

Синтез покрытий на основе бора методом электронно-лучевого испарения форвакуумным источником электронов в среде реактивных газов

Ю.Г. Юшков^{1,2,*}, А.А. Андронов², Г.Ю. Юшков¹

¹ Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055, Томск, Россия

² Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, Россия

*GYushkov@opee.hcei.tsc.ru

Аннотация. Бинарные соединения бора, такие как нитрид, оксид или карбид бора, обладают полезными функциональными свойствами и получение таких покрытий на поверхности представляется интересной задачей. Для получения таких покрытий был использован метод электронно-лучевого испарения мишени из чистого бора с помощью форвакуумного плазменного источника электронов в среде реактивных газов: азота, кислорода или пропана. Для достижения стабильной работы электронного источника при интенсивном испарении мишени из бора и напуске реактивных газов источник электронов был дистанцирован от области испарения мишени. Кроме этого, в разрядную систему источника напускался инертный гелий, а реактивные газы подавались в область синтеза покрытия. Это обеспечило стабильное функционирование источника при синтезе таких покрытий. Приведены характеристики электронного источника, скорости нанесения покрытий и их параметры.

Ключевые слова: электронно-лучевой метод нанесения покрытий, синтез покрытий бора, нитрид бора, оксид бора, карбид бора.

1. Введение

Форвакуумные плазменные источники электронов способны обеспечить электронно-лучевой нагрев и испарение мишеней не только из металлов, но и из материалов с высоким удельным сопротивлением, например, из бора [1]. При испарении мишени, выполненной из чистого кристаллического бора, его пары и атомы рабочего газа, образующие атмосферу вакуумной камеры, частично ионизируются и это делает возможным получение покрытий на основе бора на поверхности за счет осаждения на ней атомов и ионов из этой плазменно-паровой фазы [2]. Бинарные соединения бора, такие как нитрид, оксид или карбид бора, обладают полезными функциональными свойствами, и получение покрытий этих соединений бора на поверхности представляется интересной задачей [3–5]. Для получения таких покрытий возможно использование электронного источника, функционирующего в атмосфере кислорода, азота или углеродосодержащего газа, например, пропана. Однако функционирование самого электронного источника в среде таких реактивных газов связано с проблемами поддержания стабильного горения разряда с полым катодом и высокой электрической прочности ускоряющего промежутка. Реактивные газы могут вступать в соединения не только с наносимым на поверхность покрытием бора, но и с электродами разрядной и ускоряющей систем самого электронного источника, приводя к образованию на их поверхности соединений на основе нитридов, карбидов или оксидов. Образование этих соединений на поверхности электродов ведет к нестабильному функционированию разряда и к увеличению частоты пробоев ускоряющего промежутка. Кроме этого, испарение мишени из бора и осаждение его на электродах источника также ведет к этим нежелательным явлениям и затрудняет стабильную работу устройства. Для достижения стабильной работы электронного источника был использован следующий подход. Во-первых, источник электронов был дистанцирован от области испарения мишени дополнительной трубой дрейфа электронного пучка с ведущим аксиальным магнитным полем. Во-вторых, в разрядную систему источника напускался буферный инертный газ-гелий, а реактивные газы подавались только в область синтеза покрытия на подложке. Эти меры обеспечили стабильное функционирование форвакуумного плазменного источника при синтезе покрытий на основе бора с реактивными газами.

2. Экспериментальное оборудование и его характеристики

Процесс нанесения покрытия осуществлялся с помощью форвакуумного плазменного источника электронов, подробно рассмотренного в работах [1, 2]. Схема экспериментальной установки представлена на Рис. 1а, а её фотография на Рис. 1б.

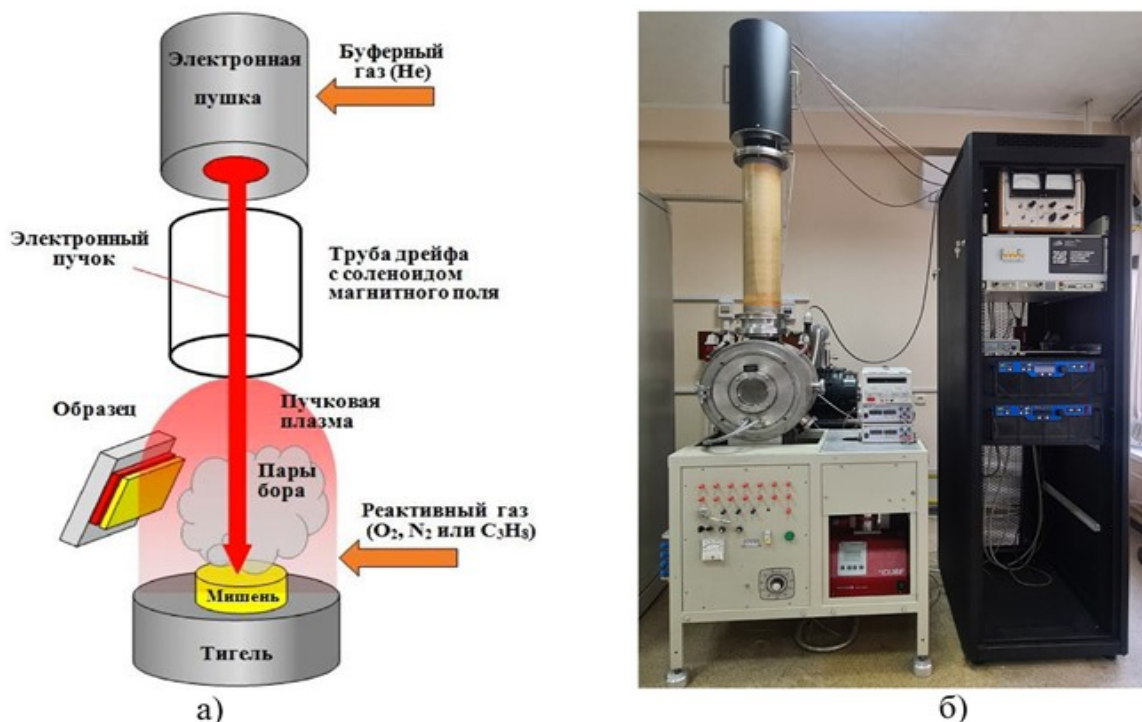


Рис.1. Принципиальная схема (а) и фотография экспериментальной установки (б) для осаждения покрытий бора в среде реактивных газов электронно-лучевым методом с помощью форвакуумного плазменного электронного источника.

Мишень была изготовлена из порошка чистого (99.7 ат. %) кристаллического бора с размером кристаллов 1–20 мкм методом горячего прессования под давлением, и она отличалась хрупкостью. При резком повышении её температуры могло происходить её разрушение за счет возникающих термоупругих напряжений. Для предотвращения этого была разработана процедура нагрева мишени, при которой мощность в области фокуса электронного пучка постепенно повышалась за счет регулировки тока и энергии электронов пучка, при этом температура в области нагрева контролировалась пирометром Raytek-ММ1-МН. Вначале температура мишени повышалась до 900 °С и такая температура поддерживалась в течение 100–200 с для выравнивания температурного поля мишени. Затем температура мишени медленно повышалась со скоростью около 5–10 °С/с до температуры плавления бора (2100 °С). После этого плотность мощности электронного пучка на поверхности постепенно увеличивалась до обеспечения температуры 2300–2500 °С, при которой начиналось интенсивное испарение материала мишени, что обеспечивало синтез покрытия бора на поверхности подложки. При нанесении покрытия было важно, чтобы температура области расплава не превышала 3000 °С, поскольку при превышении этого порога могло происходить взрывное вскипание ванны расплава с образованием большого количества капель, загрязняющих поверхность наносимого слоя бора на подложке.

При нанесении покрытий бора его осаждение происходит не только на подложку, но и на электроды ускоряющей и разрядной системы электронного источника. Поскольку в холодном состоянии бор является материалом с высоким удельным сопротивлением уровня

10 МОм×см, нанесение покрытий бора, имеющих диэлектрические свойства, на электроды электронного источника ведет к повышенному дугообразованию за счет известного механизма зарядки диэлектрических включений потоком заряженных частиц из плазмы и возникновению микропробоев этих включений. Это, в свою очередь, приводит к дугообразованию и нестабильному горению разряда, а также к увеличению количества пробоев ускоряющего промежутка, что ухудшает стабильную работу устройства. Для уменьшения этого эффекта электронный источник был дистанцирован от испаряемой мишени за счет использования дополнительной трубы дрейфа электронного пучка, выполненной из немагнитной нержавеющей стали, которая была дополнительно установлена на вакуумную камеру. Длина трубы составляла 70 см, при её внутреннем диаметре 14 см. На внешней поверхности трубы был намотан соленоид магнитного поля с индукцией в его центре около 2 мТл. Магнитное поле соленоида обеспечивало дополнительную фокусировку пучка на поверхность мишени. При использовании дополнительной трубы дрейфа расстояние от области испарения до ускоряющего промежутка электронного источника было увеличено в 4 раза, что уменьшило скорость нанесения покрытий бора на поверхность электродов источника более чем на порядок величины и решило проблему нестабильной работы источника при осаждении слоев бора на его электроды.

При использовании реактивных газов (кислорода, азота или пропана) на поверхности электродов электронного источника могут образовываться слои нитридов, оксидов и карбидов, которые, как и бор, имеют диэлектрические свойства. Это также может приводить к нестабильной работе электронного источника. Так, например, при напуске в полый катод источника пропана или азота через несколько минут работы напряжение горения разряда повышается свыше 800 В и разряд перестает функционировать. В случае кислорода наблюдаются регулярные переходы разряда в дуговой режим, что зачастую приводит к его погасанию. Очистка рабочей поверхности полого катода на короткий период восстанавливает работу источника, но при функционировании источника эти нежелательные явления возникают вновь. При использовании в качестве рабочего газа источника инертного гелия наблюдались только отдельные единичные пробой, а при использовании реактивных газов наблюдалось большое количество пробоев ускоряющего промежутка (Рис. 2а). Очевидно, что такой режим работы источника является аварийным, и он не может быть использован при синтезе покрытий бора.

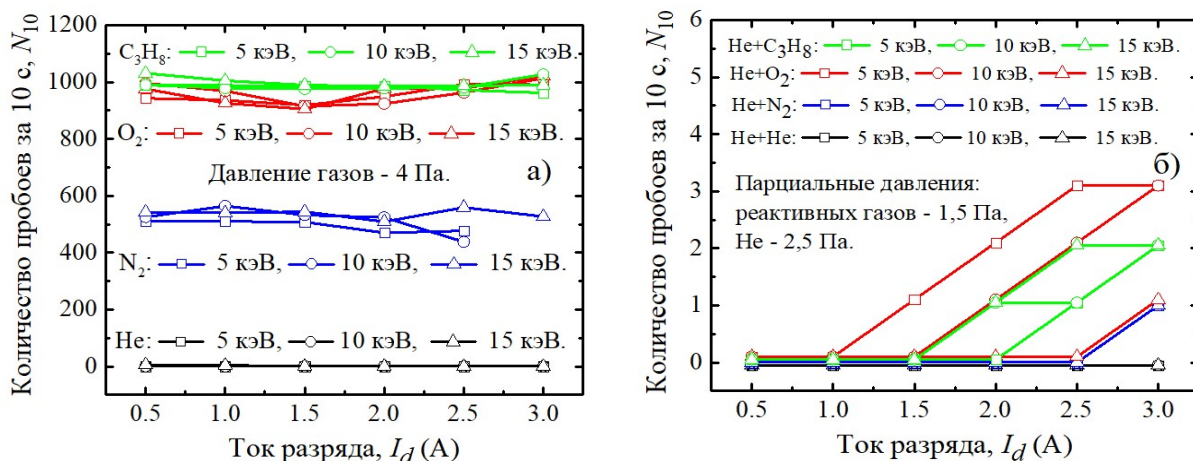


Рис. 2. Зависимости количество пробоев ускоряющего промежутка форвакуумного электронного источника за 10 с от тока разряда при различных ускоряющих напряжениях. Напуск реактивного газа в полый катод источника (а). Напуск буферного газа (гелия) в полый катод источника и реактивного газа в область испаряемой мишени из бора (б).

Для решения проблемы пробоев в полой катод электронного источника подавался буферный газ-гелий с расходом около $3.5 \text{ см}^3/\text{мин}$, контролируемым регулятором расхода газа Horiba Sec-E40. При этом давление в вакуумной камере, откачиваемой насосом со скоростью откачки 20 л/с , повышалось до 2.5 Па . При нанесении покрытий поток реактивного газа с расходом около $2 \text{ см}^3/\text{мин}$ подавался в область испаряемой мишени из бора, при этом давление в вакуумной камере повышалось до 4 Па . Таким образом, в области электродов электронного источника присутствовал в основном гелий и процесс образования нитридов, оксидов или карбидов на их поверхности резко замедлялся. Это обеспечивало стабильное горение разряда и резко снижало количество пробоев ускоряющего промежутка (Рис. 2б), число которых даже при использовании наиболее активного кислорода при максимальных параметрах разряда и ускоряющего напряжения не превышало 0.3 пробоев/с . При токе разряда менее 1 А , наблюдались только отдельные единичные пробои и такой режим работы электронного источника был выбран для процесса синтеза покрытия бора на подложку. Обеспечение устойчивого функционирования форвакуумного плазменного источника электронов при электронно-лучевом испарении бора в среде реактивных газов позволило провести исследование характеристик и параметров процесса электронно-лучевого испарения бора в среде реактивных газов, а также параметров процесса нанесения покрытий бора и свойств таких покрытий. ВАХ разряда плазменного источника и ВАХ самого электронного источника представлены на Рис. 3.

Различие зависимостей ВАХ разряда при напуске в область мишени гелия и других газов свидетельствует о том, что напуск реактивного газа в область мишени влияет на разряд. По-видимому, это связано с состоянием поверхности полого катода, так как известно, что небольшая адсорбция атомов активных газов на поверхность электрода может приводить к изменению коэффициента вторичной ионно-электронной эмиссии, а, следовательно, и напряжения горения разряда [6]. Различия в ВАХ источника при напуске различных газов менее выражено, так как в этом случае все определяется эмиссией электронов из плазмы разряда, концентрация которых в эмиссионной плазме при заданном токе разряда примерно одинакова.

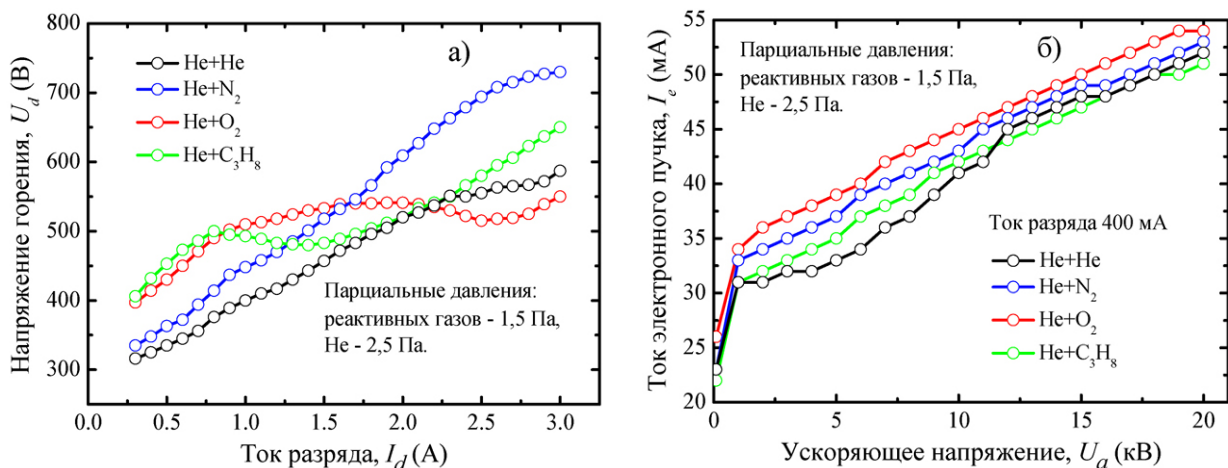


Рис. 3. ВАХ разряда электронного источника при напуске буферного газа (гелия) в полой катод источника и реактивного газа в область испаряемой мишени из бора (а) и ВАХ источника при таких условиях (б).

3. Синтез и свойства покрытий бора, наносимых в среде реактивных газов

Покрытия в среде реактивных газов наносились на подложки из титана, размещенные на расстоянии 20 мм от фокуса электронного пучка на мишени из бора. Энергия электронов пучка была 11 кэВ , мощность—около 1 кВт , плотность мощности в фокусе пучка — уровня

10 кВт/см². Параметры процесса нанесения покрытий и их свойства приведены в Таблице 1. Фотографии поверхности полученных покрытий приведены на Рис. 4, а морфология поверхности на Рис. 5.

Таблица 1. Параметры процесса нанесения покрытий и их свойства. Δx - толщина покрытия, G – скорость нанесения покрытия, Ra –шероховатость, Rz –высота неровностей, Rpk –высота выступов, Θ –класс шероховатости по ГОСТ 2789, H –микротвердость, E –модуль Юнга.

Образец	Δx , мкм	G , мкм/мин	Ra , мкм	Rz , мкм	Rpk , мкм	Θ	H , ГПа	E , ГПа
He+He	6	1.2	0.11	0.26	1.72	10в	17.6	171
He+N ₂	7	1.4	0.20	0.46	2.42	10а	20.2	196
He+O ₂	6.5	1.3	0.06	0.205	0.72	11в	19.3	209
He+C ₃ H ₈	4	0.8	0.36	1.09	1.94	9а	19.1	212

При нанесении покрытий бора в среде реактивных газов атомы этих газов присутствовали в составе покрытия, что может быть объяснено формированием нитридов, карбидов или оксидов при синтезе покрытий в среде азота, кислорода или пропана. В случае напуска азота на поверхности были обнаружены кристаллические структуры с размерами до 20 мкм, что может быть связано с формированием на поверхности нитрида бора. Именно поэтому микротвердость покрытия в этом случае была наибольшая. Но несмотря на формирования таких соединений сама поверхность покрытий была достаточно гладкая и даже в случае азота размер таких неоднородностей был на два порядка величины меньше толщины покрытия.

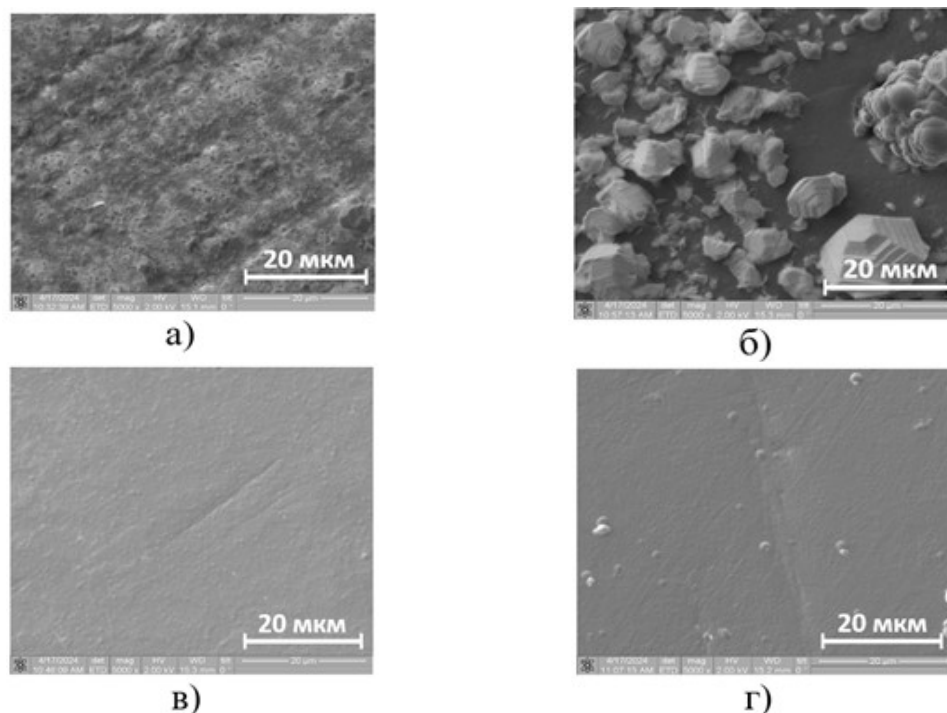


Рис. 4. Фотографии поверхности покрытия при напуске в область мишени гелия (а), азота (б), кислорода (в), пропана (г). Размер снимков–50×60 мкм. Время нанесения покрытий 5 минут.

Класс шероховатости поверхностей согласно ГОСТ 2789 составлял от 9а до 11в и в совокупности с относительно высокой твердостью и эластичностью покрытий это указывает на перспективность синтеза таких покрытий для решения задач инженерии поверхности.

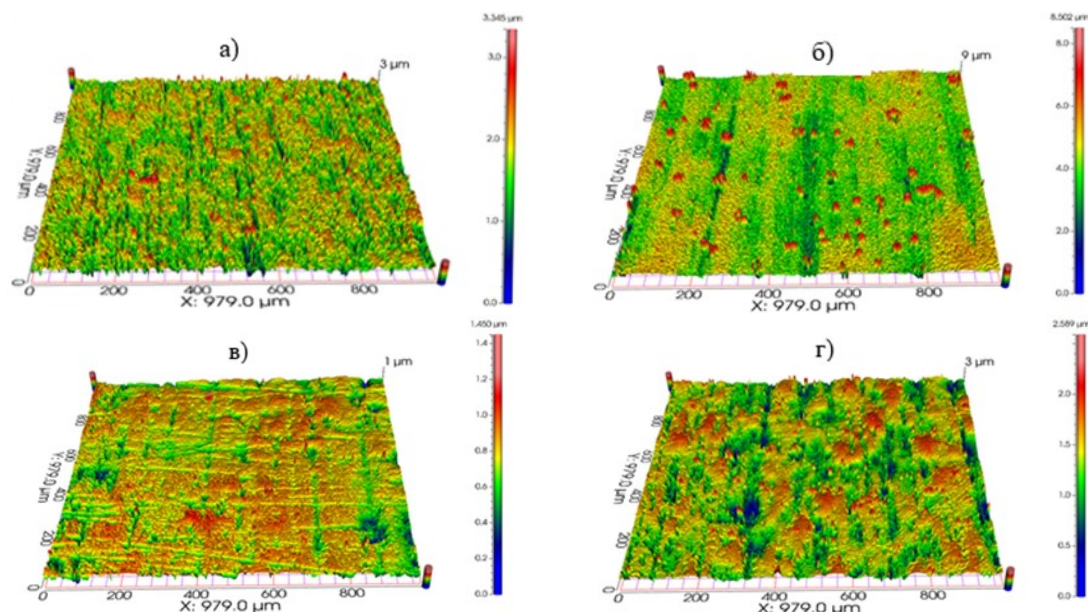


Рис. 5. Морфология поверхности покрытия при напуске в область мишени гелия (а), азота (б), кислорода (в), пропана (г), измеренная атомарно-силовым микроскопом. Размер снимков – 979×979 мкм.

4. Заключение

В результате проведенных исследований обеспечено устойчивое функционирование форвакуумного плазменного источника электронов при электронно-лучевом испарении бора в среде реактивных газов. Осуществлена модернизация оборудования для осуществления нанесения покрытий бора в среде реактивных газов и исследованы характеристики источника и процесс нанесения покрытий бора в среде реактивных газов. Измерены скорости нанесения покрытий и их свойства. Полученные результаты будут полезны при нанесении покрытий на основе нитридов, оксидов и карбидов бора для решения различных задач науки и практики.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 24-29-00251 (<https://rscf.ru/project/24-29-00251/>).

5. Список литературы

- [1] A.V. Tyunkov, A.S. Klimov, K.P. Savkin, Y.G. Yushkov, and D.B. Zolotukhin, *Ceramics*, vol. **5**, 789, 2022; doi: 10.3390/ceramics5040057
- [2] Yu.G. Yushkov, S.N. Meisner, E.M. Oks, M.G. Ostapenko, A.V. Tyunkov, and D.B. Zolotukhin, *Ceramics International*, vol. **49**, 4701, 2023; doi: 10.1016/j.ceramint.2022.09.359
- [3] I. Bello, C.Y. Chan, W.J. Zhang, Y.M. Chong, K.M. Leung, S.T. Lee, and Y. Lifshitz, *Diamond and Related Materials*, vol. **14**, 1154, 2005; doi: 10.1016/j.diamond.2004.12.041
- [4] F. Jahn, and S. Weißmantel, *Surf. Coat. Technol.*, vol. **422**, 127480, 2021; doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127480
- [5] D. Buc, I. Bello, M. Caplovicova, M. Mikula, J. Kovac, I. Hotovy, Y.M. Chong, and G.G. Siu, *Thin Solid Films*, vol. **515**, 8723, 2007; doi: 10.1016/j.tsf.2007.04.002
- [6] N. Zhang, F. Wang, M. Cao, and W. Cui., *Micron*, vol. **142**, 103009, 2021; doi: 10.1016/j.micron.2020.103009