

## О ВЛИЯНИИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ НА СТРУКТУРУ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ ПОКРЫТИЕ - ПОДЛОЖКА

*В.Д. Вирич, А.Г. Гузля, М.Л. Литвиненко, Н.В. Перун, В.А. Шкуропатенко  
Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
г. Харьков, Украина*

Представлены результаты исследования методом вторично-ионной эмиссии покрытий системы CrN - алюминий, формируемых в условиях осаждения хрома с одновременным облучением ионами азота с энергией 30 кэВ при температуре 300<sup>0</sup>С. В работе показана возможность использования предварительной ионной обработки поверхности алюминиевой подложки для стимулирования более интенсивной диффузии алюминия и азота в хромовый конденсат. Обнаружено, что предварительное облучение алюминиевой подложки ионами азота до доз  $1,7 \cdot 10^{17}$  и  $3,4 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> приводит к увеличению ширины переходной зоны между подложкой и покрытием и уменьшению содержания углерода и кислорода в этой зоне.

### ВВЕДЕНИЕ

Композитный материал Cr-N в последние годы привлекает к себе пристальное внимание исследователей вследствие своей высокой коррозионной стойкости и повышенной твердости [1,2]. Данное обстоятельство определяет возможную область его применения – износостойкие и защитные покрытия. Использование стимулирующего облучения ионами азота высоких энергий для придания определенных свойств покрытию [3] имеет ряд особенностей по сравнению с традиционными способами получения защитных покрытий путем термической обработки в газовой среде или электрохимического осаждения. Основной особенностью имплантационно-стимулированного метода нанесения покрытий является образование значительного количества точечных дефектов как в покрытии, так и в подложке, что обуславливает усиление диффузионных процессов, сопровождающих рост пленок. Радиационно-стимулированная диффузия, которая протекает в присутствии химически активного газа, способствует формированию зоны перемешивания между покрытием и подложкой, а также ускоренному образованию фаз внедрения.

Одной из основных характеристик, определяющих работоспособность покрытия, является прочность его сцепления с подложкой. Высокий уровень прочности и стабильности во многом зависит от состава и толщины зоны перемешивания покрытие-подложка. Перед нанесением покрытий поверхность материала подложки обычно очищают от окисной пленки и других загрязнений для улучшения адгезионных характеристик. Внутри вакуумной камеры подложка может быть подвергнута термическому отжигу с целью удаления с ее поверхности абсорбированных газообразных молекул. Однако эти способы подготовки поверхности перед нанесением покрытия оказываются не всегда достаточно эффективными. Как показано ранее [4], при осаждении хрома без облучения ионами азота, даже несмотря на повышенную температуру процесса и понижен-

ный вследствие этого коэффициент аккомодации, значительное количество адсорбированных молекул кислорода и углерода все же остается в области контакта хромового покрытия и подложки. При этом протекают химические реакции адсорбента с подложкой и с покрытием в начальных стадиях его образования. Важнейшее значение среди протекающих реакций имеют процессы окисления. Образование на поверхности подложки углеродо- и кислородосодержащих молекулярных соединений приводит к образованию буферной зоны для протекания диффузионных процессов в области контакта покрытие-подложка, что объясняет низкую взаимную диффузию между хромом и алюминием.

Использование предварительного облучения подложки высокоэнергетичными ионами позволяет, во-первых, очистить подложку и предотвратить ее загрязнение продуктами разложения углеводородов, которые присутствуют в среде остаточных газов вакуумной камеры, и, во-вторых, увеличить степень дефектности структуры подложки.

Целью настоящей работы было исследование с использованием метода вторично-ионной масс-спектрометрии компонентного состава покрытия и переходной зоны покрытие – подложка, полученного имплантационно-стимулированным осаждением хрома с предварительным облучением алюминиевой подложки ионами азота.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нанесение хромовых покрытий на алюминиевую подложку проводилось на установке имплантационно-стимулированного осаждения АРГО-1 [5]. Испарение хрома проводили со скоростью 0.1...0.15 нм/с. Стимулирующая бомбардировка осуществлялась ионами азота с энергией 30 кэВ при плотностях тока 20...25 мкА/см<sup>2</sup>. При нанесении покрытия постоянно поддерживалось соотношение между количеством внедряемого азота и конденсируемого хрома, равное 0,3. Безмасляный вакуум рабочей камеры (~ 5·10<sup>-4</sup> Па) обеспечивался турбомолекулярными и магниторазрядными насосами. После напуска рабочего газа (азота) в разрядную камеру источника ионов вакуум в установке был 4·10<sup>-3</sup> Па. Температура подложки поддерживалась на уровне 300°С. Покрытия имели толщину 90...120 нм. Чистота испаряемого хрома 99,98 мас. %. Подложкой служил высокочистый алюминий. Перед нанесением покрытия поверхность подложки тщательно шлифовали и полировали (шероховатость поверхности <0.05 мкм).

Предварительную обработку поверхности алюминиевой подложки перед осаждением хрома проводили облучением ионами азота с энергией 30 кэВ при 300°С до доз 1,7·10<sup>17</sup> и 3,4·10<sup>17</sup> ион/см<sup>2</sup>. Расчетное соотношение между ионами алюминия и азота в поврежденной области при этом было: Al:N = 2:1 и Al:N = 1:1 соответственно.

Анализ хрома и алюминия на содержание примесей осуществляли на лазерном масс-спектрометре ЭМАЛ-2. Установка ЭМАЛ-2 выполнена по классической схеме Маттауха-Герцога с фокусировкой по углам и энергиям, с применением лазерно-плазменного источника ионов [6]. Точность измерений характеризуется величиной относительного стандартного отклонения 0,15...0,30.

Для проведения послыйного анализа покрытий использовали промышленный масс-спектрометр вторичных ионов МС-7201М [7]. В качестве первичных ионов использовали ионы Ag<sup>+</sup> с энергией 6 кэВ и плотностью тока 0,06...0,08 мА/см<sup>2</sup>.

На данном приборе реализована схема, когда первичный пучок ионов, инжектируемый ионным источником, бомбардирует анализируемый образец под углом 45° к плоскости образца. Однако проведенные исследования показали, что при наклонном расположении пучка на поверхности мишени образуется кратер эллипсообразной формы с осями ~1.5...2.5 мм, более вытянутый в противоположную от направления падения ионов сторону, что приво-

дит к одновременному выбиванию атомов с различных слоев покрытия. Таким образом, в формировании сигнала вторичных ионов участвуют не только нижележащий слой, но и достаточно протяженные боковые стенки, что приводит к невозможности получения достоверной информации о составе слоев. Поэтому для преодоления эффекта кратера была реализована схема, при которой образец устанавливался перпендикулярно оси падения пучка первичных ионов. В дополнение к этому пучок механически ограничивался диафрагмой (диаметр 1мм), изготовленной из фольги Au толщиной 50 мкм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В отличие от обычного термического осаждения хрома на алюминий ионная бомбардировка приводит к существенным изменениям в структуре и составе переходной зоны покрытие-подложка. На рис. 1 показаны спектры вторично-ионной эмиссии металлических, газовых компонент и характерных соединений в зависимости от глубины системы покрытие-подложка, формируемой при одновременном осаждении хрома и его бомбардировке ионами азота. При рассмотрении полученных профилей распределения хрома и алюминия обращает на себя внимание образование широкой зоны перемешивания между Cr и Al. Однако в переходной зоне покрытие – подложка наблюдается увеличение токов вторичных ионов углерода и кислорода.

Кроме этого, следует отметить наличие достаточно большого количества равномерно распределенных в хромовом покрытии выделений CrN и Cr<sub>2</sub>N и образование соединения AlCr. Распределение азота в покрытии довольно равномерно, а глубина его проникновения в алюминий соответствует расчетам, выполненным нами ранее [8]. Обращает на себя внимание неравномерность в распределении углерода в системе хром-алюминий: низкое его содержание в покрытии и повышенное в подложке. Кислород распределен достаточно равномерно. Таким образом, в результате осаждения хрома при одновременной бомбардировке ионами азота сформировалось покрытие, состоящее из поликристаллической хромовой матрицы с выделениями CrN и Cr<sub>2</sub>N.

Переходная зона имеет ширину ~60 нм и насыщена выделениями Cr<sub>2</sub>N, CrN и AlCr. Токи вторичных ионов CrN и Cr<sub>2</sub>N максимальны в начале переходной зоны, а кривая распределения AlCr имеет максимум в конце данной зоны, практически на границе переходная зона – подложка.

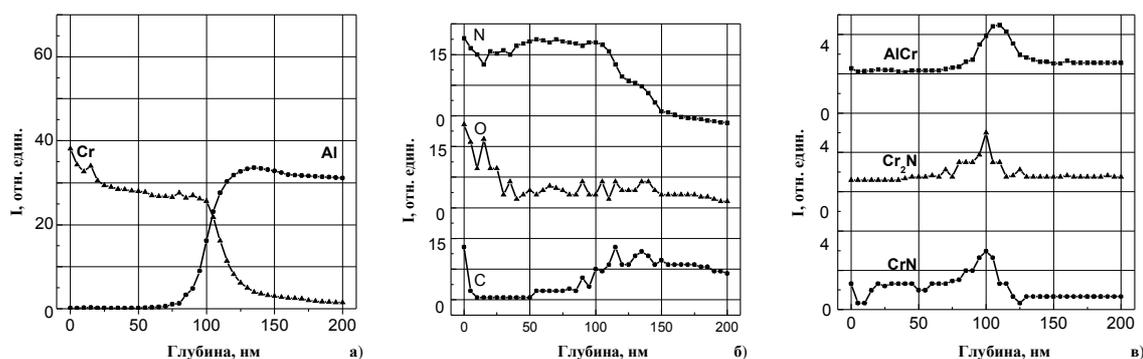


Рис. 1. Распределение Cr, Al, C, N, O, CrN, Cr<sub>2</sub>N, AlCr в системе Cr-N-покрытие – алюминий, формируемой без предварительной ионной бомбардировки подложки

Предварительная бомбардировка алюминия ионами азота до дозы  $1,7 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> (рис. 2) увеличивает ширину зоны перемешивания между хромовым покрытием и подложкой до ~ 80 нм. При этом сигнал от алюминия значительно возрастает в поверхностных областях подложки (глубина ~ 130 нм)

и становится существенно выше, чем в неповрежденной зоне (глубина > 200 нм). Данное увеличение очевидно связано с образованием нитрида алюминия и, как следствие, возрастанием коэффициента распыления и увеличением выхода ионов алюминия.

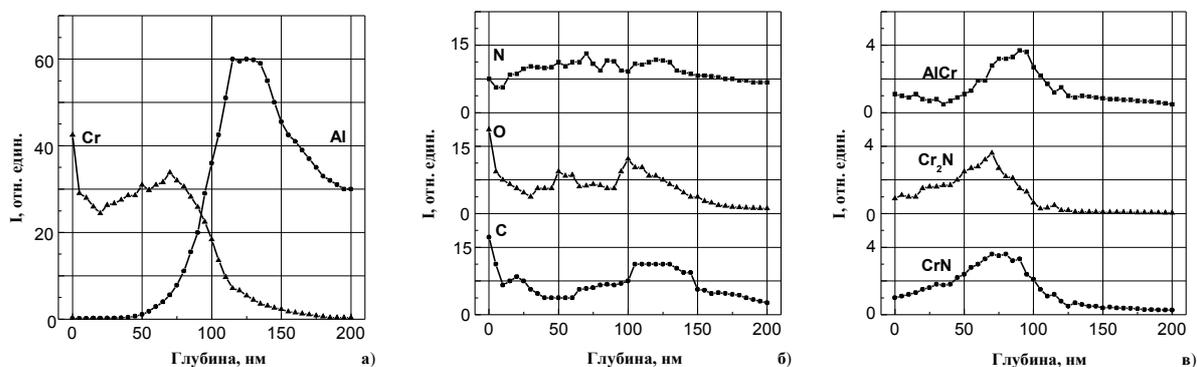


Рис. 2. Распределение Cr, Al, C, N, O, CrN, Cr<sub>2</sub>N, AlCr в системе Cr-N-покрытие–алюминий, формируемой после предварительной бомбардировки алюминиевой подложки ионами азота до дозы  $1,7 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>

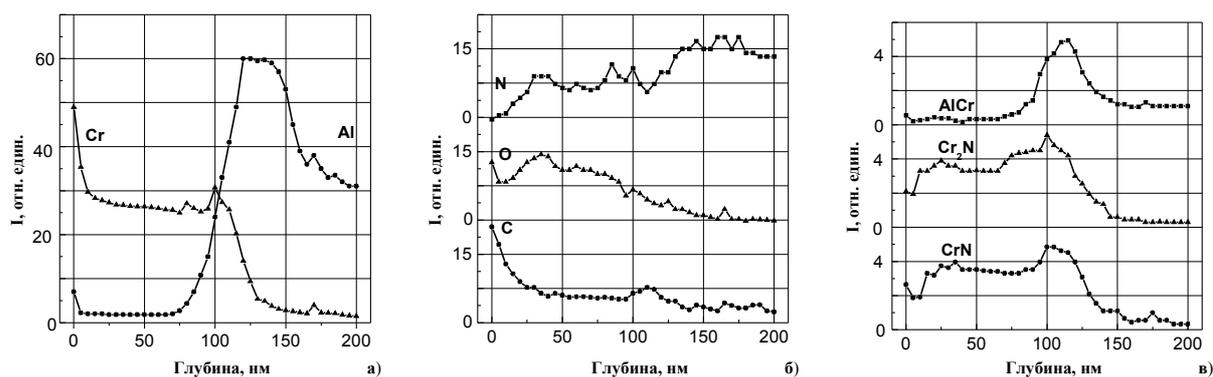


Рис. 3. Распределение Cr, Al, C, N, O, CrN, Cr<sub>2</sub>N, AlCr в системе Cr-N покрытие – алюминий, формируемой после предварительной бомбардировки алюминиевой подложки ионами азота до дозы  $3,4 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>

Обращает на себя внимание тот факт, что распределение азота становится более однородным как в покрытии, так и в подложке, а его распространение в алюминии значительно глубже, чем в случае без предварительного облучения. Следует отметить также перераспределение по глубине содержания

углерода: значительное его увеличение в покрытии и некоторое уменьшение в подложке.

Качественно положение пиков от соединений Cr<sub>2</sub>N, CrN, AlCr на рис. 2 не отличается от ситуации на рис. 1. Количественно наблюдается увеличение содержания данных соединений в хромовом покры-

тии, особенно на глубинах, близкорасположенных к поверхности покрытия.

Предварительная бомбардировка алюминия до дозы  $3,4 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> (рис. 3) не приводит к увеличению зоны перемешивания между хромом и алюминием. Однако при данных режимах подготовки поверхности наблюдается более существенная концентрация алюминия в покрытии и переходной зоне.

Содержание азота в переходной зоне и, особенно в подложке, становится значительно выше, чем кислорода и углерода. В распределении CrN и Cr<sub>2</sub>N наблюдается дальнейшее увеличение их содержания в покрытии, а содержание металлического соединения AlCr увеличивается также и в алюминиевой подложке.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение результатов эмиссии вторичных ионов при распылении покрытий, сформированных без предварительного облучения и с предварительным облучением выявило, с одной стороны, расширение зоны перемешивания покрытие–подложка вследствие увеличения содержания алюминия в хrome, а с другой стороны, – уменьшение количества углерода и кислорода в данной зоне.

Обращает на себя внимание достаточно равномерное распределение азота в хромовом покрытии, а также наличие в нем большого количества выделений нитридов хрома. Выполненное ранее моделирование распределения азота в хrome, осаждаемом при ионной бомбардировке [8], а также данные работы [9] показали, что при отсутствии протекания диффузионных процессов на поверхности конденсируемого покрытия формируется зона шириной ~50 нм, обедненная азотом.

Отсутствие в исследованных покрытиях приповерхностной зоны, обедненной азотом, а также результаты исследований, показанные в работе [10], позволяют сделать предположение, что азот попадает в осаждаемое покрытие в атомарном состоянии не только с ионным пучком, но и из остаточной атмосферы в рабочей камере.

Механизм данного явления следующий. Осаждение хрома при повышенном содержании газообразного азота в остаточной атмосфере установки происходит в условиях непрерывного сорбирования поверхностью растущего покрытия молекул азота. Причем расчетная скорость абсорбции азота [11] в несколько раз превышает скорость конденсации хрома. Энергия диссоциации азота достаточно велика (205,8 ккал/моль [12]), и поэтому развал молекул и образование химического соединения с хромом маловероятно.

При осаждении хрома с одновременным облучением высокоэнергетичными ионами азота механизм формирования покрытия меняется. Процессы взаимодействия ионного пучка с поверхностью растущего хромового конденсата приводят к распылению молекул сорбированных газов. При этом часть молекул азота диссоциирует с образованием надповерхностного облака из атомарного азота. В результате

повторного сорбирования уже атомарного азота вероятность образования нитридных соединений Cr<sub>2</sub>N и CrN возрастает.

Интересным является обнаруженное расширение зоны перемешивания покрытие–подложка после предварительного ионного облучения подложки, а также увеличение содержания металлического соединения AlCr (см. рис. 2, 3). Причем, эффект усиливается с возрастанием дозы имплантации. Предварительная ионная бомбардировка алюминиевой подложки до доз, использованных в экспериментах, приводит к тому, что концентрация азота в ограниченной области вблизи поверхности подложки может достигать высоких значений – N/Al = 0.5 и 1. При этом процесс имплантации азота в сочетании с высоким уровнем создаваемых дефектов способствует формированию в приповерхностной области подложки полей повышенных напряжений. Уровень таких напряжений будет возрастать с увеличением дозы имплантации [13,14]. Основным процессом, приводящим к релаксации таких напряжений, является радиационно-стимулированная тепловая диффузия. При умеренных температурах радиационные дефекты аннигилируют на фиксированных стоках. Можно предположить, что в описанных экспериментах таким стоком является движущаяся поверхность растущего хромового покрытия. Данный сток практически ненасыщаем вследствие постоянного притока осаждаемых атомов и молекул хрома. Небольшая скорость осаждения в сочетании с высоким вакансионным пересыщением, которое обусловлено ионной бомбардировкой, создают условия для интенсивной диффузии атомов алюминия в хромовое покрытие по вакансионному механизму. Атомы азота имеют размер намного меньше, чем атомы алюминия, поэтому они могут более интенсивно диффундировать в хромовое покрытие в процессе его осаждения. Подтверждением данного предположения является более существенное увеличение содержания нитридов хрома в покрытии после предварительной ионной бомбардировки по сравнению с возрастанием содержания Al и AlCr.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы показывают возможность использования дополнительной ионной обработки поверхности алюминиевой подложки для увеличения степени перемешивания хромового покрытия с алюминием, осаждаемого в условиях облучения ионами азота. Предварительное перед осаждением ионное облучение до доз, при которых концентрация азота в решетке алюминия достигает 50% и выше, приводит к существенному стимулированию диффузионных процессов азота и алюминия в хrome и образованию выделений CrN, Cr<sub>2</sub>N, AlCr по всей глубине покрытия. Кроме этого, предварительная ионная бомбардировка приводит к существенной очистке переходной зоны покрытие – подложка от кислорода и углерода. Снижение данных элементов наблюдается и в алюминиевой подложке.

Данные обстоятельства способствуют появлению хорошего сцепления между покрытием и подложкой, что дает возможность использовать имплантационно-стимулирующую технологию для повышения трибологических характеристик алюминия.

Работа выполнена при поддержке гранта УНТЦ № 2050.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1.G.K. Wolf. Modification of chemical properties of materials by ion beam mixing and ion beam assisted deposition // *J. Vac. Sci. Technol.* 1992, NA 10, v. 4, p. 1757–1763.
- 2.E. Martinez, J. Romero, A. Lousa, J. Esteve, Wear behavior of nanometric CrN/Cr multylayers // *Surf. Coat. Tech.* 2003, v. 163/164, p. 571–577.
- 3.K. Sugiyama, K. Hayashi, J. Sasaki, O. Ichico, Y. Hashiguchi, Basic characteristics of chromium nitride films by dynamic ion beam mixing // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1993, v. B 80/81, p. 1376–1379.
- 4.В.Д. Вирич, А.Г. Гугля, В.А. Шкуропатенко. Использование вторично-ионной эмиссии для изучения процессов формирования покрытий на алюминии // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*, 2003, №6, с. 102–106.
- 5.А.Г. Гугля, Ю.А. Марченко, Н.В. Перун. Технология и оборудование высокоэнергетичной ионно-стимулированной обработки материалов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1996, №3, с. 29–30.
- 6.А.И. Борискин, В.М. Еременко, И.С. Лялько, А.С. Брюханов, О.Д. Смиян, Ю.А. Быковский. Аналитические и аппаратные характеристики прибора ЭМАЛ-2 // *Приборы и системы управления*. 1983, № 1, с. 26–29.
7. Г.И. Слободенюк. *Квадрупольные масс-спектрометры*. М.: «Атомиздат», 1974, 272 с.
- 8.A.G. Guglya, I.G. Marchenko, D.G. Malykhin, I.M. Neklyudov. Production of Cr-N films by the ion beam assisted deposition technology: experiment and computer simulation // *Surf. Coat. Tech.* 2003, v. 164/165, p. 286–292.
- 9.W. Ensinger, Low energy ion assist during deposition – an effective tool for controlling thin film microstructure // *Nucl. Instr. Method Phys. Rec.* 1996, v. B 127/128, p. 796–808.
- 10.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.
- 11.В.П. Северденко, Э.И. Точицкий. *Структура тонких металлических пленок*. Минск: «Наука и техника», 1968, 212с.
- 12.В.С. Коган, Ю.Е. Семененко, А.Л. Серюгин. О механизме захвата газовых молекул вакуумными конденсатами хрома // *Физика и химия обработки материалов*, 1980, т. 5, с. 97–103.
- 13.M. Barth, W. Ensinger, V. Hoffman, G. Wolf. Stress and adhesion of chromium and boron films deposited under ion bombardment // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 1991, v. B 59/60, p. 254–258.
- 14.F.Smidt, G.Hubler, Recent advances in ion beam modification of metals // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Rec.* 1993, v. B 80/81, p. 207–216.

#### ПРО ВПЛИВ ПОПЕРЕДНЬОГО ІОННОГО БОМБАРДУВАННЯ НА СТРУКТУРУ ПЕРЕХІДНОЇ ЗОНИ ПОКРИТТЯ - ПІДКЛАДКА

*В.Д. Вірич, А.Г. Гугля, М.Л. Литвиненко, М.В. Перун, В.А. Шкуропатенко*

Приведені результати вивчення методом вторинно-іонної емісії покриттів системи Cr-N – алюміній, сформованих в умовах осідання хрому з одночасним опроміненням іонами азоту з енергією 30 кеВ при температурі 300<sup>0</sup>С. В роботі показана можливість використання попередньої обробки поверхні алюмінієвої підкладки для стимулювання більш інтенсивної дифузії алюмінію і азоту до хромового конденсату. Виявлено, що попереднє опромінення алюмінієвої підкладки іонами азоту до доз  $1,7 \cdot 10^{17}$  та  $3,4 \cdot 10^{17}$  іон/см<sup>2</sup> призводить до збільшення ширини перехідної зони між підкладкою та покриттям і зменшує концентрацію вуглецю і кисню в цій зоні.

#### ON INFLUENCE OF SUBSTRATE ION BOMBARDMENT ON STRUCTURE OF TRANSITION ZONE COATING - SUBSTRATE

*V.D. Virich, A.G. Guglya, M.L. Litvinenko, N.V. Perun, V.A. Shkuropatenko*

The results of examination by method of secondary – ion emission of coatings of system Cr-N - aluminium substrate in requirements of a deposition chromium with a simultaneous irradiation by ions of nitrogen with energy 30 keV at temperatures 300<sup>0</sup>C are submitted. In operation the opportunity of use of preirradiation processing of a surface of an aluminium substrate for

stimulate the diffusion of aluminium and nitrogen in a chromic condensate is shown. It is revealed, that a preirradiation of an aluminium substrate by ions of nitrogen up to doses  $1,7 \cdot 10^{17}$  ions /  $\text{cm}^2$  and  $3,4 \cdot 10^{17}$  ions /  $\text{cm}^2$  gives the broadening of a transition zone between a substrate and coating and decreases the content of carbon and oxygen in this zone.