

Использование модулятора в качестве акустооптического зеркала позволяет реализовать практически любую последовательность импульсов лазера без изменения его теплового режима, а также плавно регулировать мощность излучения.

### Список литературы

- [1] *Солдатов А. Н., Соломонов В. И.* Газоразрядные лазеры на самоограниченных переходах в парах металлов. Новосибирск: Наука, 1985.
- [2] *Белые В. П., Зубов В. В., Исачев А. А.* и др. // Квантовая электрон. 1985. Т. 12. № 1. С. 74—79.
- [3] *Casperson L. W.* // Appl. Opt. 1975. Vol. 14. N 2. P. 299—305.
- [4] *Карпузинов А. И., Макуха В. К., Ражев А. М.* // Квантовая электрон. 1982. Т. 9. № 1. С. 150—152.
- [5] *Голозов П. П., Оболенко Ю. Л., Пугач И. П.* // Квантовая электрон. 1986. Т. 13. № 1. С. 164—166.

Ленинградский политехнический институт им. М. И. Калинина

Поступило в Редакцию  
25 июля 1989 г.  
В окончательной редакции  
24 сентября 1990 г.

04; 11

Журнал технической физики, т. 61, в. 3, 1991

© 1991 г.

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ С КОМПОНЕНТАМИ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

*А. И. Аксенов, Л. Н. Пучкарева, А. М. Толопа*

Метод создания нитридных (карбидных и т. д.) соединений путем осаждения плазменных потоков реакционноспособных металлов (Ti, Zr, Cr, V и т. д.) в атмосфере реакционных газов ( $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $O_2$  и т. д.) находит широкое применение [1]. Однако, как правило, эффективный синтез соединений происходит при больших расходах газов (давление  $\sim 10^{-3}$  Тор) и высоких температурах мишеней, что вместе с трудностями поддержания высокой степени чистоты поверхности при осаждении на них покрытий в условиях технической паромасляной откатки, снижающими адгезию покрытия к мишени, ограничивает область применения данного метода. Поэтому представляет интерес проведение исследований методов, стимулирующих протекание плазмохимических реакций и диффузионных процессов на границе раздела мишень—покрытие. Одним из таких методов является воздействие высокоэнергетическими ионами на покрытие, осаждаемое из низкоэнергетического плазменного потока.

В работе [2] описан частотно-импульсный вакуумно-дуговой широкоапертурный ионно-электронно-плазменный источник, позволяющий на заземленную мишень площадью  $\sim 300$  см<sup>2</sup> как осаждавать ионы практически любых металлов (сплавов, в том числе регулируемых по элементному составу) со скоростью роста покрытия 100 нм/мин, так и имплантировать эти же ионы с энергией  $\leq 100$  кэВ и скоростью набора дозы  $10^{16}$  ион.см<sup>-2</sup>.мин<sup>-1</sup>. В работе [3] с помощью этого источника путем чередования режимов (через 0.5—3 мин) осаждения ионов из плазмы и высокоэнергетической имплантации создавались металлические покрытия с зоной взаимного перемешивания с мишенью 0.5—2 мкм. В этих же экспериментах наблюдалось наличие в перемешанных слоях значительного количества атомов газов остаточной атмосферы вакуумной камеры (паромасляная откатка  $10^{-4}$  Тор), причем в больших количествах наблюдались атомы газов, способные образовывать соединения с сильными связями с атомами осаждаемого материала и мишени. Эти результаты стимулировали проведение работ по целенаправленному синтезу соединений, содержащих атомы газов.

Разработаны также режимы, в которых осаждение ионов и имплантация осуществлялись не поочередно (как в работах [2, 3]), а путем плавного перехода от напыления к имплантации (или наоборот) в течение каждого, следующего с частотой 50 Гц импульса. Для этого реализуется вакуумно-дуговой разряд с плавным нарастанием тока  $I_p$ , в начале (или конце) каждого импульса на анод источника подается ускоряющее напряжение  $\varphi_{уск}$  (рис. 1). При этом из плазмы разряда вытягиваются ионы металла и доускоряются до энергий  $Z_i \cdot e \cdot \varphi_{уск}$ , где  $Z_i \sim$

$\sim 1-6$ , а по мере нарастания плотности плазменного потока ускоряющее напряжение снимается. Таким образом, в начале (или в конце) каждого импульса осуществляется перемешивание (за импульс доза  $\sim 10^{12}$  см $^{-2}$ ) покрытия с одновременной очисткой и активацией поверхности и далее без разрыва во времени на мишень осаждаются ионы из плазмы ( $1-5 \text{ \AA}$  за импульс).

Во всех режимах на мишени из  $\alpha$ -железа, молибдена и стали Р6М5 осаждали ионы металлов (Ti, Zr, W, Mo). Температура мишеней могла регулироваться в диапазоне  $50-400 \text{ }^\circ\text{C}$ , давление в камере с реактивным газом (азот, кислород) было в диапазоне  $5 \cdot 10^{-5}-3 \cdot 10^{-4}$  Тор и ограничивалось сверху условиями работы источника в режиме генерации высокоэнергетических ионов. Откачка камеры осуществлялась диффузионным паромасляным насосом без вымораживающих ловушек.

Исследования показали, что в том случае, когда в каждом цикле толщина осаждаемого слоя меньше, чем проекционный пробег имплантируемых ионов, элементный состав слабо

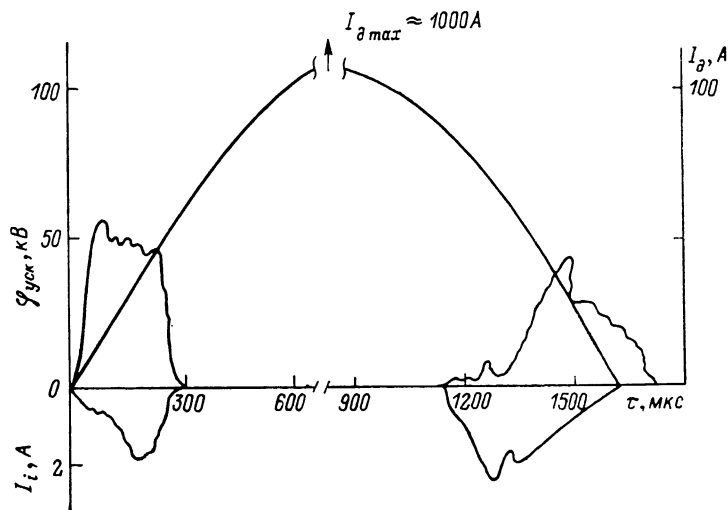


Рис. 1. Оциллограммы тока дугового разряда  $I_d$ , ускоряющего напряжения  $\varphi_{уск}$  и тока ионов  $I_i$ .

зависит от толщины покрытия и дозы имплантации в каждом цикле, а определяется в основном интегральной дозой имплантации и количеством осаждаемых ионов.

Это связано с тем, что при осаждении ионов из плазмы на поверхности мишени происходит образование соединений осаждаемых ионов с атомами газа остаточной атмосферы. При осаждении каждого последующего слоя и имплантации ионов распадаются соединения с низкой энергией связи, десорбируются свободные атомы, а сохраняются и накапливаются соединения с прочными связями. В результате формируются ионно-перемешанные слои с образованием новых соединений типа нитридов, карбидов, оксидов, в том числе карбонитридов и оксикарбонитридов.

Свободные атомы газов наблюдались только в поверхностном слое ( $50-100 \text{ нм}$ ), сравнимом с длиной проекционного пробега имплантируемых ионов. Это может быть связано с характером энерговыделения имплантируемых ионов, теряющих большую часть своей энергии в конце пробега. Соответственно в этом месте происходит эффективный синтез соединений. На стали Р6М5 наблюдали, кроме того, обогащение ионно-перемешанного слоя хромом и ванадием и образование их оксикарбонитридных соединений, что также приводит к упрочнению поверхности.

Исследования также показали, что в диапазоне температур мишеней  $50-400 \text{ }^\circ\text{C}$  состав покрытий не изменялся, за исключением кислорода, содержание которого уменьшается на  $15-20 \%$  при температуре мишеней выше  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Толщина ионно-перемешанного слоя составляет  $500-1500 \text{ нм}$  и при одинаковых условиях обработки определяется из результатов анализа оже-электронной спектроскопии (ОЭС) и вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС).

В качестве примера на рис. 2, а показаны распределения элементного состава (метод ОЭС), а на рис. 2, б — распределения соединений титана с преимущественным содержанием карбида, нитрида и оксида (метод ВИМС) по толщине исследуемого слоя, полученного при

одновременном плазменном осаждении ионов титана на молибденовую мишень и импульсном ионном перемешивании ионами титана, ускоренными до энергии 80 кэВ. Ионно-плазменное осаждение осуществлялось при напуске азота в камеру до давления  $10^{-4}$  Тор. На рис. 3 приведены результаты исследования элементного состава ионно-перемешанного слоя мишени

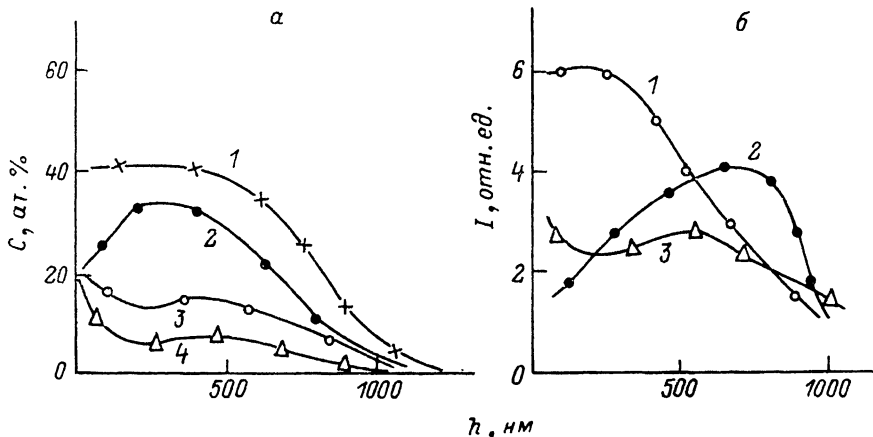


Рис. 2. Распределение внедренных элементов и их соединений в молибденовой мишени, изученное методами оже-спектроскопии (а) и вторичной ионной масс-спектрометрии (б).

а: 1 — Ti, 2 — N, 3 — C, 4 — O; б: 1 — TiN, 2 — TiO, 3 — Ti.

из  $\alpha$ -железа, обработанной аналогично ионами титана в том же режиме при напуске азота до давления  $10^{-4}$  Тор, но с охлаждением до 50 °С. Как видно, в слое до 1000 нм концентрация азота достигает в этом случае  $\sim 30$  ат.%. При тех же режимах обработки без напуска в камеру азота его концентрация в мишенях не превышает 1 ат.%. Концентрации углерода и кис-

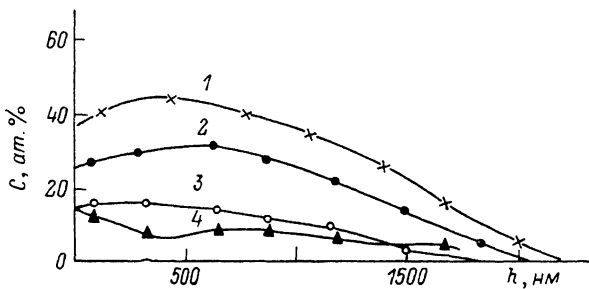


Рис. 3. Распределение элементного состава в мишени из  $\alpha$ -железа, изученное методом оже-спектроскопии.

1 — Ti, 2 — N, 3 — C, 4 — O.

лорода в обоих случаях близки, и их появление связано с паромасляным методом получения вакуума.

Таким образом, осаждение ионов, генерируемых вакуумно-дуговым разрядом без их доускорения, снижает тепловое воздействие на мишень и увеличивает количество осаждаемых на нее атомов остаточной атмосферы, а высокоэнергетическая имплантация ионов металла в растущее покрытие стимулирует протекание плазмохимических реакций и позволяет формировать карбонитридные покрытия (с зоной взаимного перемешивания 0.5—2 мкм) при температуре мишеней  $< 100$  °С и давлении реактивного газа  $\leq 10^{-4}$  Тор.

#### Список литературы

- [1] Самсонов Г. В., Эпик А. П. Тугоплавные покрытия. М.: Металлургия, 1973.
- [2] Аксенов А. И., Апузгин М. И., Голопа А. М. и др. // ПТЭ. 1988. № 5. С. 134.
- [3] Аксенов А. И., Пачковец Н. Г., Голопа А. М. // Тр. I Всесоюз. конф. «Модификация свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц». Томск, 1988. Т. 1. С. 159.