

Имплантация ионов газа и металла из разрядной системы на основе планарного магнетронного разряда

А.А. Черкасов^{1,*}, Е.И. Лунатов^{1,2}, Е.М. Окс¹, К.П. Савкин,¹ В.О. Семин^{2,3}, М.В. Шандриков¹

¹Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

³Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

*alekscherkasov96@gmail.com

Аннотация. Исследован универсальный ионный источник на основе сильноточного импульсного магнетронного разряда с дополнительной инжекцией электронов, ускоренных в прикатодном слое. Определены режимы генерации плазмы с преобладанием как ионов газа, так и ионов металла. Проведена имплантация ионами хрома в образцы авиационной стали ВНС-5, и потенциометрическим методом исследована коррозионная стойкость данной стали. Проведена имплантация ионов азота в алмазные образцы, и исследованы оптические характеристики алмазных образцов. Продемонстрирована принципиальная возможность использования сильноточного импульсного магнетронного разряда в качестве универсального ионного источника ионов газа и металла, при этом изменение ионного состава пучка достигается за счет варьирования параметров основного и вспомогательного разрядов, без изменения электродной системы и источников электропитания.

Ключевые слова: магнетронный разряд, инжекция электронов, ионная имплантация.

1. Введение

Ионная имплантация является гибким и универсальным методом поверхностной модификации. Для получения пучков ионов газа и металла используют различные по своему принципу работы системы. Так, например, для формирования пучков ионов газа чаще всего используются системы на основе тлеющего разряда и системы с термоэмиссионным катодом [1–2]. В качестве источников ионов металлов широкое распространение получили системы на основе вакуумной дуги с катодным пятном [3–4]. Однако, несмотря на широкую номенклатуру ионных источников, представляют интерес универсальные разрядные системы, позволяющие формировать пучки ионов как газа, так и металла в одном устройстве без существенной адаптации электродной системы и тем более замены самого источника плазмы. В широко исследуемом последние годы сильноточном импульсном магнетронном разряде (HIPIMS) доля металлического ионного компонента может достигать 90–95% (т.н. режим «самораспыления»). Однако генерация плотной плазмы с преобладанием газовых ионов в одноступенчатом магнетронном разряде затруднена. Ранее было показано, что дополнительная инжекция электронов, ускоренных в катодном слое магнетрона, является эффективным способом независимого регулирования параметров магнетронного разряда по току, напряжению и рабочему давлению [5]. В настоящей работе продемонстрирована возможность использования данного принципа в ионном источнике на основе магнетронного разряда с целью проведения процессов имплантации как ионов газа, так и ионов металла. Дополнительно, продемонстрировано положительное влияние ионно-пучковой обработки на коррозионные характеристики авиационной стали ВНС-5 в морской среде.

2. Описание экспериментальной установки

Принципиальная схема ионного источника на основе сильноточного импульсного магнетронного разряда с инжекцией электронов из плазмы вакуумной дуги представлена на Рис. 1. Мишень-катод магнетрона 5 устанавливалась на водоохлаждаемый корпус, изготовленный из нержавеющей стали. Диаметр мишени составлял 120 мм при толщине 3 мм.

В центре мишени магнетрона было выполнено отверстие диаметром 1.5 мм, через которое осуществлялась инжекция электронов в область магнетронного разряда. Электроны из плазмы эмиттерного разряда, проходя через апертуру мишени, ускорялись в прикатодном слое магнетронного разряда, после чего осуществляли ионизацию как атомов рабочего газа, так и распыленных атомов материала мишени. Для анализа масс-зарядового состава плазмы магнетронного разряда использовался времяпролетный масс-спектрометр. Более детально принцип работы сильноточного импульсного магнетронного разряда с инжекцией электронов, а также методика измерения масс-зарядового состава плазмы магнетронного разряда времяпролетным спектрометром описана ранее в работе [5].

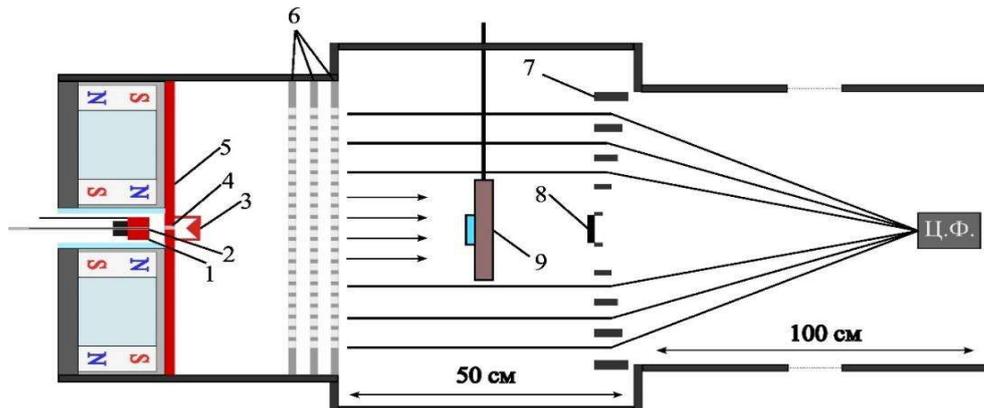


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – поджигающий электрод; 2 – катод вакуумно-дугового разряда; 3 – отражающий электрод; 4 – эмиссионная апертура; 5 – мишень-катод магнетрона; 6 – трех-электродная ионно-оптическая ускоряющая система; 7 – система фокусировки ионного пучка; 8 – центральный экран; 9 – подложкодержатель.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Как уже было показано ранее, инжекция дополнительных электронов в разрядный промежуток позволяет стабилизировать сильноточную форму импульсного магнетронного разряда в области предельно низких значений рабочего давления, вплоть до 0.2 мТорр. При фиксированных значениях рабочего давления и тока магнетрона, наличие дополнительных электронов в разрядном промежутке ожидаемо приводит к снижению напряжения горения, необходимого для поддержания тока заданной величины. С точки зрения генерации плазмы, в которой необходимо обеспечить высокую долю ионов металла, снижение напряжения магнетрона нежелательно, поскольку при этом снижается энергия ионов и количество распыленных атомов металла. По этой причине ток инжектированных электронов должен быть минимальной величины, достаточной только для стабилизации разряда в области низкого давления без существенного снижения напряжения разряда. Снижение рабочего давления в совокупности с высокой амплитудой тока разряда и высокого напряжения магнетрона обеспечивает интенсивное распыление материала мишени и его последующую ионизацию, в том числе дополнительно инжектируемыми электронами.

Для генерации плотной плазмы с доминированием газового ионного компонента необходимо обеспечить сильноточную низковольтную форму магнетронного разряда. Такой «нераспыляющий» режим можно считать противоположным к режиму «самораспыления». При этом, с одной стороны, напряжение разряда должно быть минимальным для снижения ионного распыления мишени и уменьшения «примеси» ионов металла. С другой стороны, максимум сечения ионизации большинства рабочих газов (аргон, азот, кислород) лежит в диапазоне 80–100 эВ. При этом величина катодного падения в магнетронном разряде низкого давления, обеспечивающая энергию электронов, составляет $(0.8-0.9) \cdot U_{разр}$ [6]. Принимая во

внимание все эти обстоятельства, можно сделать вывод, что оптимальные значения напряжения для «нераспыляющего» магнетронного разряда должны лежать в диапазоне 150-200 В. Для того, чтобы обеспечить столь существенное снижение напряжения магнетронного разряда в сильноточной форме необходимо значительно увеличить количество инжектируемых в магнетронный разряд электронов. Дополнительным положительным фактором, обеспечивающим увеличение доли газового ионного компонента в плазме, можно рассматривать увеличение средней температуры плазменных электронов при снижении давления и смещение высокоэнергетического хвоста функции максвелловского распределения в сторону больших энергий [7]. Это, в свою очередь, увеличивает количество электронов способных к ионизации рабочего газа, имеющего больший потенциал ионизации по сравнению с металлом.

Для имплантации авиационной стали ВНС-5, фазово-химический состав и свойства которой описаны в [8], ионами хрома параметры магнетронного разряда выбирались таким образом, чтобы доля металлических ионов в плазме магнетронного разряда по отношению к ионам рабочего газа была преобладающей. Для этого амплитуда тока магнетронного разряда устанавливалась на уровне 40 А, а рабочее давление снижалось до 0.4 мТорр. В этих условиях доля ионов хрома в плазме магнетронного разряда составляла порядка 80–90% (Рис. 2). Ускоряющее напряжение составляло 30 кВ. С учетом, что доля двухзарядных ионов в плазме магнетронного разряда не превышала 5%, средняя энергия ионов хрома в плазме магнетрона составляла 1.05–1.1. Таким образом, энергия ускоренных ионов практически соответствовала ускоряющему напряжению. Все образцы перед имплантацией проходили ультразвуковую очистку (20 мин) в дистиллированной воде. При имплантации образцы располагались на перемещаемом подложкодержателе (обозначен цифрой «9» на Рис. 1) из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Экспозиционная доза составляла $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. После имплантации образцы выдерживались в вакууме 12 ч. Электрохимические эксперименты выполняли на потенциостате Р-40Х (Electrochemical instruments, Россия) в трехэлектродной ячейке. Скорость линейной развертки потенциала составляла 1 мВ/с. Фоновым электролитом служил 3.5 (масс. %) раствор хлорида натрия. Морфологию поверхности образцов исследовали на растровом электронном микроскопе Apreo 2 S (Thermo Fisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Имплантация алмаза ионами азота проводилась в таких условиях, чтобы доля ионов рабочего газа была преобладающей по отношению к ионам металла. Амплитуда тока магнетронного разряда в данных экспериментах варьировалась в диапазоне 12–17 А, ток инжекции составлял 4.2 А, а рабочее давление составляло 0.3–0.4 мТорр. В таких условиях доля ионов азота в плазме магнетронного разряда составляла порядка 90–95% (Рис. 3). Ускоряющее напряжение составляло 30 кВ. Время обработки варьировалась от 18 сек до 28800 сек для достижения экспозиционной дозы от $2 \cdot 10^{14}$ до $2 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{см}^2$ соответственно. После имплантации образцы выдерживались в вакууме 12 ч.

На Рис. 4 приведены потенциодинамические поляризационные кривые исследуемых образцов. Обнаружено, что образцы стали ВНС-5, отличающиеся способом поверхностной обработки (механическая полировка, ионная имплантация илиВДИИ), характеризуются областью пассивного состояния, заключенной между пунктирными линиями (Рис. 4). В образце ВНС-5^{мех} с механически полированной поверхностью наблюдается пробы оксидной пленки при достижении потенциала $E_{br} = +340 \text{ мВ}$, что сопровождается резким увеличением плотности анодного тока. При потенциале $E = +600 \text{ мВ}$ скорость анодного окисления стали замедляется, что указывает на перепассивацию наружного слоя. В образце ВНС-5^{ВДИИ}, напротив, значения анодных токов за пределами области пассивного состояния оказываются существенно меньше во всем диапазоне приложенных потенциалов. При этом в анодной

области поляризационной кривой фиксируются изломы и локальные возрастания плотности тока, что обусловлено возникновением на поверхности ионно-модифицированной стали очагов язвенной (питтинговой) коррозии. С помощью метода экстраполяции Тафеля были получены значения плотности коррозионных токов ($J_{кор}$) и потенциала коррозии ($E_{кор}$). Установлено, что коррозионные характеристики подложек ВНС-5 заметно отличаются значениями плотностей тока коррозии: для стали после ВДИИ $J_{кор}$ оказывается в ~13 раз меньше, чем у исходного образца. Это свидетельствует о более медленном протекании коррозионных процессов в образце ВНС-5^{ВДИИ}.

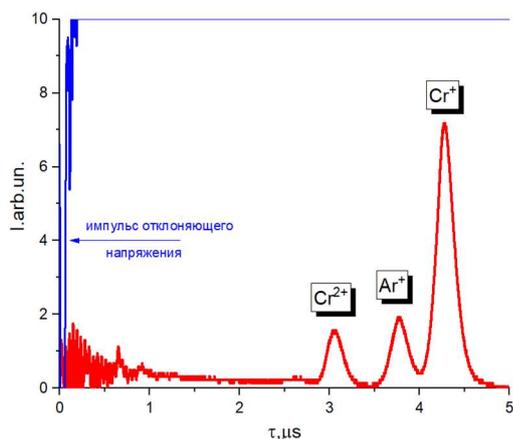


Рис. 2. Оциллограмма ионного тока коллектора времяпролетного спектрометра.
 $I_{Mag} = 40 \text{ A}, I_{инж} = 1.3 \text{ A}.$

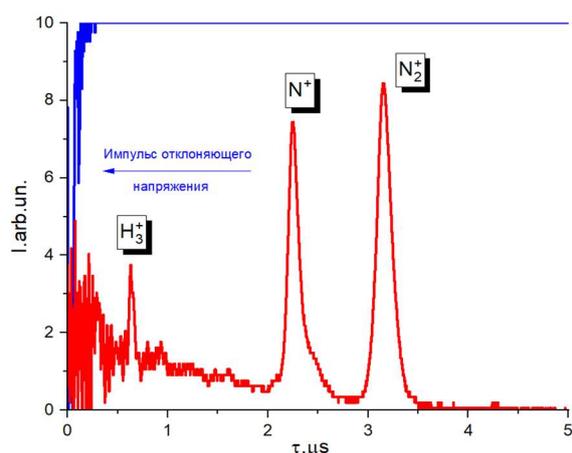


Рис. 3. Оциллограмма ионного тока коллектора времяпролетного спектрометра.
 $I_{Mag} = 15 \text{ A}, I_{инж} = 4.2 \text{ A}.$

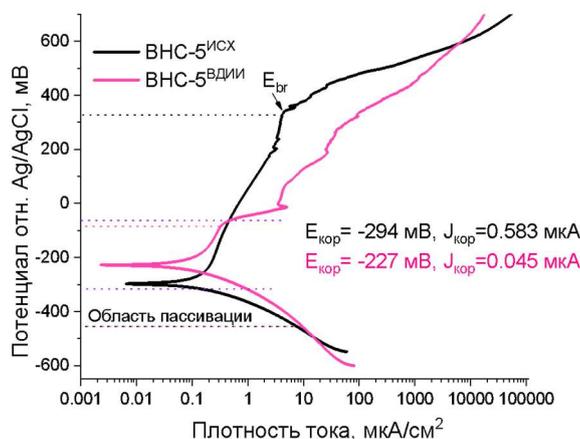


Рис. 4. Потенциодинамические поляризационные кривые в растворе 3.5 масс. % NaCl образцов стали ВНС-5 с исходной поверхностью (ВНС-5^{исх}) и после ионно-пучковой обработки (ВНС-5^{ВДИИ}).

РЭМ изображения (Рис. 5) коррозионных повреждений на поверхности образцов свидетельствуют о том, что основным механизмом коррозии является питтинговая коррозия. Размеры отдельных питтингов достигают ~150–200 мкм. При этом в образце ВНС-5^{исх} глубина язвенных повреждений превышает 100 мкм, тогда как в ВНС-5^{ВДИИ} глубина питтингов ограничена ≤ 50 мкм. Несмотря на процессы перепассивации, в хлорид-содержащих растворах данная марка стали подтверждена точечной коррозией, сопровождающейся окислением железа до Fe^{2+} и Fe^{3+} и выходом соответствующих ионов в раствор. Предположительно, эффект кратного повышения коррозионной стойкости после

ионно-пучковой обработки связан с формированием сплошных оксидных пленок на основе оксидов Cr_2O_3 , обладающих более выраженными диэлектрическими свойствами.

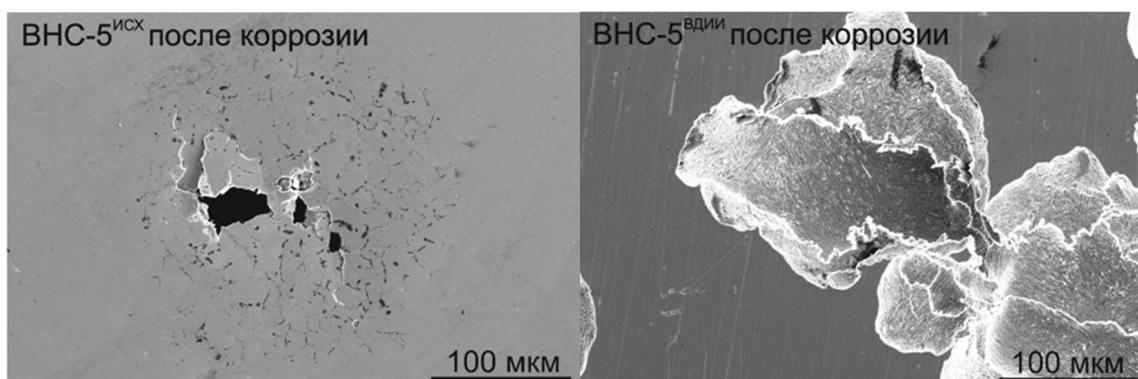


Рис. 5. РЭМ изображения типичных коррозионных повреждений образцов стали ВНС-5 с исходной поверхностью (ВНС-5^{исх}) и после ионно-пучковой обработки (ВНС-5^{вдии}).

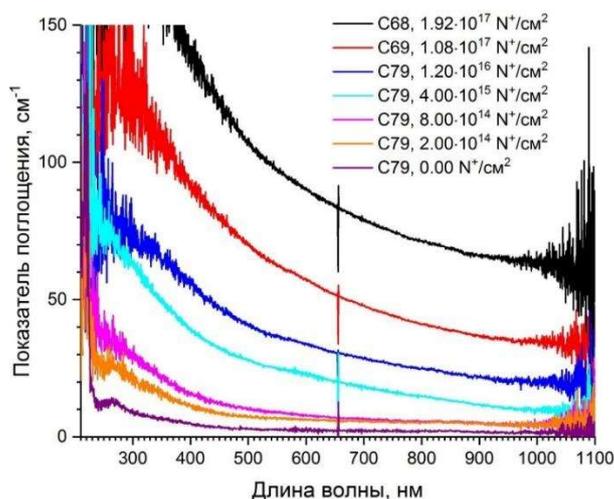


Рис. 6. Спектры поглощения номинально беспримесных алмазных образцов, подвергнутых ионной имплантации азота с дозами от $2 \cdot 10^{14}$ до $2 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$.

На Рис. 6. приведены спектры оптического поглощения номинально беспримесных алмазных образцов, подвергнутых различным дозам ионной имплантации азота (от $2 \cdot 10^{14}$ до $2 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$). Наблюдается тенденция увеличения поглощения в УФ и видимой области спектра. В диапазоне доз имплантации от $8 \cdot 10^{14}$ до $4 \cdot 10^{15} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ происходит резкое увеличение оптического поглощения во всем спектральном диапазоне измерений. Ввиду того, что донорный уровень замещающего азота расположен на 1.7 эВ ниже дна зоны проводимости, что соответствует $\sim 730 \text{ нм}$ в спектре поглощения, то рост поглощения при больших длинах волн, по-видимому, вызван графитизацией алмаза. Для проверки этой гипотезы будут проведены дополнительные исследования.

4. Заключение

Показана принципиальная возможность использования сильноточного импульсного магнетронного разряда с внешней инжекцией электронов, ускоренных в прикатодном слое, в качестве универсального ионного источника. Дополнительная инжекция электронов позволяет в одной разрядной системе реализовать условия для получения как пучков ионов газа, так и ионов металла. Проведена имплантация ионами хрома поверхности авиационной

стали ВНС-5. После ионно-пучковой обработки наблюдается значительное увеличение коррозионной стойкости стали (в ~ 13 раз), что, по-видимому, связано с формированием сплошных оксидных пленок на основе Cr_2O_3 . Образцы алмаза, после имплантации ионами азота, демонстрировали резкое увеличение оптического поглощения во всем спектральном диапазоне измерений.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FWRM-2021-0006).

5. Список литературы

- [1] I.G. Brown, *The physics and technology of ion sources*, John Wiley & Sons, 2004.
- [2] E.M. Oks, A.V. Vizir, and G.Y. Yushkov, Low-pressure hollow-cathode glow discharge plasma for broad beam gaseous ion source, *Review of scientific instruments*, vol. **69**, 853, 1998; doi: 10.1063/1.1148580
- [3] I.G. Brown, The metal vapor vacuum arc (MEVVA) high current ion source, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. **32**, 1723, 1985; doi: 10.1109/TNS.1985.4333703
- [4] A. Anders, G.Y. Yushkov, Ion flux from vacuum arc cathode spots in the absence and presence of a magnetic field, *Journal of Applied Physics*, vol. **91**, 4824, 2002; doi: 10.1063/1.1459619
- [5] M.V. Shandrikov, A.A. Cherkasov, E.M. Oks, A.V. Vizir, and D.B. Zolotukhin, Low-pressure high-current pulsed magnetron discharge with electron injection from a vacuum arc plasma emitter, *Vacuum*, vol. **219**, 112721, 2024; doi: 10.1016/j.vacuum.2023.112721
- [6] O. Baranov, et al., Low-pressure planar magnetron discharge for surface deposition and nanofabrication, *Physics of plasmas*, vol. **17**, 053509, 2010; doi: 10.1063/1.3431098
- [7] S.M. Rossnagel, H.R. Kaufman, Langmuir probe characterization of magnetron operation, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. **4**, 1822, 1986; doi: 10.1116/1.573947
- [8] T. Dorofeeva, V. Semin, T. Gubaidulina, A. Voronov, B. Ngo, and V. Sergeev, Structure and corrosion properties of multilayer metal/nitride/oxide ceramic coatings formed on austenitic-martensitic steel by magnetron deposition, *Thin Solid Films*, vol. **798**, 140380, 2024; doi: 10.1016/j.tsf.2024.140380