

ИОННО-АССИСТИРУЕМОЕ ОСАЖДЕНИЕ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЙ

В.В. Тульев

Белорусский государственный технологический университет
ул. Свердлова 13а, 220006 Минск, Беларусь, tvv69@mail.ru

Исследованы методом резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием состав и распределения элементов по глубине в алюминии, модифицированном ионно-ассистируемым осаждением хромсодержащих покрытий. Осаждение покрытий осуществлялось при ускоряющем напряжении 10 кВ, плотности ионного тока $\sim 3-4$ мкА/см². Полное время осаждения покрытия составляло 12 ч. При этом часть образцов извлекалась из рабочей камеры после 1, 3 и 6 часов осаждения покрытия. В рабочей камере в процессе осаждения покрытий поддерживался вакуум при давлении $\sim 10^{-2}$ Па. Установлено, что на алюминии формируется поверхностная структура толщиной $\sim 200-700$ нм со сложным композиционным составом. В состав покрытия входят атомы осажденного металла (5-10 ат.%), атомы технологических примесей С (30-40 ат.%), О (15-20 ат.%) и Н (25-30 ат.%), атомы Al (4-8 ат.%) из подложки.

Введение

Метод ионно-ассистируемого осаждения позволяет получать покрытия со сложным композиционным составом, меняющимся по глубине [1, 2]. В состав таких покрытий входят не только атомы осаждаемого металла и атомы элементов, ассистирующих осаждение покрытий, но и атомы технологических примесей, а также атомы из подложки [2-4].

Этот метод использовался ионный источник, создающий плазму вакуумного электродугового разряда, в которой одновременно генерируются положительные ионы и нейтральная фракция из материала электродов [4]. Нейтральная фракция требуемого материала, испаряясь во всех направлениях, осаждаются и на подложке. При подаче разности потенциалов между подложкой и источником ионы вытягиваются из разрядного промежутка и ускоряясь в электрическом поле внедряются в поверхность подложки одновременно с осаждением на нее покрытия. Так происходит перемешивание атомов подложки с атомами осаждаемого покрытия, в результате чего формируется покрытие с высокой степенью адгезии к основе [5].

В процессе ионно-ассистируемого осаждения покрытия в поверхностных слоях подложки происходят сложные физико-химические процессы способные существенно изменить распределение элементов по глубине, а также структуру и свойства поверхности [4].

Методика эксперимента

Подложки были изготовлены из алюминия чистой 99.995 % в виде цилиндров диаметром 10 мм и толщиной ~ 3 мм. Образцы подвергались предварительной обработке, включающей шлифовку и полировку с использованием окиси хрома и алмазных паст. Ионно-ассистируемое осаждение хромсодержащего покрытия осуществлялось при ускоряющем напряжении 10 кВ. Плотность ионного тока при этом составляла $\sim 3-4$ мкА/см². Полное время осаждения покрытия составляло 12 ч. При этом часть образцов извлекалась из рабочей камеры после 1, 3 и 6 часов осаждения покрытия. В рабочей камере в процессе осаждения покрытий поддерживался вакуум при давлении $\sim 10^{-2}$ Па.

Изучение элементного состава сформированных структур проводилось методом резерфордов-

ского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия. Энергия ионов гелия $E_0 = 2.0$ МэВ, угол рассеяния $\theta = 168^\circ$, угол влета $\theta_1 = 0^\circ$, угол вылета $\theta_2 = 12^\circ$. Относительная погрешность при определении элементного содержания рассеивающих атомов $\varepsilon \approx 5\%$. На основе метода РОР был определен композиционный состав покрытий, рассчитаны слоевые концентрации элементов покрытия. Распределение элементов по глубине в анализируемом приповерхностном слое строилось на основе данных РОР с использованием компьютерного моделирования [6].

Среднее зарядовое число Q^* в пучке ионов хрома было рассчитано по эмпирической формуле, приведенной в работе [7], и составляло 1.71. Что говорит о преобладании в ионном пучке двухзарядных ионов хрома. Используя измеренные значения ионного тока и среднее зарядовое число, был рассчитан средний интегральный поток $\Phi = 6 \cdot 10^{18}$ см⁻² ассистирующих ионов за 12 ч осаждения покрытия.

Результаты и их обсуждение

Спектры РОР ионов гелия от исходного и модифицированных образцов представлены на рис. 1.

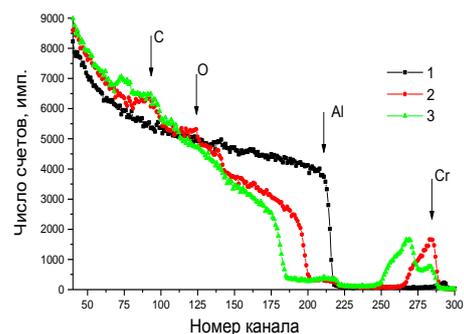


Рис. 1. Спектры РОР ионов гелия от образцов из алюминия до (1) и после осаждения покрытия: при времени осаждения 1 час (2) и 3 часа (3)

На спектрах РОР от модифицированных образцов (рис. 1, кривые 2 и 3) наблюдается сдвиг сигнала от алюминия в сторону меньших каналов. Сдвиг сигнала происходит из-за дополнительного торможения анализирующих ионов гелия в сформированном покрытии на алюминиевой подложке. С возрастанием времени осаждения покрытия сдвиг сигнала от алюминия увеличивается, что

соответствует увеличению толщины покрытия. По величине сдвига сигнала от алюминия была рассчитана толщина сформированных покрытий. При интегральном потоке $5 \cdot 10^{17}$ ион/см² толщина покрытия составила ~ 200 нм, при $\Phi = 15 \cdot 10^{17}$ ион/см² ~ 400 нм, при $\Phi = 30 \cdot 10^{17}$ ион/см² ~ 500 нм и при $\Phi = 60 \cdot 10^{17}$ ион/см² ~ 700 нм. В тоже время для образца модифицированного при ионном потоке $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² (рис. 1, кривая 2), в области 200-220 каналов наблюдается ступенька сигнала от алюминия. Наличие такой ступеньки на спектре РОР свидетельствует о том, что в сформированном покрытии присутствуют атомы подложки алюминия. Таким образом можно сделать вывод о встречной диффузии атомов алюминия в покрытие в процессе его осаждения. Причинами встречной диффузии атомов алюминия, по всей видимости, является радиационно-индуцированная сегрегация и атомное перемешивание, происходящее при ассистировании осаждаемого покрытия. Поэтому и происходит диффузия атомов подложки алюминия к поверхности формируемой структуры. Существование атомного перемешивания подтверждается изменением наклона сигнала от алюминия для модифицированных образцов по сравнению с исходным образцом (рис. 1, кривые 1, 2 и 3).

На спектре РОР от образца алюминия после осаждения покрытия на основе хрома при $\Phi = 5 \cdot 10^{17}$ ион/см² (рис. 1, кривая 2), на сигнале от атомов хрома после пика в области 260-275 канала наблюдается его плавное изменение с номером канала сигнала. Это свидетельствует о проникновении атомов хрома в подложку. Причинами проникновения атомов хрома в алюминий могут быть ионная имплантация, радиационно-стимулированная диффузия хрома в глубь образца при возбуждении системы покрытие/подложка при торможении ассистирующих ионов и напряжения в покрытиях, возникающие при их формировании.

На спектре РОР от образца алюминия после осаждения покрытия на основе хрома при $\Phi = 15 \cdot 10^{17}$ ион/см² (рис. 1, кривая 3), наблюдается формирование двойного пика от атомов хрома. На спектре РОР от образца модифицированного при интегральном потоке $\Phi = 30 \cdot 10^{17}$ ион/см² наблюдается формирование тройного пика, а при $\Phi = 60 \cdot 10^{17}$ ион/см² сигнал от атомов хрома можно разложить на четыре пика. Это говорит о неравномерном распределении содержания хрома в сформированном покрытии. Это факт мы объясняем спецификой работы ионного источника при длительном времени осаждения покрытий. При осаждении толстых покрытий приходится открывать мишенную камеру после каждых 3 часов работы ионного источника для обновления электродов из хрома.

На основе спектров РОР ионов гелия были рассчитаны слоевые концентрации элементов входящих в состав сформированных покрытий. Данные представлены в табл. 1.

Количество кислорода и углерода в полученных структурах составляло 4-12 ат.% и 60-70 ат.%

соответственно, содержание хрома - 10-18 ат.% и алюминия 9-15 ат.%.

Таблица 1. Слойная концентрация элементов покрытия

Φ , 10^{17} см ⁻²	Слойная концентрация, 10^{17} см ⁻²			
	С	О	Al	Cr
5	9.1	1.2	1.2	1.4
15	17.7	0.9	2.8	3.3
30	20.8	4.1	4.5	5.3
60	26.8	3.1	6.8	8.0

На основе данных РОР с использованием компьютерного моделирования [6] были построены концентрационные профили распределения элементов по глубине в алюминии после осаждения хрома. На рис. 2 представлены профили распределения элементов по глубине после осаждения покрытия в течение 3 и 6 ч.

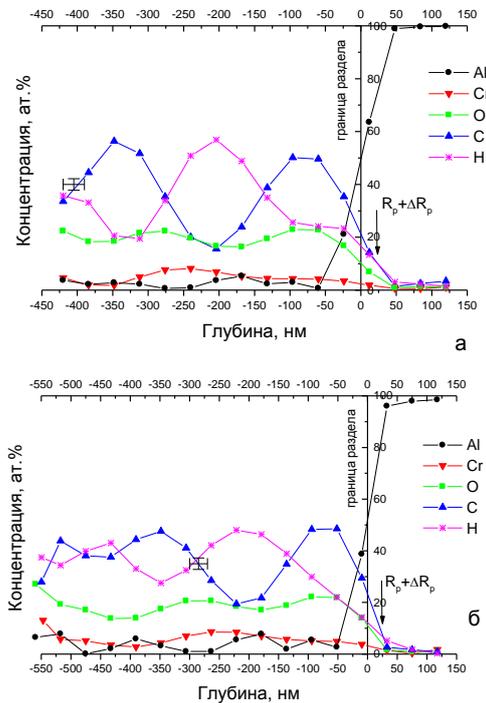


Рис. 2. Профили распределения элементов по глубине в покрытиях при осаждении в течение 3 часов (а) и 6 часов (б), полученные моделированием программой RUMP на основе данных исследования методом РОР

Согласно концентрационным профилям (рис. 2) толщина покрытий составляет от 200 до 700 нм в зависимости от интегрального потока ассистирующих ионов, что согласуется с данными о толщине покрытий, полученными по сдвигу сигнала от алюминия в спектрах РОР. Следует отметить проникновение Cr в подложку на глубиныкратно превышающие его средний проективный пробег в алюминии (для ионов Cr^{2+} $R_p \pm \Delta R_p = 23 \pm 10$ нм). Причинами диффузии атомов хрома в глубь образца могут быть возбуждение системы покрытие/подложка, возникающее при торможении ассистирующих ионов [8] и напряжения в покрытиях, возникающие при их формировании [9]. Изменение концентрации элементов по толщине покрытия можно объяснить процессами осаждения

металлов с частичным образованием карбидных и оксидных фаз и процессами радиационно-стимулированной диффузии, а также атомного перемешивания в каскаде столкновений.

Моделирование показало наличие Al в покрытии. Его содержание уменьшается по мере удаления от границы раздела фаз к поверхности модифицированной структуры, что подтверждает выводы о встречной диффузии алюминия, сделанные при анализе собственно спектров РОР. Алюминий проникает в покрытие из подложки под действием процессов атомного перемешивания при ионном ассистировании осаждения покрытия, радиационно-стимулированной диффузии и радиационно-индуцированной сегрегации.

Также моделирование RUMP показало, что в состав полученных структур должно входить ~30 % атомов водорода (рис. 2). Это согласуется с данными полученным при исследовании металл-содержащих покрытий нанесенных на кремний методом ионно-ассистированного осаждения [10]. Источником кислорода, углерода и водорода являются остаточные газовые примеси в мишенной камере и летучая фракция углеводорода вакуумного масла паромасляного насоса.

Заключение

При ионно-ассистированном осаждении покрытий на основе Cr на алюминий при ускоряющем напряжении 10 кВ и интегральных потоках от $(0,5-6,0) \cdot 10^{18}$ ион/см² формируются покрытия толщиной ~ 200-700 нм, содержащие атомы хрома (5-10 ат.%), кислорода (15-20 ат.%), углерода (30-40 ат.%), водорода (25-30 ат.%) и атомы материала подложки алюминия (5-8 ат.%). Установлено, что атомы основы покрытия Cr проникают на глубины, кратно превышающие средний проективный

пробег этих ионов в алюминии. Причинами диффузии атомов хрома в глубь образца могут быть возбуждение системы покрытие/подложка, возникающее при торможении ассистирующих ионов, и напряжения в покрытиях, возникающие при формировании покрытия. Помимо диффузии компонентов покрытия в подложку, существует встречная диффузия атомов алюминия в покрытие. Источником технологических примесей кислорода, углерода и водорода являются остаточные газовые примеси в мишенной камере и летучая фракция углеводорода вакуумного масла паромасляного насоса.

Список литературы

1. Поплавский В.В., Стельмах Т.С., Матыс В.Г. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2012. № 9. С. 45.
2. В. Л. Воробьев [и др.] // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т. 16. № 2. С. 257.
3. Фирхова Е.Б. [и др.] // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2013. № 3. С. 84.
4. Бобрович О.Г., Тульев В.В. // Физика. Известия высших учебных заведений. 2011. № 1/3. С. 350.
5. Трегубов И.М., Смолякова М.Ю., Каширин М.А. // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2017. Т. 13. № 2. С. 92.
6. Doolittle L. R. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1986. Vol. B15. P. 227.
7. Sasaki J. [et. al.]. // Surf. Coat. Technol. 1992. Vol. 51. P. 166.
8. Углов В.В. [и др.]. // Физика и химия обработки материалов. 2000. № 2. С. 12.
9. В.М. Анищик [и др.]. // Физика и химия обработки материалов. 2000. № 4. С. 5-10.
10. Бобрович О.Г., Ташлыков И.С., Тульев В.В. Барайшук С.М. Физика и химия обработки материалов. 2006. № 1. С. 54.

ION BEAM ASSISTED DEPOSITION OF Cr-COATINGS ON ALUMINUM

Valentin Tul'ev

Belarusian State Technological University, 13-a Sverdlova str., 220630 Minsk, Belarus, tvv69@mail.ru

Rutherford backscattering spectrometry of helium ions and computer simulation RUMP code were applied to investigate the elemental composition and distribution of elements along the depth in aluminum, modified by ion-beam assisted deposits of chromium-containing covering. Ion-assisted deposits were prepared using 10 kV ions irradiation. The density of ionic current at the deposition of the covering has changed in the range of 3 to 4 mA/cm². The total coating deposition time was 12 hours. At the same time, some of the specimens were removed from the working chamber after 1, 3 and 6 hours of deposition of the covering. The deposition of the covering has occurred at the vacuum in the working chamber ~10⁻² Pa. The researchers showed that the superficial structure is formed on aluminum by thickness ~ 200–700 nm with complex composition. Also was found that the covering composition includes atoms of the deposited material (5–10 at. %), atoms of technological impurity C (30-40 at. %), O (15-20 at. %) and H (25-30 at. %), Al atoms (4-8 at.%) from the substrate.