Mingjiang D., Chunbei W., Huijun H., Songsheng L. Microstructure and anti-oxidation properties of SiC/MoSi₂—ZrB₂ coating for carbon/carbon composites prepared by magnetron sputtering method. *Rare Met. Mater. Eng.* 2017. Vol. 46. P. 3663–3668.
- Shtansky D.V., Grigoryan A.S., Toporkova A.K., Arkhipov A.V., Sheveyko A.N., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. Modification of polytetrafluoroethylene implants by depositing TiCaPCON films with and without stem cells. *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 206. P. 1188–1195.
- Seifried F., Leiste H., Schwaiger R., Ulrich S., Seifert H.J., Stueber M. Structure, morphology and selected mechanical properties of magnetron sputtered (Mo, Ta, Nb) thin films on NiTi shape memory alloys. *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 347. P. 379–389.
- Ma Y., Li L., Qian J., Qu W., Luo R., Wu F., Chen R. Materials and structure engineering by magnetron sputtering for advanced lithium batteries. *Energy Storage Materials.* 2021. Vol. 39. P. 203–224.
- Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Pierson J.F., Kuptsov K.A., Shtansky D.V. Hard Cr—Al—Si—B—(N) coatings deposited by reactive and non-reactive magnetron sputtering of CrAlSiB target. *Applied Surface Science.* 2014. Vol. 314. P. 104–111.
- Sarakinos K., Alami J., Konstantinidis S. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art. *Surf. Coat. Technol.* 2010. Vol. 204. P. 1661–1684.
- Kelly P.J., Arnell R.D. Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications. *Vacuum.* 2000. Vol. 56. P. 159–172.
- Engwall A.M., Shin S.J., Bae J., Wang Y.M. Enhanced properties of tungsten films by high-power impulse magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 2019. Vol. 363. P. 191–197.

20. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Potanin A.Yu., Vorotilo S.A., Levashov E.A. Mechanical properties and oxidation resistance of Mo–Si–B and Mo–Hf–Si–B coatings obtained by magnetron sputtering in DC and pulsed DC modes. *Surf. Coat. Technol.* 2020. Vol. 403. P. 126373.
21. Iordanova I., Kelly P.J., Burova M., Andreeva A., Stefanova B. Influence of thickness on the crystallography and surface topography of TiN nano-films deposited by reactive DC and pulsed magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2012. Vol. 520. P. 5333–5339.
22. Audronis M., Leyland A., Matthews A., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Shtansky D.V., Levashov E.A. The structure and mechanical properties of Ti–Si–B coatings deposited by DC and Pulsed-DC unbalanced magnetron sputtering. *Plasma Processes and Polymers*. 2007. Vol. 4. P. S687–S692.
23. Audronis M., Kelly P.J., Leyland A., Matthews A. Microstructure of direct current and pulse magnetron sputtered Cr–B coatings. *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 515. P. 1511–1516.
24. Shtansky D.V., Sheveyko A.N., Sorokin D.I., Lev L.C., Mavrin B.N., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. Show more structure and properties of multi-component and multilayer TiCrBN/WSe_x coatings deposited by sputtering of TiCrB and WSe₂ targets. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 5953–5961.
25. Stoney G.S. The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proceedings of the Royal Society A*. 1990. Vol. 82. P. 172–175.
26. Calderon Velasco S., Cavaleiro A., Carvalho S. Functional properties of ceramic-Ag nanocomposite coatings produced by magnetron sputtering. *Progr. Mater. Sci.* 2016. Vol. 84. P. 158–191.
27. Lin J., Moore J.J., Mishra B., Sproul W.D., Rees J.A. Examination of the pulsing phenomena in pulsed-closed field unbalanced magnetron sputtering (P–CFUBMS) of Cr–Al–N thin films. *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 201. P. 4640–4652.
28. Samuelsson M., Jensen J., Helmersson U., Hultman L., Högborg H. ZrB₂ thin films grown by high power impulse magnetron sputtering from a compound target. *Thin Solid Films*. 2012. Vol. 526. P. 163–167.
29. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Pierson J.F., Bychkova M.Y., Manakova O.S., Levashov E.A., Shtansky D.V. Comparative study of sliding, scratching and impact-loading behavior of hard CrB₂ and Cr–B–N films. *Tribol. Lett.* 2016. Vol. 63. P. 1–11.
30. Lin J., Moore J.J., Mishra B., Pinkas M., Sproul W.D., Rees J.A. Effect of asynchronous pulsing parameters on the structure and properties of CrAlN films deposited by pulsed closed field unbalanced magnetron sputtering (P–CFUBMS). *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 1418–1436.
31. Nowakowska-Langier K., Chodun R., Minikayev R., Okrasa S., Strzelecki G.W., Wicher B., Zdunek K. Copper nitride layers synthesized by pulsed magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2018. Vol. 645. P. 32–37.
32. Henderson P.S., Kelly P.J., Arnell R.D., Bäcker H., Bradley J.W. Investigation into the properties of titanium based films deposited using pulsed magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 174–175. P. 779–783.
33. Pharr G.M. Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation. *Mater. Sci. Eng. A*. 1998. Vol. 253. P. 151–159.
34. Oliver W., Pharr G. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J. Mater. Res.* 2004. Vol. 19. P. 3–20.
35. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sheveiko A.N. Specificity of measurements of the hardness of thin functional coatings using sclerometry, micro- and nanoindentation methods. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2018. Vol. 54. P. 963–968.
36. Chung C.K., Chen T.S., Peng C.C., Wu B.H. Thermal stability of Ta–Si–N nanocomposite thin films at different nitrogen flow ratios. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 201. P. 3947–3952.