

УДК 533.9

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО КРОТКОИМПУЛЬСНОГО ПОТЕНЦИАЛА СМЕЩЕНИЯ ДЛЯ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ И ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ПРОВОДЯЩИХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

А.И. Рябчиков, И.Б. Степанов

Томский политехнический университет

E-mail: stepanovib@tpu.ru

Приведены результаты исследований применимости метода высокочастотной короткоимпульсной плазменно-иммерсионной ионной имплантации и/или осаждения покрытий с использованием вакуумно-дуговой и абляционной плазмы к проводящим и диэлектрическим подложкам. Показано, что ионная имплантация с компенсацией ионного распыления осаждением покрытия из плазмы и ионно-ассистированное осаждение покрытия могут быть реализованы для металлических и диэлектрических образцов посредством изменения отрицательного потенциала смещения в диапазоне 0...4 кВ при частоте повторения импульсов $(2...4,4) \cdot 10^5$ имп/с, длительности импульса 0,5...2 мкс и коэффициенте заполнения импульсов 0,1...0,9. Экспериментально установлено, что при осаждении покрытий из абляционной плазмы, полученной воздействием высокоинтенсивного ионного пучка длительностью 90 нс, с плотностью тока $3 \cdot 10^{-2}$ А/м² и энергией ионов 350 кэВ на мишень, микродуговые явления на поверхности подложки наблюдаются при постоянном потенциале смещения более -60 В. Переход на импульсы длительностью 0,5 мкс позволил увеличить потенциал смещения до -4 кВ. Обсуждается возможность применения высокочастотных, короткоимпульсных потенциалов смещения для формирования покрытий из вакуумно-дуговой и абляционной плазмы с высокой адгезионной прочностью и улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова:

Металлическая плазма, абляционная плазма, иммерсионная ионная имплантация, модификация поверхности.

Key words:

Metal plasma, ablation plasma, immersion ion implantation, surface modification.

Введение

Плазменно-иммерсионная ионная имплантация (ПИ³) с использованием газоразрядной плазмы была предложена в работах [1, 2] и в настоящее время детально изучена как для импульсного, так и постоянного режимов генерации плазмы [3, 4]. В меньшей степени исследована ПИ³ из плазмы проводящих материалов [5–7]. В работе [6] ПИ³, совмещенная с осаждением покрытий, была реализована для металлической плазмы с длительностью импульса потенциала смещения 3...10 мкс и коэффициентом заполнения импульсов 0,1...0,5. Плазменно-иммерсионный подход при реализации метода высококонцентрационной ионной имплантации с компенсацией ионного распыления поверхности плазменным осаждением был развит в работе [8]. В исследованиях использовался импульсный дуговой разряд с длительностью от 50 до 400 мкс. Режим высококонцентрационной ионной имплантации достигался с использованием длительности импульса потенциала смещения меньше длительности импульса генерации плазмы. Единственный, используемый в настоящее время, подход к реализации метода ПИ³ в диэлектрические материалы, основан на формировании ионного потока в направлении проводящего сеточного электрода, расположенного у поверхности подложки [9].

Представленная работа посвящена исследованию возможности реализации метода короткоимпульсной высокочастотной плазменно-иммерсионной ионной имплантации и/или осаждения (КВПИ³О) покрытий [10] применительно к металлической вакуумно-дуговой и абляционной плаз-

ме. Абляционная плазма, сформированная при воздействии высокоинтенсивного ионного или электронного пучков на поверхность твердого тела, представляет интерес для различных технологических применений. Плазма имеет высокую плотность, сохраняет стехиометрический состав мишени в покрытии и обеспечивает рекордные скорости осаждения пленок, достигающие десятки сантиметров в секунду. Применение абляционной плазмы позволяет формировать покрытия из различных материалов, включая тугоплавкие металлы и диэлектрики. В отличие от катодного пятна или лазерного испарения, когда источник плазмы можно считать точечным, мощные ионные пучки имеют площади поперечного сечения десятки и сотни квадратных сантиметров. Степень ионизации абляционной плазмы зависит от параметров ионного пучка и характеристик мишени и может варьироваться от долей до 100 %.

Физическая модель метода КВПИ³О

Процессы формирования ионных потоков из вакуумно-дуговой и абляционной плазмы имеют схожие физические принципы. Для металлических подложек нагрузка импульсного генератора потенциала смещения имеет как емкостную, так и активную составляющую. Емкостная составляющая проявляется во время переходного процесса, когда слой разделения зарядов увеличивается до стационарного состояния, определяемого законом Чайльд–Ленгмюра или фиксированного расстоянием между образцами и сеточным электродом, формирующим эмиссионную границу плазмы. ПИ³

из вакуумно-дуговой плазмы в металлические подложки, учитывая активную составляющую нагрузки импульсного генератора и наличие направленной скорости распространения плазменного потока, может быть реализована как при постоянном, так и при импульсном потенциале смещения на держателе и соответственно на поверхности образца [10].

Ситуация меняется при использовании диэлектрических подложек. Если диэлектрический образец полностью перекрывает проводящий держатель, то активная составляющая нагрузки полностью исключена и процессы формирования ионного потока определяются толщиной и диэлектрической проницаемостью подложки, динамикой накопления заряда на поверхности образца, параметрами плазмы и импульса потенциала смещения [10]. При высокой плотности плазмы процесс зарядки емкости, сформированной поверхностью диэлектрической подложки и потенциальным электродом (держателем) завершится достаточно быстро. Поэтому использование импульсов потенциала смещения длительностью, превышающей время зарядки диэлектрической поверхности, представляется не целесообразным. В этой связи, важно определить параметры плазмы, подложки и импульса потенциала смещения, необходимые для реализации энергетически оптимальных режимов генерации ионного потока, а для случая абляционной плазмы и импульсного интенсивного ионного пучка.

В случае, когда длительность импульса потенциала смещения меньше длительности импульса абляционной плазмы, после выключения потенциала смещения, между плазмой и заряженной поверхностью диэлектрического образца возникает электрическое поле. В результате, из плазмы извлекаются не ионы, а электроны. Ток электронов и их подвижность намного больше тока и подвижности ионов, так что компенсация заряда на поверхности произойдет практически мгновенно. Расчеты показывают, что время компенсации заряда не превышает несколько нс. На практике, время компенсации заряда определяет допустимый коэффициент заполнения импульсов для потенциала смещения. Использование импульса потенциала смещения микросекундной длительности и паузы наносекундного диапазона, позволяет увеличить коэффициент заполнения импульсов практически до единицы. С другой стороны, это означает, что для больших значений $f\tau > 1$ (где f – частота следования импульсов смещения, τ – длительность импульса потенциала смещения), может быть реализован не только режим осаждения плазмы, но и режимы традиционной и высококонцентрационной ионной имплантации [11].

Вакуумно-дуговая и абляционная плазма отличаются по концентрации на несколько порядков. Так, например, концентрация вакуумно-дуговой металлической плазмы, очищенной от микрока-

пельной фракции с использованием плазменных фильтров жалюзийного типа, обычно не превышает $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Концентрация абляционной плазмы на расстояниях, используемых для осаждения покрытий (0,1...0,4 м), составляет $10^{12} \dots 10^{14} \text{ см}^{-3}$. В последнем случае это означает, что при подаче потенциала смещения на мишень будет сформирован слой разделения зарядов не превышающий несколько мм. Напряженность электрического поля в слое разделения зарядов и, особенно вблизи потенциального электрода, во многом будет определяться микрорельефом поверхности. Рост напряженности электрического поля вблизи выступов на поверхности подложки будет сопровождаться увеличением электронного тока и повышением вероятности инициирования катодного пятна. Толщина слоя разделения зарядов и скорость распространения плазменного факела, сформированного при микродуговом разряде, определяют время развития электрического пробоя между эмиссионной границей плазмы и потенциальным электродом. В этой связи, для абляционной плазмы, применение постоянного смещения или импульсов смещения большой длительности не имеет перспектив практического применения при реализации методов ионно-лучевой и ионно-плазменной модификации свойств материалов.

Оборудование и методы экспериментальных исследований

Исследования возможностей метода КВПИ³О применительно к плазме вакуумно-дугового разряда выполнялись на комплексной установке для реализации гибридных технологий ионно-лучевой и ионно-плазменной обработки материалов [12]. Установка комплектовалась двумя вакуумно-дуговыми испарителями с электромагнитными фильтрами для очистки плазмы от микрокапельной фракции [13] и вакуумно-дуговым генератором газовой плазмы с полым катодом [14]. Металлические и диэлектрические образцы размещались на проводящем держателе, к которому прикладывался короткий по длительности потенциал смещения. Схема эксперимента приведена на рис. 1.

Экспериментальные исследования по применению метода КВПИ³О с использованием абляционной плазмы проводились на источнике интенсивных импульсных ионных пучков ТЕМП [15]. Для генерации интенсивных импульсных ионных пучков с энергией до 350 кэВ, плотностью тока до 200 А/см^2 и длительностью 90 нс в ускорителе применяется магнитно-изолированный диод с внешней магнитной изоляцией. Используемый тип диодной системы характеризуется длительным сроком службы и стабильностью параметров ионного пучка. Высокопотенциальный электрод ускорителя выполнен из графита. Наносекундный генератор ускорителя формирует два высоковольтных импульса противоположной полярности с амплитудами 150 и 300 кВ. Первый импульс ис-

пользуется для создания взрывоэмиссионной плазмы, второй, отрицательной полярности, для ускорения ионов. Пучок ускоренных частиц содержит ионы углерода и протоны в соотношении 70 и 30 %. Схема эксперимента по осаждению тонких пленок с использованием импульсных интенсивных ионных пучков представлена на рис. 2. Ионный пучок, сформированный в магнитно-изолированном диоде, был сфокусирован на мишени из титана. Мишень располагалась под углом к падающему пучку таким образом, чтобы пароплазменный факел, распространяющийся вдоль нормали к поверхности мишени, падал на потенциальный электрод, помещенный на расстоянии 0,1 м от распыляемой мишени.

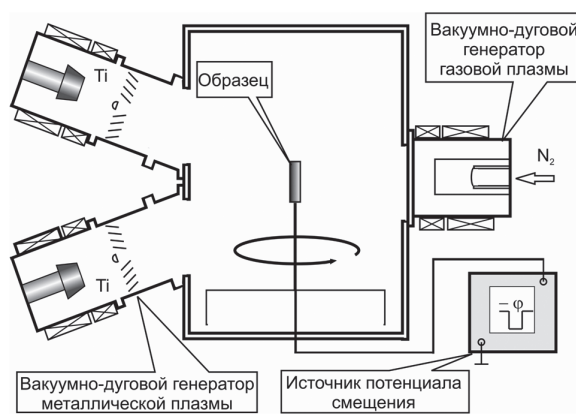


Рис. 1. Схема эксперимента с вакуумно-дуговой плазмой

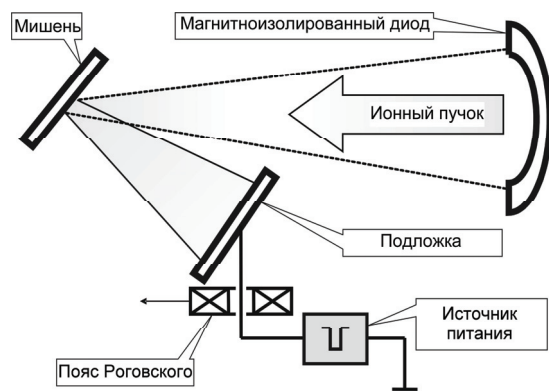


Рис. 2. Схема эксперимента с абляционной плазмой

Результаты экспериментальных исследований

На рис. 3 представлены результаты исследований адгезионной прочности покрытий, сформированных при осаждении Ti вакуумно-дуговой плазмой, в зависимости от амплитуды импульсного потенциала смещения. Исследования проводились на приборе Micro-Scratch Tester MST-S-AX-0000 (CSEM Instruments) с использованием методики скрейтч-тестирования [16]. Покрытия на подложки из ситалла и нержавеющей стали осаждались при коэффициенте заполнения импульсов 0,42. Из представленных результатов видно, что критиче-

ская сила, при которой наблюдается разрушение покрытия на металлическом образце, увеличивается с 0,50 Н без смещения, до 1,23 Н при амплитуде напряжения смещения –2 кВ. Для покрытия на керамическом образце наблюдался аналогичный характер разрушения. В отсутствие напряжения смещения, критическая сила составила 0,30 Н, а при потенциале смещения –500 В соответствующая характеристика покрытия увеличилась до 1,16 Н, с последующем повышением до 1,18 Н для больших значений амплитуды потенциала смещения.

Результаты исследования твердости поверхностного слоя образца из стали 20X13, подвергнутому обработке газоразрядной азотной плазмой в режиме КВПИ³О, представлены на рис. 4. Исследования проводились на приборе Nano-Hardness Tester NHT-S-AX-000X (CSEM Instruments). Рабочее давление в вакуумном объеме 1,5 Па, средний ионный ток на образцы 180 мА, амплитуда потенциала смещения –1,5 кВ, частота следования импульсов $2 \cdot 10^5$ имп/с, коэффициент заполнения импульсов 0,6. Температура подложки 300...350 °С, время обработки 120 мин. Доза ионного облучения составила $5 \cdot 10^{19}$ см⁻². Эффект применения метода КВПИ³О проявляется в виде увеличения твердости поверхностного слоя ($H_v=11,4$ ГПа) в 1,7 раза по сравнению с твердостью исходного образца при глубине проникновения индентора до 300 нм. Заметная разница в твердости между модифицированным и исходным образцом наблюдается в приповерхностном слое толщиной более 1200 нм.

Режимы азотирования при повышенной интенсивности ионного потока были реализованы в экспериментах по обработке образцов из титанового сплава ВТ6. Рабочее давление в вакуумном объеме 0,6 Па, амплитуда потенциала смещения –2,4 кВ, частота следования импульсов $2 \cdot 10^5$ имп/с, коэффициент заполнения импульсов 0,6, средний ионный ток на образцы 250 мА, время обработки 240 мин. Для данных условий, максимальное значение твердости ($H_v=12,1$ ГПа) в 2 раза превосходит уровень, достигнутый в менее интенсивном режиме обработки (–1,5 кВ), и в 2,5 раза превышает твердость исходного сплава. Устойчивое повышение твердости поверхностного слоя образца, с учетом диффузионных процессов, наблюдается на глубину свыше 2 мкм. При дозе облучения $D_{06}=7,7 \cdot 10^{19}$ см⁻², доза внедренного азота в поверхностный слой образца достигла $D_{вн}=10^{18}$ см⁻².

Эксперименты с абляционной плазмой показали, что режимы ионно-плазменной обработки, в отсутствие взрывоэмиссионных процессов на поверхности подложки, могут быть реализованы при постоянных потенциалах смещения до – (50...60) В. При использовании метода КВПИ³О амплитуда потенциала смещения изменялась в диапазоне $(0...-4) \cdot 10^3$ В, частота повторения импульсов варьировалась от 2 до $4,4 \cdot 10^5$ имп/с, а длительность импульса от 0,5 до 3 мкс.

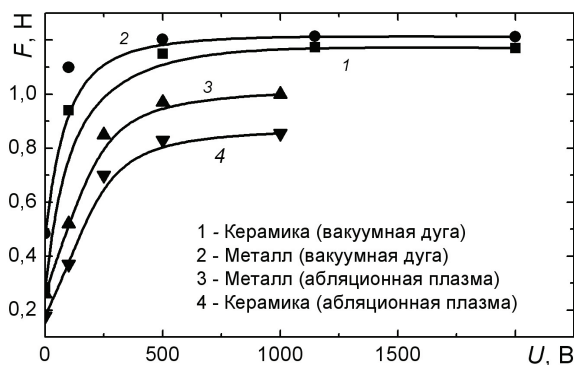


Рис. 3. Зависимость изменения критической силы от потенциала смещения на держателе образцов

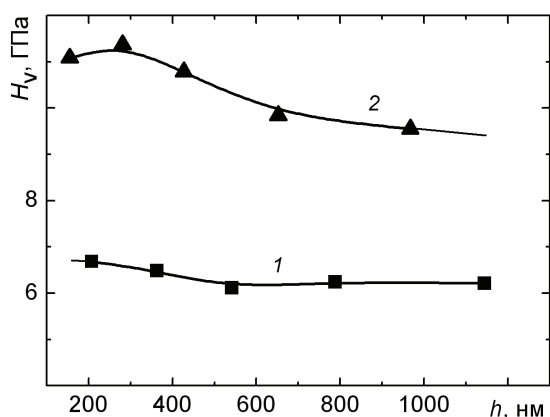


Рис. 4. Изменение твердости поверхностного слоя образца из стали 20Х13 от глубины проникновения индентора. Образец: 1) исходный; 2) модифицированный

На рис. 5 представлены осциллограммы тока на образец при потенциале смещения длительностью 3 мкс, с частотой повторения импульсов $1,6 \cdot 10^5$ имп/с. Как следует из представленных данных, амплитуда тока различных импульсов четко определяет момент достижения плазмой коллектора и динамику изменения ее концентрации во времени. Полная длительность плазменного потока 20...30 мкс. Время достижения плазмой образца после генерации ионного пучка около 10 мкс. Таким образом, скорость распространения плазмы составляет порядка 10^6 см/с. При потенциале смещения -250 В (рис. 5, а, б) пробоев не наблюдается. Осцилляции, указывающие на появление пробоя, наблюдаются при увеличении амплитуда импульса потенциала смещения до -500 В (рис. 5, в). Характерно, что пробой начинается не с самого начала импульса смещения.

Учитывая этот эффект, в следующей серии экспериментов, длительность импульса потенциала смещения была уменьшена до 1 мкс. Характерные осциллограммы импульсов тока для этого случая показаны на рис. 6. Анализ осциллограммы показывает, что даже увеличение амплитуды потенциала до -2 кВ не вызывает очевидного пробоя во время импульса смещения.

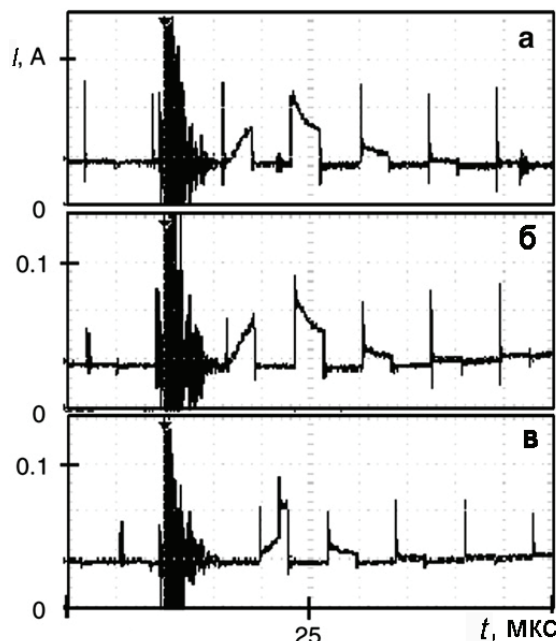


Рис. 5. Ионный ток на образец при осаждении абляционной плазмы: $\tau=3$ мкс, $f=1,6 \cdot 10^5$ имп/с; $U_{см}$: а) -100 ; б) -250 ; в) -500 В

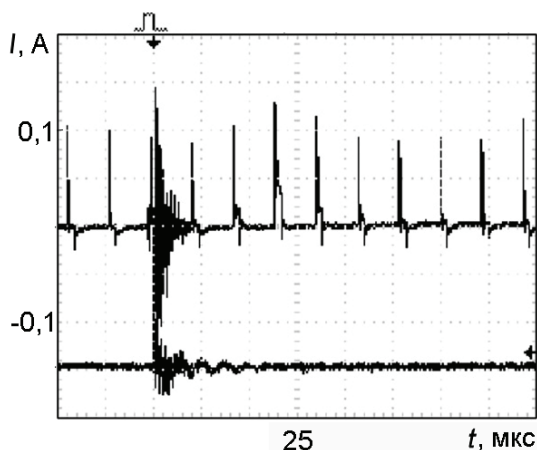


Рис. 6. Ионный ток на образец при осаждении абляционной плазмы: $\tau=1$ мкс, $f=2,5 \cdot 10^5$ имп/с; $U_{см}=-2$ кВ

Последующее уменьшение длительности импульса потенциала смещения до 0,5 мкс позволило увеличить его амплитуду до -4 кВ. Результаты исследований адгезионной прочности титанового покрытия, осажденного с использованием абляционной плазмы в режиме КВПИ³О, приведены на рис. 3. Из представленных данных видно, что критическая сила нагрузки на индентор, необходимая для отслоения покрытия, увеличивается с возрастанием амплитуды потенциала смещения как для металлических, так и керамических подложек.

Выводы

1. Показана возможность применения коротких импульсов потенциала смещения с частотой следования $(2...4,4) \cdot 10^5$ имп/с, длительности

- импульсов 0,5...2 мкс и коэффициенте заполнения 0,1...0,9 для формирования потоков ускоренных ионов вблизи мишеней с различной проводимостью, включая диэлектрики.
2. Установлено, что в отличие от плазменно-иммерсионной ионной имплантации с использованием длинноимпульсных или непрерывных потенциалов смещения сокращение длительности импульсов обеспечивает реализацию короткоимпульсной высокочастотной плазменно-иммерсионной ионной имплантации и/или осаждения покрытий при высоких концентрациях плазмы.

3. При использовании абляционной плазмы показано, что для увеличения адгезионной прочности осаждаемого покрытия при существенном снижении вероятности взрывоэмиссионных процессов на поверхности мишени должны быть использованы импульсы потенциала смещения с амплитудой до -4 кВ и длительностью до 500 нс.
- Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-08-12061-офи_м.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conrad J. Sheath Thickness and Potential Profiles of Ion-Matrix Sheaths for Cylindrical and Spherical Electrodes // *J. Appl. Phys.* – 1987. – V. 62. – P. 777–783.
2. Conrad J.R., Dodd R.A., Worzala F.J., Qui X. Plasma Source Ion Implantation: A New, Cost-Effective, Non-Line-of-Sight Technique for Ion Implantation of Materials // *Surf. Coat. Technol.* – 1988. – V. 36. – P. 927–937.
3. Liu J.B., Iyer S.S., Gronsky R., Cheung N.W. Formation of Buried Oxide in Silicon Using Separation by Plasma Implantation of Oxygen // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – V. 67. – P. 2361–2367.
4. Gunzel R., Brutscher J., Mandl S., Moller W. Utilization of Plasma Source Ion Implantation for Tribological Applications // *Surf. Coat. Technol.* – 1997. – V. 96. – P. 16–21.
5. Brown I.G., Anders A., Dickinson M.R., MacGill R.A., Monteiro O.R. Advances in Surface Processing with Metal Plasma and Ion Beams // *Surf. Coat. Technol.* – 1999. – V. 112. – P. 271–277.
6. Anders A. Metal Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition: a Review // *Surf. Coat. Technol.* – 1997. – V. 93. – P. 158–167.
7. Anders A. Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition. – N.Y.: John Wiley and Sons, Inc., 2000. – 560 p.
8. Ryabchikov A.I., Nasyrov R.A. Repetitively pulsed, high-concentration implantation // *Nucl. Instrum Methods. Phys. Res.* – 1991. – V. 61. – P. 48–51.
9. Surface potential control in plasma processing of materials: Pat. 5374456 USA. 20.12.1994. – 7 p.
10. Ryabchikov A.I., Ryabchikov I.A., Stepanov I.B. High Frequency Short-Pulsed Plasma-Immersion Ion Implantation and Deposition // *Surf. Coat. Technol.* – 2007. – V. 201. – P. 8610–8614.
11. Ryabchikov A.I. Repetitively pulsed vacuum arc ion and plasma sources and new methods of ion and ion-plasma treatment of materials // *Surf. Coat. Technol.* – 1997. – V. 99. – P. 9–14.
12. Ryabchikov A.I., Stepanov I.B. Equipment and methods for hybrid technologies of ion beam and plasma surface materials modification // *Surf. Coat. Technol.* – 2009. – V. 203. – P. 2784–2787.
13. Степанов И.Б. Оптически непрозрачные системы жалюзийного типа для очистки плазмы вакуумно-дугового разряда от микрокапельной фракции // *Известия вузов. Физика.* – 2007. – Т. 50. – № 10/3. – С. 16–24.
14. Винтизенко Л.Г. Григорьев С.В., Коваль Н.Н., Толкачев В.С., Лопатин И.В., Шанин П.М. Дуговые разряды низкого давления с полым катодом и их применение в генераторах плазмы и источниках заряженных части // *Известия вузов. Физика.* – 2001. – Т. 44. – № 9. – С. 28–35.
15. Struts V.K., Zakoutaev A.N., Matvienko V.M. Formation of Protective Coatings on Metals by Intense Pulsed Ion Beam // *Surf. Coat. Technol.* – 2002. – V. 158 – P. 494–497.
16. Рябчиков А.И., Степанов И.Б., Шулёпов И.А., Сивин Д.О. Комплексное исследование модифицированных поверхностных слоев и покрытий // *Известия вузов. Физика.* – 2007. – Т. 50. – № 10/3. – С. 10–15.

Поступила 06.04.2010 г.