

ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДАЕМЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ С ПОМОЩЬЮ МОЩНЫХ ИОННЫХ ПУЧКОВ

А.В. Петров¹⁾, А.И. Рябчиков¹⁾, В.К. Струц¹⁾, Ю.П. Усов¹⁾, Т.Дж. Ренк²⁾

¹⁾ НИИ ядерной физики, 634050, г. Томск, пр. Ленина 2а, Россия, тел. +7 3822 416859, факс +7 3822 423934, e-mail struts@npi.tpu.ru

²⁾ Национальные лаборатории Сандии, Альбукерке, Нью-Мехико, 87185-1182, США

Формирование тонкопленочных содержащих фуллерены C_{60} и C_{70} углеродных покрытий проводилось осаждением на кремниевые подложки абляционной плазмы, генерируемой при воздействии импульсных мощных ионных пучков (МИП) на графитовые мишени различной плотности. Измерены нанотвердость и модуль Юнга покрытий, адгезия покрытий к монокристаллической кремниевой подложке, коэффициент трения и шероховатость поверхности покрытий при различных условиях их осаждения. На указанные характеристики покрытий влияют как плотность энергии падающего на мишень ионного пучка, определяющая плотность и температуру абляционной плазмы, так и темп осаждения покрытия, т.е. толщина пленки, осаждаемой за один импульс ионного тока. Для покрытий, осажденных при большой плотности мощности ионного пучка, наблюдаются повышенные значения нанотвердости и модуля Юнга. Величина адгезии мала при большом темпе осаждения покрытия. Коэффициент трения, как правило, тем меньше, чем больше шероховатость.

Введение

Пленки аморфного углерода обладают хорошими трибологическими свойствами: большой твердостью (до 30 ГПа), низким коэффициентом трения. Пленки алмазоподобного углерода (DLC) имеют большую механическую прочность, хорошие изоляционные и оптические свойства. Это позволяет применять их как защитные покрытия для оптических устройств [1], как износостойкие покрытия для режущего инструмента [2,3] и т.д. Широкие перспективы применения имеют пленки углерода в виде фуллеренов C_{60} и C_{70} в наномедицине, в энергетике, в фармакологии и медицине и т.д. [4,5]. Для получения таких пленок перспективным является получение фуллеренов из углеродной плазмы, создаваемой при облучении графитовой мишени импульсными мощными ионными пучками (МИП), при осаждении плазмы на подложку [6,7]. При этом, как показано нами ранее [8,9], меняя условия осаждения пленок, можно менять механические характеристики покрытий из этих пленок.

Целью работы является экспериментальное исследование трибологических характеристик содержащих фуллерены углеродных покрытий, получаемых с помощью импульсных МИП при различных условиях их осаждения. Определено относительное количество кристаллической фазы фуллеренов C_{60} и C_{70} и DLC, а также содержание аморфной фазы углерода в покрытиях. Измерены нанотвердость и модуль Юнга, величина адгезии покрытий к кремниевой подложке, коэффициент трения и шероховатость поверхности покрытий.

Эксперимент

Осаждение углеродных покрытий осуществлялось на ускорителях:

1) "Вера" (Томск, Россия) с параметрами: ускоряемые ионы – 60% H^+ , 40% C^{+} ; энергия ионов $E = 500$ кэВ, максимальная плотность энергии ионного пучка $\Phi = 15$ Дж/см², длительность импульса $\tau = 100$ нс;

2) "RHEPP-1" (Сандия, США), ионы - O_2^+ , N_2^+ , $E=750$ кэВ, $\Phi = 30$ Дж/см², $\tau = 100$ нс.

Схема осаждения покрытий показана на рис. 1.

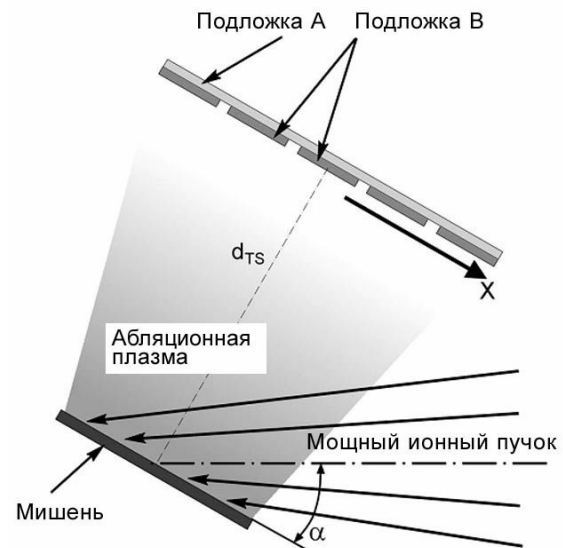


Рис. 1. Схема нанесения покрытий. Подложка А — стекло, подложка В — кремний, d_{TS} — расстояние от мишени до подложки, x — расстояние от центра покрытия.

Осаждение покрытия проводилось на монокристаллические кремниевые подложки в вакууме $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ Торр. Графитовые мишени плотностью $\rho = 1,77$ г/см³ для образцов №1-№3 и $\rho = 2,00$ г/см³ для образцов №4-№12 располагались под углом $\alpha = 40^\circ$ к оси ионного пучка. Формирование покрытий проводилось при различном темпе осаждения – толщине пленки, осаждаемой на мишень за один импульс ионного тока. Темп осаждения определялся изменением расстояния d_{TS} между мишенью и подложкой, а при фиксированном расстоянии d_{TS} – изменением плотности энергии ионного пучка и использованием периферических областей покрытия (при различных расстояниях x). Толщина покрытия, измеряемая интерферометром Линника, задавалась числом импульсов ионного тока. Нанотвердость и модуль Юнга были измерены с использованием нанотвердомера NHT-S-AX-00H при нагрузке на алмазный инден-

тер 1 мН. Измерение нанотвердости проведено по методу Оливера-Харра.

Результаты и обсуждение

Основные экспериментальные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Экспериментальные результаты

№ образца	Φ , Вт/см ²	Темп осажд. нм/имп	Расстояние d_{TS} , мм	Фуллерены, %	Нанотвердость, ГПа	Модуль Юнга, ГПа	Адгезия $F_{фр}$, Н	Коефф-т трения	Шероховатость, R_a , нм
1	14,8	20,7	100	50	1,5	37	0,08	0,1	83
2	15	15,8	140	65	5,5	116	0,07	0,13	80
3	14,8	13,4	170	60	8,8	57	0,05	0,14	98
4	8,2	2,11	220	87	16	176	0,82	0,19	29
5	6,8	1,47	220	85	12	99	0,58	0,24	13
6	6,5	1,42	220	90	7,9	115	1,25	0,12	79
7	5,6	1,20	220	95	9,4	84	0,45	0,33	35
8	14,3	4,00	300 0°,N	70	11	218	0,5	0,08	35
9	14,3	0,65	300 30°,N	32	60	234	0,5	0,25	36
10	16	0,73	170 45°,N	25	10	140	0,5	0,26	38
11	21	0,93	170 45°,O	25	19	208	0,44	0,2	26
12	21	1,32	300 30°,O	43	25	231	0,36	0,2	25

Образцы C/Si №1-№7 изготовлены на ускорителе "Вера", образцы №8-№12 – на ускорителе "RHEPP-1". При этом образцы №11 и №12 изготовлены по схеме: пленка углерода осаждалась тремя импульсами ионного тока, затем осаждалась пленка кремния одним импульсом тока; эта процедура повторялась 15 раз для каждого образца.

В углеродных покрытиях обнаружены фуллерены C_{60} и C_{70} в количестве 30%-95%, в некоторых образцах – нанокристаллическая фаза алмазоподобного углерода в количестве до 5% и аморфный углерод [10].

При большом темпе осаждения для образцов C/Si №1-№3, полученных при различных расстояниях d_{TS} и примерно одинаковой плотности энергии ионного пучка Φ , увеличение нанотвердости H_V соответствует уменьшению темпа осаждения. При меньшем темпе осаждения углеродной пленки процесс её кристаллизации происходит за более короткое время, что приводит к увеличению внутренних напряжений в покрытии. Это вызывает увеличение нанотвердости осажденной пленки. Значение модуля Юнга определяется скорее всего как внутренними напряжениями в покрытии, так и толщиной покрытия. С увеличением толщины покрытия модуль Юнга уменьшается.

При малом темпе осаждения для образцов №4 - №7, полученных при одном расстоянии d_{TS} и различных плотностях энергии ионного пучка

прослеживается тенденция уменьшения нанотвердости с уменьшением темпа осаждения и плотности энергии Φ , что соответствует уменьшению скорости кристаллизации пленки и, соответственно, уменьшению внутренних напряжений в ней.

Для образцов №8-№12, полученных на ускорителе "RHEPP-1", наблюдаются достаточно высокие значения нанотвердости и модуля Юнга. При большой плотности мощности ионного пучка достаточно велика доля аморфной фазы углерода, образующей пленки высокой твердости.

Адгезия покрытия определялась по критической нагрузке $F_{фр}$ на алмазный индентер, при которой начинается отслаивание пленки от подложки и увеличение акустического сигнала. Для образцов №1-№3, полученных при большом темпе осаждения (15-20 нм/имп.), адгезия оказалась невысокой по сравнению с величиной адгезии для покрытий, полученных при темпе осаждения 1-4 нм/имп. При этом адгезия несколько уменьшается с увеличением расстояния d_{TS} , что в общем не характерно для тонкопленочных покрытий [8]. Такой результат оказался неожиданным, так как ОЖЕ-анализ распределения элементов по глубине пленки показал, что в покрытиях, полученных при темпе осаждения 15-20 нм/имп., толщина переходного слоя между покрытием и подложкой (глубина проникновения углерода в кремний) составляет 100-600 нм. При темпе осаждения 1-4 нм/имп. Толщина переходного слоя равна 30-60 нм. Как показано нами ранее, для покрытий Ti/Si [11], наличие переходного слоя существенно увеличивает адгезию покрытия. Очевидно, большая величина переходного слоя при большом темпе осаждения покрытия вызвана сильным нагревом подложки, вплоть до температуры её плавления. При большой скорости охлаждения осажденной пленки это приводит к возникновению больших внутренних напряжений в ней, и, как следствие, уменьшению адгезии.

Для первой группы образцов (№1-№3) значения коэффициента трения минимальны по сравнению с другими группами образцов, а шероховатость максимальна, что можно связать с достаточно высоким темпом осаждения их по сравнению с другими группами образцов.

Для второй группы образцов (№4-№7) адгезия весьма значительна. Таким образом, при большом расстоянии d_{TS} , когда плазма успевает значительно охладиться и её плотность уменьшится, и малом темпе осаждения пленки адгезия существенно увеличивается. При этом шероховатость покрытия уменьшается. Возможной причиной этого является увеличение доли мелкокристаллической фазы углерода C_{60} и C_{70} .

Образцы C/Si №8-№12 третьей группы получены на ускорителе "RHEPP-1" при значительно большей плотности энергии ионного пучка. На рис. 2 приведен график изменения силы трения (кривая 1), коэффициента трения (кривая 3) и акустического сигнала (кривая 3) от величины нагрузки на индентер для образца №8 вместе с микрофотографией следа индентера при нагрузке на индентер 1,29 Н. Несмотря на то, что возрастание акустического сигнала начинается при нагрузке $F_{фр}$ несколько больше 0,5 Н, отслаивания

пленки от подложки, как видно из микрофотографии, не наблюдается. Видно лишь растрескивание пленки перпендикулярно следу индентера, что говорит об очень хорошей адгезии пленки.

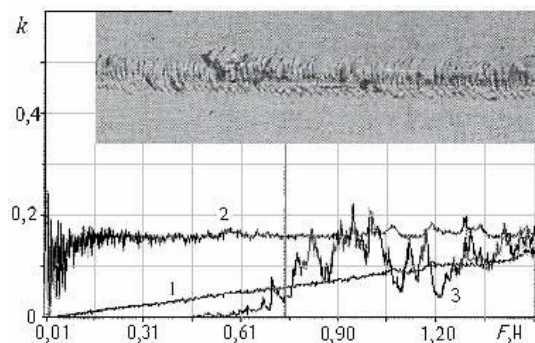


Рис. 2. Зависимость: 1 - силы трения, 2 - коэффициента трения, 3 - величины сигнала акустической эмиссии от величины нагрузки на индентер. На вставке – микрофотография следа индентера при нагрузке $F = 1,29$ Н

Заключение

Показана возможность создания содержащих фуллерены покрытий осаждением абляционной плазмы, генерируемой при воздействии импульсных МИП на графитовые мишени. Условия осаждения влияют на характеристики покрытий. При большом темпе осаждения нанотвердость покрытий невелика, а адгезия мала. При этом коэффи-

циент трения минимален, а шероховатость максимальна.

Работа выполнена при поддержке фонда CRDF (проект RU-P2-2573-TO -04).

Список литературы

1. Oskomov K. V., Bugaev S. P., Kozyrev A. V., et. al. // Proc. 5th Int. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows.- Tomsk, 2000.- P. 541.
2. Hyodo Hiroyuki, Yamamoto Takeyuki, Toyoguchi Takashi // IEEE Trans. Magn.- 2001.-37.- №4.-P. 1789.
3. Zhang I. W., He X. C., Shen H. S. et.al. // Diamond and Relat. Mater. 2000.- 9.- №9-10.- P. 1749.
4. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. // УФН. – 1993. –Т.163. - №2. - С.33.
5. Tamba M.,Kavamura K., Okazaki K., Amemiya H. // Jpn. Appl. Phys. - 2001. – V.40. - P. 1064.
6. Kioshi Yatsui, Weihua Jiang, Hisayuki Suematsu, et. al. // Jpn. J. Appl. Phys.- 2001.- 40.- P. 921.
7. Петров А. В., Рябчиков А. И., Струц В. К., и др. // Взаимод. излучений с твердым телом: Материалы VI Международной конференции.-Мн., 2005.- С. 325.
8. Struts V. K., Matvienko V. M., Petrov, A. V. et. al. // Proc. of the 7-th Int. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows.-Tomsk.- 2004.- P. 465.
9. Ryabchikov A. I., Matvienko V. M., Petrov A. V, Struts V. K. et. al. // Proc. of the 15-th Int. Conf. on High Power Particle Beams.-St.Petersburg.- 2005, P. 622.
10. Струц В. К., Матвиенко В. М., Петров А. В., и др. // Изв. Вузов. Физика.- 2006.- №8. Приложение.- С. 497.
11. Матвиенко В. И., Струц В. К., Петров А. В., и др. // Proc. of the 6-th Int. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows.- Tomsk.- 2002.- P. 532.

CHARACTERISTICS OF THIN-FILM FULLERENE COATINGS FORMED UNDER DIFFEREND DEPOSITION CONDITIONS BY POWER ION BEAMS

A. V. Petrov,¹⁾ A. I. Ryabchikov¹⁾, V. K. Struts¹⁾, Yu. P. Usov¹⁾, T. J. Renk²⁾

¹⁾Nuclear Physics Institute, 2a Lenin Av., Tomsk, 634050. Russia, ph. +7 3822 416853, fax +7 3822 423934, e-mail struts@npi.tpu.ru,

²⁾Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM 87185-1182, USA.

Carbon allotropic form – C_{60} and C_{70} can be used in microelectronics, superconductors, solar batteries, logic and memory devices to increase processing tool wear resistance, as magnetic nanocomposite materials for record and storage information, in biology, medicine and pharmacology. In many cases it is necessary to have a thin-film containing C_{60} and C_{70} fullerene carbon coatings. A possibility in principle of thin carbon films formation with nanocrystalline structure and high content ~30-95% of C_{60} and C_{70} fullerene mixture using the method of graphite targets sputtering by a power ion beam has been shown. Formation of thin-film containing C_{60} and C_{70} fullerene carbon coatings were carried out by means of deposition of ablation plasma on silicon substrates. Ablation plasma was generated as result of interaction of high-power pulsed ion beams (HPIB) with graphite targets of different densities. It has been demonstrated that formation of fullerenes, their amount and characteristics of thin-film coatings depend on the deposition conditions. The key parameter for such process is the deposition rate, which determines thin film formation conditions and, subsequently, its structure and mechanical properties.

Nano-hardness, Young module, adhesion to mono-crystalline silicon substrate, friction coefficient, roughness surface of synthesized coatings at the different deposition conditions were measured. These characteristics are under influence of such main process parameters as energy density of HPIB, which, in turn, determinates the density and temperature of ablation plasma and deposition speed, which is thickness of film deposited for one pulse of ion current. Nano-hardness and Young module meanings are higher at the increasing of power density of ion beam. Adhesion value is less at the high deposition speed. As rule, friction coefficient depends on vice versa from roughness.