

ждународный форум, том I, конвективный теплообмен, часть I. Минск, 1996. - С. 177-181.

20. Vislovich A.N. and Polevnikov V.K. Concerning numerical simulation of the failure of a magnetic fluid seal with a rotary outen profiled cylinder // J. of Engineering Physics and Thermophysics, 1997, V. 70, № 1. - P. 105-110.
21. Vislovich A.N. Interaction of currents and magnets in magnetic fluids // Eight Int. conf. on magnetic fluid. Timisoare, Romania, 1998. - P. 279-280.
22. Вислович А.Н., Сухоцкий А.Б. Отражение пространственной гармоника магнитостатического поля от намагничивающего слоя // Труды БГТУ, сер. физ.-мат. науки. 1999, вып. VII. - С. 78-91.

УДК 539.23.234

И. С. Ташлыков, профессор

ИОННО-АССИСТИРОВАННОЕ В УСЛОВИЯХ САМОРАДИАЦИИ ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ

The development in the structure and composition of metal-based films on substrate formed by self ion assisted deposition of metal (Me=Ti, Cr, Zr, Mo, W) onto silicon, aluminium and aluminium alloys, steel, elastomer using a method in which Me deposition was accompanied by bombardment by 5, 10, or 20 keV is reported. Analysis was carried out using RBS, TEM, EDS, SIMS, PIN PULL TEST, and NMA methods. The films are found to have a uniform thickness, are amorphous in the interface region and include small (up to 10 nm) polycrystalline Me precipitates. Elemental analysis of the coatings shows a high content of oxygen, carbon, hydrogen and elements from substrate.

1. Введение

Осаждение тонких пленок на изделия широко используется для производства защитных, функциональных, а также декоративных покрытий. Среди множества методов вакуумное напыление таких покрытий представляется сравнительно простым, дешевым и поэтому достаточно широко применимым методом. Вместе с тем адгезионная устойчивость таких покрытий не всегда отвечает предъявляемым требованиям, а сами покрытия испытывают высокое внутреннее напряжение и, как следствие, имеют ограниченный срок службы.

Известно, что во многих случаях требуемой адгезии покрытия к изделию можно достичь его физическим «сшиванием» с подложкой, используя метод ионно-ассистированного осаждения тонкой пленки, в

котором напыление материала сочетается с облучением осаждаемой пленки ионами, как правило, благородных газов [1, 2]. В результате перемешивания, в каскадах атомных столкновений, атомов из покрытия с атомами из подложки исчезает межфазная граница в области начального раздела фаз, покрытие характеризуется однородной структурой и обладает повышенными эксплуатационными качествами [1-3]. Однако формируемое покрытие содержит заметные концентрации атомов ассистирующего осаждения благородного газа (до нескольких ат.%), которые могут перераспределяться со временем до высокой концентрации в области межфазной границы [2, 4]. Последнее способствует деградации свойств покрытий, что является негативным аспектом, существенно ограничивающим широкое использование данного метода. Поэтому очевидно, что применение для ионного ассистирования нанесения покрытий ионов материала, осаждаемого в качестве покрытия, было бы оптимальным для осуществления чистой (без введения примесей благородных газов) технологии ионно-ассистированного нанесения покрытий. Имеющиеся публикации свидетельствуют об успешных попытках по развитию методов ионно-ассистированного нанесения покрытий в условиях саморадиации (ИАНПУС) [5-9], в которых формирующаяся структура облучается ионами напыляемого материала. Нами в результате проведения в последнее десятилетие исследований на кафедре физики разработан способ осаждения покрытий на любые (в том числе диэлектрические) подложки [9], который позволяет управлять свойствами поверхности многих материалов. В настоящей работе обсуждаются некоторые из полученных нами результатов модифицирования изделий осаждением на них покрытий, используя метод ИАНПУС.

2. Условия эксперимента

Техническое решение метода ИАНПУС обсуждается в [9], где предложено для осуществления осаждения покрытия на изделие при ионном ассистировании в условиях саморадиации применить резонансный источник вакуумно-дуговой плазмы. Этот источник создает потоки нейтральной (А) и ионизированной (I) фракций материала электродов дуги, зажигающейся с определенной частотой в вакууме $\sim 10^{-2}$ - 10^{-3} Па. Соотношение I/A в опытах может варьироваться изменением частоты резонанса зажигания плазмы, расстоянием между мишенью и источником, подачей разного потенциала на мишень. В опытах параметр I/A мог изменяться от 0,5 до 0,05, при этом измеряемая скорость осаждения покрытия была от 0,01 до 0,4 нм/с. Потенциал, пода-

ваемый на мишень, составлял от 5 до 20 кВ. В качестве электродов применялись пластины из следующих металлов (Me): Ti, Cr, Zr, Mo, W.

Осажденные на алюминиевые, стальные, кремниевые, графитовые и резиновые подложки покрытия изучались, используя методы резерфордовского обратного рассеяния (РОР), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), энерго-дисперсной рентгеновской спектроскопии (EDS), масс-спектропии вторичных ионов, просвечивающей и растровой электронной микроскопии, ядерного микроанализа. Макроскопические свойства модифицированных образцов изучались, используя методы Виккерса и Кнупа, акустических колебаний, Pin Pull Test, поляризационные для определения коррозионной стойкости и активности. Выполнялось компьютерное моделирование состава покрытий с использованием программы РАМП [10].

3. Результаты и их обсуждение

Структура покрытия на основе Zr, осажденного на (100) Si со скоростью ~ 1 нм/с с использованием метода ИАНПУС, когда ассистирующие ионы Zr^+ имели энергию 5 кэВ, представлена на рис. 1.

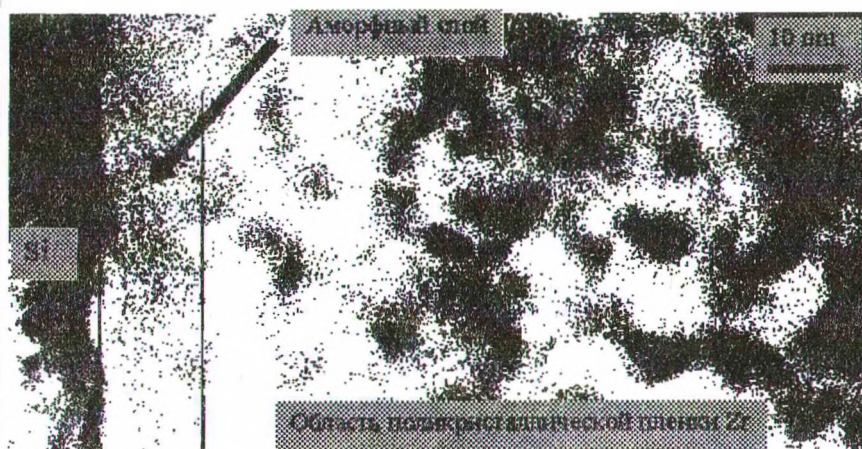


Рис. 1. Изображение поперечного сечения Zr пленки, осажденной методом ИАНПУС на (001) кремний, полученное с применением просвечивающей электронной микроскопии [10]

Следует отметить характерные особенности полученного изображения [11, 12]. Во-первых, монокристалл кремния вблизи межфазной границы имеет нарушенный слой толщиной несколько нанометров как результат облучения ионами Zr^+ на начальной стадии нанесе-

ния покрытия. Во-вторых, само покрытие на подложке, хотя и имеет одинаковую толщину по поверхности, но его структура изменяется по толщине, начиная с поверхности, от поликристаллической до аморфной в слое толщиной ~ 12 нм, прилежащем к подложке (отмечен стрелкой). В самом покрытии содержатся нерегулярные фрагменты с поликристаллическими включениями циркония размером $\sim 5-10$ нм.

Структура покрытий, осаждаемых на резину, имеет существенные особенности, обусловленные, по-видимому, упругой природой подложки. В результате упругих напряжений, которые, как правило, наблюдаются в осажденных даже на твердую подложку покрытиях [2, 13], на упругой подложке (на резине) формируется покрытие, имеющее «квазиволновую» природу [14, 15]. На рис. 2 изображена структура покрытия на основе хрома, осажденного на эластомер.

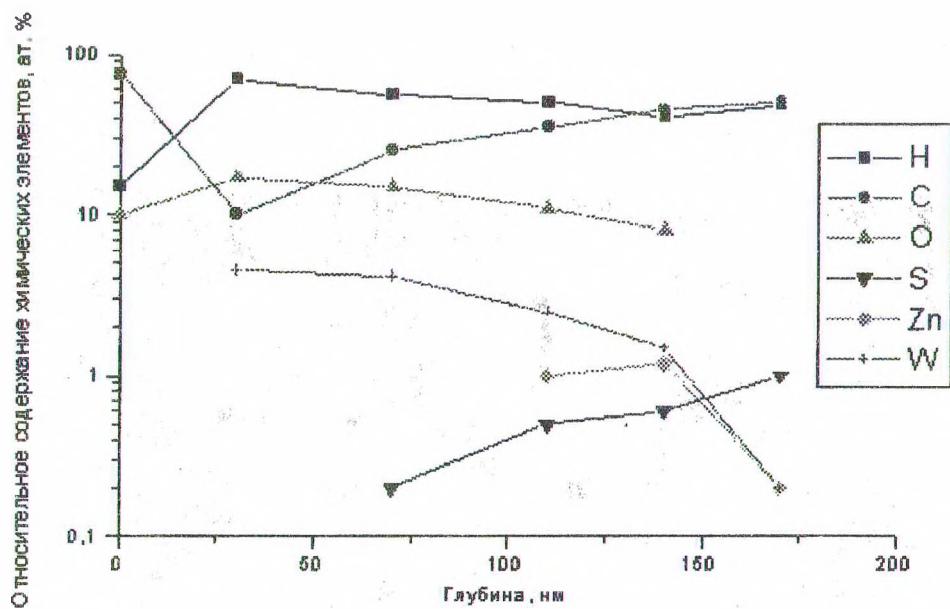


Рис. 2. Изображение покрытия на основе Cr, осажденного методом ИАНПУС на резину, полученное с применением растровой электронной микроскопии изучаемой структуры [13]

Следует отметить, что «квазиволновой» характер поверхности модифицированной резины может рассматриваться положительным фактором, т. к. для некоторых резинотехнических изделий (РТИ) уменьшение площади поверхности контакта с вращающимся сталь-

ным валом или участвующим в возвратно-поступательном движении штоком может приводить к снижению износа РТИ и, следовательно, продлению срока его эксплуатации.

Элементный состав покрытий, осаждаемых на разные подложки, изучался с применением набора независимых методов. Установлено, что в состав сформированных методом ИАНПУС покрытий, кроме осаждаемого металла, входят следующие химические элементы: водород, углерод и кислород, как мы полагаем, из атмосферы остаточного вакуума мишенной камеры [6, 12]. Кроме этого, в составе покрытия обнаруживаются химические элементы из состава подложки, например: Si из пластин кремния, Al из алюминиевой подложки, C из графита, а из резины дополнительно S и Zn [12, 15, 16]. На рис. 3 представлены экспериментальные данные о составе покрытия на основе вольфрама, осажденного на эластомер, которые получены с применением метода РОР ионов гелия.

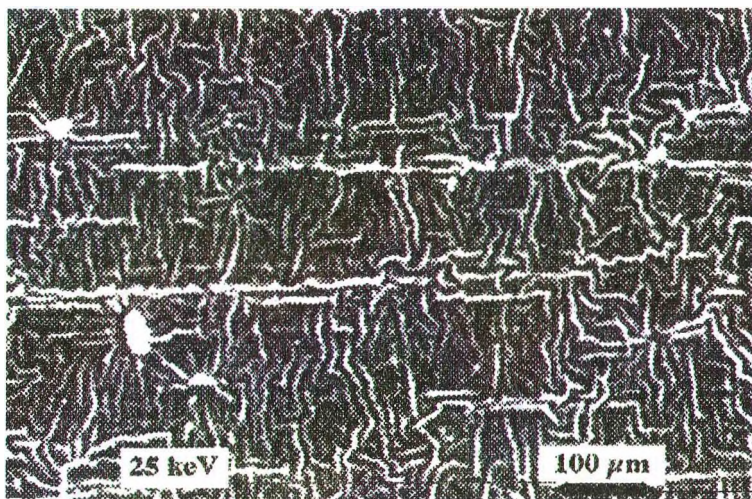


Рис. 3. Относительное содержание химических элементов в покрытии на основе W, осажденного на резину методом ИАНПУС

Действительно, в покрытии идентифицируются H, C, O, S и Zn. Следует отметить, что небольшие концентрации атомов W проникают в резину на глубину, значительно превышающую значение проективного пробега с учетом страгглинга ионов W^+ в резине. Обнаруженное глубокое проникновение металла основы покрытия в подложку наблюдается независимо от типа ее материала [6, 17]. Содержание водорода в покрытии, моделируемое с применением программ РАМП [10] обработки экспериментальных спектров РОР, было подтверждено в

независимых опытах, используя резонансную ядерную реакцию $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ при энергии ионов азота 6,385 МэВ, энергетическая ширина которой 1,86 кэВ [18, 19].

Состав покрытий, формируемых на подложках методом ИАН-ПУС, может быть аналогом материалов на основе пленок углерода и оксидов, которые, как известно [20], предлагаются в качестве твердых смазок. Вероятно, данный фактор может также рассматриваться в качестве возможного объяснения наблюдаемого экспериментального снижения в 2-3 раза силы трения поверхности модифицированных РТИ и резины в паре со стальным валом и штоком [15, 21].

Таблица 1

Параметры покрытия, микротвердость и модуль Юнга, измеренные разными методами

Металл основы	Толщина покрытия, нм	Энергия ассистир. иона, кэВ	Микротвердость Кнупа, НК	Микротвердость, измеренная на ноиндентером, Н/мм ²	Модуль Юнга, ГПа	
					Эксперимент	Массивный образец
Ti	320	7	1176	-	$\frac{79.5}{74.0}$ *	116,0
Cr	620	10	536	4300	-	280,0
Co	160	7	1512	-	$\frac{406}{396}$ *	209,0
Zr	600	10	829	13500	170	68,0

*Предварительно облучены ионами Xe^+ , 10 кэВ, $9 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$

Химический анализ покрытий, проведенный с применением метода РФЭС, позволил установить, что металл основы покрытия находится в основном в составе соответствующих оксидов и карбидов [22]. Имеются также косвенные результаты опытов по влиянию анализирующего пучка ионов N^+ на состояние водорода в покрытии, свидетельствующие о том, что ~70-90 % водорода содержится в тонкой пленке в связанном состоянии, по-видимому, в составе гидридов металла [18, 19]. Отчасти формированием химических соединений в составе осажденных покрытий можно объяснить их высокую твердость, которая для некоторых пленок превышает твердость монолита металла основы [23]. С этим же свойством пленок, осажденных на сталь, связывается снижение скорости анодной реакции и пассивация модифи-

цированной поверхности в боратном буферном растворе ($\text{pH}=6,5$), когда образование на поверхности карбидов металла и преципитатов силицида изменяет кинетику реакции растворения поверхности образца [6]. Пассивация поверхности стальных изделий и повышение их коррозионной стойкости позволили разработать способы защиты формирующей поверхности пресс-форм для изготовления РТИ, обеспечивающие кратное снижение скорости образования на них нагара [24, 25]. Введение требуемых элементов в поверхность никелевых анодов позволяет уменьшить перенапряжение в реакции электролиза щелочных растворов при получении водорода и управлять механизмами оксидирования анода с целью повышения каталитической активности и электропроводности оксидной пленки на аноде.

Таблица 2

Конфигурация системы, отношение масс $M_{\text{Me}}/M_{\text{C}}$, заряд ядра химического элемента Z , энергия E ионов и плотность энергии, выделенной (ПВЭ) в каскаде атомных столкновений

Структура покрытие-подложка	$M_{\text{Me}}/M_{\text{C}}$	Z_{Me}	ПВЭ (эВ/атом) для следующих E :		
			7 кэВ	15 кэВ	20 кэВ
Co/C	4,92	27	0,32	0,07	0,04
Cu/C	5,29	29	0,49	0,12	0,06
Mo/C	7,99	42	1,89	0,88	0,66
W/C	15,31	74	3,80	1,76	1,33

При проведении послойного элементного анализа структур покрытие-подложка было обнаружено влияние режимов осаждения тонкой пленки при ионном ассистировании в условиях саморадиации на процессы взаимопроникновения компонентов. Было установлено, что снижение в изученном интервале (5-25 кэВ) энергии ассистирующих ионов приведет к усилению процессов диффузии химических элементов из покрытия в подложку и восходящей диффузии компонентов подложки в покрытие. Такая зависимость процессов взаимопроникновения компонентов структуры покрытие-подложка от энергии облучающих ее ионов удовлетворительно описывается многократным увеличением плотности энергии, выделяемой в каскаде атомных столкновений при снижении энергии тормозящегося ускоренного иона, поскольку в модели

«глобального» пика вероятно включение малоизученных механизмов химических сил, таких, как теплота перемешивания, энергия сцепления атомов и, возможно, других, которые способны играть важную роль в интенсификации диффузионных процессов [5, 22].

Вместе с тем, по-видимому, чрезмерно высокая плотность энергии, выделяемая в каскаде атомных столкновений, приводит, возможно, к частичному разрушению сетчатой структуры резины при ионно-ассистированном осаждении вольфрамового покрытия (см. табл. 2), что является причиной наблюдаемого снижения адгезионной устойчивости этих покрытий по сравнению с покрытиями на основе Cr, Co, Zr, Mo, нанесенными на резину [15, 27]. В целом же эффект физического «сшивания» покрытия с резиной в процессе ИАНПУС оказался весьма обещающим для управления адгезионной устойчивости между покрытием и резиной [15, 27].

4. Выводы

Установлено, что метод ионно-ассистированного нанесения покрытий в условиях саморадиации обеспечивает осаждение тонких пленок на проводящие и диэлектрические подложки независимо от типа химической связи между атомами подложки. Осаждаемые на твердые подложки покрытия характеризуются плотноупакованной структурой, в составе которой имеются оксиды, карбиды, гидриды металла основы.

Результаты независимых экспериментов, выполненных в лабораториях различных стран (Российская Федерация, Великобритания, Германия), позволили установить послойный элементный состав покрытий, содержащих Me основы, углерод, кислород, водород и элементы подложки. При этом обнаружено влияние энергии ассистирующих ионов на процессы диффузии компонентов покрытия в подложку и встречной диффузии химических элементов подложки в покрытие, что связывается с многократным изменением плотности энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений при торможении ускоренных ионов, и включением поэтому новых механизмов взаимопроникновения компонентов структуры, формируемой методом ИАНПУС. При осаждении металлопокрытий на упругую подложку (резину) формируется пленка, характеризующаяся «квазиволновой» структурой, что наряду с составом пленки (аналог твердой смазки) может рассматриваться положительным фактором, который обеспечивает синергетический эффект снижения силы трения в контакте РТИ с вращающимся валом или штоком, участвующим в возвратно-

поступательном движении, и повышением изнosoустойчивости рабочей поверхности РТИ. Покрытия, осажденные с применением метода ИАНПУС на резину, обладают высокой адгезионной устойчивостью в результате физического «сшивания» с подложкой при атомном перемешивании компонентов в каскаде атомных столкновений, создаваемом при облучении формирующейся структуры покрытие-подложка ускоренными ионами.

Покрытия, формируемые методом ИАНПУС, обладают высокой коррозионной стойкостью и управляемой каталитической активностью в различных электрохимических процессах, что позволяет находить технические решения применения покрытий для защиты прессформ от продуктов вулканизации резины, обеспечивая тем самым снижение скорости нагарообразования, а также создания активных энергосберегающих электродов при получении водорода в процессе водно-щелочного электролиза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wolf G. Modification of mechanical and chemical properties of thin films by ion bombardment // Surf. Coat. Technol. - 1990. - V.43/44. - P. 920-935.
2. Colligon J.S. Energetic condensation: Processes, properties and products // J. Vac. Technol. - 1995. - V. A13. - P. 1649-1657.
3. Tashlykov I.S., Slesarenko O.A., Colligon J.S., Kheyrandish H. Effect of atomic mixing on the electrochemical and corrosion properties of Ni-Ti surfaces // Surface J. International. - 1986. - V. 1. - P. 106-107.
4. Carter G., Colligon J., Tashlykov I.S. A simple theory and experimental investigation of ion-assisted deposition of cobalt coating on silicon // J. of Advanced Materials. - 1999. - V. 5. - No.1. - P. 1-6.
5. Tashlykov I.S., Belyi I.M., Bobrovich O.G., Kalbitzer S., Meyer O., Wolf G., Enders B. On the efficiency of deposited energy density for ion beam mixing processes with ions implanted during and after thin metal film deposition // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. - 1993. - V. B. 80/81. - P. 98-101.
6. Tashlykov I.S., Belyi I.M., Bobrovich O.G., Tuljev V.V., Shadruchin M.G., Kolotyarkin V.I., Tomashpolskii M.Yu., Kulikauskas V.S. Improvement of physical and chemical properties of steel implanted with Cr^+ , Ti^+ , Si^+ ions // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. - 1993. - V.B80/81. - P. 271-274.
7. Sanders D.M. Review of ion-based coating processes derived from the cathodic arc // J. Vac. Sci. Technol. - 1989. - V. A7. - P. 2339-2345.

8. Gusev I.V., Mohnyuk A.A., Chaplyuk V.I., Belevsky V.P. Some particular features of the condensation process, structure and properties of thin metal films caused by self-ion bombardment // Appl. Surf. Sci. - 1995. - V. 91. - P. 182-186.
9. Ташлыков И.С., Белый И.М. Патент РБ № 2324 на «Способ нанесения покрытий».
10. Doolittle L.R. A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. - 1986. - V. B15. - P. 227-238.
11. Tashlykov I.S., Carter G., Colligon J., Faunce C., Suder S., Bobrovich O.G. Structure and composition of ion-assisted coatings formed by deposition of zirconium onto silicon during self-irradiation by zirconium ions // Abstr. of 5-th European Vacuum Conf. – Salamanka, 1996. - P. 31.
12. Ташлыков И.С., Бобрович О.Г., Касперович А.В., Тульев В.В. Композиционный состав и структурные свойства низкоразмерных межфазной границы и покрытий на основе металлов, осажденных на кремний и эластомер при ионном ассистировании в условиях саморадиации // В кн. Низкоразмерные системы. Под ред. В.Ф. Стельмаха и А.К. Федотова. - Мн., 1998. - С. 8-10.
13. Martynenko Yu.V., Carter G., Stress evolution in ion assisted thin metal film deposition // Rad. Eff. and Defects in Solids. - 1994. - V. 132. - P. 103-118.
14. Tashlykov I.S., Vishnyakov V., Wirth A. Substrate influence on topography and chemical composition of thin metal films produced by means of self-ion assisted deposition // Materials Sci. Forum. - 1997. - Vols. 248-249. - P. 167-170.
15. Tashlykov I.S., Kasperovich V.I., Shadruxhin M.G., Kasperovich A.V., Wolf G., Wesch W. Elastomer treatment by arc metal deposition assisted with self ion irradiation // Surf. Coat. Technol. - 1999. - V. 116-119. - P. 848-852.
16. Касперович А.В., Ташлыков И.С. Композиционный состав Ti и Mo покрытий, осаждаемых на эластомер в условиях облучения собственными ионами // ФХОМ. - 1999. - Т. 5. - С. 53-55.
17. Ташлыков И.С., Бобрович О.Г., Вишняков В.М., Картер Дж. Взаимопроникновение элементов подложки и тонкой пленки, осаждаемой в условиях ионного ассистирования // ФХОМ. - 1999. - Т. 6. - С. 42-46.
18. Кальбитцер З., Картер Дж., Ташлыков И.С., Фабиан Ш. Ядерный микроанализ в изучении водорода в покрытиях на основе Ti и Co,

- осажденных методом ионного ассистирования // Тез. докл. XXIX межд. конф. по физике взаимодей. заряженных частиц с кристаллами. - М., 1999. - С. 104.
19. Tashlykov I.S., Kalbitzer S., Fabian S., Carter G. Evaluation and thin composite film ion beam analysis // Abstr. of 14 Intern. Conf. on Ion Beam Analysis. - Dresden, 1999. - P. 113.
 20. Pauleau Y. Materials and processes for surface and interface engineering. Ed. Y. Pauleau. NATO ASI Series. - Vol. 290. - Kluwer Academic: Dortrecht, 1995. - P. 475-527.
 21. Касперович А.В., Касперович В.И., Ташлыков И.С., Шадрухин М.Г. Поверхностная модификация резины осаждением покрытий // Каучук и резина. - 1999. - № 1. - С. 25-27.
 22. Tashlykov I.S., Bobrovich O.G., Palchekh V.Ch., Tuljev V.V., Alov N. V., Kulikauskas V.S., Wolf G. Deposition of metal layers on carbon assisted with the same metal's ion radiation // Surf. and Coat. Technol. - 1995. - V. 74-75. - P. 945-948.
 23. Tashlykov I.S., Kasperovich V.I., Kasperovich A.V., Tashlykova-Bushkevich I.I., Wesch W., Wolf G., Schneider D. Self ion assisted modification of elastomer and its micro- and macroscopic properties// Abstr. of 10-th Intern. Conf. on Radiation Effects in Isolators - 10. - Jena, 1999. - P. 238.
 24. Ташлыков И.С., Качур И.Я., Белый И.М., Касперович В.И., Малахов А.И., Пахомов В.Д., Ситало Н.С., Шадрухин М.Г. Патент РФ № 2014365 на «Способ обработки поверхностей стальных пресс-форм».
 25. Ташлыков И.С., Качур И.Я., Белый И.М., Касперович В.И., Пахомов В.Д., Шадрухин М.Г. Патент РФ № 2044108 на «Способ обработки поверхности стальных пресс-форм».
 26. Tashlykov I.S. A model of oxide layer growth on Ag^+ and Pt^+ ion implanted nickel anode in aqueous alkaline solution // Thin Solid Films. - 1997. - V. 307. - P. 106-109.
 27. Касперович А.В., Ташлыков И.С. Ионно-ассистированное осаждение покрытий на основе Zr и W на эластомер // В кн. Материалы третьей Межд. конф. "Взаимодействие излучений с твердым телом". - Минск, 1999. - С. 49-51.