

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПЛЕНОК Cr-N,
ПОЛУЧАЕМЫХ С ПОМОЩЬЮ ТЕХНОЛОГИИ
ИМПЛАНТАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ**

И.Г. Марченко

г. Харьков, Научный физико-технологический центр

А.Г. Гузля

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

В настоящее время для упрочнения поверхностных слоев материалов и нанесения пленок широко применяют ионные и ионно-плазменные технологии. Одним из способов получения защитных покрытий является имплантационно-стимулированное осаждение (IBAD – Ion Beam Assisted Deposition). Существо его заключается в том, что при нанесении пленки из паровой фазы она одновременно бомбардируется энергетичными ионами. Использование в качестве ионов химически активных элементов позволяет создавать пленки с различным химическим и фазовым составом.

Одной из проблем при нанесении таких пленок является получение хорошей адгезии пленки с подложкой. Эта проблема может быть решена созданием переходных или так называемых сопрягающих слоев от объема материала к пленке с плавно меняющимися характеристиками на расстояниях, меньших толщины пленки. При использовании метода IBAD вместо резкой границы между пленкой и материалом можно получать переходные слои контролируемой толщины и химического состава. Для прогнозирования свойств получаемых покрытий необходимо уметь рассчитывать концентрации внедряемых ионов и образующихся радиационных дефектов в таких слоях.

В процессе роста облучаемой пленки на поверхность осаждаются термически испаренные атомы, происходит внедрение имплантированных атомов с созданием каскада атомных повреждений и ионным перемешиванием, распыляются атомы поверхности. Происходит также диффузия радиационных дефектов и внедряемой примеси к объемным стокам и поверхности. В результате диффузионных процессов могут возникать

выделения фаз и образовываться наноструктуры.

Вначале рассмотрим только первичные процессы имплантации примеси и радиационного дефектообразования. Как хорошо известно [1], при распылении из материала выбиваются только атомы первых двух атомных приповерхностных слоев, так как при энергии ионов в несколько кэВ примесь имплантируется в объем материала, скорость распыления целиком определяется слоем наносимых из паровой фазы атомов и не зависит от дозы внедряемых ионов. Таким образом, скорость роста пленки не будет зависеть от дозы внедренных ионов. С учетом приведенных выше рассуждений, рост пленки можно представить следующим образом. В установившемся режиме граница пленки равномерно движется со скоростью v вдоль оси X . При этом профиль внедряемых ионов $f(x)$ смещается вместе с границей растущей пленки. За время t в точке x концентрация внедренных атомов изменится на величину $D(x) = N \int_0^t f(x, t) dt$, где N –

плотность потока падающих ионов. В общем случае профиль внедряемой примеси является функцией дозы внедренных атомов. При малых концентрациях этой зависимостью можно пренебречь. Так как мы рассматриваем стационарный процесс роста пленки с постоянной скоростью, то $f(x, t) = f(x - vt, 0)$.

$$\text{Тогда } D(x) = \frac{N}{v} \int_{x-vt}^x f(u) du.$$

Таким образом, для нахождения концентрации примеси в растущей пленке необходимо знать профиль залегания имплантированных ионов.

Для расчета профилей залегания имплантированных ионов и профилей повреждения использовалась программа компьютерного моделирования каскадов атомно-атомных соударений методом Монте-Карло SPURT [2]. В программе SPURT процессы взаимодействия атомов и ионов моделируются методом парных соударений [3]. Основное предположение приближения парных соударений заключается в том, что движущийся атом в каждый момент времени взаимодействует только с одним атомом мишени. Взаимодействие ионов носит упругий характер. При движении между столкновениями частица также теряет энергию при взаимодействии с электронной подсистемой. В программе использовалась нелокальная модель электронных потерь. Процесс взаимодействия атомно-ионного потока с поверхностью твердого тела моделировался как стохастический, состоящий из падения отдельных ионов. Процессами перекрытия каскадов пренебрегали.

Расчеты проводились для осаждаемых пленок хрома, бомбардируемых ионами азота. Параметры ионного пучка соответствовали существующей в НИЦ ХФТИ

установке "Арго-1" [4]. Пучок был молекулярно-атомный с 40 % атомарного и 60% молекулярного азота. Энергия пучка варьировалась в пределах 15-30 КэВ. Так как энергия связи атомов азота в молекуле существенно меньше энергии пучка, молекулярный пучок с плотностью N и энергией E в расчетах рассматривался как пучок частиц с энергией $E/2$ и плотностью $2N$. В расчетах предполагалось, что атомы после развала молекулы на поверхности не оказывают взаимного влияния на процессы развития каскадов атом-атомных соударений в объеме материала.

На рис. 1 приведены результаты расчетов профилей залегания атомов азота из ионных пучков 15 и 7,5 КэВ и атомно-молекулярных пучков с энергией 15 и 30 КэВ. Профиль залегания атомно-молекулярных пучков получался в результате суперпозиции ионных пучков с энергиями E и $0,5E$.

Как видно из рисунка, атомы азота из атомно-молекулярного пучка с энергией 15 КэВ проникают в мишень на глубины до 600\AA , а с энергией 30 КэВ на глубину до 1000\AA .

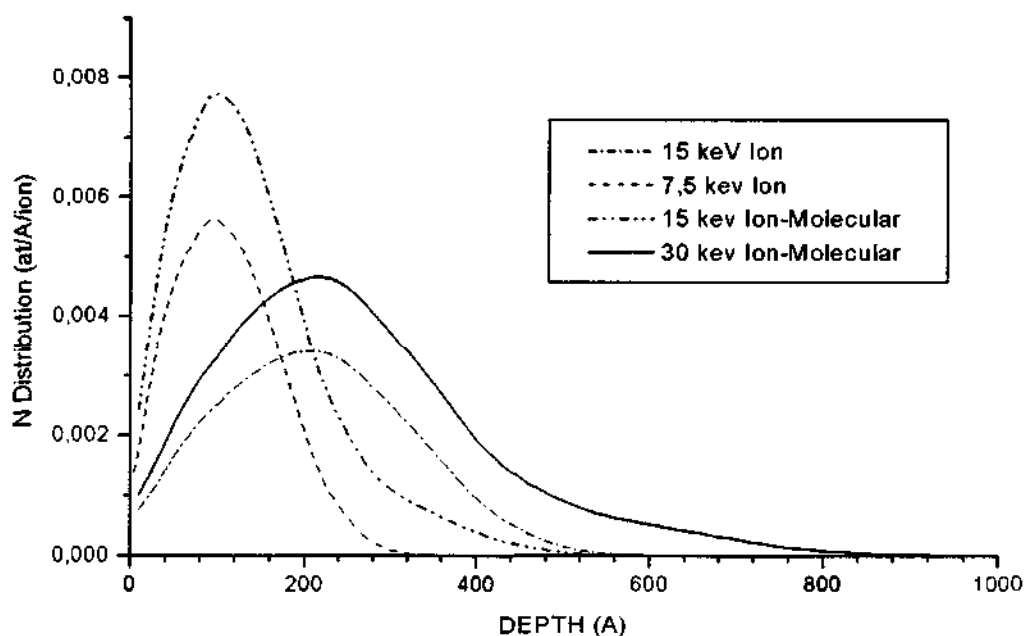


Рис. 1. Распределение внедренного азота по глубине в Cr при имплантации N из атомных пучков с энергиями 7,5; 15кэВ и атомно-молекулярных пучков с энергиями 15 и 30 КэВ, содержащих 40% атомарного и 60% молекулярного азота.

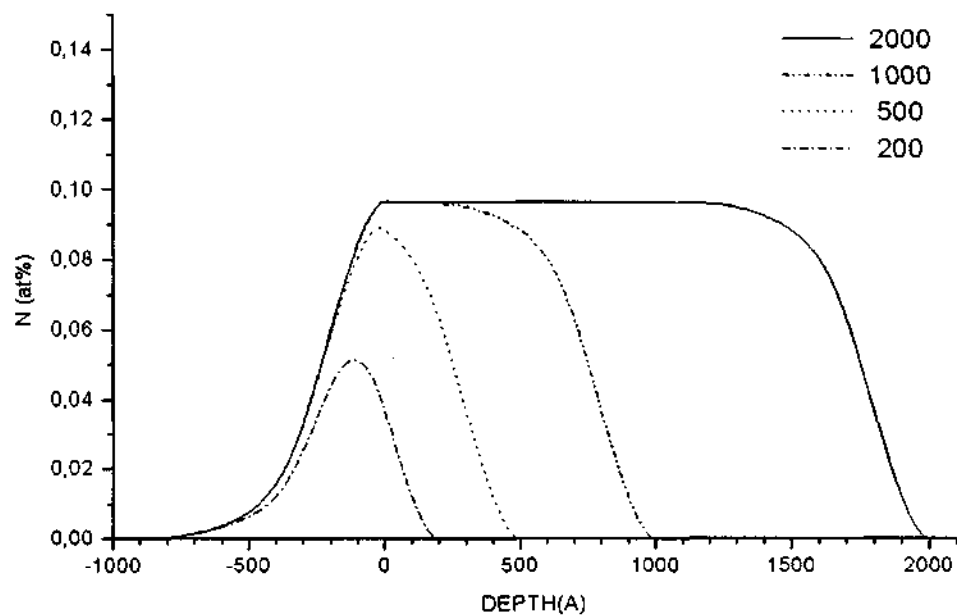


Рис. 2. Распределение азота по глубине в растущей пленке Si в атомных процентах при имплантации N из атомно-молекулярного пучка с энергией 30 КэВ, содержащего 40 % атомарного и 60 % молекулярного азота. Поток ионов $\cdot 10^{14}$ (см²сек)⁻¹, скорость роста пленки $\cdot 2$ Å /сек. Различные кривые соответствуют различной толщине осажденной пленки. Толщина нанесенной пленки указана в ангстремах.

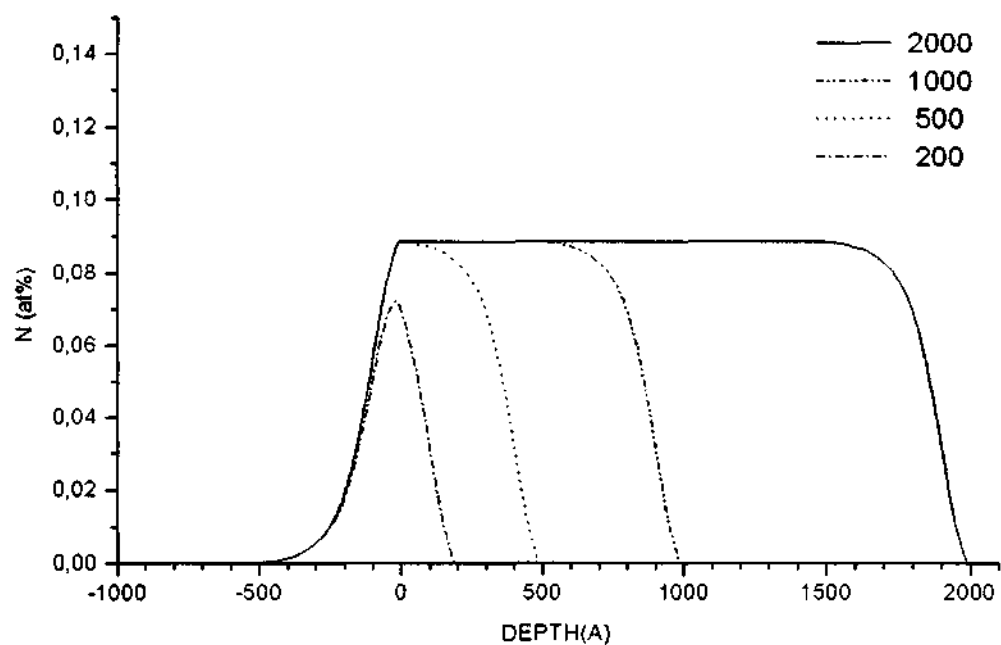


Рис. 3. Распределение азота по глубине в растущей пленке Si в атомных процентах при имплантации N из атомно-молекулярного пучка с энергией 15 КэВ, содержащего 40 % атомарного и 60 % молекулярного азота. Поток ионов $\cdot 10^{14}$ (см²сек)⁻¹, скорость роста пленки $\cdot 2$ Å /сек. Различные кривые соответствуют различной толщине осажденной пленки. Толщина нанесенной пленки указана в ангстремах.

Глубины, на которых залегают имплантированные атомы, и обуславливают характерные толщины переходных сопрягающих слоев между объемом материала и пленкой. Полученные с помощью описанного выше метода профили залегания азота позволили провести расчеты распределения азота в растущей пленке хрома. На рис. 2 и рис. 3 приведены рассчитанные концентрации азота при его имплантации из атомно-молекулярного пучка с энергиями 30 и 15 КэВ, с характеристиками пучка установки "Арго-1". Значения глубины меньше нуля соответствуют массивной подложке. Как следует из рисунков, с увеличением энергии растет толщина переходного слоя. Для энергии 30 КэВ протяженность сопрягающего слоя достигает 800 Å. С ростом толщины наносимой пленки концентрация азота выходит на стационар, и при толщинах больше 1000 Å концентрация внедренного азота внутри пленки не изменяется. При подходе же к поверхности концентрация примеси резко падает. При энергии 30 КэВ толщина переходного слоя меньше 500 Å, а при 15 КэВ – менее 300 Å.

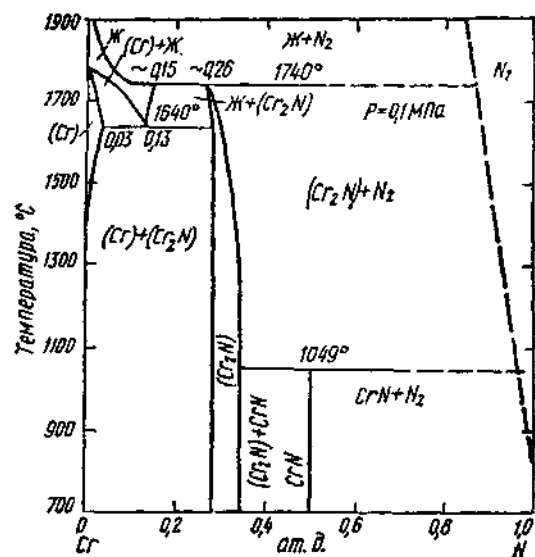


Рис. 4. Равновесная фазовая диаграмма Cr-N.

На рис. 4 приведена равновесная диаграмма Cr-N. Как следует из диаграммы, ионы азота, внедряясь в образец, могут образовывать с Cr ряд химических соединений. Как видно из рис. 3 и 4, при используемых скоростях нанесения покрытий и характеристиках пучка концентрация азота соответствует смеси Cr и Cr₂N. Изменяя па-

раметры пучка или скорость осаждения, можно существенно менять концентрацию примеси в переходных слоях и получать сопрягающие слои с различным химическим и фазовым составом.

Существующая равновесная диаграмма может изменяться под воздействием облучения, так как в систему вводится большое количество дефектов-вакансий и межузельных атомов радиационного происхождения. Создание неоднородной неравновесной концентрации дефектов по толщине пленки может существенно изменить кинетику процесса образования структуры в различных слоях пленки. Поэтому рассмотрим изменение радиационной повреждаемости растущей пленки по глубине. На рис. 5 приведен профиль дефектообразования в хrome под воздействием облучения ионами азота, а также профиль внедренного азота.

Видно, что при используемой энергии пучка количество образующихся френкелевских пар в сто раз превышает концентрацию внедренной примеси. Это свидетельствует о возможной значительной роли радиационных дефектов в образовании структуры пленки. Для получения устойчивых покрытий необходимо обеспечить равномерность соотношения примесь/дефект (η) по глубине пленки. На рис. 6 приведены результаты таких расчетов для пленок различной толщины.

Как следует из рис. 6, вдоль пленки достигается равномерное соотношение η . Около поверхности пленки наблюдается уменьшение коэффициента η . Это связано с тем, что у поверхности радиационные дефекты образуются более интенсивно, в то время как максимум залегания примеси смещен в глубь материала. В целом с толщиной пленки более 1000 Å величина η постоянна в глубине пленки, что свидетельствует об однородном фазовом составе пленки при этих толщинах.

Таким образом, в работе проведено компьютерное моделирование осаждения пленок Cr-N, получаемых методом IBAD. Рассчитаны концентрации имплантированного азота в растущей пленке, получены

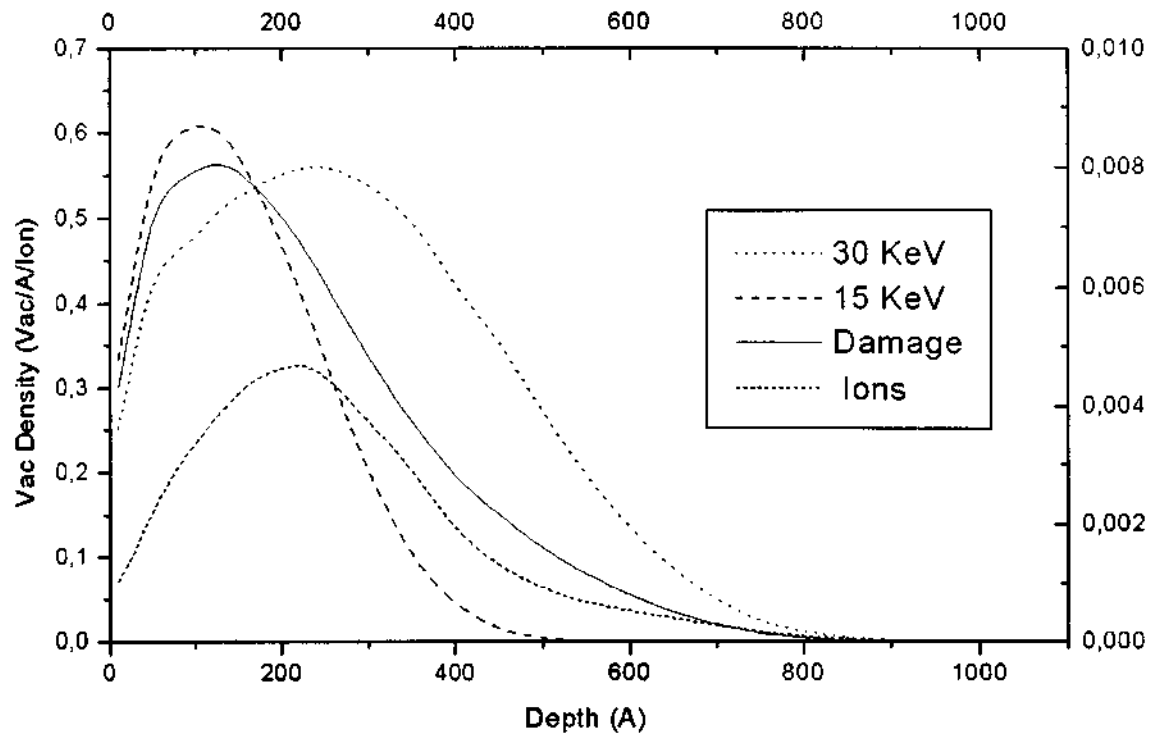


Рис. 5. Распределение радиационных дефектов по глубине Sr при имплантации N из атомных пучков с энергией 15 и 30 кэВ и атомно-молекулярного пучка с энергией 30 КэВ, содержащих 40% атомарного и 60% молекулярного азота. Для сравнения нанесен профиль имплантированного азота. Верхняя и правая оси относятся к профилю внедренных ионов.

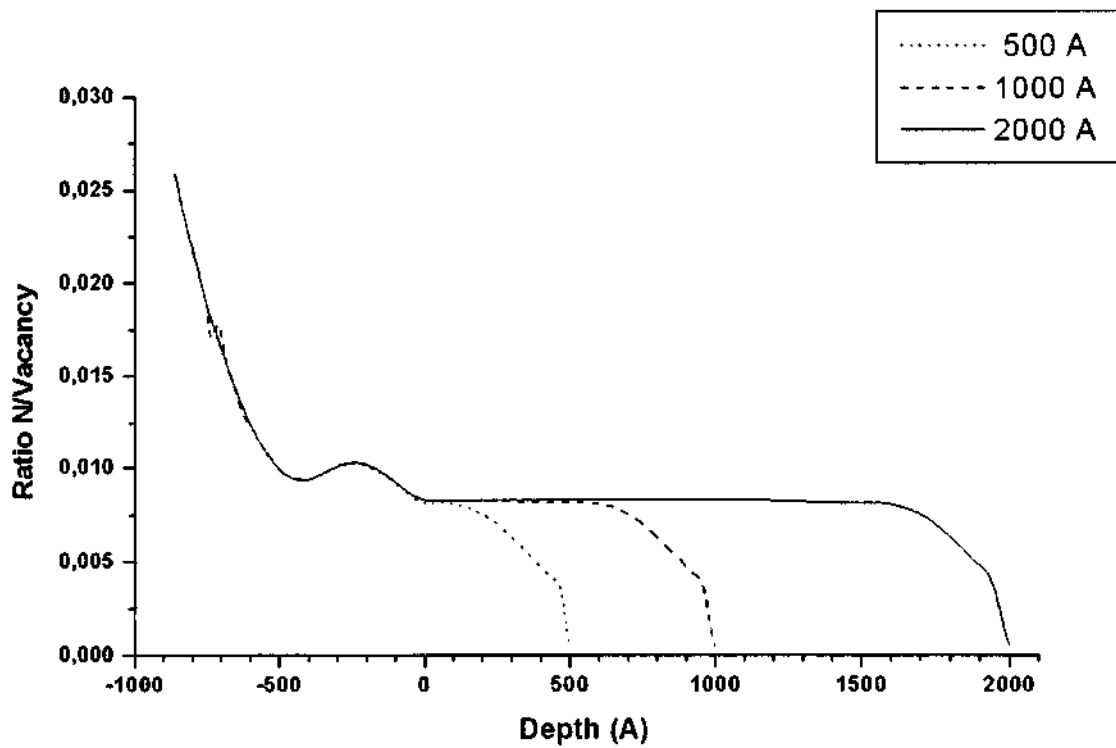


Рис. 6. Отношение концентрации атомов имплантированного азота к концентрации радиационных вакансий по глубине в растущей пленке Sr при имплантации N из пучка с энергией 30 КэВ, содержащего 40 % атомарного и 60 % молекулярного азота. Различные кривые соответствуют различной толщине осажденной пленки. Толщина пленки указана в ангстремах.

величины радиационного дефектообразования в таких пленках. Проанализировано изменение отношения имплантированного азота к дефектам по глубине растущей пленки и даны рекомендации по изменению химического и фазового состава сопрягающих слоев пленки.

Библиографический список

1. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой: Сб. / Под ред. Р. Бериша. – М.: Мир, 1984. – 335 с.

2. Марченко И.Г., Слепцов С.Н., Хирнов И.В. Моделирование ионноиндуцированной десорбции газа методом Монте-Карло // Радиационная физика твердого тела: Тезисы докладов межотраслевого совещания. 1-6 июля. – Севастополь, 1992. – С. 42-43.

3. Eckstein W., Computer Simulation of Ion-Solid Interactions, Springer Series. – Berlin, 1991. – 279p.

4. Гугля А.Г., Марченко Ю.А. Технология и оборудование высокоэнергетичной ионностимулированной обработки материалов // *Металловед. и терм. обраб. матер.* – 1996. – № 3. – С.29-30.

УДК 621.793.1

ЗАВИСИМОСТЬ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В УГЛЕРОДНОМ АЛМАЗОПОДОБНОМ ПОКРЫТИИ ОТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАЗМЕННОГО ПОТОКА УГЛЕРОДА

В.М. Никитин, А.Я. Колпаков, М.Е. Галкина

г. Белгород, Белгородский государственный университет

Ионно-плазменные методы обработки поверхности и технология нанесения покрытий в вакууме с использованием низкотемпературной плазмы открывают новые возможности для модификации поверхности различных изделий с целью улучшения их служебных характеристик (микротвердости, снижения коэффициента трения, повышения термостойкости и т. д.) [1]. Выбор углеродного алмазоподобного покрытия в качестве объекта для исследований обусловлен его уникальными свойствами, во многом соответствующими свойствам природного алмаза [2].

Процесс формирования твердых алмазоподобных покрытий реализуется в условиях бомбардировки растущего конденсата ионами инертных газов или ионами углерода. Алмазоподобным покрытиям соответствуют аномально высокие значения внутренних напряжений сжатия, механизм возникновения которых связывают с радиационными дефектами [3].

Внутренние напряжения могут быть причиной растрескивания, потери адгезии и полного разрушения конденсата. Особенно негативные проявления внутренних напряжений наблюдаются при нанесении углеродного алмазоподобного покрытия на не-

жесткие подложки (майларовые пленки, фольга, эластичные мембраны).

В данной работе углеродное алмазоподобное покрытие было получено импульсным вакуумно-дуговым методом на установке УВНИПА-1-001. Нанесение покрытия осуществлялось с помощью импульсного источника углеродной плазмы, источником питания которого служит емкостной накопитель общей емкостью 2000 мкФ, заряжаемый до напряжения 300 В. Энергия ионов регулировалась путем изменения длительности импульса.

Величина внутренних напряжений определялась с помощью теневого метода по величине прогиба образцов, представляющих собой стальные пластинки толщиной 0,1 мм и длиной 37 мм с углеродным алмазоподобным покрытием толщиной 0,8 мкм. Суть теневого метода измерения величины прогиба иллюстрирует рис. 1. Свет от источника падает на поверхность, на которой располагаются образцы. Каждый образец дает теневую проекцию, по которой определяется величина прогиба (рис. 1а). Величина прогиба – x , а $x' = k \cdot x$, где k – коэффициент усиления данной системы. Чем меньше угол падения света, тем больше k . Коэффициент k определяют с помощью