

PACS numbers: 52.80.Pi, 68.35.Ct, 68.37.Ef, 68.37.Ps, 81.15.Gh, 82.80.Ms, 85.40.Sz

## **Ионно-плазменное нанесение наноструктурированных многокомпонентных покрытий на термолабильные материалы**

Л. С. Осипов, Д. Ю. Полоцкий, С. А. Беспалов, М. С. Сницар\*,  
В. И. Невмержицкий\*

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*  
*\*Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт»,  
просп. Победы, 37,  
03056 Киев, Украина*

Исследованы состав и структура многокомпонентных плёнок, сформированных с помощью вакуумно-дугового источника с локализацией разряда вблизи рабочей поверхности катода, изготовленного из стандартных сплавов. При нанесении в прямом потоке в плёнках сохраняется табличный состав, плотность, электропроводность и другие физико-технические характеристики материала катода.

Досліджено склад і структуру багатоконпонентних плівок, сформованих за допомогою вакуумно-дугового джерела з локалізацією розряду поблизу робочої поверхні катода, виготовленого зі стандартних стопів. При нанесенні у прямому потоці в плівках зберігається табличний склад, густина, електропровідність та інші фізико-технічні характеристики матеріалу катода.

Composition and structure of the multicomponent films are investigated in the case when they are fabricated by the vacuum-arc source with the discharge located near the working surface of the cathode made of the standard alloys. The table composition, density, electric conductivity and other physical and technical specifications of the cathode material are saved when the deposition occurs in the direct flow.

**Ключевые слова:** нанотехнологии, вакуумно-технологическое оборудование, ионно-плазменный реактор, вакуумно-дуговой источник, геликонный разряд, ВЧ-магнетронный разряд.

*(Получено 29 ноября 2013 г.)*

Многокомпонентные плёнки на сегодня являются одними из наиболее востребованных функциональных покрытий, обеспечивающих повышенные эксплуатационные характеристики изделий, как из металлов, так и из пластмасс. Одним из наиболее дешёвых, а поэтому претендующим на массовое применение, может быть метод, который позволяет сохранить в плёнке состав расходной мишени, изготовленной из стандартного сплава, обладающего необходимыми физико-техническими характеристиками.

Известные вакуумные методы нанесения плёнок и покрытий, такие как термические, электронно-лучевые, вакуумно-дуговые испарители и магнетронные распылительные системы, вызывают фракционирование расходного материала и не обеспечивают сохранение его состава в плёнке. В случае испарителей это связано с времяпрелетными эффектами для компонент с разной массой, а для магнетронных систем — обусловлено эффектом селективного распыления, при котором с большей скоростью распыляются лёгкие компоненты мишени. В этой связи выполнены разработка и исследование гибридной разрядной геликонно-дуговой ионно-плазменной системы многофункциональной установки (рис. 1). Она предназначена для нанесения многослойных и многокомпонентных каталитических слоёв, выращивания углеродных наноструктур, а также для формирования покрытий с уникальными физико-техническими характеристиками. [1, 2]. Отличительной особенностью этой разрядной системы является то, что в ней воздействие на подложку и массоперенос осуществляется заряженной компонентной плазмой с широким диапазоном регулировки энергетических характеристик (плотности потока и энергии ионов в потоке) и пространственного распределения параметров. В результате открывается возможность эффективного управления технологическими процессами. Формирование плёнки за счёт массопереноса преимущественно в виде заряженной компоненты в ускоренном потоке



Рис. 1. Гибридная геликонно-дуговая ионно-плазменная система.

плазмы материала расходного электрода магнитоактивированного вакуумно-дугового источника создаёт предпосылки для достижения требуемого результата.

Для обеспечения адгезии плёнок к металлическим или пластмассовым подложкам последние предварительно обрабатывались в плазме геликонного источника, входящего в состав гибридной геликонно-дуговой ионно-плазменной разрядной системы и работающего в режиме вторичного разряда [3]. При этом плотность тока ионов аргона в потоке плазмы составляла порядка  $10 \text{ mA/cm}^2$ .

Эксперименты выполнялись с катодами, изготовленными из латуни, бронзы, нихрома, хромоникелевой нержавеющей стали и из сплавов алюминия. Измерения плотности и электропроводности плёнок дали значения, соответствующие табличным данным для объёмного переплавленного материала. Химический и спектральный анализы показали, что также и состав многокомпонентных плёнок соответствует материалу расходного электрода. Для объяснения этих обстоятельств были выполнены детальные исследования состава и структуры многокомпонентных плёнок, сформиро-

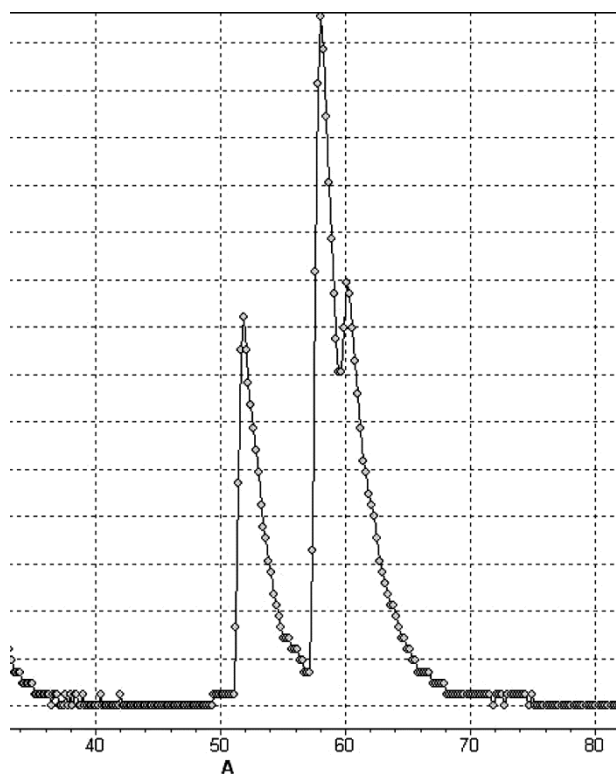


Рис. 2. Масс-спектр монолита катода.

ванных в различных условиях.

Исследования состава плёнок нихрома методом времяпролетной масс-спектрометрии с лазерным источником ионов, результаты которых приведены на рис. 2, 3, подтвердили, что плёнки, сформированные с помощью магнитоактивированного вакуумно-дугового источника, имеют тот же состав, что и материал катода источника. Процентное соотношение компонент по спектру определяется по отношению площадей спектральных кривых, нормированному на атомные веса компонент. Плёнки нихрома наносились в тех же режимах, в которых формировались нанокластеры железа для последующего выращивания углеродных наноструктур [4]. При этом определяющим фактором наноструктурирования плёнок являлся массоперенос в виде ионной компоненты с энергией ионов в диапазоне 10–200 эВ. То есть формирование плёнок происходило в принципиально неравновесных условиях. А диапазон размеров нанобразований в плоскости и по высоте определялся, главным образом, энергией ионов в потоке плазмы материала покрытия и изменялся в пределах от единиц до десятков нанометров.

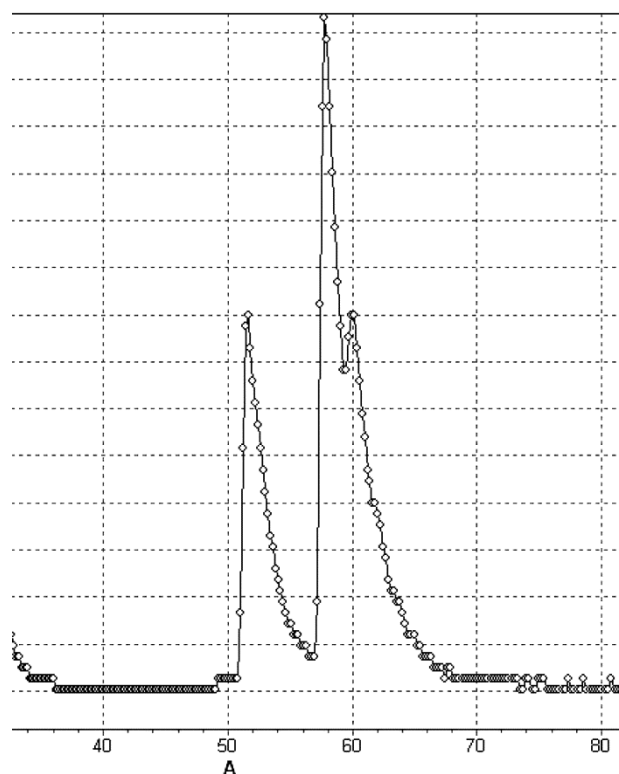


Рис. 3. Масс-спектр плёнки нихрома в прямом потоке.

Формирование наносимых плёнок на субатомном уровне как раз и определяет их характеристики, соответствующие табличным значениям объёмного материала. Характерный пример структуры

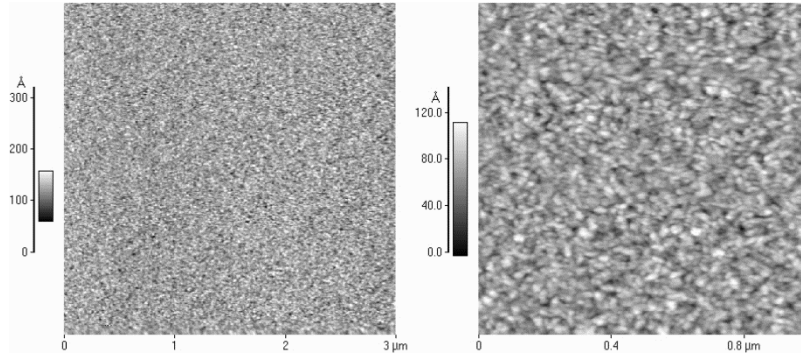


Рис. 4. Структура поверхности плёнки никрома при потенциале подложки -15 В.

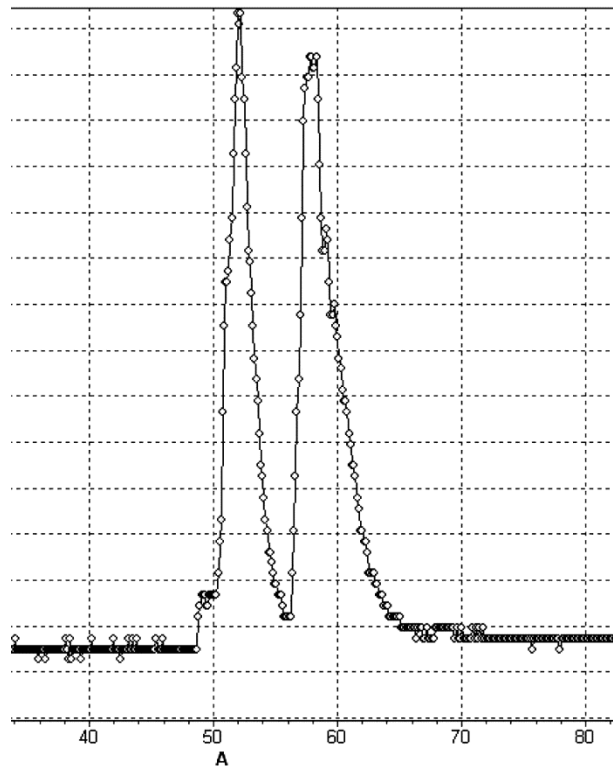


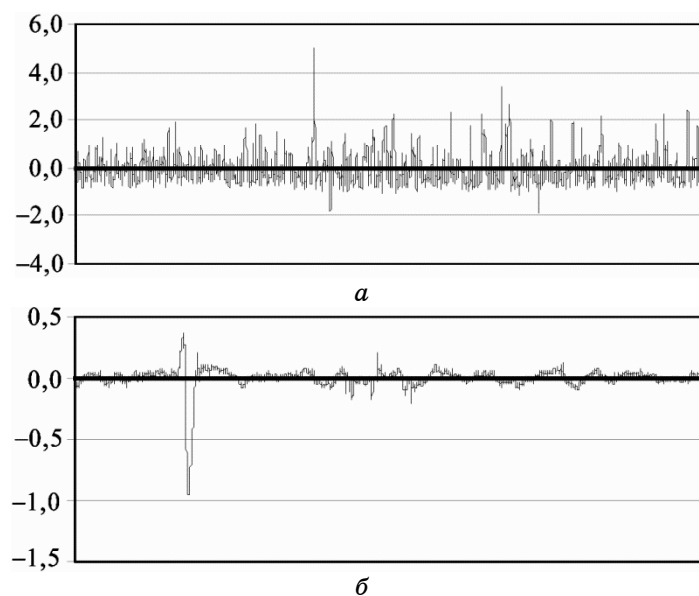
Рис. 5. Масс-спектр плёнки никрома, нанесённой в повёрнутом потоке.

поверхности плёнки нихрома, исследованной с помощью атомного силового микроскопа, приведён на рис. 4.

Следует отметить, что, как видно из данных рис. 5, при нанесении плёнки нихрома плазменным потоком, повёрнутым с помощью магнитного поля на 45 градусов, происходит обеднение плёнки более тяжёлой компонентой, то есть никелем.

Исследования с помощью времяпролетной масс-спектрометрии и рентгеноспектрального анализа подтвердили, что и при нанесении плёнок хромоникелевой нержавеющей стали их состав также воспроизводит материал расходного электрода. Но при этом в структуре плёнок проявляются некоторые особенности. При толщинах плёнки до 1–2 мкм её шероховатость воспроизводит состояние поверхности подложки (рис. 6, б), в том числе и при нанесении на полированную подложку монокристаллического кремния. Однако при формировании плёнок нержавеющей стали толщиной более 4–5 мкм их шероховатость, как видно из данных рис. 6, а, возрастает до значений Ra порядка 0,5 мкм, даже для зеркально полированных подложек с шероховатостью Ra меньше 0,05 мкм.

Такое поведение шероховатости плёнки при увеличении её толщины не является универсальным. Например, при формировании с помощью использованного вакуумно-дугового источника плёнок нитрида алюминия на стекле они имеют прозрачность более 85% в



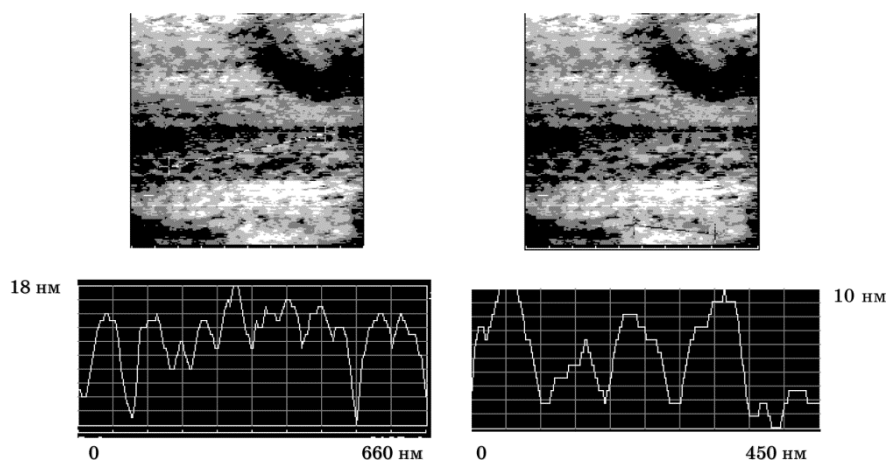
**Рис. 6.** Шероховатость (мкм) поверхности плёнок нержавеющей стали при толщине плёнки более 4 мкм (а) и меньше 2 мкм (б) при шероховатости подложки Ra = 0,04 мкм.

видимом диапазоне длин волн вплоть до толщины 200 мкм.

Изучение структуры плёнок хромоникелевой нержавеющей стали с помощью сканирующего туннельного микроскопа показало, что, несмотря на высокую интегральную шероховатость, регистрируемую микропрофилометром, поверхность толстых плёнок (с толщиной более 4 мкм) имеет тонкую структуру. При этом, как видно из СТМ-фотографий рис. 7, характерный размер тонкой структуры возрастает от 40–50 нм во впадине до 100–150 нм на бугре поверхности плёнки. Такое поведение структуры в процессе роста плёнки связано, по-видимому, с включением двух процессов при формировании толстой плёнки — затенения областей, отстающих в росте, и самораспыления выступов высокоэнергетичными ионами материала плёнки. Это может объяснить возникновение микроучастков плёнки различной толщины (повышенная шероховатость) и нивелирование тонкой структуры выступов.

Такая тонкая структура плёнок нержавеющей стали согласуется с тем фактом, что при толщине более 5 мкм плёнки хромоникелевой нержавеющей стали 12Х18Н10Т, нанесённые на чёрную сталь марки 30ХГСА, обеспечивают коррозионную стойкость с оценочным балом 8–10 по ГОСТ 9.311-87, что превышает коррозионную стойкость покрытия гальваническим цинком.

Таким образом, использованный метод нанесения многокомпонентных плёнок с помощью магнитоактивированного вакуумно-дугового источника с локализацией разряда у рабочей поверхности катода обеспечивает сохранение в плёнке состава материала расходного катода и формирует наноструктурированные покрытия с



**Рис. 7.** СТМ-фотографии и структура поверхности плёнок нержавеющей стали во впадине (левые рисунки) и на бугре (правые рисунки) при общей шероховатости  $R_a = 0,5$  мкм.

физико-техническими характеристиками, соответствующими объёмному переплавленному материалу.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Шпак, Э. Руденко, И. Коротащ, В. Семенюк, К. Шамрай, В. Одинок, Г. Павлов, В. Сологуб, *Наноиндустрия*, № 4: 12 (2009).
2. Л. Осипов, Э. Руденко, В. Семенюк, И. Коротащ, В. Одинок, Г. Павлов, В. Сологуб, *Наноиндустрия*, № 2: 4 (2010).
3. И. Коротащ, В. Одинок, Г. Павлов, Д. Полоцкий, Э. Руденко, В. Семенюк, В. Сологуб, *Наноиндустрия*, № 4: 14 (2010).
4. И. Коротащ, В. Одинок, Г. Павлов, Д. Полоцкий, Э. Руденко, В. Семенюк, В. Сологуб, *Наноиндустрия*, № 1: 10 (2011).

#### REFERENCES

1. A. Shpak, Eh. Rudenko, I. Korotash, V. Semenyuk, K. Shamray, V. Odinkov, G. Pavlov, and V. Sologub, *Nanoindustriya*, No. 4: 12 (2009) (in Russian).
2. L. Osipov, Eh. Rudenko, V. Semenyuk, I. Korotash, V. Odinkov, G. Pavlov, and V. Sologub, *Nanoindustriya*, No. 2: 4 (2010) (in Russian).
3. I. Korotash, V. Odinkov, G. Pavlov, D. Polotskiy, Eh. Rudenko, V. Semenyuk, and V. Sologub, *Nanoindustriya*, No. 4: 14 (2010) (in Russian).
4. I. Korotash, V. Odinkov, G. Pavlov, D. Polotskiy, Eh. Rudenko, V. Semenyuk, and V. Sologub, *Nanoindustriya*, No. 1: 10 (2011) (in Russian).