

Механизм образования сверхтвердых наноструктурных ионно-плазменных покрытий при импульсной подаче потенциала смещения на подложку

Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ»

Предложен механизм образования сильных связей при импульсной подаче потенциала смещения на подложку при осаждении вакуумно-дугового покрытия. Описано влияние размера островка на величину электрических полей на его поверхности. Для наноструктурных покрытий напряженность электрического поля в 10^3 - 10^4 раз превышает величину напряженности для микроструктурных покрытий во время подачи импульса высокого отрицательного потенциала смещения на подложку. При этом возможно существенное изменение энергии активации процесса образования сильных связей в растущем покрытии, что дает возможность получать высокие качественные характеристики покрытия при температуре роста покрытия порядка 450 К.

Ключевые слова: наноструктурные покрытия, импульсная подача потенциала смещения.

Введение

Плазменно-ионные технологии используются на протяжении последних пятидесяти лет для изменения состояния поверхностного слоя деталей в различных отраслях промышленности [1]. Особенно широкое распространение получил метод конденсации из потоков плазмы с ионной бомбардировкой поверхности (КИБ) [2]. Его суть состоит в том, что на обрабатываемую деталь, размещенную на подложке, подается отрицательный потенциал смещения, что позволяет ускорить ионы в электростатическом слое, формирующемся между поверхностью детали и плазмой. Дополнительная энергия, подводимая ионами к поверхности, позволяет активировать ряд процессов, избегая при этом значительного повышения температуры детали. Характерная температура детали, на которой осаждается покрытие в случае использования технологий без привлечения плазмы и метода КИБ, должна достигать величины более $0,6T_{пл}$ (где $T_{пл}$ – температура плавления). Использование метода КИБ позволило доводить температуру детали всего лишь до величины порядка $0,4T_{пл}$, что дало возможность предотвратить рекристаллизацию и потерю положительных свойств, полученных при термической обработке. Однако такая температура позволяет получать микроструктурные покрытия, что может ограничивать эксплуатационные свойства деталей. Дальнейший качественный скачок происходит при переходе от «традиционных» микроструктурных покрытий к наноструктурным покрытиям с размерами зерна порядка 10^{-9} м. Для получения таких покрытий необходимо снижение температур до величин порядка $(0,2...0,3)T_{пл}$, когда при росте покрытия возникает большое количество центров кристаллизации, что способствует образованию мелкозернистой структуры. Однако при такой температуре очень мала скорость образования сильных связей, покрытия получаются рыхлыми и с большим количеством пор.

Для получения качественных наноструктурных покрытий можно использовать подачу на подложку импульсного высокого отрицательного потенциала смещения на фоне постоянного (плавающего) отрицательного потенциала, как это

следует из работы Шулаева В.М. и Андреева А.А. [3]. Целью данной статьи является описание возможного механизма формирования покрытия в подобных условиях.

**Модель влияния размера островка на процесс образования
сильной связи на его поверхности
при подаче отрицательного потенциала смещения**

В модели используется тот факт, что в тех местах проводника, где радиус кривизны меньше, напряженность электрического поля оказывается гораздо сильнее. Применим известные рассуждения [4] к ситуации, когда островок радиусом R_{nano} растущего покрытия находится на поверхности зерна радиусом R_{micro} материала подложки (детали). Величину поля можно вычислить, воспользовавшись формулой для определения сферического заряда:

$$\varphi_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i}{R_i}. \quad (1)$$

Для равновесия зарядов необходимо равенство потенциалов $\varphi_{nano} = \varphi_{micro}$, которое приводит к формуле

$$\frac{q_{nano}}{R_{nano}} = \frac{q_{micro}}{R_{micro}}. \quad (2)$$

Поскольку поле у наружной поверхности проводника

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon_0}, \quad (3)$$

где σ - локальная поверхностная плотность заряда, которая, в свою очередь, пропорциональна суммарному заряду, деленному на квадрат радиуса, то можно записать

$$\frac{E_{nano}}{E_{micro}} = \frac{q_{nano}/R_{nano}^2}{q_{micro}/R_{micro}^2} = \frac{R_{micro}}{R_{nano}}. \quad (4)$$

Связь между напряженностью E_{micro} и величиной потенциала смещения U_s может быть установлена через толщину катодного слоя s :

$$E_{micro} = \frac{U_s}{s} \quad (5)$$

$$E_{nano} = \frac{U_s}{s} \frac{R_{micro}}{R_{nano}}. \quad (6)$$

Наличие поля на поверхности островка приводит к изменению скорости процесса образования сильных связей между островком и ионами с присоединением которых островок растет, которая пропорциональна вероятности $\exp(-\epsilon_a/kT)$, где ϵ_a - энергия образования связи, T - температура [5]. Применительно к вероятности образования связи между ионом и островком на поверхности растущего островка при наличии электрического поля на его поверхности можно записать

$$P_a = \exp\left(-\frac{\epsilon_a - \Delta\epsilon_a}{kT}\right), \quad (7)$$

где $\Delta\epsilon_a$ - работа, которую совершает электрическое поле E_{nano} по преодолению силы отталкивания иона и островка на расстоянии порядка периода кристаллической решетки a_0 :

$$\Delta \varepsilon_a = E_{nano} a_0 \cdot \quad (8)$$

Тогда окончательно можно записать

$$P_a = \exp \left[- \frac{\varepsilon_a}{kT} \left(1 - \frac{U_s a_0 R_{micro}}{\varepsilon_a s R_{nano}} \right) \right]. \quad (9)$$

Подача высокого отрицательного потенциала смещения приводит к созданию сильных электрических полей на поверхности островка, которые согласно формуле (9) способны, значительно снизить энергию активации процесса образования сильной связи, компенсируя недостаточно высокую температуру растущего покрытия T .

Необходимость подачи высокого потенциала именно в импульсном режиме обусловлена двумя ограничениями. Первое содержится в требовании поддержания относительно низкой температуры детали и, как следствие, снижения теплового потока, подводимого ионами к подложке после ускорения в катодном слое. Второе ограничение накладывается скоростью изменения геометрии детали, которая становится отрицательной (поверхность детали преимущественно распыляется), когда энергия ионов превышает величину порядка 500 эВ. Таким образом, для осаждения качественного покрытия при небольших температурах необходима импульсная подача высокого отрицательного потенциала смещения со скважностью импульсов значительно меньше единицы.

Результаты расчетов

Для проверки предлагаемого механизма влияния схемы подачи потенциала смещения на подложку, где формируется покрытие, были проведены расчеты системы «наноструктурное покрытие – микроструктурная деталь» с характерными параметрами.

На рис. 1 представлены результаты расчетов напряженности электрического поля на поверхности растущего островка покрытия, в зависимости от радиуса островка, для двух размеров R_{micro} зерен материала детали (подложки) – 5 мкм и 10 мкм, которые являются достаточно типичными для деталей, полученных с помощью традиционных технологий формообразования [6]. При этом в качестве параметров рассматривались следующие величины: $U_s = 2000$ В, $s = 5$ мм.

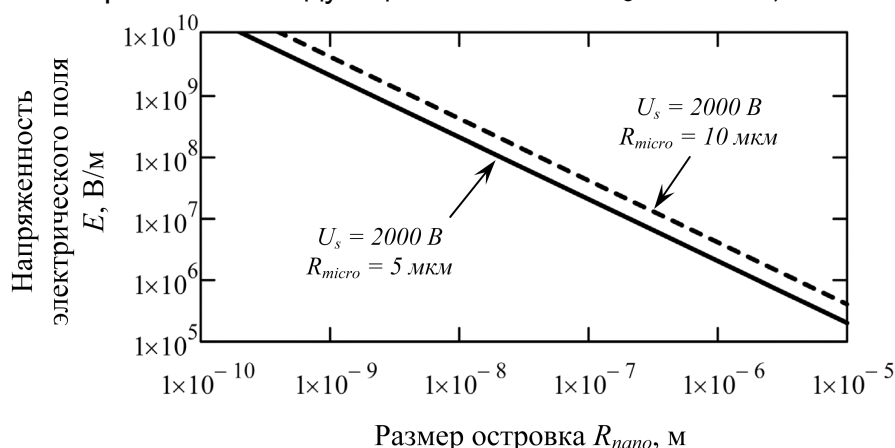


Рисунок 1 – Напряженность электрического поля в зависимости от радиуса островка покрытия при взаимодействии с зерном материала детали (подложки) размером 5 и 10 мкм

На рис. 2 приведены результаты расчетов отношения вероятности образования связи в зависимости от температуры детали при подаче потенциала смещения 2000 В к вероятности образования связи при отсутствии потенциала смещения и температуре детали 800 К (базовый техпроцесс осаждения) для зерна материала детали размером R_{micro} , равного 5 и 10 мкм. При этом в качестве параметров рассматривались следующие величины: $\varepsilon_a = 1$ эВ; $U_s = 2000$ В; $s = 5$ мм; $R_{nano} = 1$ нм.

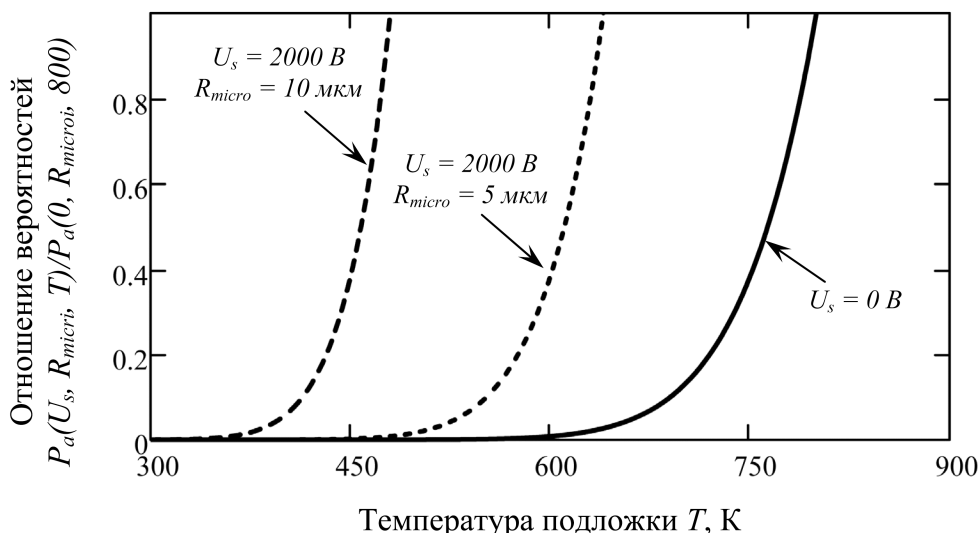


Рисунок 2 – Отношение вероятности образования связи в зависимости от температуры детали при подаче потенциала смещения 2000 В к вероятности образования связи при отсутствии потенциала смещения и температуре детали 800 К для зерна материала детали размером 5 и 10 мкм

Как видно из расчетов, для наноструктурных покрытий напряженность электрического поля в 10^3 - 10^4 раз превышает величину напряженности для микроструктурных покрытий во время подачи импульса высокого отрицательного потенциала смещения на подложку. При подаче потенциала 2000 В, при росте покрытия с размерами островков 1 нм на поверхности, где размер зерна материала детали составляет 10 мкм, возможно достижение такой же вероятности образования сильных связей при температуре 450 К, как и при отсутствии потенциала на детали при температуре 800 К. Таким образом, импульсная подача высокого отрицательного потенциала смещения позволяет существенно изменять энергию активации процесса образования сильных связей в растущем покрытии, что дает возможность получать высокие качественные характеристики покрытия при температуре роста покрытия порядка 400 К и ниже.

Заключение

Результаты исследования показали, что предложенная модель позволяет адекватно описать механизм воздействия импульсов высокого отрицательного потенциала смещения на подложку на процесс образования качественного наноструктурного покрытия. Развитие предложенной модели позволит прогнозировать режимы обработки деталей потоками ионов, извлекаемых из плазмы, и описать

изменение качественных характеристик поверхностного слоя, зависящих от энергии связей между атомами формирующегося покрытия: микротвердостью, адгезией, внутренними напряжениями, коэффициентом отражения, коэффициентом трения, стойкостью к износу и т.д.

Список литературы

1. Костюк, Г.И. Физико-технические основы напыления покрытий, ионной имплантации и ионного легирования, лазерной обработки и упрочнения, комбинированной технологии. [Текст]. моногр. / Г.И. Костюк. – К.: Изд-во АИНУ, 2002. – Кн. 1. – 587 с.
2. Аксенов, И.И. Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы [Текст] / И.И. Аксенов. – Х.: ННЦ ХФТИ, 2005. – 212 с.
3. Шулаев, В.М. Сверхтвердые наноструктурные покрытия в ННЦ ХФТИ [Текст] / В.М. Шулаев, А.А. Андреев // Физическая инженерия поверхности. - 2008. - Т.6, № 1-2. - С. 4 – 19.
4. Фейнман, Р. Фейнмановские лекции по физике: пер. с англ. [Текст] / Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс. – М.: Наука, 1988. – Т. 5: Электричество и магнетизм. - 300 с.
5. Френкель, Я.И. Введение в теорию металлов [Текст] / Я.И. Френкель. – Л.: Наука, 1972. – 424 с.
6. Лахтин, Ю.М. Материаловедение [Текст] / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева. – М.: Машиностроение, 1990. – 528 с.

Рецензент: д.т.н., профессор Долматов А.И., заведующий кафедрой производства двигателей летательных аппаратов, декан факультета авиационных двигателей Национального аэрокосмического университета «ХАИ» им. Н.Е. Жуковского, Харьков

Поступила в редакцию 20.07.12

Механізм утворення надтвердих наноструктурних іонно-плазмових покриттів при імпульсній подачі потенціалу зміщення на підкладку

Запропоновано механізм утворення міцних зв'язків під час імпульсної подачі потенціалу зміщення на підкладку при осадженні вакуумно-дугового покриття. Описано вплив розміру островка на електричні поля на його поверхні. Для наноструктурованих покриттів напруга електричного поля в 10^3 - 10^4 разів перевищує напругу для мікроструктурованих покриттів під час подачі імпульсно високого негативного потенціалу зміщення на підкладку. При цьому можливе суттєве змінення енергії активації процесу утворення міцних зв'язків у покритті, що формується; це дає можливість отримати високі показники якості покриття при температурі зростання покриття порядку 450 К.

Ключові слова: наноструктурні покриття, імпульсна подача потенціалу зміщення

The mechanism of formation of superhard nanostructured ion-plasma coatings under pulsed supply potential bias on the substrate

The mechanism of strong bonds formation at impulse bias supplying to the substrate and vacuum arc covering deposition is proposed. The influence of the island size to the electric field near the island surface is described. For nanostructure covering, the electric field exceeds by 10^3 - 10^4 times the electric field for the microstructure covering at the high impulse of negative bias. The energy of formation of the strong bonds can be changed significantly at that, thus giving the possibility to obtain the high-performance covering at the substrate temperature about 450 K.

Keywords: nanostructured coatings, pulsed bias potential supply