

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНО-ИОННОЙ ЭМИССИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ Cr-N НА АЛЮМИНИИ

В.Д. Вирич, А.Г. Гугля, В.А. Шкуропатенко

*Национальный Научный Центр “Харьковский физико-технический институт”,
Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий,
г. Харьков, Украина*

Приведены результаты изучения покрытий системы CrN - алюминий, формируемых в условиях осаждения хрома с одновременным облучением ионами азота с энергией 30 кэВ при температуре 300^oC. Показано, что при использовании определенных методических подходов метод вторично-ионной масс-спектрометрии может быть с успехом применен для детального анализа распределения металлических и газообразных примесей внедрения в переходной зоне покрытие-подложка. Обнаружено, что ионная бомбардировка в процессе осаждения приводит к формированию широкой переходной зоны между подложкой и покрытием, свободной от газообразных примесей и щелочных металлов.

ВВЕДЕНИЕ

Плазменные и ионно-лучевые технологии широко используются в настоящее время для модификации свойств конструкционных материалов. При традиционных условиях реализации данных технологий (давление остаточных газов в рабочей камере $5 \cdot 10^{-2} \dots 5 \cdot 10^{-5}$ Па) в той или иной степени возможно протекание ионно-индуцированных физико-химических процессов взаимодействия молекул остаточных газов с обрабатываемой поверхностью. В частности, результаты по ионной имплантации и имплантационно-стимулированному осаждению показали заметное увеличение содержания углерода и кислорода в обрабатываемых материалах, особенно в приповерхностных областях и в переходной зоне между покрытием и подложкой [1,2].

Процесс формирования покрытия в условиях, когда на обрабатываемую поверхность воздействуют как ионная, так и атомно-молекулярная составляющие, носит достаточно сложный характер. При взаимодействии газа из остаточной атмосферы с поверхностью происходит его адсорбция, химические реакции адсорбента с подложкой, среди которых важнейшее место занимает окисление. Далее, диффузия в твердой фазе. Ионная бомбардировка поверхности растущего покрытия сопровождается, в свою очередь, десорбцией адсорбированных частиц, стимулированием гетерогенных химических реакций, распылением материала покрытия, дефектообразованием и внедрением бомбардирующих ионов в формируемый слой. Важным является и влияние радиационных эффектов на диффузионные процессы, сопровождающие рост пленок. Созданием экспериментальных условий для преимущественного проявления одного или совокупности отмеченных эффектов можно обеспечить целенаправленное изменение химического и фазового составов, структуры, топологии и свойств покрытий, а так же переходной зоны покрытие-подложка. Практически это достигается установлением определенной области парамет-

ров ионного воздействия (энергия, плотность потока ионов), температурой подложки, соотношением между ионной и атомарной составляющими, составом остаточного газа в рабочей камере.

Целью настоящей работы являлось сравнительное изучение компонентного состава хромового покрытия, осаждаемого на алюминий в условиях асистирированного облучения ионами азота и без него. Основным методом исследования образующихся покрытий была вторично-ионная масс-спектрометрия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты по нанесению хромовых покрытий на алюминиевую подложку проводились на установке имплантационно-стимулированного осаждения АРГО-1 [3]. Хром испаряли из электронно-лучевого испарителя со скоростью 0.1...0.15 нм/с. При осаждении с одновременной бомбардировкой использовались ионы азота с энергией 30 кэВ и плотностью тока 15...25 мкА/см². Соотношение между количеством внедряемого азота и конденсируемого хрома поддерживалось постоянным – 0.3. Нанесение покрытий осуществляли в вакууме $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ Па, который создавался безмасляными средствами откачки. При работе ионного источника вакуум снижался в результате напуска азота в его разрядную камеру до $4 \cdot 10^{-3}$ Па. Температуру подложки поддерживали дополнительными средствами нагрева на уровне 300^oC. Толщина покрытий составляла 100...150 нм. Испаряемый хром имел чистоту 99,98 мас. %. В качестве подложек использовали высокочистый алюминий (<99,999 мас. %). Поверхность образцов из алюминия шлифовали и полировали в специальном растворе. Степень чистоты поверхности образцов контролировали по спектру вторичных ионов, а также методом лазерной масс-спектрометрии на установке ЭМАЛ-2, обладающей высокой чувствительностью. Шероховатость поверхности не

превышала ~ 0.05 мкм по всем подготовленным образцам.

Элементный анализ хрома и алюминия осуществляли на лазерном масс-спектрометре ЭМАЛ-2 [4]. Установка ЭМАЛ-2 (завод изготовитель НПО "Электрон", г. Сумы) выполнена по классической схеме Маттауха-Герцога с фокусировкой по углам и энергиям, с применением лазерно-плазменного источника ионов [5]. Погрешность результатов анализа характеризуется величиной относительного стандартного отклонения 0,15...0,30.

Послойный анализ покрытий выполняли на широко распространённом промышленном масс-спектрометре вторичных ионов МС-7201М (НПО "Электрон"), который укомплектован квадрупольным анализатором и источником первичных ионов – ячейка Пеннинга с холодным катодом [6]. В качестве первичных ионов использовали ионы Ag^+ с энергией 6кэВ и плотностью тока от 0,5 мкА/см² до 5 мкА/см².

Методика проведения нами экспериментов на установке МС-7201М была изменена в отличие от стандартной. На данном приборе реализована схема, когда первичный пучок ионов, инжектируемый ионным источником, бомбардирует анализируемый образец под углом 45° к плоскости образца. Однако измерение распределения расплывённых частиц, в том числе и вторичных ионов, по углам их вылета в плоскости падения пучка бомбардирующих ионов показали, что при наклонном падении ионов на мишень максимум распределения не совпадает с направлением нормали к поверхности мишени, а сдвинут в направлении падения пучка бомбардирующих частиц [7].

Кроме этого, при наклонном расположении пучка на поверхности мишени образуется кратер эллипсообразной формы с осями $\sim 1.5...2.5$ мм, более вытянутый в противоположную от направления падения ионов сторону, что приводит к одновременному выбиванию атомов с различных слоёв покрытия. Таким образом, в формировании сигнала вторичных ионов участвует не только низлежащий слой, но и достаточно протяженные боковые стенки, что приводит к искажению получаемой информации о составе слоёв. И, наконец, поверхность раздела покрытие-подложка имеет указанную выше шероховатость, поэтому при наклонном расположении пучка ионов возникает дополнительная неконтролируемая погрешность, особенно при исследовании переходной зоны покрытие-подложка. Поэтому были проведены исследования по определению оптимальных условий проведения экспериментов для реализации на установке высокого послойного разрешения.

Для преодоления выше описанных негативных эффектов, влияющих на достоверность информации при послойном анализе, была реализована схема установки образца перпендикулярно оси нормали падения пучка первичных ионов. В дополнение к этому, пучок механически ограничивался диафраг-

мой (диаметр 1мм), изготовленной из фольги Au толщиной 50 мкм (рис. 1).

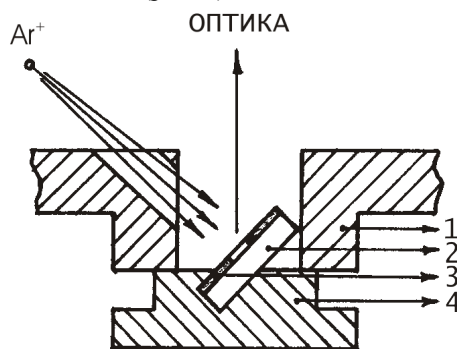


Рис. 1. Схема установки исследуемого образца
1 – иммерсионный объектив; 2 – образец; 3 – диафрагма; 4 – держатель образцов

На рис. 2 представлены распределения токов вторичных ионов хрома по глубине, полученные при постановке образца к пучку ионов аргона под углами 45° и 90°, а также с применением диафрагмы. Как видно из этого рисунка, реализованная схема расположения пучка первичных ионов перпендикулярно поверхности образца (см. рис. 1) является оптимальной для получения наиболее достоверных результатов послойного анализа.

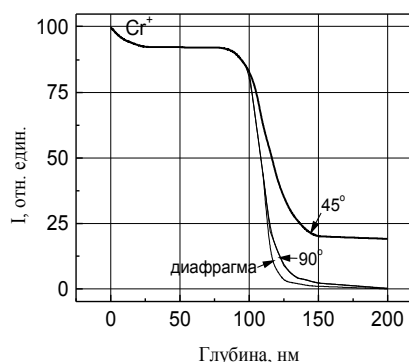


Рис. 2. Характер влияния установки образца на профили распределения хрома

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

При нанесении хрома осаждением на алюминий без одновременной бомбардировки ионами азота не образуется покрытия с качественными характеристиками. Покрытие растрескивается и отслаивается от поверхности. Адгезионные характеристики покрытия ухудшаются при её нагреве. При рассмотрении полученных профилей распределения хрома и алюминия такого покрытия (рис. 3,а), обращает внимание отсутствие ярко выраженной зоны перемешивания Cr и Al. Низкие значения интенсивностей ионов хрома и алюминия в точке пересечения их кривых указывают на очень низкую взаимную диффузию хрома и алюминия. Видно (рис. 3,б), что в переходной зоне покрытие-подложка наблюдаются увеличения токов ионов углерода, кислорода и во-

дорода. Формирование слоя из окислов алюминия, о чем свидетельствует пик ($h > 215$ нм) на кривой распределения алюминия, а также других молекулярных соединений, препятствует проникновению хрома в алюминий. Кроме этого, в переходной зоне присутствуют щелочные металлы (Na, K, Ca) (рис. 3,в). Как видно из этого рисунка, наблюдается увеличение токов вторичных ионов Na, K, Ca в зоне, где замечены минимальные сигналы алюминия и хрома (рис. 3,а), т. е. в зоне контакта покрытия с подложкой. Поэтому можно сделать предположе-

ние, что на поверхности алюминия образовалась тонкая плёнка, состоящая из различных молекулярных соединений Na, K, Ca. Характерным является распределение кривой водорода (рис. 3,б). Кривая имеет два максимума. Первый максимум приходится на максимум распределения щелочных металлов, а второй максимум совпадает с максимумом кислорода и углерода, который характеризует процессы взаимодействия адсорбированного газа с алюминиевой подложкой.

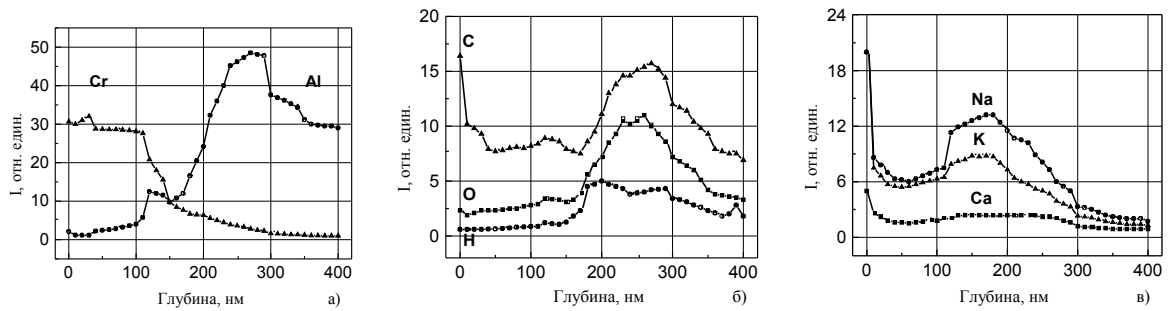


Рис. 3. Зависимость токов вторичных ионов от глубины стравливаемого слоя на образце (Cr терм. осаждение на Al, 300°C, 150 нм)
а) – Cr(52), Al(27); б) – C(12), H(1), O(16); в) – Na(23), K(39), Ca(40)

На рис. 4,а показаны спектры вторично-ионной эмиссии хрома и алюминия в зависимости от глубины стравливаемого слоя покрытия, полученного при

одновременном облучении азотом осаждаемого хрома.

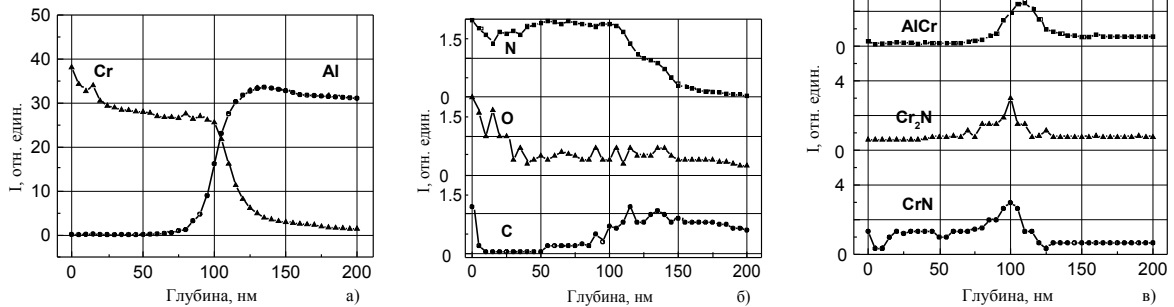


Рис. 4. Зависимость токов вторичных ионов от глубины стравливаемого слоя на образце (CrN на Al, 300°C, 120 нм)
а) – Cr(52); Al(27); б) – C(12), N(14), O(16); в) – CrN(66), Cr₂N(118), AlN(79)

Глубину стравливаемого слоя d определяли по измеренной скорости травления поверхности образца под действием пучка первичных ионов.

Проведенные ранее электронно-микроскопические исследования покрытия показали, что в хромовом покрытии присутствуют выделения фаз CrN и Cr₂N. Рентгеноструктурные данные позволили выявить также присутствие выделений AlN [8]. Учיתי-

вая это, поведение кривых распределения ионов хрома и алюминия можно объяснить тем, что в результате осаждения хрома при одновременной бомбардировке ионами азота сформировалось покрытие, состоящее из поликристаллической хромовой матрицы с выделениями CrN и Cr₂N толщиной ~ 75 нм.

Далее следует переходная зона шириной ~60 нм, которая состоит в основном из Cr и Al с выделениями CrN, Cr₂N и AlN. Наблюдается также эмиссия вторичных ионов, соответствующих интерметаллическим соединениям хрома и алюминия. При этом значения распределения фаз CrN и Cr₂N максимальны в начале переходной зоны (рис. 4,в), а кривая распределения AlCr имеет максимум (см. рис. 4,в), совпадающий с 50% падением уровня сигнала по Cr, который соответствует области контакта покрытия с подложкой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По характеру поведения интенсивностей ионных токов элементов на образце, полученном без одновременной бомбардировки ионами азота, можно охарактеризовать химические реакции, протекающие в начальный момент формирования покрытия (см. рис. 3). Перед напылением подложка нагревалась до 300°C. Это активизировало протекание реакций взаимодействия адсорбированного газа с поверхностью подложки. На поверхности алюминия образовался слой порядка 100 нм с повышенным содержанием кислорода, углерода и водорода (см. рис. 3,б). Массовый спектр, получаемый с этого слоя, содержит спектральные линии вторичных ионов с массами 28, 43, 44, 68, 69, 70, 71, которые можно отождествить как ионы гидридов, гидроокислов, окислов и карбидов алюминия. Правильность отождествления ионов с указанными массами подтверждалась одновременным ростом сигналов ионных токов данных молекулярных соединений с ростом сигналов O, C, H. На поверхности подложки также адсорбируются щелочные металлы (Na, K, Ca), которые, образуя молекулярные соединения (прежде всего гидриды и окислы), могут сформировать тонкую плёнку из этих соединений. Выше описанные процессы в большинстве случаев негативно сказываются на протекании реакций образования связей между подложкой и растущим покрытием. Образовавшиеся молекулярные соединения создают буферную зону в области контакта покрытие - подложка, что приводит к очень низкой взаимной диффузии хрома и алюминия, а значит, и к низкой прочности сцепления хромового покрытия с алюминиевой подложкой.

Сравнение результатов эмиссии вторичных ионов при распылении покрытий, сформированных без облучения и с облучением, выявило, прежде всего, наличие достаточно широкой переходной зоны покрытие - подложка в случае осаждения хрома в условиях одновременной бомбардировки ионами азота. Образование такой зоны может быть объяснено усилением диффузионных процессов на этом участке благодаря одновременному действию облучения во время осаждения. Ускоренная взаимная диффузия хрома и алюминия обусловлена повышенной концентрацией подвижных точечных дефектов, которые могут увеличивать скорость диффузии при этих температурах на несколько порядков.

Кроме этого, химически активные ионы азота, которыми бомбардировалась растущая плёнка хрома, вызывают изменение химического состава пленки и образование нитридов хрома, как в покрытии, так и в подложке. Облучение ионами азота при 300°C приводит также к значительному снижению содержания кислорода и углерода в переходной зоне покрытие-подложка и в алюминиевой подложке (см. рис. 4,б). Снижение содержания газовых примесей внедрения в зоне перехода может быть связано с малой скоростью осаждения хрома, используемой в наших экспериментах. Адсорбируемые покрытием углеродо- и кислородосодержащие молекулы слабо связаны с поверхностью подложки и в условиях интенсивного ионного облучения легко расплываются ещё до блокирования их молекулами осаждаемого хрома. При осаждении хрома без облучения, даже, несмотря на повышенную температуру процесса и пониженный вследствие этого коэффициент accommodation, значительное количество молекул кислорода и углерода всё же остаётся в хромовом покрытии.

Достаточно обоснованного объяснения эффекта снижения содержания примесей внедрения в алюминиевой матрице в настоящее время у нас нет. Коэффициент распыления алюминия азотом с такой энергией не превышает 0.3 [9], и данный процесс не может привести к удалению с поверхности алюминия большого количества материала и содержащихся в нём кислорода и углерода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы показывают возможности использования модифицированного метода вторично-ионной эмиссии для исследования пространственного распределения как металлических, так и газовых примесей в системе покрытие-подложка, формирующейся при осаждении покрытия в условиях ассистированного ионного облучения. Было обнаружено, что облучение ионами азота осаждаемого хрома способствует формированию широкой зоны перемешивания между покрытием и подложкой. Кроме этого, ионная бомбардировка приводит к существенной очистке данной зоны от щелочных металлов, а также, кислорода и углерода. Снижение содержания этих элементов наблюдается и в алюминиевой подложке.

Работа выполнена при поддержке гранта НТЦУ № 2050.

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Weiyi, L. Guangyuan, S. Yawen. A microstructural investigation of 52100 steel by N⁺ implantation and recoil implantation // *Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res.* 1989, B39, p. 563–566.
2. А.В. Белый. Структурные изменения в покрытиях нитрида титана, подвергнутых ионной бомбардировке // *Поверхность. Физика, химия, механика.* 1989, №10, с. 128–133.
3. А.Г. Гугля, Ю.А. Марченко, Н.В. Перун. Технология и оборудование высокоэнергетичной ионно-сти-

мулированной обработки материалов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1996, № 3, с. 29–30.

4. Ю.А. Быковский, В.Н. Неволин. *Лазерная масс-спектрометрия*. М.: «Энергоатомиздат», 1985, 128 с.

5. А.И. Борискин, А.С. Брюханов, Ю.А. Быковский. Масс-спектрометр с двойной фокусировкой и лазерным источником ионов // *Научные приборы*. 1981, № 24, с. 28.

6. Г.И. Слободенюк. *Квадрупольные масс-спектрометры*. М.: «Атомиздат», 1974, 272 с.

7. Е.С. Машкова. *Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел*. М.: «Мир», с. 30.

8. V.I. Bendikov, A.G. Guglya, I.G. Marchenko, D.G. Malykhin, I.M. Neklyudov. The mechanisms of forming the Cr-N composite in unsteady-state stage of ion beam assisted deposition process // *Vacuum*. 2003, v. 70/2-3, p.331–337.

9. Р. Бериш. *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой*. М.: «Мир», 1984, 336 с.

ВИКОРИСТОВУВАННЯ ВТОРИННО-ІОННОЇ ЕМІСІЇ ДЛЯ ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТЯ Cr-N НА Al

В.Д. Вірич, А.Г. Гугля, В.А. Шкуропатенко

В роботі наведені результати вивчення системи покриття Cr-N - алюміній, сформованого за умов осадження хрому з одночасним опроміненням іонами азота з енергією 30 кеВ при температурі 300⁰С. Показано, що при використанні певних методичних підходів метод вторинно-іонної мас-спектрометрії може бути з успіхом використан для детального аналізу розподілу металевих та газуватих домішок проникнення в перехідній зоні покриття-підкладка. Знайдено, що іонне бомбардування в процесі осадження призводить до формування широкої перехідної зони між підкладкою і покриттям, вільної від газуватих домішок та лужних металів.

USAGE OF THE SECONDARY - ION EMISSION FOR ANALYSIS PROCESSES OF FORMATION OF COATINGS Cr-N ON Al.

V.D. Virich, A.G. Guglya, V.A. Shkuropatenko

In activity the outcomes of analysis of a system coating Cr-N - aluminium, chromium, reshaped in mode of depositions, with simultaneous irradiation by nitrogen ions with energy 30 keV are adduced at temperature 300⁰C. It was shown, that at definite modification the method of the secondary - ion mass spectrometry can with success be applied for in-depth study of distribution of metal and gaseous interstitial impurities in a transition zone a cover - substrate. It is revealed, that the ionic bombardment during a deposition results in formation of a broad zone between a substrate and coating, free from gaseous impurity and alkaline metals.