

**ИОННО-ИМПЛАНТАЦИОННАЯ СТИМУЛИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
И НАНОРАЗМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.
МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ**

А.Г. Гузля, И.М. Неклюдов

г. Харьков, ННЦ «Харьковский физико-технический институт»

И.Г. Марченко

г. Харьков, Научный физико-технологический центр

Н.В. Камышанченко

г. Белгород, Белгородский государственный университет

1. Введение. Плазменные, ионно-лучевые и ионно-имплантационные технологии широко используются для модификации свойств различных конструкционных материалов и изделий промышленного применения. Соотношения между ионными и атомарно-молекулярными потоками в данных методах варьируются в широких диапазонах. В больших пределах изменяется и энергия бомбардирующих частиц – от нескольких электронвольт до сотен килоэлектронвольт. Конечный результат обработки поверхности материала при этом определяется степенью контролируемости процесса, его неравновесностью, а также стабильностью внесенных им изменений.

Потребность в материалах, не меняющих своих эксплуатационных характеристик в экстремальных условиях, привела к созданию гибридных технологий, таких как ионно-имплантационное стимулированное осаждение (IBAD-method), плазменно-иммерсионная ионная имплантация (PPI-method) и др., которые в максимальной степени сочетают в себе комплексность процесса с его неравновесностью (см., например, [1,2]). Такой подход привел к получению аморфных, нанокристаллических (с размером зерна 5-10 нм), в том числе многослойных, композитных материалов, структура и свойства которых коренным образом отличаются от традиционных [3-5]. Однако, усложнение технологий неизбежно приводит к повышению требований к степени контролируемости всех параметров эксперимента, обоснованию логики его проведения, а также методов исследования получаемых объектов.

2. Ионно-имплантационное стимулированное осаждение (IBAD-method). Экс-

перименты по получению многокомпонентных материалов проводились на установке имплантационно-стимулированного осаждения АРГО-1 [6]. Конструкционные особенности установки позволяют испарять из электронно-лучевых модулей до 4-х различных материалов при одновременной бомбардировке их пучками газовых ионов с энергией до 40 кэВ. Отличительной особенностью данного метода является то, что структура зародившегося материала продолжает доформировываться на протяжении отрезка времени, пока наращиваются очередные 800-1000 А. На рис.1 приведены расчетные профили распределения по глубине атомов азота, уровня создаваемых ими дефектов (нормированы на единицу), а также отношение этих величин. Видно, в частности, что по мере увеличения толщины материала вплоть до 1000 А его решетка находится под воздействием постоянно возрастающего отношения количества внедрившегося азота к уровню создаваемых им дефектов. Конденсируемый при этом материал формируется в условиях перемешивания атомов металла с газовыми атомами, причем, формирование структуры определяется как соотношением между атомными и ионными потоками, так и концентрацией дефектов, создаваемых последними.

Очевидно, что постоянный контроль и возможность регулирования всех параметров имплантационно-стимулированного процесса, а также предварительное моделирование концентрационных профилей внедряемых атомов и обоснование принципов поддержания постоянства скоростей испарения являются необходимыми для создания материалов с определенными напере-

дзаданными структурно-фазовыми и адгезионными характеристиками.

2.1. Компьютерное моделирование процесса получения двухфазных материалов с напередзаданным отношением числа конденсируемых атомов к количеству внедрившихся ионов. Результаты исследований (см., например, [7, 8]) показывают, что данное отношение, ат/ион, является одним из основных параметров имплантационно-стимулированной технологии, который определяет как структурно-фазовые, так и эксплуатационные характеристики получаемых материалов. Поэтому нами было проведено моделирование распределения атомов азота, использовавшихся в качестве бомбардирующихся частиц по глубине в осаждающемся материале, в данном случае, в хrome.

Для генерации ускоренных ионов мы использовали источник ионов Пеннинговского типа. Характерной его особенностью является то, что большая часть извлекаемых из разрядной камеры частиц находится в молекулярном виде. В спектре газовых ионов источника установки АРГО-1 данная доля составляет 60%. Исходя из этого, с помощью программы ДОЗА-1 [9] были промоделированы профили распределения атомов азота по глубине в хrome при использовании ускоряющего потенциала 30 кВ (рис. 2). Предполагалось, что атомарная часть пучка имеет энергию 30 кэВ, а молекулярная диссоциирует на поверхности подложки, после чего скорость образовавшихся атомов будет соответствовать энергии 15 кэВ. Видно, что несмотря на то, что пик залегания ионов с энергией 30 кэВ располагается на глубине 400 А, положение максимума на результирующей кривой смещается к поверхности на 200 А, хотя «хвост» распределения простирается вплоть до 1000 А.

При осаждении хрома с одновременной его бомбардировкой ионами азота с таким распределением следует ожидать появления неравномерностей по глубине значения величины отношения числа осаждающихся атомов хрома к количеству внедряемых ионов азота – ат/ион. На рис. 3 показано распределение атомов азота в конденсируемой пленке хрома. Характерно, что величина

данного отношения становится постоянной на некотором ограниченном участке, начиная с толщин 800-1000 А. Для толщин осажденного конденсата 2000 А доля области с постоянным отношением ат/ион составляет уже более 60%.

Для исследования материалов, получаемых ионно-имплантационным стимулированным осаждением, нами приготавливались объекты толщиной 1 мкм (рентгеноструктурный анализ, изучение микротвердости, адгезия, электросопротивление), 2000 А (обратное резерфордское рассеяние) и 1000А (электронная микроскопия). Для образцов ~1 мкм при фиксированных скоростях испарения и бомбардировки размер области, в которой величина ат/ион непостоянна, не превышает 8 %, и этот факт не должен отразиться на достоверности получаемых результатов.

Для получения образцов толщиной 1000 и 2000 А с равномерным распределением атомов азота по всей глубине осаждаемого хрома нами была предпринята попытка промоделировать процесс бомбардировки с изменяющейся со временем энергией ионов и интенсивностью потока. Однако добиться равномерности распределения не удалось. Поэтому при приготовлении композитов Ст-N толщиной 1000-2000 А мы использовали ионы азота с энергией 15 кэВ. На рис. 4 показано распределение атомов азота по глубине в конденсируемой пленке хрома для величин ускоряющего потенциала 15 и 30 кВ. Видно, что область равномерности отношения ат/ион для случая 15 кэВ занимает около 70 % от всей толщины пленки.

2.2. Осаждение конденсатов хрома. Скорость осаждения хрома контролировалась по изменению сопротивления резистивных датчиков. Датчики изготавливались с использованием того же имплантационно-стимулированного метода путем «пришивания» ионами аргона с энергией 15 кэВ медных контактов на предметное стекло. На заключительной стадии медь плакировалась хромом. Сопротивление контактов было менее 0,5 ом.

Вследствие того, что сопротивление осаждаемой пленки в условиях облучения ионами активных газов является функцией нескольких переменных: уровня создавае-

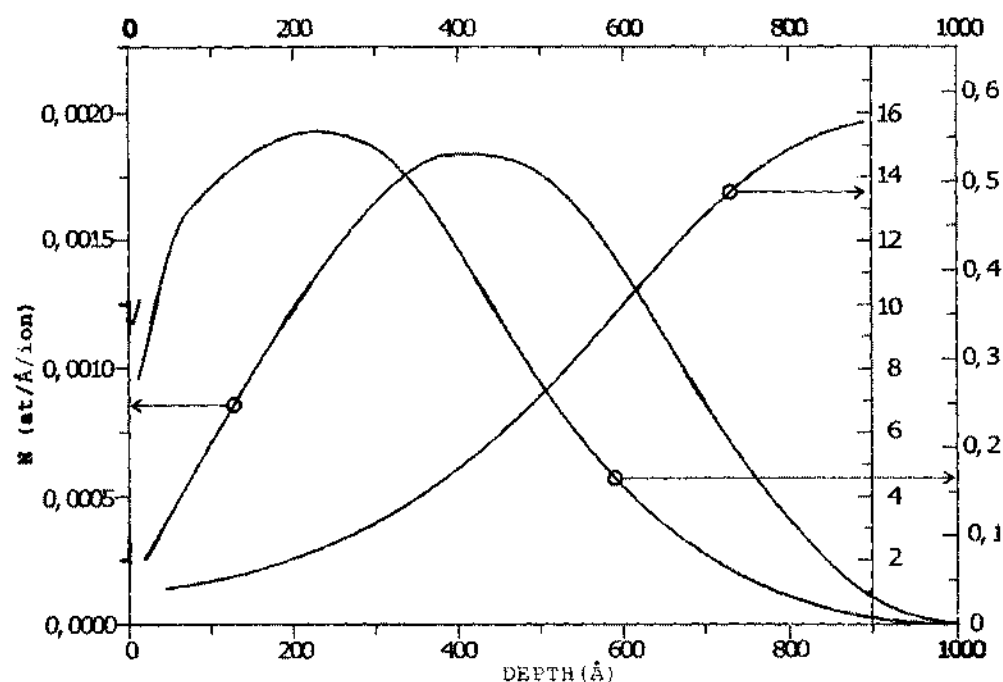


Рис. 1. Профили распределения: внедренного азота с энергией 30 кэВ в хrome (левая шкала), создаваемых им вакансий (нормированы на единицу, правая шкала) и отношение этих величин (правая шкала).

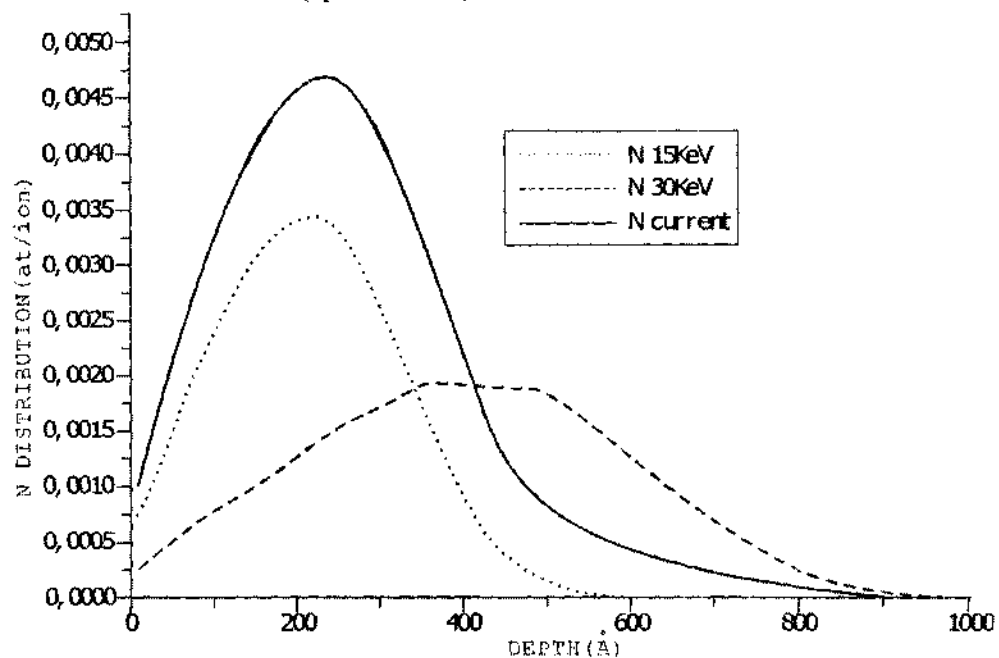


Рис. 2. Профили распределения внедренного азота по глубине в хrome при его имплантации с ускоряющим потенциалом 30 кВ. Атомарная составляющая в пучке равна 40 %, молекулярная – 60 %.

мых дефектов, концентрации внедряемых атомов, стехиометрии образующихся соединений, коэффициента распыления и др. — для контроля скорости конденсации рядом с датчиком, на который осаждался хром под облучением, ставился датчик, перекрытый от ионного пучка. Такая комбинация позволяет по контрольному датчику поддерживать постоянной скорость осаждения, а по

облучаемому — отслеживать изменения удельного сопротивления покрытия в зависимости от соотношения между атомарно-молекулярным потоком хрома и ионным потоком бомбардирующих частиц.

В экспериментах нами использовался порошок хрома чистотой 99,98. Хром относится к категории металлов, которые испаряются из твердого состояния. В этой ситу-

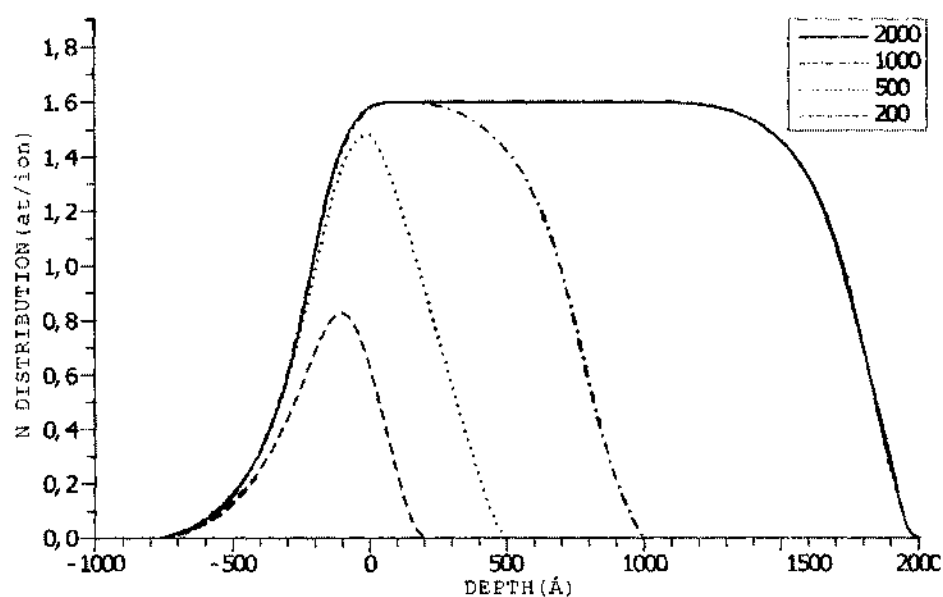


Рис. 3. Отношение количества внедрившегося азота в осаждающейся пленке хрома к числу падающих ионов при соотношении между атомарной и молекулярной составляющими 40/60. Поток ионов 10^{14} ион.см².сек⁻¹, скорость роста пленки 2Å/сек.

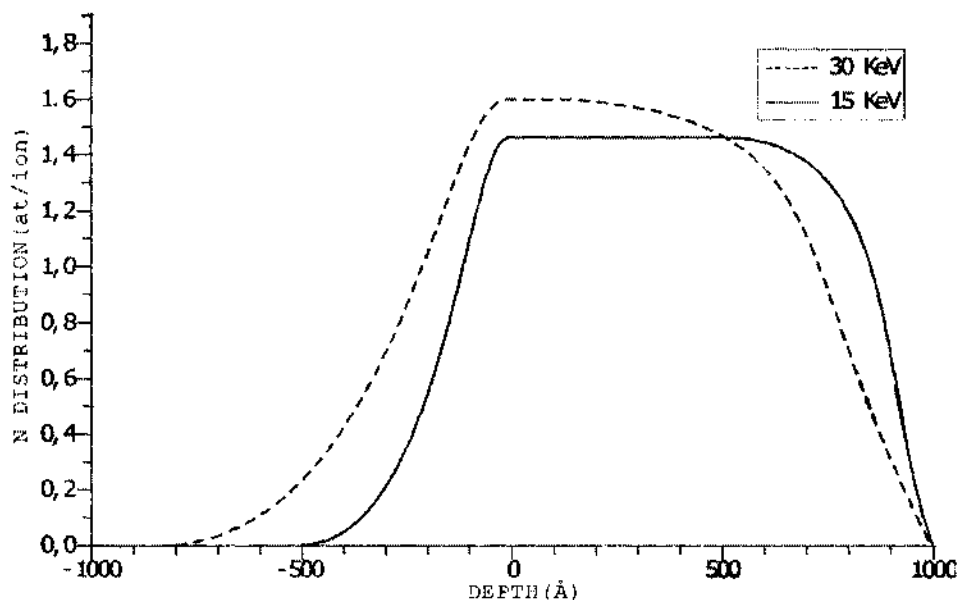


Рис. 4. Распределение внедряющихся одновременно с осаждением хрома ионов азота в пленке толщиной 1000Å для различных величин ускоряющего потенциала.

ации наличие развитой и постоянно меняющейся поверхности, с которой происходит испарение, не дает возможности поддерживать постоянную скорость испарения за счет постоянства подводимой энергии к тиглю. Критерием постоянства скорости испарения нами была выбрана неизменность удельного сопротивления контрольного датчика, начиная с толщин более 500Å, после которых на рассеяние электронов проводимости не должно сказываться влия-

ние поверхности пленки. Задавая нужную скорость осаждения, рассчитывался график изменения контрольного сопротивления со временем, и в соответствии с этим графиком велся эксперимент. Таким образом программировалось осаждение хрома с несколькими скоростями, что давало возможность получать покрытия с различным соотношением ат/ион.

На рис. 5 показаны графики изменения удельного сопротивления Cr и Cr-N в зави-

симости от толщины материала для скорости осаждения 120 А/мин. Видно, что начало появления сплошности (наличие сопротивления) у пленки, образующейся в условиях облучения ионами азота, наступает значительно позже, чем у необлучаемой пленки. Это может быть следствием распыления ионным пучком конденсируемых атомов и затрудненностью образования зародышей.

С другой стороны, начальное фиксируемое значение сопротивления у облучаемого конденсата значительно выше, чем у необлучаемого. Вероятно, это происходит из-за того, что очистка ионным пучком подложки перед напылением и бомбардировка в процессе осаждения существенно увеличивают число центров зарождения. Кроме того, при эксперименте подложки - <math>< 50\text{ }^\circ\text{C}</math>.

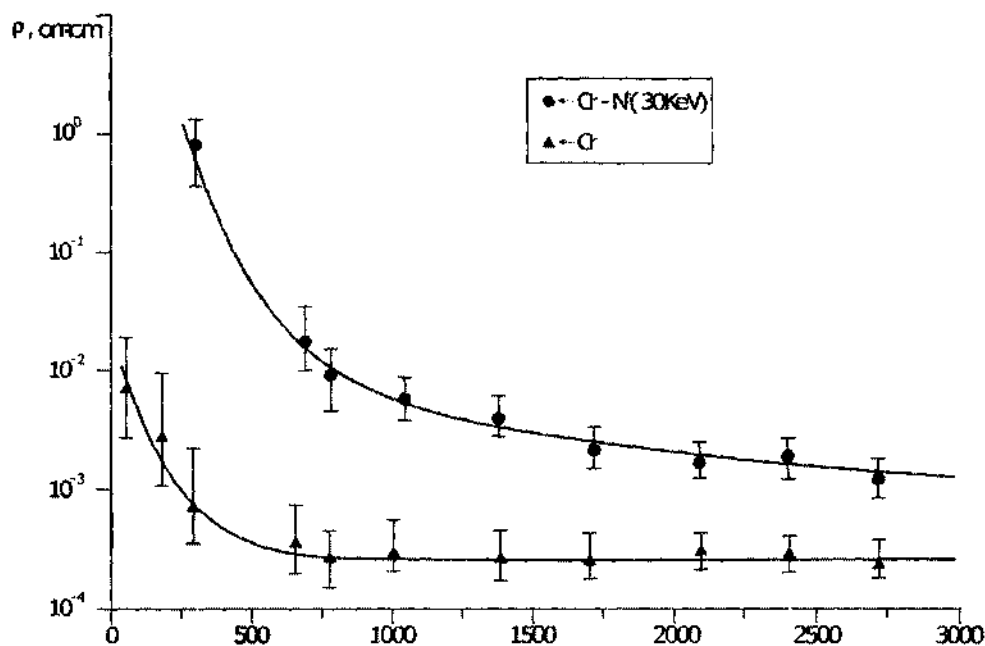


Рис. 5. Изменение величины удельного сопротивления в осаждающихся пленках хрома без одновременной бомбардировки ее ионами азота и при бомбардировке. Соотношение между числом осаждаемых атомов хрома и внедряющихся атомов азота равно 0,87.

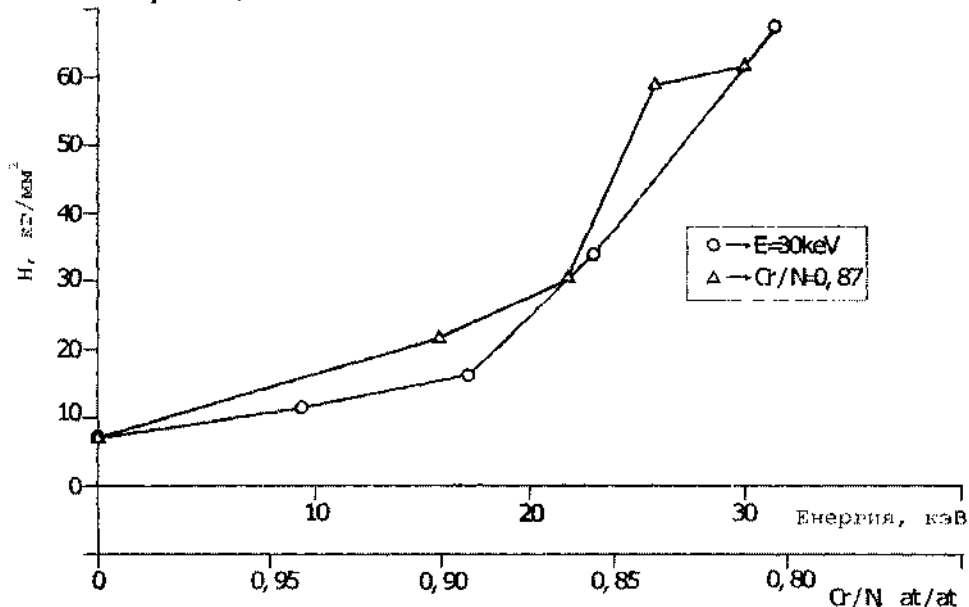


Рис. 6. Зависимость величины адгезии 1-микронной пленки хрома, осаждаемой на стекло в условиях одновременной бомбардировки ионами азота, от энергии ионов и соотношения между числом атомов хрома и ионным потоком.

что поддерживалась низкая температура также приводит к увеличению числа зародышей зерен. Вследствие этого под облучением образуется нанокристаллическая структура (для случая, приведенного на рис. 5, размер зерна равен 55 Å) и появляется сплошность на толщинах, значительно меньших, чем у необлученного хрома (размер зерна 4-6 мкм).

2.3. Исследование адгезионных характеристик композитов. Как уже отмечалось, данное свойство изучалось на объектах толщиной 1 мкм. Подложками для осаждаемых композитов служили предметное стекло и танталовая фольга, поверхности которых перед загрузкой в камеру мылись в моющем растворе, а затем кипятились в дистиллированной воде в течение 10 мин. Подложка из тантала перед промывкой полировалась алмазной пастой, имевшей размер абразивных частиц 2 мкм. Непосредственно перед осаждением поверхности подложек "чистились" пучком ионов азота, имевших энергию 10 кэВ и плотность 20 мкА/см², в течение 20 мин.

Для исследования адгезии использовался метод царапания алмазной иглой (scratch method) с углом заточки 75° и радиусом острия 30 мкм. Момент отрыва покрытия фиксировался оптически в металлмикроскоп.

Механизм отрыва покрытия от подложки может быть объяснен тем, что сдвиговые нагрузки, возникающие при царапании, передаются через зону перемешивания осаждаемого материала с решеткой подложки и приводят к возникновению деформаций в последней. Чем мягче материал подложки, тем большая в ней возникает деформация и тем больше разница в уровнях напряжений в покрытии и подложке. Из этого следует, что величина нагрузки срыва покрытия будет уменьшаться с увеличением разницы в твердостях покрытия и подложки при фиксированной толщине покрытия.

В нашем случае твердость осаждаемого хрома без ионной бомбардировки была меньше, чем у стекла. При одновременной с осаждением бомбардировкой ионами азота возрастают как твердость, так и величина адгезии. Причем, увеличение происходит как с уменьшением отношения ат/ион, так и

с увеличением энергии ионов. На рис.6 показаны зависимости нагрузок отрыва пленок от стеклянной подложки при температуре осаждения < 50 °С и различных величинах отношения ат/ион и энергии ионов азота. Видно, что просходит возрастание нагрузки срыва, а следовательно, и величины адгезии с изменением обоих параметров. Данный факт объясняется либо увеличением глубины зоны перемешивания атомов хрома со стеклом (рост E), либо увеличением степени перемешивания (уменьшение ат/ион). При максимальных исследованных концентрациях внедряемого азота (минимальном ат/ион) адгезия покрытия становится таковой, что его отрыв сопровождается процарапыванием стекла.

3. Заключение. В результате выполнения работы было проведено компьютерное и лабораторное моделирование базовых процессов ионно-имплантационной технологии стимулированного осаждения и обоснована методология применения данного метода. Полученные результаты говорят о перспективности использования данного метода как для формирования покрытий на аморфных и кристаллических подложках, в том числе и многослойных, с хорошими адгезионными характеристиками, так и для синтеза многофазных наноструктурных материалов с зерном менее 100 Å.

Библиографический список

1. Cuomo J.J., Rosnagel S.M. Property modification and synthesis by low energy particle bombardment concurrent with film growth. Nucl.Inst.Meth.in Phis.Res., B 19/20, 1987, p.963-974.
2. Brown I. Plasma and ion beam surface modific. at Lawrence Berkley National Lab. Proceed. 5-th conf. on Modific. of Mater. with Particles Beams and Plasma Flows., 2000, p. 235-239.
3. Birringer R., Herr U. Nanokrystalline materials – a first report. Suppl. Trans. Japan. Inst. Metals., 986, V.27, p. 43-52.
4. Gleiter H. Nanostructured materials: state of the art and perspectives. Nanostruct. Mat., 1995, V.6, p.3-14.
5. Koblinski P., Phillpot S. Relationship between nano and Amorphous microstructures be MD simulation. Phil. Mag. Lett., 1996, V.73, p.651-660.
6. Гугля А.Г., Марченко Ю.А. Технология и оборудование высокоэнергетичной ионно-стимулированной обработки материалов. Металловед. и терм. обраб. матер.–1996.– N3.– С.29-30.

7. Hayashi K., Sugiyama K. Fundamental study of TiN films deposited by ion beam mixing. Mater. Scien. Engin., 1989, A115, p.349-353.

8. Rossnagel S., Cuomo J. Film modification by low energy ion bombardment during deposition. Thin Solid Films., 1989, 171, p.143-156.

9. Ганн В., Юдин О. Программа расчета стандартных профилей распределения радиационных дефектов по глубине материала, облученных пучками тяжелых ионов//Вопр. ат. науки и техн. Серия. Физ. рад. повр. рад. матер.–1979.–Вып.1. Стр.37-42.

УДК 537.523.5

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИМПУЛЬСНОЙ РАБОТЫ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ИСПАРИТЕЛЯ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ КАПЕЛЬ В ФОРМИРУЕМЫХ ПЛЕНКАХ

В.А. Белоус, В.М. Лунев, В.С. Павлов

г. Харьков, НИЦ "Харьковский физико-технический институт"

Исследовано относительное содержание капельной фазы на поверхности конденсируемых титановых пленок при вакуумно-дуговом испарении титана в непрерывном (до 30 с) и импульсном режимах горения дуги с различной скважностью. Показано, что концентрация крупных капель снижается с уменьшением времени горения дуги. Сделано предположение, что крупные капли образуются при столкновении более мелких в области катодного пятна. Мелкие капли формируются в разрядных ячейках, которые в совокупности и образуют катодное пятно.

Главным недостатком вакуумно-дугового метода получения пленок и покрытий является наличие в плазменной фазе капельной составляющей [1, 2], причем, количество капель и их размеры увеличиваются с ростом времени осаждения и тока дуги [3]. Целью настоящей работы являлся выбор параметров разряда (тока дуги, времени горения дуги, скважности при работе в импульсном режиме), влияющих на количество и размеры капель в формируемых пленках.

Эксперименты проводились на установке типа "Булаг" [4], объектом исследования был выбран титан. Рабочая поверхность катода диаметром 60 мм, предварительно полировалась до Ra ~0,1 мкм. Пленки титана осаждались на стеклянные подложки, располагавшиеся параллельно рабочей поверхности катода и на расстоянии 200 мм от него.

Эксперименты проводились при длительности разряда (t_p) от 0,3 с до 30 мин, а также при импульсной работе дугового испарителя продолжительностью 2 с и временем между импульсами до 3 мин. Ток дуги во всех экспериментах был равен 50 А – минимальный устойчивый ток горения дуги в наших условиях.

Время горения измерялось с помощью осциллографа С8-17, скважность работы дугового испарителя задавалась реле времени ВЛ-409ХЛЧ.

Поверхности сконденсированных пленок и рабочей поверхности катодов исследовались на микроскопе МИМ-8 при увеличении 500. Определялись диаметр и количество эрозионных кратеров на рабочей поверхности катода и капель на подложке.

Результаты и их обсуждение. Исследование температурного режима катода показало, что при временах горения дуги ≥ 25 мин температура поверхности катода не меняется, и количество генерируемых катодом капель в единицу времени также остаются постоянными [2, 5]. При времени горения дуги < 25 сек с уменьшением времени горения наблюдается снижение как количества, так и диаметра капель. На рис. 1 показан рост относительной площади, занятой каплями разных размеров, с увеличением времени горения разряда. При времени горения разряда 30 с доля поверхности подложки, занятой каплями, составляет около 1,3%.

На рис. 2 показана зависимость отношения общей площади капель заданного диаметра (S^i кап) ко всей площади поверхности подложки, занятой каплями всех размеров ($\sum S^i$ кап), от диаметра капель при различной длительности горения дугового разряда в непрерывном (кривые 1...4) и импульсном (кривая 5) режимах. Видно, что при времени непрерывного горения дуги ≤ 5 с доля капель диаметром ~ 4 мкм не