

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АЗОТА В ОБРАЗЦАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ПЛЕНОК Cr НА АЛЮМИНИЙ ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ ИОНАМИ АЗОТА

А.В. Гончаров, А.Г. Гугля, И.Г. Марченко*, И.М. Неклюдов

Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт"

**Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, (Харьков)*

Украина

Поступила в редакцию 4.09.2003

Работа посвящена разработке методов поверхностного упрочнения изделий из алюминиевых сплавов методом ионно-стимулированного осаждения пленок Cr-N. Авторами исследовано распределение азота в пленках и в алюминиевой подложке. Для исследования привлекались методы вторичной ионной масс-спектрометрии, ядерных реакций. Была разработана компьютерная модель, позволяющая адекватно описывать распространение азота при повышенных температурах в растущей пленке и сопрягающих слоях подложки. Установлено хорошее соответствие между полученными экспериментальными результатами и данными расчетов.

ВВЕДЕНИЕ

Ионное азотирование широко применяется как один из эффективных методов упрочнения поверхностных слоев материалов [1– 3]. Особый интерес вызывает ионное азотирование изделий из алюминия и алюминиевых сплавов [4]. Алюминий относится к материалам, широко применяемым в аэрокосмической области. Это обусловлено его легкостью, высокому отношению прочности к весу и низкой стоимостью. Однако алюминий демонстрирует низкие механические свойства поверхности, недостаточную твердость и износостойкость. Поэтому проблема придания поверхности изделий из алюминиевых сплавов, требуемых прочностных и трибологических свойств, является актуальной.

Для этих целей наряду с методами поверхностного азотирования в последние годы стали применяться комбинированные технологии, когда наряду с созданием поверхностного азотированного слоя дополнительно наносится покрытие с требуемыми свойствами [5 – 6]. Эти покрытия позволяют повысить износостойкость, увеличить сопротивляемость к воздействию агрессивных сред и пр.

Метод ионно-стимулированного осаждения с применением ускоренных ионов азота позволяет в одном производственном цикле выполнить обе вышеприведенные обработки. Существо метода заключается в том, что при нанесении пленки из паровой фазы она одновременно бомбардируется энергетическими ионами [7]. В процессе роста облучаемой пленки на поверхность осаждаются термически испаренные атомы, происходит внедрение как имплантированных ионов, так и осаждаемых атомов с созданием каскада атомных повреждений и ионным перемешиванием.

В качестве защитных покрытий широко применяются нитриды различных металлов [8 – 10]. Нитриды хрома, обладая высокой твердостью и коррозионной сопротивляемостью, являются хорошими кандидатами для создания защитных слоев.

Стойкость получаемых покрытий зависит от фазового и структурного состояния материала как в пленке, так и в сопрягающих слоях между пленкой и массивной подложкой. В свою очередь, фазовый состав определяется концентрацией внедренных элементов.

Целью данной работы являлось исследование распределения азота как в пленках Cr, осаждаемых при облучении ионами азота, так и в алюминиевой подложке, а так же разработка методов компьютерного прогнозирования изменения концентрации азота в системе пленка-подложка.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для ионно-стимулированного осаждения использовалась установка "Арго-1", оснащенная ионным источником пеннинговского типа [11]. Бомбардировка осаждаемого хрома осуществлялась ионами азота с энергией 30 кэВ при плотности тока 25 мкА/см². Ионный поток представлял собой смесь из 60 % молекулярных ионов и 40 % атомных.

Порошок хрома испаряли путем его нагрева электронным пучком. Температура подложки 50 – 300°C. Осаждение проводилось на поликристаллическую подложку алюминия. В экспериментах использовался порошок чистотой 99,98. Скорость осаждения непрерывно контролировалась по изменению сопротивления специально разработанных резистивных датчиков [12].

Вакуум в камере поддерживался в пределах $5 \div 8 \cdot 10^{-4}$ Па и создавался безмасляными средствами откачки. При включении источника ионов, вследствие напуска азота в его разрядную камеру, давление в рабочей камере составляло $4 \cdot 10^{-3}$ Па.

Послойный анализ покрытий осуществляли на промышленном масс-спектрометре вторичных ионов MS-7201M, который укомплектован квадрупольным анализатором и источником первичных ионов – ячейка Пеннинга с холодным катодом. В качестве первичных ионов использовали ионы Ag^+ с энергией 6 кэВ и плотностью тока от 0,5 мкА/см² до 5 мкА/см².

Концентрация внедренного азота определялась методом ядерных реакций на установке “СОКОЛ” [13] с помощью резонанса реакции $^{15}N(p, \alpha\gamma)$ при 429 кэВ.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Ранее в работе [14] была описана компьютерная программа для расчета концентрации азота в растущей пленке при низких температурах. В то же время в работе [15] концентрация азота при ионном азотировании рассчитывалась с учетом термической диффузии при травлении поверхности за счет распыления. В данной работе мы учли возможность термической диффузии имплантированного азота в растущей пленке Cr-N, осаждаемой на алюминиевую подложку.

В общем случае, при использовании непрерывных ионных источников, на поверхность материала падает атомно-молекулярный пучок с энергией E , составляющей обычно от одного до нескольких десятков кэВ. Так как энергия связи молекулы азота существенно ниже энергии пучка, то на поверхности происходит диссоциация молекул N_2 . Часть азота отражается от образца, таким образом, уменьшая поток внедренных атомов. Остальные ионы азота проникают вглубь материала. При взаимодействии атомов азота с поверхностью происходит распыление атомов мишени. В то же время за счет осаждающегося потока атомов Cr происходит рост пленки. В результате совмещения этих процессов поверхность образца движется со скоростью V . Имплантированные атомы азота распределяются по глубине с некоторым первоначальным распределением, определяемым процессами взаимодействия ионов азота с атомами мишени. Полученный профиль концентрации внедренных атомов в дальнейшем размывается за счет диффузионных процессов.

Концентрация азота находилась с помощью итерационного процесса. Весь образец условно разбивался на расчетные слои с характерной шириной $\Delta l = 5$ нм. При нанесении следующего слоя покрытия производился расчет скорости имплантации ионов азота $G(x)$ по глубине образца. При расчетах $G(x)$ предполагалось, что концентрация азота меняется дискретно и постоянна в каждом слое. Полученная зависимость $G(x)$ использовалась при численном решении диффузионного уравнения. Затем найденная концентрация азота использовалась при последующих расчетах $G(x)$.

В соответствии с равновесными диаграммами состояния систем Cr-N и Al-N [16] атомная плотность в пленке и подложке рассчитывалась следующим образом:

$$\begin{aligned} \rho_{Cr-N} &= x\rho_{Cr_2N} + (1 - 2x)\rho_{Cr}, \\ r_{Al-N} &= r_{Al_2N} + (1 - 2x)r_{Al}, \end{aligned}$$

где x – концентрация азота, ρ_{Al} – и ρ_{Cr} – плотность массивного алюминия и хрома, а ρ_{Al_2N} – и ρ_{Cr_2N} – фаз Al_2N и Cr_2N . После расчета новых концентраций азота и плотности образца по слоям производился следующий этап итерации.

Для расчета $G(x)$ использовалась программа компьютерного моделирования каскадов атомно-атомных соударений методом Монте-Карло SPURT [17], PC версия программы PERST [18]. Программа аналогична программе TRIM, но имеет другую программную реализацию. В программе SPURT процессы взаимодействия атомов и ионов моделируются методом парных соударений [19]. Значения для молекулярно-атомного потока ионов азота получались как линейная суперпозиция потоков 30 и 15 кэВ потоков с учетом процентного состава молекул и атомов азота [14]. Статистика для получения одного профиля составляла 10 тысяч частиц.

Изменение концентрации азота в системе пленка–подложка описывалось следующим уравнением:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(x, t) \frac{\partial C}{\partial x} \right) - V(t) \frac{\partial C}{\partial x} + G(x, t),$$

где $C(x)$ – концентрация азота, $D(x, t)$ – коэффициент диффузии, зависящий от координат и времени, $G(x, t)$ – плотность вводимых ионов в единицу времени. Уравнение диффузии решается в движущейся системе координат, связанной с поверхностью пленки. Координата x нормальна к поверхности образца. В неподвижной системе координат поверхность пленки движется со скоростью V . Второе слагаемое в правой части уравнения определяется выбором системы координат,

движущейся вместе с поверхностью твердого тела. Уравнение решалось численно при следующих начальных и граничных условиях:

$$C(x, 0) = 0; \quad C(x, t)_{x \rightarrow \infty} = 0;$$

то есть предполагалось отсутствие потока внедряемой примеси за пределы образца.

Если предположить, что диффузионные свойства примеси не зависят от ее концентрации, то в случае равномерного роста пленки зависимость коэффициента диффузии от координаты будет иметь следующий вид: $D(x, t) = D(x - Vt)$. Диффузионное уравнение на каждом шаге итерационного процесса решалось численно методом прямых, с использованием подпрограммы DMOLN из математической библиотеки IMSL [20]. Промежуточные значения $G(x, t)$ получали путем линейной аппроксимации между двумя ближайшими слоями. Использовалось следующее выражение для вычисления коэффициента диффузии азота в хrome в зависимости от температуры T [21]:

$$D = D_0 \cdot \exp(-\Delta H/RT),$$

где $D_0 = 0,016 \text{ см}^2/\text{с}$, $\Delta H = 27500 \text{ кал/моль}$, R – универсальная газовая константа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были проведены измерения концентрации азота при различных температурах на пленках различной толщины.

На рис. 1 приведены экспериментальные данные для пленки хрома, толщина которой существенно превышает пробег ионов азота в Cr. Пленка Cr-N осаждалась при бомбардировке ионами азота до толщины 400 нм. После этого испарение хрома прекращалось и проводилось дополнительное облучение ионами азота до дозы

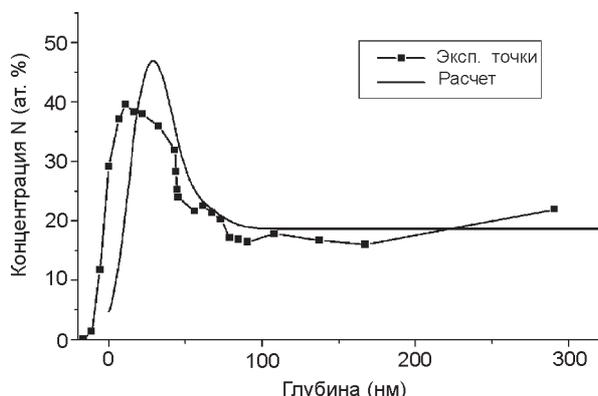


Рис. 1. Распределение азота в осадочной пленке хрома. Экспериментальные данные, полученные методом ядерных реакций нанесены кривой с маркерами, компьютерное моделирование – сплошная кривая. После осаждения со скоростью $0,24 \text{ нм/с}$ с одновременной ионной бомбардировкой до дозы $2,25 \cdot 10^{17} \text{ ион/см}^2$ проводилась дополнительная имплантация азота до дозы $0,37 \cdot 10^{17} \text{ ион/см}^2$.

10^{17} ион/см^2 . Осаждение проводилось при температуре 50°C . Подвижность азота при таких температурах невысока, так что в процессе осаждения не наблюдалось размытие профиля имплантированных ионов. На этом же рисунке приведены графики зависимости концентрации азота в пленке, полученные методом компьютерного моделирования. Видно, что расчетные и экспериментальные данные хорошо совпадают. Область неравномерного распределения азота составляет около 100 нм и определяется глубиной проникновения ионов азота в пленку хрома. При больших толщинах концентрация азота достигает своего стационарного значения, которое остается постоянным в растущей пленке.

Вблизи подложки ситуация более сложная, так как подложка и пленка имеют различные характеристики повреждаемости. Были проведены расчеты повреждаемости композита–пленка Cr-N – алюминиевая подложка. Растущая пленка хрома подвергалась бомбардировке атомами азота. Результаты представлены на рис. 2. Как

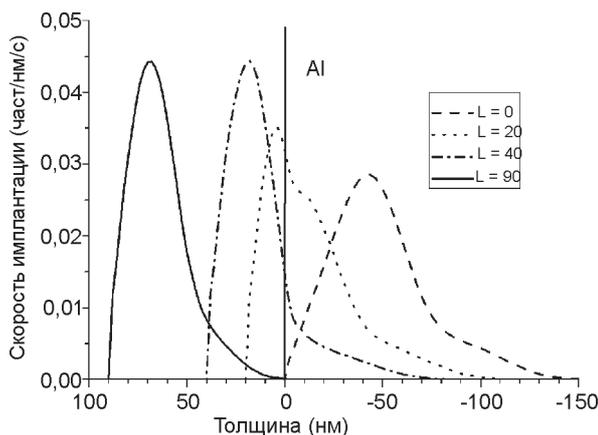


Рис. 2. Расчетные скорости имплантации азота при различных толщинах (L , нм) пленки Cr-N, нанесенной на алюминиевую подложку, температура осаждения -50°C . Отрицательные величины толщины соответствуют подложке.

следует из рисунка, с ростом пленки вид функции $G(x, t)$ так же изменяется. В хrome ионы азота задерживаются в узком слое, в результате чего $G(x, t)$ имеет большее максимальное значение в хrome, чем в алюминии. В то же время, в алюминии профиль имплантированных ионов азота шире, чем в осаждаемой пленке. Это происходит из-за различной тормозной способности азота в этих металлах. Как видно из рисунка, с ростом пленки происходит изменение формы профиля имплантации, так как часть ионов N задерживается растущей пленкой Cr. Длиннопробежная часть профиля определяется 40 % ионов N^+ , имеющих энергию в два раза выше, чем молекулярные ионы.

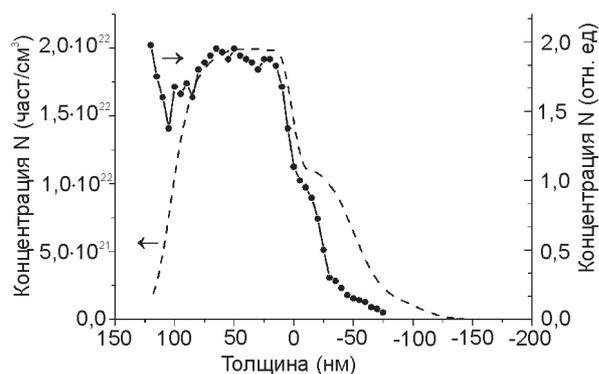


Рис.3. Данные по изменению относительной концентрации азота в алюминиевой подложке и пленке Cr-N, полученные методом ВИМС (нанесены маркерами), сплошная кривая – данные компьютерного моделирования. Левая ось ординат относится к расчетным данным. Отрицательные величины толщины соответствуют подложке. Плотность ионного тока – 25 мкА/см², скорость осаждения 0,1 нм/с, температура – 300° С.

На рис. 3 приведены результаты исследования изменения концентрации азота в хромовом покрытии, осаждаемом при температуре 300° С и одновременно облучаемом ионами азота. Маркерами отмечены данные относительной концентрации азота, полученные методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Нулевое значение координаты соответствует поверхности алюминиевой подложки. Как следует из рисунка, концентрация азота в пленке достигла постоянно-го стационарного значения, так как толщина пленки превышает толщину переходной зоны [22]. Обращает на себя внимание резкий рост концентрации азота на границе пленка–подложка, а так же перегиб в концентрационной кривой в алюминии на глубине около 25 нм. На этом же рисунке пунктирной линией нанесены данные компьютерных расчетов. Результаты расчетов хорошо соотносятся с экспериментальными данными и воспроизводят особенности концентрационной кривой азота. Особенности кривой распределения азота в подложке определяются в основном изменением вида функции $G(x)$ с ростом пленки.

Возле поверхности пленки наблюдается расхождение между расчетными и экспериментальными данными. Обнаруженное более высокое содержание азота, по сравнению с ожидаемым, подтверждает опубликованные нами ранее результаты по исследованию фазового состава Cr-N композита на начальной стадии его формирования в условиях ионного облучения [22]. Электронная микроскопия показала, что при температурах процесса выше 250° С формируются нитриды хрома CrN и Cr₂N. При этом расчетное содержание азота в пленке не должно было превышать 25 %. Возможно, увеличение температуры подложки

способствует более интенсивному внедрению азота из рабочей атмосферы камеры ($4 \cdot 10^{-3}$ Па по азоту) по механизму химсорбции.

Метод ВИМС не дает абсолютные величины концентраций. Для определения абсолютной величины концентрации азота в пленке и подложке нами использовался метод ядерных реакций (МЯР). На рис. 4 маркерами нанесены величины концентрации азота, полученные МЯР в пленке Cr-N, толщиной 150 нм и алюминиевой подложке. Температура осаждения составляла 300° С. Видно более глубокое проникновение азота вглубь подложки и отсутствие плато концентрации в осаждаемой пленке. Наблюдаемое изменение

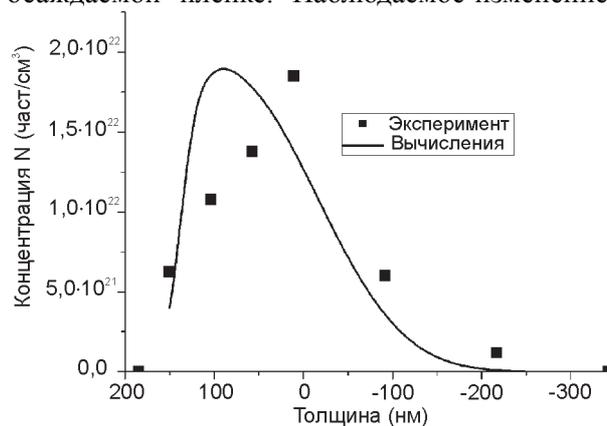


Рис. 4. Концентрация азота, измеренная методом ядерных реакций (нанесена маркерами), компьютерный расчет (сплошная кривая) в пленке Cr-N и подложке алюминия. Отрицательные величины толщины соответствуют подложке. Суммарная доза имплантированного азота – $2,0 \cdot 10^{17}$ ион/см², толщина пленки 150 нм, время нанесения 28 мин., температура осаждения – 300° С. Плотность ионного тока – 19 мкА/см², скорость осаждения 0,09 нм/с.

профиля концентрации может быть вызвано усилением диффузионных процессов с повышением температуры. На этом же рисунке сплошной кривой приведены данные компьютерного моделирования. Расчетные данные неплохо совпадают с экспериментальными по абсолютной величине. Несмотря на то, что при моделировании пришлось использовать более высокую температуру (400°С), чем в эксперименте, расхождение в положении пика залегания азота между экспериментальным и расчетным значительно. Объяснить, чем вызвано данное расхождение, в данный момент не представляется возможным. Обнаруженное расхождение не может быть объяснено в рамках используемой модели и требует дальнейшего исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано распределение азота в системе пленка Cr-N – подложка, получаемой ионно-

стимулированным осаждением хрома на алюминий. Для определения концентрации использовали ВИМС и ЯР методы. Установлены особенности в распределении азота на границе подложка-пленка. Показано, что перегибы в графиках концентрационных кривых на границе пленка-подложка при низких температурах связаны с различием в проникающей способности ионов азота в хром и алюминий. Проведено компьютерное моделирование изменения концентрации азота в растущей пленке Cr на алюминиевой подложке. Установлено хорошее соответствие как качественного хода концентрационных кривых, так и абсолютных значений достигаемых концентраций. Продемонстрирована возможность использования методов компьютерного моделирования для прогнозирования химического состава пленок, получаемых методом ионно-стимулированного осаждения в многослойных системах. Наблюдается некоторое расхождение между данными ВИМС и ЯР в области высоких температур. Для объяснения данных ЯР, демонстрирующих более глубокое проникновение азота, требуется привлечение механизма повышенной миграции азота в образцах. Это явление требует дальнейшего изучения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Научно-технологическому центру в Украине (STCU), который оказал финансовую поддержку данных исследований (грант № 2050).

ЛИТЕРАТУРА

- Riviere J.P., Meheust P., Villain J.P. et. al. High current density nitrogen implantation of an austenitic stainless steel//Surf. Coat. Techn.–2002. – Vol. 158 -159. – P. 99 -104.
- Vivek Joshi, Amit Srivastava, Rajiv Shivpuri and Edward Rolinski. Investigating ion nitriding for the reduction of dissolution and soldering in diecasting shot sleeves// Surf. Coat. Techn. –2003. – Vol. 163-164. – P. 668 -673.
- Riviere J.P., Meheust P., Villain J.P. Wear resistance after low energy high-flux nitrogen implantation of AISI 304L stainless steel// Surf. Coat. Techn. –2002. – Vol. 158 -159. – P. 647 -652.
- Moller W., Parascandola S., Telbizova T. et. al. Surface process and diffusion mechanisms of ion nitriding of stainless steel and aluminium// Surf. Coat. Tech. –2001. – Vol. 136. – P. 73 -79.
- Batista J.C.A., Godoy C., Matthews A. Impact testing of duplex and non-duplex (Ti,Al)N and Cr-N PVD coatings// Surf. Coat. Techn. –2003. – Vol. 163-164. – P. 353 -361.
- Baggio-Scheid V. H., G. de Vasconcelos, Oliveira M.A.S., Ferreira B.C. Duplex surface treatment of chromium pack diffusion and plasma nitriding of mild steel// Surf. Coat. Tech. –2003. – Vol. 163-164. – P. 313 -317.
- Ensinger W. Low energy ion assist during deposition – an effective tool for controlling thin film microstructure Nucl. Instr. And Meth.//In Phys. Rec. B 127/128. –1997. – P. 796 -808.
- Lousa A., Romero J., Martinez E. et al. Multilayer chromium/chromium nitride coatings for use in pressure die-casting//Surf. Coat. Tech. –2001. – Vol. 146-147. – P. 268-273.
- Fenker M., Balzer M., Вьчи R.V., Jehn H. A., Kappl H., Lee J.-J. Deposition of NbN thin films onto high-speed steel using reactive magnetron sputtering for corrosion protective applications//Surf. Coat. Tech. –2003. – Vol. 163-164. – P. 169 -175.
- Banakh O., Schmid P.E., Sanjinys R., Lйvy F., High-temperature oxidation resistance of Cr_{1-x}Al_xN thin films deposited by reactive magnetron sputtering// Surf. Coat. Tech. –2003. – Vol. 163 -164. – P. 57 -61.
- Гугля А.Г., Малыхин Д.Г., Марченко И.Г., Неклюдов И.М. Методические аспекты формирования двухкомпонентных материалов с использованием имплантационно-стимулирующей технологии // Металлофизика и новейшие технологии. – 2002. – Т. 24, №9. – С. 1295 -1304.
- Guglya A.G., Marchenko I.G., Malykhin D.G., Nekludov I.M. Production of Cr-N films by ion-assisted deposition technology: experiment and computer simulation// Surf. Coat. Tech. –2002. – Vol. 163-164. – P. 57-61.
- Бондаренко В.Н., Глазунов Л.С., Гончаров А.В., Зац А.В., Колот В.Я., Кузьменко В.В., Левенец В.В., Омельник А.П., Пистряк В.М., Сухоставец В.И., Щур А.А. Аналитическая установка для ядерно-физических методов //Научные ведомости. Белгородский государственный университет. Серия Физика. –2001.– № 2 (15).– С. 86 -92.
- Марченко И.Г., Гугля А.Г., Моделирование химического состава пленок Cr-N, получаемых с помощью технологии имплантационно-стимулированного осаждения // Научные ведомости. Сер. “Физика” Белгород. ун-т. – 2001. – № 2 (15). – С. 7 -12.
- Гугля А.Г., Марченко И.Г., Неклюдов И.М. Компьютерное моделирование образования азотированных слоев в железе при высокодозной ионной имплантации// Вестник Харьковского национального университета . Сер. “Ядра, частицы, поля”.– 2002. – Вып. 1(17), № 548. – С. 48 -52.
- Барабаш О.М, Коваль Ю.Н. Кристаллическая структура металлов и сплавов//К.: “Наукова думка”, 1986. – 598 с.
- Marchenko I., Sleptsov S., Khirnov I. Proceeding “Radiation solid state physics” II Interdisciplinary conference, Sevastopol, 1992; P. 42.

18. Nikiforov V., Pavlenko V., Slabospitsky R., Khirnov I., Simulation of sputtering the multicomponent solids under ion bombardment. Preprint M. TsNIIatominform. 1988; P.11.
19. Eckstein W. Computer Simulation of Ion-Solid Interaction //Springer-Verlag, Berlin, New York, London, 1991, P. 296.
20. Бартедьев О.В. Математическая библиотека IMSL, часть третья. – М.: “Диалог-МИФИ”, 2001. – 368 с.
21. Klein M.J. Diffusion Coefficient of Nitrogen in Chromium // J. Appl. Phys.– 1967. – Vol. 38, № 1. – P. 168 - 170.
22. Bendikov V.I., Guglya A.G., Marchenko I.G., Malykhin D.G., Neklyudov I.M. Mechanisms of forming the Cr–N composite in the unsteady-state stage of ion beam-assisted deposition process//Vacuum. – 2003. – Vol. 70, № 2 - 3. – P. 331 - 337.

**ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗПОДІЛУ АЗОТУ В ЗРАЗКАХ,
ОТРИМАНИХ ІОННО-СТИМУЛЬОВАНИМ
ОСАДЖЕННЯМ ПЛІВОК Cr НА АЛЮМІНІЙ ПРИ
БОМБАРДУВАННІ ІОНАМИ АЗОТУ.**

**О.В. Гончаров, О.Г. Гугля,
І.Г. Марченко, І.М. Неклюдов**

Робота присвячена розробці методів поверхневого зміцнення виробів з алюмінієвих сплавів методом іонно-стимульованого осадження плівок Cr-N. Авторами досліджений розподіл азоту в плівках та в алюмінієвій підкладинці. Для дослідження використовувалися методи вторинної іонної мас-спектрометрії, ядерних реакцій. Була розроблена комп'ютерна модель, що дозволяє адекватно описувати поширення азоту при підвищених температурах у зростаючій плівці та шарах підкладинки, які стикаються з нею. Встановлено хорошу відповідність між отриманими експериментальними результатами і даними розрахунків.

**INVESTIGATION OF NITROGEN DISTRIBUTION IN
SAMPLES OBTAINED BY ION-INDUCED
DEPOSITION OF CR FILM ON ALUMINUM UNDER
NITROGEN IONS BOMBARDMENT.**

**A.V. Goncharov, A.G. Guglya,
I.G. Marchenko, I.M. Neklyudov**

The object of the proposed paper is the development of methods of surface hardening of aluminum pieces produced by ion-induced deposition of Cr-N films. Authors investigated nitrogen distribution in films and in aluminum substrate. Methods of secondary ion mass-spectrometry and of nuclear reaction were used for this purpose. The procedure of computer simulation was developed that describes adequately nitrogen penetration in a growing film and in substrate interfacing layer. Agreement of obtained experimental results and of computer simulation data was established.