

References

1. *Gurvich A.M.* Introduction in physical chemistry of crystalphosphors. — M.: Nauka (Russia), 1982. — 375 p.
2. *Marphumi A.S.* Spectroscopy, luminescence and the radiating centers in minerals. — M.: Nedra (Russia), 1975. — 324 p.
3. *Salkeeva A.K., Kim L.M., Kuketaev T.A.* Influence of thermal processing on recombination luminescence of potassium sulfate doped by ions of gadolinium // *Izvestiya Vuzov. — Fizika (Russia).* — 2006. — Vol. 49. — № 6. — P. 89–90.
4. *Kim L.M., Salkeeva A.K.* Influence of ions of a samarium and a gadolinium on radiolysis potassium sulfate // *Vestnik KarGU. Ser. Chemistry (Kazakhstan).* — 2007. — P. 14–18.
5. *Epstein M.I.* Spectral measurements in the electrovacuum technics. — M.: Nauka (Russia), 1970. — 160 p.
6. *Aleksandrov K.S., Beznosikov B.V.* Structural phase transitions in crystals (family of potassium sulfate). — Novosibirsk: Nauka (Russia), 1993. — 287 p.

УДК 538.95.405

Влияние ионного облучения на структуру и свойства композиционных покрытий

Influence of an ionic irradiation on structure and properties of composite coverings

Юров В.М.¹, Вертягина Е.Н.², Гученко С.А.¹¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: exciton@list.ru);²Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана (E-mail: Vertyagina_EN@enu.kz)

Мақалада композиттік көпфазалық жамылғысын иондық сәулелендіру нәтижесі берілген. Жамылғы бетін зерттеу үшін NT-206 атомдық-күштік микроскоп қолданылды. Иондық-плазмалық қондырғымен көпфазалық жамылғылар алынды. Жамылғыны сәулелендіру қуыс катоды бар иондар қорек көзі көмегімен аргон иондарымен жүзеге асты. Иондық сәулелендіруден кейін жамылғының құрылымы және механикалық қасиеті өзгереді, бірақ әр түрлі жамылғы әрқалай өзгеріске ұшырайды. Радиацияның үлкен дозасымен сәулелендіру кезіндегі ақаулар топтануы құрылуының статистикалық моделі ұсынылады.

In the present work the research of ionic irradiation of the composite multiphase coverings are presented. For research of the covering surfaces the atomic-power microscope NT-206 was used. We used sedimentation of multiphase coverings on ionic-plasma installation. The irradiation of coverings was carried out by ions of argon by means of a source of ions with the hollow cathode. After the ionic irradiation the structure and mechanical properties of coverings have changed, but character of changes differs for various coverings. The statistical model for formation of defect congestion is offered for the case of the big doses of radiation.

Введение

Основное влияние ионной бомбардировки на свойства покрытий осуществляется на стадии их зарождения вследствие релаксации напряжений в области ионного удара и перестройки кристаллической структуры. При этом на поверхности образуются точечные дефекты, которые являются активными центрами адсорбции. Важную роль также играет подвижность адатомов на поверхности (поверхностная диффузия), которая усиливается при низкоэнергетической бомбардировке растущей пленки ионами инертного газа. Увеличить количество образующихся точечных дефектов можно увеличением либо энергии потока ионов, либо плотности тока ионов. Одновременно с образованием дефектов идет и обратный процесс их рекомбинации — «отжиг», который снижает концентрацию дефектов. В результате этих двух процессов устанавливается равновесное количество центров зародышеобразования, на которое можно влиять, изменяя параметры ионного облучения.

В настоящей работе приведены результаты исследования ионного облучения композиционных многофазных покрытий, о структуре и свойствах которых мы сообщали в работах [1–4].

Образцы и методика эксперимента

При проведении экспериментов нами использовались композиционные катоды, полученные методом индукционного плавления на установке ИСЭ СО РАН (г. Томск). С помощью этих катодов наносились покрытия на ионно-плазменной установке ННВ — 6.6И1 на стальную подложку при различных технологических режимах.

Для исследования поверхности покрытий в наномасштабе нами использовался атомно-силовой микроскоп NT-206 международной кафедры ядерной физики, новых материалов и технологий Евразийского национального университета им. Л.Н.Гумилева.

Для нанесения нанопокровов используются следующие основные технологические подходы: 1) осаждение покрытий в условиях ионного ассистирования; 2) осаждение многослойных покрытий со слоями нанометрической толщины; 3) осаждение многофазных покрытий; 4) комбинация перечисленных способов. Нами использовалось осаждение многофазных покрытий в условиях ионного ассистирования.

Перед нанесением покрытий в вакуумной камере производилась очистка подложек сначала тлеющим разрядом, для чего на подложку подавалось напряжение 1–3 кВ в течение 5–10 мин, затем ионная очистка деталей. Для этого камеру откачивают до давления $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст., через натекагель подают чистый аргон до давления $3\text{--}5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. и устанавливают напряжение разряда 700–800 В, напряжение на мишени 1–3 кВ. Ионная очистка проводилась в течение 15–20 мин. Напыление шло при давлении $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст., при достижении которого в камеру подавался аргон до давления $5\text{--}8 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., устанавливалось напряжение 900–1000 В. Напыление проводилось в течение 15–20 мин. Температура подложки контролировалась хромель-алюмелевой термопарой, прикрепленной непосредственно к подложке.

Ниже использованы следующие обозначения композиционных катодов: № 2 — Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al; № 3 — Zn-Al; № 4 — Zn-Cu-Al; № 5 — Mn-Fe-Cu-Al; D — Al-Fe.

Измерения параметров модуля упругости покрытий выполнялись с использованием АСМ. Основной измерительный элемент АСМ — зонд. Для определения модуля упругости регистрируют процесс вдавливания зонда в виде диаграммы «нагрузка на зонд — глубина вдавливания». Значение модуля упругости покрытия находят по углу наклона кривой «нагрузка — глубина вдавливания». От глубины вдавливания и упругости покрытия зависит изгиб микроконсоли зонда при сближении с поверхностью образца.

Выбор параметров измерения — положения и диапазона сближения «зонд–образец», количества точек измерения и осреднения — производят из панели силовой спектроскопии АСМ. Система прибора перемещает образец к зонду, контролируя положение образца. При этом регистрируется параметр изгиба консоли зонда в единицах электрического сигнала на фотодетекторе (Z_{def}^*). Предполагается, что постоянный сигнал в начальной стадии сближения соответствует положению острия зонда в свободном состоянии, т.е. неизогнутой консоли зонда. Образец постепенно сближается с зондом в пределах предварительно установленного диапазона за счет вертикального движения (расширения) пьезосканера и затем удаляется (при сжатии пьезосканера) с равными шагами. По результатам измерений строится зависимость изгиба консоли от параметра расстояния (положения зонда) Z_{pos} .

Измеренные данные отображают в графическом виде, а также в текстовом файле для использования при численной обработке.

Результаты индентирования оценивают на основании зависимости глубины индентирования δ от величины приложенной нагрузки P . Проведенные нами оценки показывают, что деформацию покрытий в данном диапазоне можно считать упругой. В таком случае модуль упругости образца можно рассчитать исходя из теории Герца:

$$E = \frac{(3/4) \cdot (1 - \nu^2) \cdot P}{\sqrt{R} \cdot \delta^2},$$

где ν — коэффициент Пуассона образца (для стали $\nu = 0,25$, для резины $\nu = 0,5$, для остальных материалов $\nu = 0,3$); $P = kZ_{\text{def}}$, $\delta = Z_{\text{pos}} - Z_{\text{def}}$; δ — глубина индентирования поверхности покрытия; $Z_{\text{def}} = cZ_{\text{def}}^*$; c — нормировочный коэффициент, который определяется экспериментально. Здесь не учитывается модуль упругости алмазного индентора, поскольку можно предположить, что он намного выше величины модуля упругости для исследуемого образца.

Параметры шероховатости для участка поверхности, отображаемого анализируемым АСМ-изображением, а также прочие статистические характеристики вычислялись по следующим соотношениям:

1) среднеарифметическая шероховатость:

$$R_a = \frac{1}{N_x \cdot N_y} \sum_{j=0}^{N_y-1} \sum_{i=0}^{N_x-1} |Z_{i,j} - \bar{Z}|, \quad \text{где} \quad \bar{Z} = \frac{1}{N_x \cdot N_y} \sum_{j=0}^{N_y-1} \sum_{i=0}^{N_x-1} Z_{i,j},$$

а $Z_{i,j}$ — регистрируемая величина отклонения зонда по вертикали при прохождении его по поверхности образца; N_x — количество столбцов АСМ-матрицы; N_y — количество строк АСМ-матрицы;

2) среднеквадратичное отклонение:

$$R_q = \left(\frac{1}{N_x \cdot N_y} \sum_{j=0}^{N_y-1} \sum_{i=0}^{N_x-1} (Z_{i,j} - \bar{Z})^2 \right)^{1/2};$$

3) асимметрия распределения высот:

$$R_{sk} = \frac{1}{N_x \cdot N_y \cdot R_q^3} \sum_{j=0}^{N_y-1} \sum_{i=0}^{N_x-1} (Z_{i,j} - \bar{Z})^3;$$

4) эксцесс распределения высот:

$$R_{ku} = \frac{1}{N_x \cdot N_y \cdot R_q^4} \sum_{j=0}^{N_y-1} \sum_{i=0}^{N_x-1} (Z_{i,j} - \bar{Z})^4.$$

Облучение покрытий ионами аргона проводилось с помощью многоамперного источника ионов с полым катодом. Ток в дуге составлял 1 А, а потенциал на подложке поддерживался равным 300 В.

Результаты эксперимента

На рисунках 1–8 показаны АСМ-изображения поверхности композиционных покрытий до и после облучения, полученные в режиме латерально-силовой микроскопии (одновременно с контактной статической АСМ).

На рисунках 9–16 приведены гистограммы распределения хиллококов по высоте.

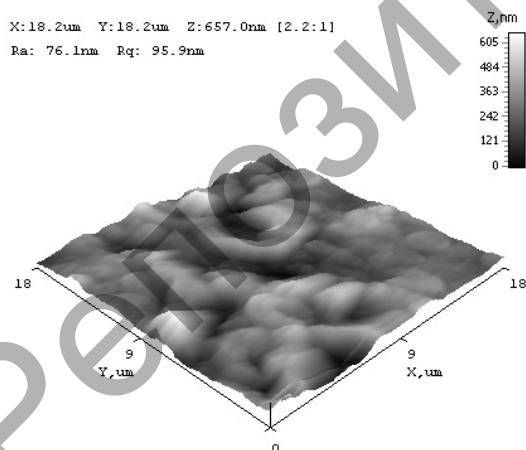


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности покрытия Fe-Al (до облучения)

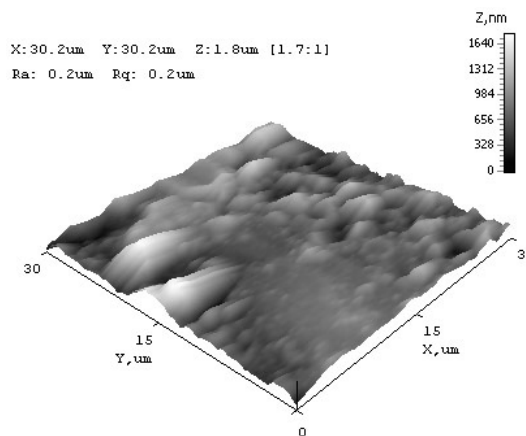


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности покрытия Fe-Al (после облучения)

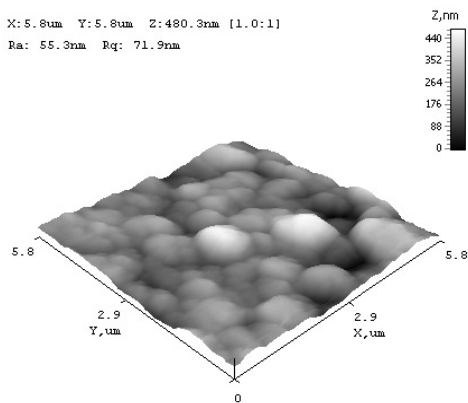


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности покрытия Zn-Al (до облучения)

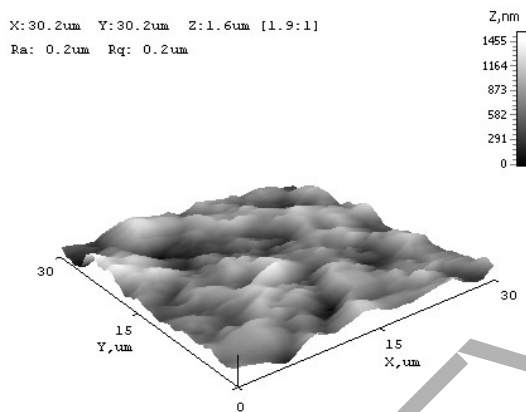


Рис. 4. АСМ-изображение поверхности покрытия Zn-Al (после облучения)

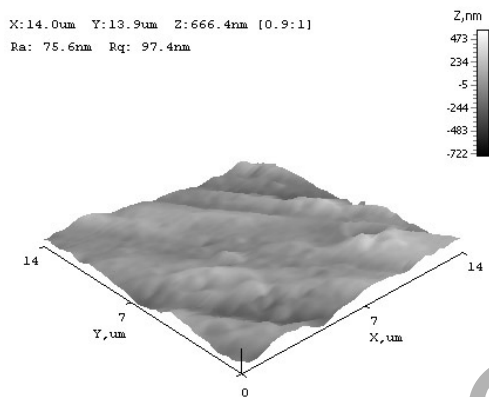


Рис. 5. АСМ-изображение поверхности покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al (до облучения)

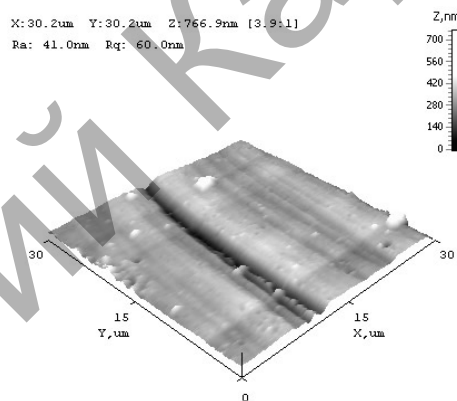


Рис. 6. АСМ-изображение поверхности покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al (после облучения)

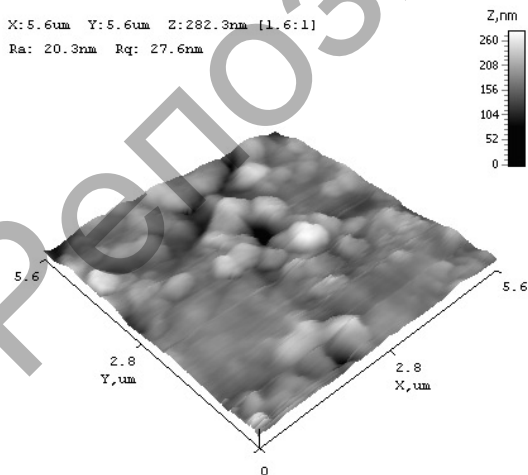


Рис. 7. АСМ-изображение покрытия Mn-Fe-Cu-Al (до облучения)

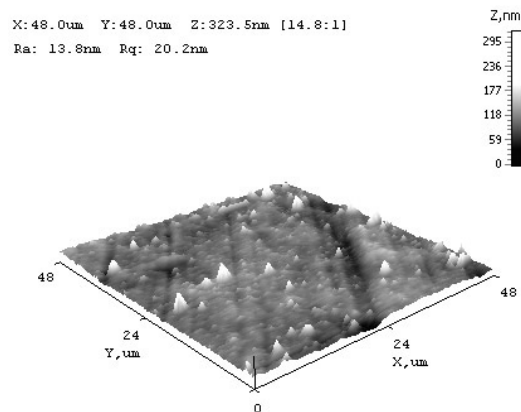


Рис. 8. АСМ-изображение покрытия Mn-Fe-Cu-Al (после облучения)

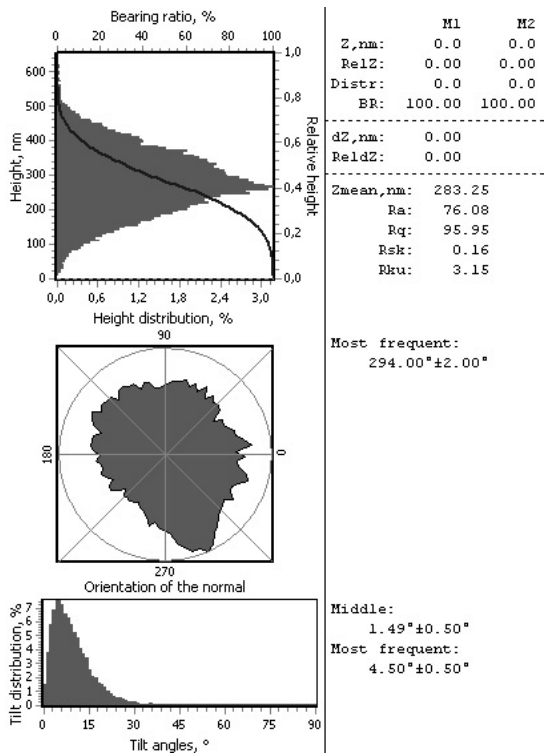


Рис. 9. Гистограмма распределения хиллококов по высоте для покрытия Fe-Al (до облучения)

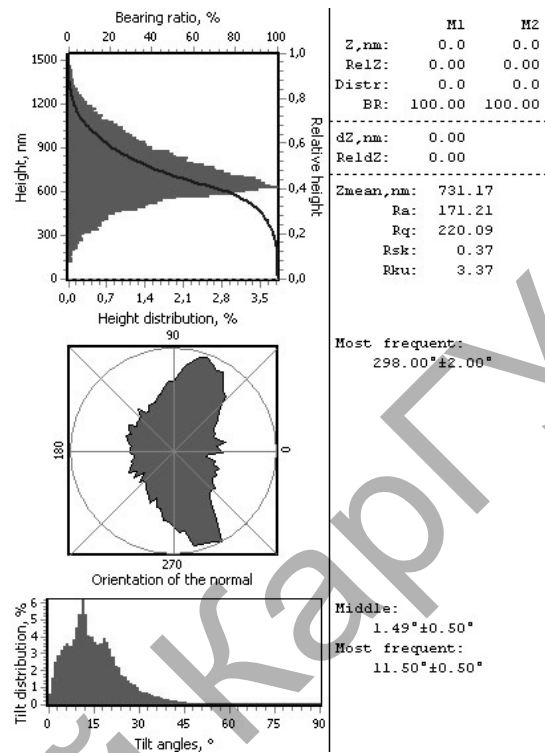


Рис. 10. Гистограмма распределения хиллококов по высоте для покрытия Fe-Al (после облучения)

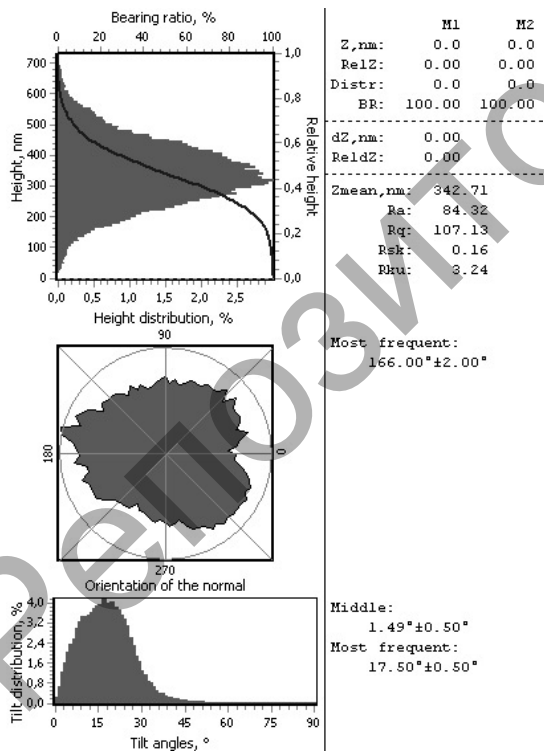


Рис. 11. Гистограмма распределения хиллококов по высоте для покрытия Zn-Al (до облучения)

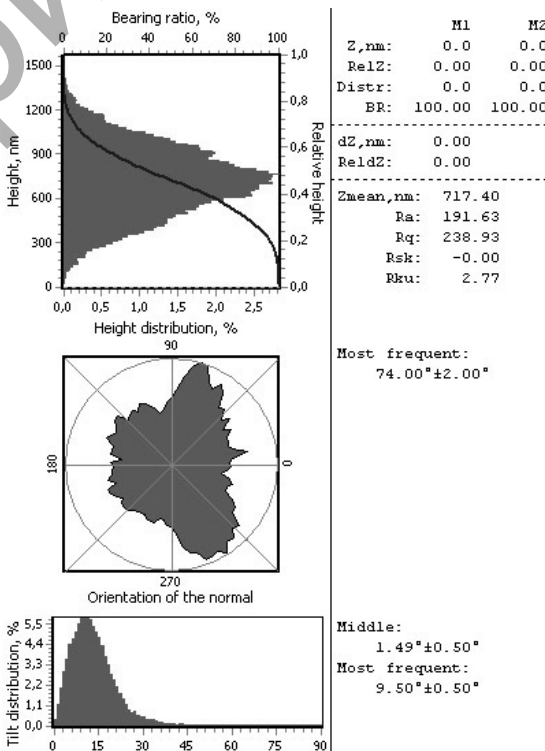


Рис. 12. Гистограмма распределения хиллококов по высоте для покрытия Zn-Al (после облучения)

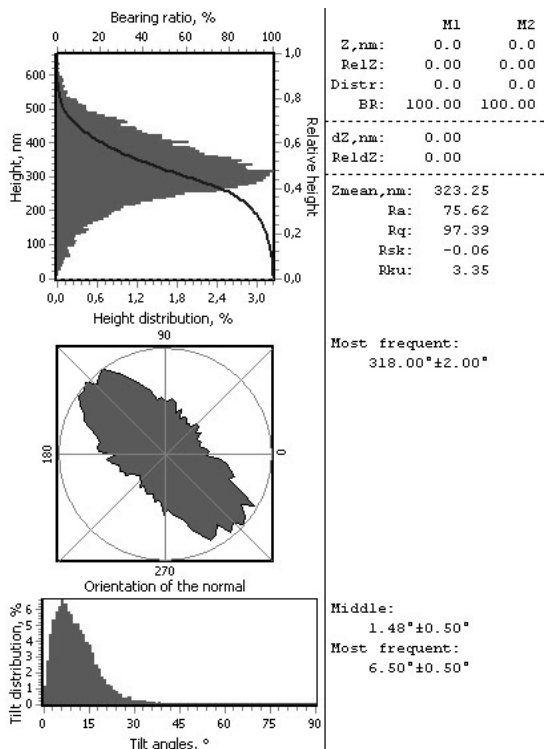


Рис. 13. Гистограмма распределения хиллококов по высоте для покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al (до облучения)

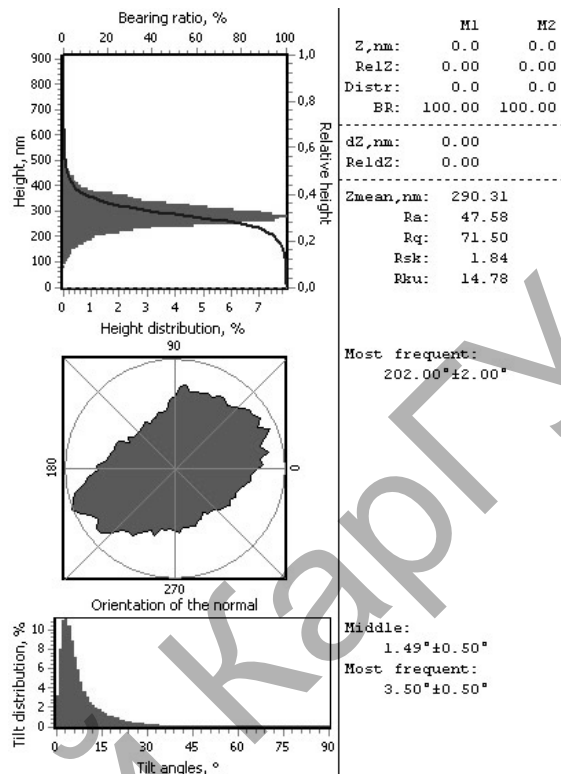


Рис. 14. Гистограмма распределения хиллококов по высоте для покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al (после облучения)

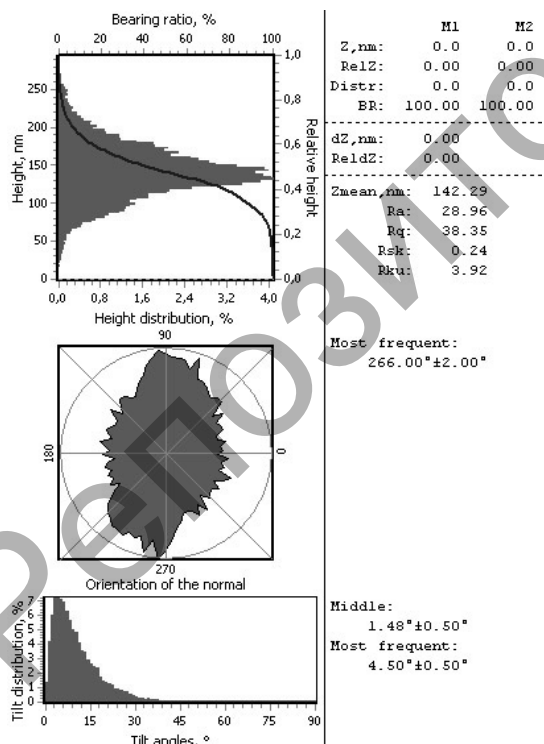


Рис. 15. Гистограмма распределения хиллококов по высоте для покрытия Mn-Fe-Cu-Al (до облучения)

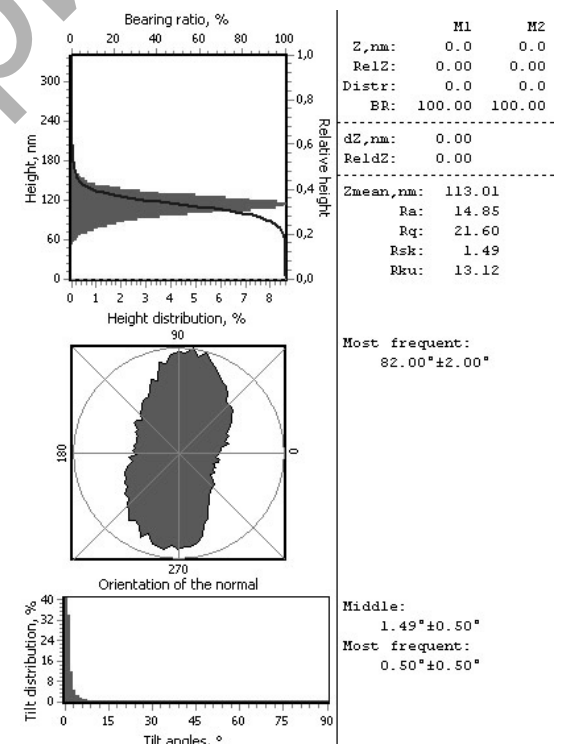


Рис. 16. Гистограмма распределения хиллококов по высоте для покрытия Mn-Fe-Cu-Al (после облучения)

Таблица 1

Измерение модуля Юнга методом наноиндентирования

Покрытие	После облучения	До облучения
	Е, ГПа	Е, ГПа
Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al	1	0,5
Zn-Al	0,6	0,6
Mn-Fe-Cu-Al	0,1	0,3
Fe-Al	0,2	0,7

Таблица 2

Шероховатость покрытия R_a

Покрытие	После облучения	До облучения
	R_a , нм	R_a , нм
Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al	22,26	13,34
Zn-Al	76,39	78,0
Mn-Fe-Cu-Al	23,08	29,89
Fe-Al	147,06	56,14

Обсуждение результатов эксперимента

Из рисунков 1–16 следует, что ионное облучение влияет и на структуру покрытий, и на распределение хиллококов по высоте. Исключение составляет покрытие Zn-Al, которое оказалось радиационно-стойким. Это отчетливо видно на рисунках 3, 4 и 11, 12. С полученным результатом коррелирует и значение модуля Юнга, измеренного до и после облучения.

Такое поведение покрытия Zn-Al связывается нами с его ярко выраженной глобулярной структурой (рис. 3). Наличие такой системы «шаров» приводит к упругому рассеянию ионов аргона, так что локальная деформация оказывается незначительной. Это находит свое отражение в поведении модуля Юнга, который не изменяется в процессе облучения (табл. 1), и параметре шероховатости (табл. 2).

Структура покрытия Fe-Al резко отличается от структуры покрытия Zn-Al. В этом случае мы наблюдаем незамкнутые наноструктуры (рис. 1). Шероховатость этого покрытия после облучения увеличивается почти в три раза, в то время как модуль Юнга уменьшается во столько же раз.

Такое же поведение модуля Юнга наблюдается и для покрытия Mn-Fe-Cu-Al. Причина этого заключается в том, что содержание марганца и меди в покрытии значительно меньше, чем в соответствующем катоде. На рисунке 17 показан спектр РФЭС (рентгенофотозлектронный спектр), и в таблице 3 представлено содержание элементов в покрытии, полученном с помощью электрода Mn-Fe-Cu-Al.

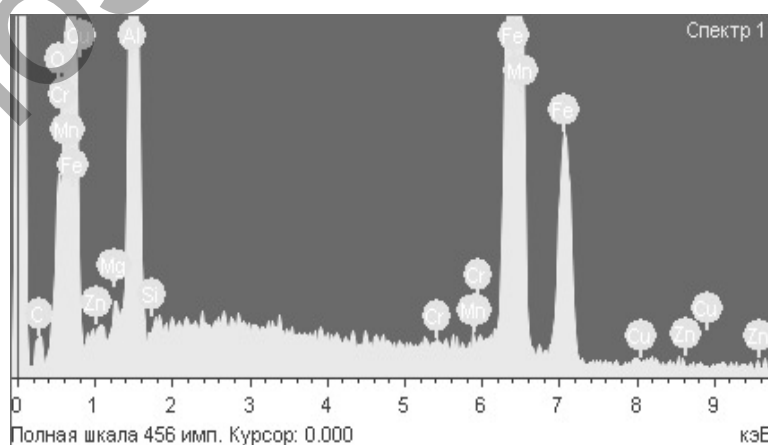


Рис. 17. РФЭС композиционных покрытий для катода Mn-Fe-Cu-Al

Элементный состав покрытия, полученного с помощью катода Mn-Fe-Cu-Al

Элемент	Весовой %	Атомный %
C	4.80	15.15
O	3.82	9.06
Mg	0.67	1.04
Al	18.19	25.55
Si	0.00	0.00
Mn	0.69	1.06
Fe	72.51	49.20
Cu	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00

Из таблицы 3 видно, что медь, которая присутствует в катоде, в покрытии отсутствует. Содержание марганца составляет около 1 ат.%, поэтому для электрода Mn-Fe-Cu-Al покрытие получается аналогичным покрытием с катодом Fe-Al.

Для покрытия Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al спектр РФЭС показан на рисунке 18 и элементный состав приведен в таблице 4.

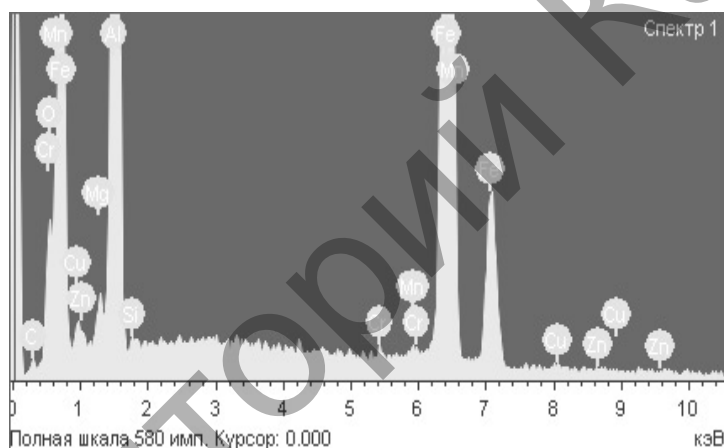


Рис. 18. РФЭС композиционных покрытий для катода Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al

Элементный состав покрытия, полученного с помощью катода Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al

Элемент	Весовой %	Атомный %
C	1.56	5.09
O	6.98	14.44
Mg	0.67	1.04
Al	10.42	15.12
Cr	2.04	4.08
Mn	0.34	0.24
Fe	77.03	54.03
Cu	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00

Из таблицы 4 видно, что медь, которая присутствует в катоде Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al, в покрытии также отсутствует. АСМ-изображение (рис. 5) показывает наличие «слабой» глобулярной структуры, которая практически исчезает после облучения ионами аргона (рис. 6). В то же время модуль Юнга и шероховатость после облучения увеличиваются в два раза (табл. 1 и 2). Это отлично от поведения покрытий, полученных с помощью катодов Fe-Al и Mn-Fe-Cu-Al, хотя содержание железа и алюминия

отличается незначительно. Видимо, даже незначительное содержания хрома резко влияет на свойства соответствующих покрытий.

Несмотря на то, что способы получения наноструктурных материалов и покрытий довольно разнообразны [5], все они основаны на механизме интенсивной диссипации энергии, обобщенной в трех стадиях формирования. На первой стадии идет процесс зародышеобразования, который из-за отсутствия соответствующих термодинамических условий не переходит в массовую кристаллизацию. Вторая стадия представляет собой формирование вокруг нанокристаллических зародышей аморфных кластеров, которые на третьей стадии объединяются в межкристаллитную фазу с образованием диссипативной структуры.

Микроструктуру однофазных пленок качественно хорошо можно описать с помощью моделей, предложенных Мовчаном и Демчишиным, Торнтоном [6, 7]. Однако эти модели сильно изменяются, если в пленку добавить легирующую примесь. Примеси останавливают рост зерна и стимулируют перезародышеобразование. Это явление приводит, как правило, к формированию глобулярной структуры. Для среднего и высокого содержания примесей полностью исчезает столбчатая микроструктура, которая типична главным образом для однофазных пленок. Этот факт описывает модель, которая была развита Барна и Адамиком [8]. Однако модель Барна — Адамика не в состоянии объяснить появление незамкнутых наноструктур, обнаруженных нами в системе Fe-Al. Подобные наноструктуры были обнаружены и описаны в работе [5]. В работе [2] нами показано, что работа образования глобулы пропорциональна кубу поверхностного натяжения. Иными словами, незамкнутые наноструктуры характерны для тех веществ, у которых поверхностное натяжение имеет значительную величину. После облучения ионами аргона поверхностная энергия и поверхностное натяжение могут меняться как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения. В настоящее время нет количественных моделей, объясняющих всю совокупность экспериментальных данных, изложенных нами выше.

Модель образования нанокластеров

Нами предлагается статистическая модель образования нанокластеров при облучении большими дозами радиации.

Рассмотрим покрытие с числом дефектов m . Пусть расстояние между дефектами одинаково и равно R . Опишем вокруг каждого дефекта θ сферу радиусом R . Пусть плотность числа частиц в этой сфере равна n_0 , тогда вероятность $W_0(r)$ того, что ближайшая частица находится на расстоянии r от частицы θ , нетрудно получить из классической статистической физики, и она равна:

$$W_0(r) = 4\pi n_0 r^3 \exp[-4\pi n_0 r^3 / 3]. \quad (1)$$

Вероятность нахождения N_0 частиц в зоне дефекта θ радиусом r равна, очевидно,

$$W_{N_0}(r) = \prod_{k=1}^{N_0} W_k(r) = (4\pi n_0)^{N_0} r^{3N_0} \exp[-4\pi N_0 n_0 r^3 / 3]. \quad (2)$$

Вероятность (1) определим с другой стороны, как отношение числа частиц N_0 в зоне дефекта к общему числу частиц в выделенной сфере — $Q_0 = 4/3 \pi n_0 R^3$:

$$p_0 = \frac{N_0}{Q_0} = (4\pi n_0)^{N_0} r^{3N_0} \exp[-4\pi n_0 r^3 / 3]. \quad (3)$$

Для системы из m дефектов имеем:

$$\begin{aligned} p_0 &= (4\pi n_0)^{N_0} r^{3N_0} \exp[-4\pi N_0 n_0 r^3 / 3] = \frac{N_0}{Q_0}, \\ p_1 &= (4\pi n_1)^{N_1} r^{3N_1} \exp[-4\pi N_1 n_1 r^3 / 3] = \frac{N_1}{Q_1}, \\ &\dots\dots\dots \\ p_m &= (4\pi n_m)^{N_m} r^{3N_m} \exp[-4\pi N_m n_m r^3 / 3] = \frac{N_m}{Q_m}. \end{aligned} \quad (4)$$

Для всего покрытия с числом дефектов $0, 1, 2, \dots, m$ имеем:

$$P = \prod_{i=0}^m p_i = \prod_{i=0}^m (4\pi n_i)^{N_i} r^{3N_i} \exp[-4\pi N_i n_i r^3 / 3] = \frac{\prod_{i=0}^m N_i}{\prod_{i=0}^m Q_i}. \quad (5)$$

Система уравнений (4) и (5) представляет собой систему трансцендентных уравнений, решить которую можно только приближенными или численными методами.

В связи с этим можно сделать численную оценку, основываясь на реальной ситуации и уравнении 1 системы (4):

$$\ln N_0 - \ln Q_0 = N_0 \ln(4\pi n_0) + 2N_0 \ln r - \frac{4\pi}{3} N_0 n_0 r^3. \quad (6)$$

Соответствующая оценка показывает, что первый член левой части уравнения (6) и первые два члена правой части пренебрежимо малы. В результате получим:

$$N_0 = \frac{3 \ln Q_0}{4\pi n_0 r^3}. \quad (7)$$

Учитывая, что $4\pi r^3/3=V$ и $\ln n_0 > \ln R$, из (7) имеем:

$$V_0 = \frac{\ln n_0}{n_0 N_0}. \quad (8)$$

Беря в качестве функции отклика объем нанокластера, получим:

$$V_0 = c \frac{kT}{G^0} \cdot N_0. \quad (9)$$

Сравнивая (8) и (9), получим:

$$N_0 = \left(\frac{1}{c} \cdot \frac{\ln n_0}{n_0} \cdot \frac{G^0}{kT} \right)^{1/2}. \quad (10)$$

Формула (10) отвечает равновесному значению числа частиц в коллоиде. Сделаем оценку числа частиц в кластере для покрытия нитрида титана: $G^0 \approx 410$ кДж/моль; $c \approx 0,001$; $\ln n_0/n_0 \approx 0,02$; $k=1,38 \cdot 10^{-23}$, $T=300$ К.

Тогда $N_0 \approx 60$ атомов нитрида титана. Полученное нами значение коррелирует с числом атомов N в зародыше при гомогенном образовании нанокластеров в расплавах различных металлов. При этом размер кластера с учетом (7) оказывается равным $r \approx 1$ нм.

Заключение

Приведенные выше исследования показывают, что, используя ионное облучение, можно изменять механические свойства покрытий. В частности, уменьшение модуля Юнга означает уменьшение коэффициента трения, поскольку его величина пропорциональна микротвердости и модулю Юнга. Этот эффект особенно важен для деталей космической техники — спутников связи и т.д., траектория полета которых часто находится в пределах ионосферы.

References

1. Guchenko S.A., Ibraev N.H., et al. Compositions cathodes for ionic-plasma coverings // Vestnik KarGU. — Ser. Physics, — 2009. — № 4 (56) — P. 41–47.
2. Jurov V.M., Vertyagina E.N., Baktybekov K.S. and el. Ionic-plasma coverings on the basis of aluminium alloys // Vestnik KarGU, — Physica. — 2010. — № 3 (59). — P. 41–46.
3. Jurov V.M., Vertyagina E.N., Baktybekov K.S. and al. Formation наноструктурных composites at ionic-plasma sedimentation of multiphase materials // Chaos and structures in nonlinear systems. The theory and experiment: The Collection of works of 7th of the international scientific conference: Karaganda, on September, 23–25, 2010. — P. 21–28.
4. Jurov V. M., Guchenko S.A., Ibraev N.H. Influence of technological parametres on properties of ionic-plasma composite coverings // Vestnik KarGU. Ser. Physics. — 2010. — № 4 (60). — P. 28–38.
5. Psachje S.G., Zolnikov K.P., Konovalenko I.S. Synthes and properties of nanocrystals and substructural materials. — Tomsk: Publishing house Tomsk University. — 2007. — 264 p.
6. Movchan B.A., Demchishin A.V. Research of structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, the titan, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide // FMM. — 1969. 28. — № 4. — P. 23–30.
7. Thornton J.A. Structure and topography of sputtering coatings // Ann. Rev. Material Sci. — 1977. — Vol. 7. — P. 239–260.
8. Barna P.B., Adamik M. Formation and Characterization of the structure of surface coating // Protective Coatings and Thin Films / Edited by Pflau Y., Barna P.B. — Kluwer Academic, Dordrecht. The Netherlands, 1977. — P. 279–297.