

На правах рукописи

Романов Роман Иванович

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АНТИФРИКЦИОННЫХ
ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ $\text{MoSe}_x(\text{Ni}, \text{C})$ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО
ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ**

01.04.07– «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Автор:

Москва 2011

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете
«МИФИ»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Фоминский Вячеслав Юрьевич, НИЯУ МИФИ

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Троян Виктор Иванович, НИЯУ МИФИ;
доктор физико-математических наук, в.н.с.
Чмырёв Виктор Иванович, Учреждение РАН
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова

Ведущая организация: Московский физико-технический институт

Защита состоится «30» ноября 2011 года в 15 час 00 мин на заседании
диссертационного совета Д 212.130.04 НИЯУ МИФИ по адресу: 115409 Москва,
Каширское шоссе, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ.

Автореферат разослан «27» октября 2011 года.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном
экземпляре, заверенном печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
профессор

И.И. Чернов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Тонкопленочные слои дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ), в частности дисульфиды и диселениды молибдена и вольфрама, представляют большой интерес как перспективные материалы для различных областей науки и техники. Тонкопленочные покрытия на основе ДПМ материалов обладают уникальными трибологическими свойствами, обеспечивая низкий коэффициент трения в различных условиях (на воздухе, в вакууме, в воде) без применения смазки. Полупроводниковые тонкопленочные структуры на основе ДПМ материалов используются в фотовольтаике и фотоэлектрохимии. Ионно-плазменное осаждение является наиболее распространенным способом получения ДПМ пленок различного функционального назначения. Возможности метода импульсного лазерного осаждения (ИЛО) для создания ДПМ пленок с заданными свойствами исследованы в меньшей степени, хотя лазерный метод отличается широкими возможностями получения композитных и многослойных покрытий на основе ДПМ материалов и легко комбинируется с ионно-имплантационной обработкой осаждаемых слоев.

Энергетические и пространственно-временные характеристики лазерно-иницированного потока вещества во многом зависят от параметров лазерного воздействия на материал (энергия импульса, плотность энергии на поверхности мишени и др.). Как правило, осаждение покрытий реализуется в результате падения на поверхность подложки высокоскоростного потока атомов и ионов, обладающих достаточно узкой диаграммой углового разлета. Такие свойства потока обуславливают высокую плотность покрытий и хорошую адгезию к подложке.

Конгруэнтный перенос вещества из мишени в покрытие реализуется не всегда. Причина этого может заключаться в различных угловых распределениях испаряемых элементов, а также в «самораспылении» на поверхности растущей пленки. Снижение энергии частиц может достигаться как уменьшением интенсивности лазерного облучения мишени, так и путем напуска буферного газа. Недостатком метода ИЛО является присутствие крупных частиц микронного и субмикронного размера в лазерно - инициированном эрозионном факеле. Эти частицы могут создавать проблемы при формировании наноструктурированных покрытий. Поэтому в традиционную методику осаждения данным методом требовалось внести изменения.

Целью работы явилось установление механизмов формирования тонкопленочных слоев на основе диселенида молибдена в регулируемых условиях импульсного лазерного осаждения и определение зависимости трибологических свойств наноструктурированных MoSe_x -содержащих покрытий от их структурно-фазовых характеристик.

Для достижения поставленной цели в работе решены следующие задачи.

1. Разработана лазерная методика нанесения тонкопленочных покрытий на основе MoSe_x для реализации прецизионного осаждения атомарных потоков с регулируемыми характеристиками.

2. Экспериментально исследована и математически смоделирована динамика лазерно-иницированного атомарного потока при варьировании условий разлета из MoSe_2 мишени.
3. Созданы тонкопленочные, в том числе наноразмерные и композитные, слои на основе MoSe_x и исследованы зависимости их морфологии, структурного, химического состояния и трибологических свойств от условий осаждения.
4. Выявлены условия осаждения и физические механизмы, обеспечивающие оптимальное структурно-фазовое состояние и качественные трибологические свойства MoSe_x -содержащих нанопокровтий.

Научная новизна.

1. Впервые экспериментальными методами установлены распределения атомов и ионов по скоростям в импульсном лазерно-иницированном потоке вещества из синтезированной мишени диселенида молибдена, определяющие свойства тонкопленочных покрытий при импульсном лазерном осаждении.
2. Впервые установлены закономерности структурообразования тонкопленочных слоев на основе диселенида молибдена при варьировании условий осаждения лазерно-иницированного атомарного потока. Выявлено влияние бомбардировки высокоэнергетичными частицами на химический и структурно-фазовый состав.
3. Впервые установлены структурные особенности композитных покрытий $\text{MoSe}_x(\text{Ni})\text{-C}$, получаемых методом импульсного лазерного осаждения.
4. Впервые установлена зависимость трибологических свойств слоистых и композитных покрытий $\text{MoSe}_x(\text{Ni})\text{-C}$ от состава и особенностей микро- и наноструктуры лазерно-осажденных слоев.

Практическая ценность.

1. Разработана лазерная методика получения тонкопленочных слоев на основе дихалькогенидов переходных металлов – перспективных материалов для создания новых многослойных и композитных наноструктурированных покрытий различного функционального назначения для узлов трения, работающих в сложных условиях (исключающих возможность применения жидкой смазки), микромеханики, металлообрабатывающего инструмента.
2. Разработана компьютерная модель движения и осаждения лазерно-иницированного потока атомов в буферном газе, применение которой существенно упрощает решение проблем по прогнозированию и оптимизации технологических условий нанесения покрытий с заданными свойствами в пучковых вакуумных технологиях.
3. Созданы и исследованы лабораторные образцы новых тонкопленочных покрытий из комбинации твердосмазочного и твердого (алмазоподобный углерод) материалов, иллюстрирующие возможность качественного улуч-

шения трибологических свойств антифрикционных покрытий при формировании нанокompозитного состояния осаждаемого материала.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Результаты экспериментальных исследований и математического моделирования атомарных потоков Mo, Se, C при импульсном лазерном осаждении наноструктурированных и нанокompозитных покрытий на основе диселенида молибдена и углерода, зависимости энергетических и угловых распределений осаждаемых атомарных потоков от давления и состава буферного газа.
2. Результаты экспериментальных исследований химического состава, структурно-фазовых характеристик, плотности, внутренних механических напряжений наноструктурированных покрытий на основе диселенида молибдена и углерода, формируемых импульсным лазерным осаждением в варьируемых по составу и давлению буферного газа условиях.
3. Модели формирования химического состава и структурного состояния тонкопленочных слоев на основе диселенида молибдена при импульсном лазерном осаждении в варьируемых условиях.
4. Результаты экспериментальных исследований трибологических свойств наноструктурированных и нанокompозитных покрытий на основе диселенида молибдена и углерода с выявлением условий и факторов формирования покрытий с улучшенными по коэффициенту трения и износостойкости параметрами.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием комплекса современных методик исследования тонкопленочных структур, глубокой систематизацией результатов комплексного исследования и сопоставлением результатов экспериментальных и расчетных теоретических исследований; ясной трактовкой новых результатов, непротиворечивостью их известным (опубликованным) данным. Обработка результатов экспериментальных исследований проводилась с применением современных математических моделей.

Личный вклад автора заключается в постановке задач, проведении экспериментальных исследований по созданию новых тонкопленочных слоев и покрытий на основе диселенида молибдена, обработке и интерпретации данных комплексного исследования лазерно-инициированного эрозионного факела, созданных структур и покрытий.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на российских и зарубежных научных конференциях: на ежегодных научных сессиях МИФИ (2000–2011гг.); International Conference on Lasers, Applications, and Technologies (2002, 2005, 2007, 2010 гг.); 8th Intern Conf. on Nanometer-Scale Science and Technology, Venice, Italy (2004 г.); 17th International Symposium on Plasma Chemistry, Toronto, Canada (2005 г.); I и II Всероссийских конференциях «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях», Москва (2008, 2009 гг.); European Congress and Exhibition on Advanced Materials

and Processes “Euromat-2009”, Glasgow, UK; International Conference «Fundamentals of laser assisted micro&nanotechnologies», г. Санкт-Петербург (2010 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 47 работ, включая 16 статей в журналах, рекомендованных ВАК, получено 2 патента на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка использованной литературы. Материалы диссертации изложены на 130 страницах, содержат 6 таблиц, 68 рисунков и список цитируемой литературы из 79 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлен объект исследования – тонкопленочные ДПМ покрытия, в частности, покрытия диселенида молибдена, а также наноструктурированные покрытия трибологического назначения, обоснована актуальность работы и ее научная и практическая значимость. Сформулирована цель работы и определены задачи, которые необходимо решить для достижения поставленной цели.

Первая глава посвящена анализу условий формирования покрытий на основе ДПМ широко применяемым методом ионно-плазменного (магнетронного) осаждения. Рассмотрены современные существующие модели роста таких покрытий при ионно-плазменном осаждении, влияние структурного и химического состояния таких покрытий на их трибологические свойства. Рассмотрены особенности метода импульсного лазерного осаждения применительно к получению покрытий на основе диселенида молибдена. Обоснован выбор элементов для формирования композитных покрытий на основе диселенида молибдена. Акцент сделан на углероде, так как применение углерода позволяет надеяться на возможность использования композитных ДПМ/углерод покрытий при повышенной влажности воздуха, а также существенное усиление их прочностных характеристик. При выборе углерода учитывались хорошие антифрикционные свойства графита во влажном воздухе, а также существование твердой алмазоподобной модификации углерода.

Во второй главе приведено описание экспериментальных методик, использованных в работе для исследования свойств лазерно-иницированного потока вещества из мишени MoSe_2 , а также для создания и всестороннего изучения тонкопленочных покрытий на основе MoSe_x . Исследование скоростных характеристик ионной и атомной компонент проведено времяпролетными методами. Для атомов использовался селектор скоростей с вращающимся диском, для ионов – энергоанализатор с задерживающим полем.

На рис. 1 представлена схема усовершенствованной методики ИЛО. В камере устанавливались две мишени: одна из MoSe_2 (в ряде случаев содержащая 6 мас. % Ni), другая из углерода. Исследования показали, что в случае лазерной абляции графита вынос капельной фракции оказывался несущественным. Для подавления осаждения микрочастиц из мишени MoSe_2 между ней и подложкой устанавливался экран. В «теневой» области за экраном пленка MSe_x

осаждалась в результате рассеяния атомов лазерного факела на молекулах газа, которым заполнялась камера для осаждения. Этот же газ позволял изменять параметры осаждаемого потока атомов в случае беспрепятственного разлета кела. Предусматривалась возможность подключения к подложке го смещения до 200 В.

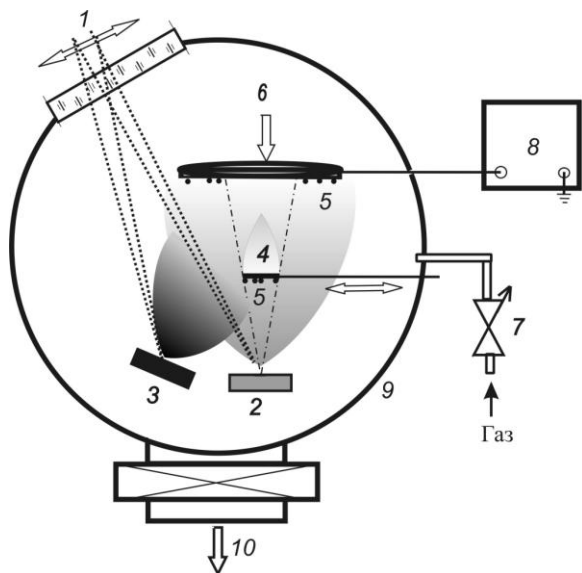


Рис. 1. Принципиальная схема методики импульсного лазерного осаждения покрытий на основе MoSe_x : 1 – сканируемый лазерный луч, 2 – мишень $\text{MoSe}_2(\text{Ni})$, 3 – графитовая мишень, 4 – противокпельный экран, 5 – микрочастицы, 6 – центральная зона осаждения покрытия на подложке, 7 – система напуска буферного газа, 8 – источник питания, 9 – вакуумная камера, 10 – система вакуумной откачки.

При выборе режимов импульсного лазерного облучения мишени MoSe_2 учитывалось, в случае облучения мишени лазерным флюенсом ниже величины порога интенсивного плазмообразования ($\sim 1 \text{ Дж/см}^2$) реализовался конгруэнтный перенос состава мишени в пленку, однако скорости роста таких покрытий оказались низкими. Повышение интенсивности облучения позволяло существенно повысить скорость роста покрытий, однако при этом образовывались покрытия с сильно неоднородным распределением химического состава по поверхности подложки. Дальнейшее повышение лазерного флюенса до $\sim 10 \text{ Дж/см}^2$ позволяло осаждать пленки с достаточно высокими скоростями роста. При этом распределение химического состава становилось более однородным, хотя в центре зоны осаждения пленки имели явный дефицит селена.

Для формирования покрытий MoSe_x использовалось излучение лазера на иттрий-алюминиевом гранате, активированном ионами Nd^+ с длиной волны 1,06 мкм, энергией в импульсе 50 мДж. Плотность энергии на поверхности мишени составляла $7,5 \text{ Дж/см}^2$. Экспериментально измеренные скоростные спектры атомов Mo и Se представлены на рис. 2. При анализе спектров предполагалось, что после завершения начальной стадии генерации факела в объеме плазменно-парового облака формируются «смещенные» максвелловские распределения атомов по скоростям \mathbf{v} с параметрами n_j , kT_j и \mathbf{u}_j :

$$f_j(\mathbf{v}) = n_j \left(\frac{m_j}{2\pi k T_j} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m_j (\mathbf{v} - \mathbf{u}_j)^2}{2k T_j} \right], \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, m_j – масса атомов, T_j – температура атомов, n_j – плотность атомов, u_j – скорость центра масс, а индекс j обозначает сорт атомов факела.

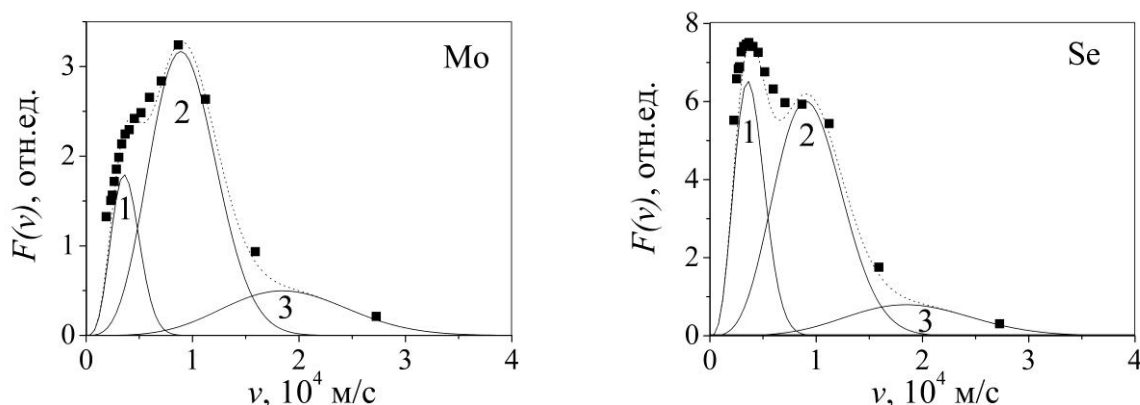


Рис. 2. Скоростные распределения атомов Mo и Se в лазерном факеле из мишени $MoSe_2$. Цифрами обозначены низко- (1), средне- (2) и высокоскоростные (3) компоненты потока.

Экспериментально измеренные скоростные распределения Mo и Se не могли быть описаны одной функциональной зависимостью вида (1). Поэтому выделялись три составляющие, соответствующие низко-, средне- и высокоскоростным атомам. Доминирующие в потоке среднескоростные атомы образовывались в результате процессов плазмообразования и последующей рекомбинации однозарядных ионов лазерной плазмы. Высокоскоростной поток мог состоять из ионизованной компоненты факела, ускоренной самосогласованным полем. Поэтому параметры этой компоненты принимались равными соответствующим параметрам ионов. Основные параметры низко-, средне- и высокоскоростной компонент (обозначаемые соответственно индексами LV, MV и HV) осаждаемого потока атомов Mo и Se представлены в табл. 1. Здесь же приведены значения относительной доли этих компонент C_K в осаждаемом потоке.

Таблица 1. Параметры лазерно-иницированного потока атомов Mo и Se

Элемент	kT_{LV} , эВ	u_{LV} , км/с	kT_{MV} , эВ	u_{MV} , км/с	kT_{HV} , эВ	u_{HV} , км/с	C_{LV} , %	C_{MV} , %	C_{HV} , %
Mo	2,9	3,5	15,4	9,0	47,0	18,5	13	69	18
Se	2,5	3,5	13,8	9,0	39,2	18,5	28	58	14

В третьей главе представлены результаты исследования химического и структурного состояния тонкопленочных слоев на основе диселенида молибдена, формируемых методом ИЛО. При получении слоев использовались газы с сильно различающейся массой молекул, и варьировалась температура подлож-

ки в диапазоне 20–250 °С. На рис. 3 представлены результаты исследований распределения атомов в пленках MoSe_x по поверхности подложки в различных условиях ИЛО, измеренного методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР).

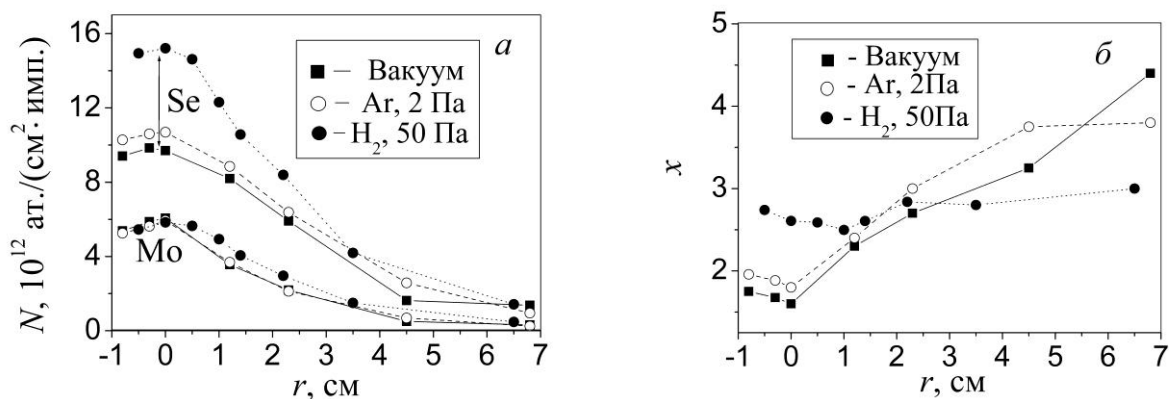


Рис. 3. Скорости осаждения атомов Se и Mo в слоях MoSe_x (а) и отношения их атомных концентраций (б) в зависимости от расстояния до центра зоны осаждения в вакууме, аргоне при давлении 2 Па и водороде при давлении 50 Па.

В вакууме в центре подложки формировался слой с дефицитом селена ($x \sim 1,5$). При удалении от центра на 1 см концентрация Se возрастала до стехиометрической ($x \approx 2$). На краю зоны осаждения заметен избыток селена. Напуск Ar вызывал увеличение концентрации Se на всей поверхности подложки. В центре зоны осаждения при давлении 2 Па формировались пленки, в которых значение стехиометрического коэффициента составляло $x \approx 1,9$, а при давлении 5 Па превышало 2. Специфика влияния аргона заключалась в том, что при давлении 2 Па скорость осаждения Se несколько возрастала. При дальнейшем повышении давления Ar количество осажденных атомов молибдена и селена уменьшалось. При этом количество осажденного Mo снижалось быстрее, чем Se. При формировании слоев MoSe_x в водороде скорость осаждения Mo слабо зависела от давления газа, а скорость осаждения Se возрастала. При давлении водорода 50 Па на всей поверхности подложки значение x превышало 2, и распределение химического состава становилось более однородным.

Анализ химического состояния слоев MoSe_x , полученных ИЛО в различных условиях при 250 °С проводился методом рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Участки спектров представлены на рис. 4. Для сравнения приведены соответствующие участки спектров мишени. Форма и положение линии $\text{Mo}3d$ практически не различались на всех образцах, а ее параметры были близки к параметрам этой линии, измеренной на мишени. Энергия связи пика $\text{Mo}3d_{5/2}$ составляла 228,8 эВ в покрытиях и 228,7 эВ в мишени. При анализе линии $\text{Se}3d$ выявлены слабые изменения ее положения в спектрах различных образцов. Разложение линии $\text{Se}3d$ в спектрах покрытий позволило выделить два состояния селена, соответствующие связям Se–Mo и Se–Se. Интенсивность линии, соответствующей Se–Se связям, была примерно в 2,5 раза меньше, чем ин-

тенсивность линии, соответствующей Se–Mo связям. После ионного травления покрытий относительная интенсивность линии, соответствующей Se–Se связям, заметно уменьшалась.

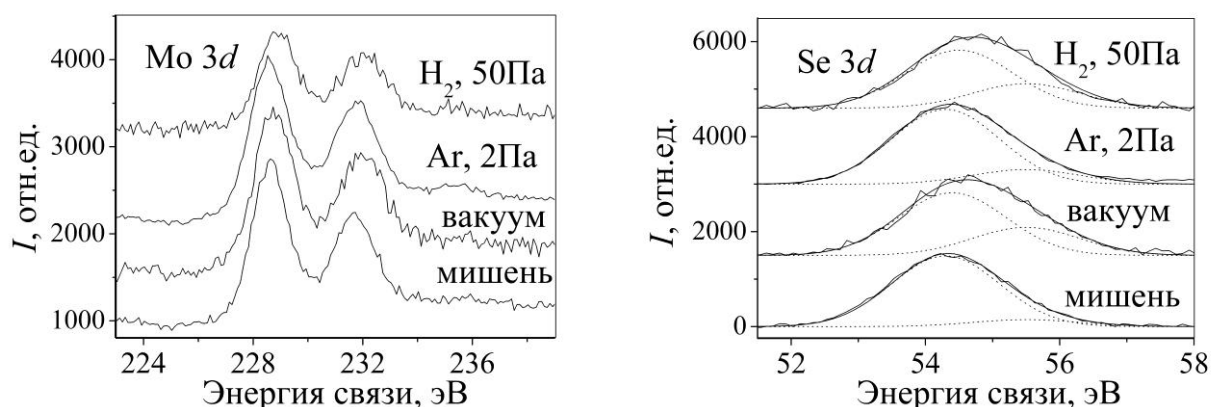


Рис. 4. Участки РФЭ спектров мишени MoSe_2 и покрытий MoSe_x , полученных методом ИЛО в различных условиях при 250°C .

Количественный анализ концентраций атомов Se и Mo показал, что непосредственно на поверхности покрытий и мишени значения x слабо различались и составляли $2,01\text{--}2,1$. Однако после ионного травления значение x уменьшилось практически на всех покрытиях до $\sim 1,5\text{--}1,7$. После травления мишени значение x практически не изменилось ($x \sim 2,2$). Из всех покрытий заметно выделялось покрытие, осажденное в водороде при 50 Па. Его реакция на ионное травление во многом повторяла реакцию мишени (значение x до травления составляло $2,2$, а после травления $2,1$).

Результаты РФЭС исследований показали, что при ИЛО непосредственно на поверхности покрытия MoSe_x мог сформироваться селен, не связанный химически с молибденом. Он мог эффективно распыляться ионным пучком даже при малой дозе бомбардировки.

Для выяснения вопроса о химическом составе мишени MoSe_2 проводилось дополнительное ее исследование методом РОР. Сопоставление результатов РОР и РФЭС анализов позволило предположить, что в мишени отношение атомных концентраций Se/Mo составляло $2,2 \pm 0,2$.

Исследование пленок, полученных с применением экрана, показало, что при повышении давления Ar эффективность рассеяния в теневую область повышалась. При этом в покрытиях наблюдалось избыточное содержание селена.

Согласно результатам исследований пленок MoSe_x методом просвечивающей электронной микроскопии и микродифракции (ПЭМ/МД), в случае осаждения при комнатной температуре сформировалась двухфазная структура, состоящая из аморфной матрицы, содержащей кристаллические включения молибдена (рис. 5). Размеры включений Mo варьировались в диапазоне 5–50 нм. При повышении давления газа усиливался контраст, отображающий неоднородность покрытия.

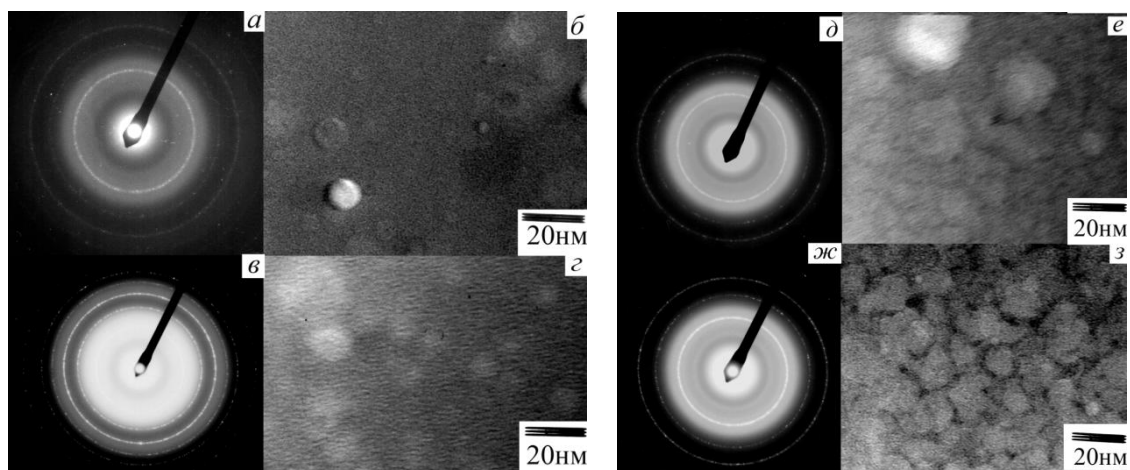


Рис. 5. Планарные ПЭМ/МД изображения пленок $MoSe_x$, сформированных в вакууме (а, б) и аргоне при давлениях 2 Па (в, г), 5 Па (д, е), 10 Па (ж, з) при комнатной температуре подложки.

Исследования поверхности пленок методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) показали, что повышение давления Ar вызывало формирование заметного нанорельефа на поверхности пленок (рис. 6, а, б).

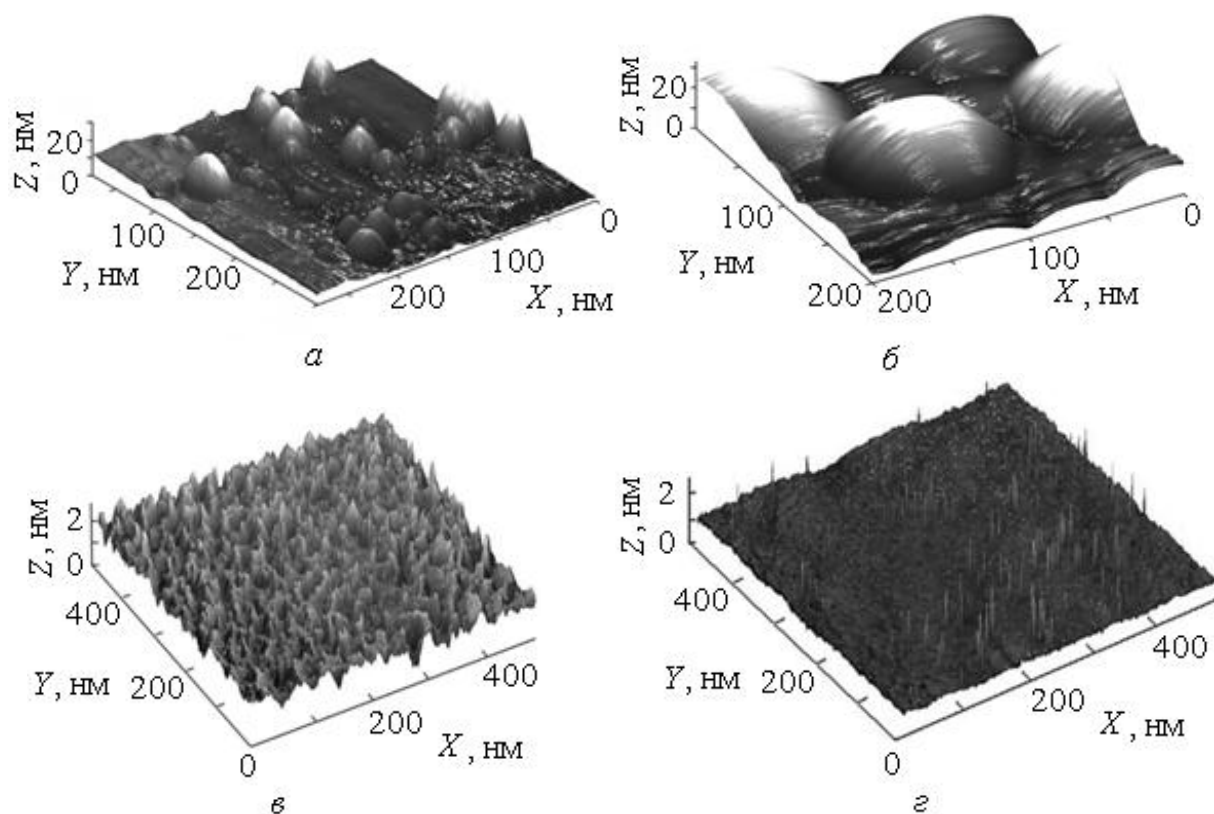


Рис. 6. АСМ пленок $MoSe_x$, осажденных в вакууме (а), Ar при 10 Па (б) при беспрятственном разлете факела, и в Ar при 2 Па в тени экрана без приложения смещения (в) и при смещении -200 В (г).

При осаждении в вакууме на гладкой поверхности пленки с высотой неровностей менее 2 нм появились сфероидные частицы диаметром до 30 нм. При повышении давления до 10 Па сформировался «холмистый» рельеф с характерным латеральным размером ~50 нм и высотой «куполов» до 20 нм. При осаждении в теневой области пленки также имели аморфную структуру с развитым рельефом поверхности (рис. 6, в). Инициирование дополнительного ионного облучения таких пленок за счет подключения отрицательного смещения вызывало заметное сглаживание рельефа (рис. 6, г).

Повышение температуры подложки вызывало кристаллизацию пленок, при этом текстура пленок зависела от условий осаждения. При осаждении в вакууме базисная ориентация 2H-гексагональной фазы (текстура (001)) сохранялась в очень тонком слое (толщиной не более 20 нм) вблизи границы раздела с подложкой. В основном объеме пленки доминировала текстура (100), при которой базисные плоскости ориентированы перпендикулярно поверхности пленки. При давлении аргона 2 Па толщина области с текстурой (001) возрастала более чем в три раза (рис. 7). Между нанокристаллами 2H-MoSe₂ фазы формировалась аморфная фаза.

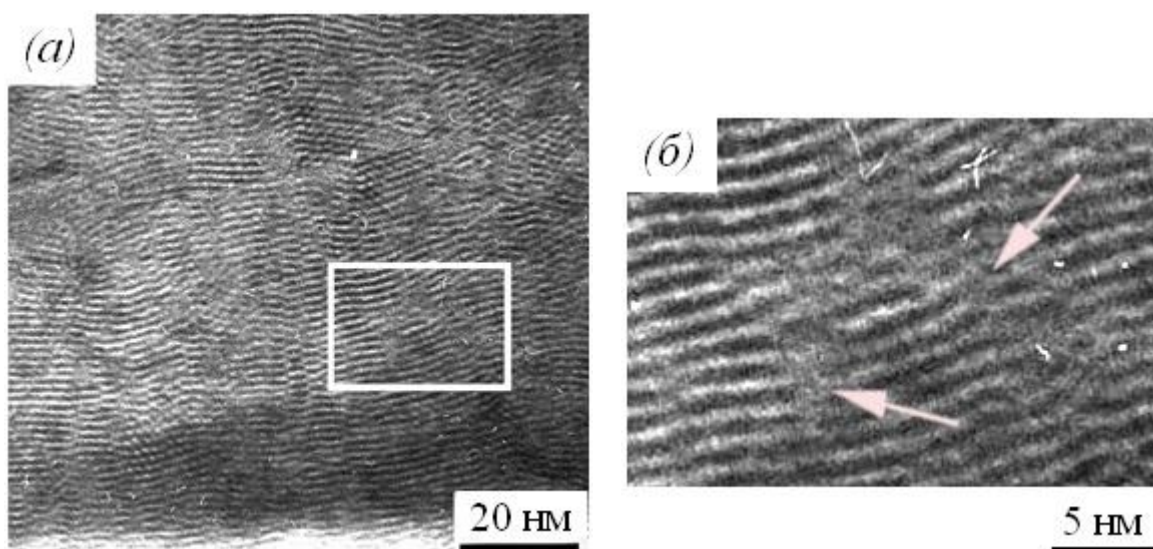


Рис. 7. ПЭМ поперечного сечения пленки MoSe_x, осажденной при 250 °С в Ar при 2 Па (а); увеличенное изображение выделенной области (б). Стрелки указывают на границу между нанокристаллами MoSe₂ с базисной ориентацией и аморфной областью.

Рентгеноструктурные исследования показали, что в результате кристаллизации в пленках формировалась ламинарная структура с сильно искаженной 2H-гексагональной решеткой. В спектрах дифракции рентгеновских лучей от тонкопленочных покрытий (рис. 8), полученных осаждением на кремниевую пластину при температуре 250 °С, доминировала уширенная линия, соответствующая отражениям (002).

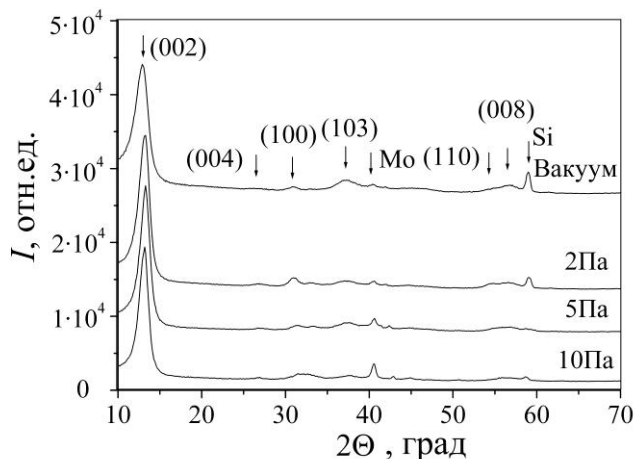


Рис. 8. Рентгенограммы покрытий MoSe_x полученных импульсным лазерным осаждением при различных давлениях аргона.

При повышении давления аргона до 5 Па линия (002) несколько смещалась в область больших углов дифракции, приближаясь к положению, характерному для совершенной решетки $2H\text{-MoSe}_2$ (0,646 нм). При повышении давления до 10 Па линия (002) вновь смещалась в область меньших углов дифракции, а относительная интенсивность других линий уменьшалась. Сопоставление результатов электронных и рентгеноструктурных исследований показало на формирование турбостратной упаковки атомов, при которой базисные плоскости разворачивались на произвольный угол относительно базисной оси.

Измерения плотности покрытий показали, что она снижалась при повышении давления Ar. При осаждении в вакууме при комнатной температуре плотность покрытия MoSe_x составила $7,63 \text{ г/см}^3$, в Ar при 2 Па – $6,87 \text{ г/см}^3$, а при 5 Па – $5,91 \text{ г/см}^3$. Плотность материала MoSe_2 , полученного высокотемпературным синтезом, составила $6,96 \text{ г/см}^3$. Методом измерения прогиба подложки показано, что при осаждении в вакууме величина внутренних механических напряжений достигла 270 МПа. При повышении давления аргона до 5 Па она снизилась до 150 МПа.

Структурные и химические особенности покрытий MoSe_x оказывают существенное влияние на их трибологические свойства. Трибоиспытания проводились методом скольжения шарика по вращающемуся диску с покрытием (при относительная влажность воздуха 50%). При увеличении числа циклов коэффициент трения по покрытию, осажденному в вакууме, плавно изменялся от значения 0,09 до 0,08. После 10^4 циклов трения в центральной зоне трека износа, образовавшегося на диске, покрытие толщиной 200 нм подверглось истиранию практически до подложки. Покрытие, осажденное при давлении Ar 2 Па, обладало наименьшим коэффициентом трения, который после приработки составил 0,04. Однако микроскопические исследования треков показали, что на покрытиях, осажденных в аргоне, наблюдалось дополнительное уширение дорожки износа по сравнению с вакуумно-осажденным покрытием.

В четвертой главе рассмотрены результаты формирования и исследования покрытий в системе $\text{MoSe}_x(\text{Ni})\text{-C}$. Создавались многослойные покрытия, состоящие из чередующихся наноразмерных слоев $\text{MoSe}_x(\text{Ni})$ и алмазоподобного углерода, а также композитные структуры $\text{MoSe}_x(\text{Ni})\text{-C}$.

Толщина слоев в многослойных покрытиях $\text{MoSe}_x(\text{Ni})$ /аморфный углерод варьировалась в диапазоне от 3 нм до 25 нм. Смещение на подложке изменялось в диапазоне 0...–200 В. Осаждение проводилось при комнатной температуре. Трибоиспытания на воздухе с относительной влажностью 50% по методике скольжения шарика по диску показали, что слоистые покрытия $\text{MoSe}_x(\text{Ni})$ /аморфный углерод, полученные в тени экрана без приложения смещения, обладали неудовлетворительными свойствами. Покрытия, имеющие слои толщиной 25 и 8 нм, осажденные на подложку со смещением –200В, обладали более стабильными антифрикционными свойствами, которые сохранялись в течение $\sim 1,5 \cdot 10^3$ циклов (рис. 9). Уменьшение толщины слоев или формирование композитного состава обеспечивало существенное улучшение антифрикционных свойств таких покрытий. Среднее значение коэффициента трения для слоистого покрытия при толщине слоев 3 нм составило 0,05, а композитного, содержащего 50 ат.% углерода, $\sim 0,04$.

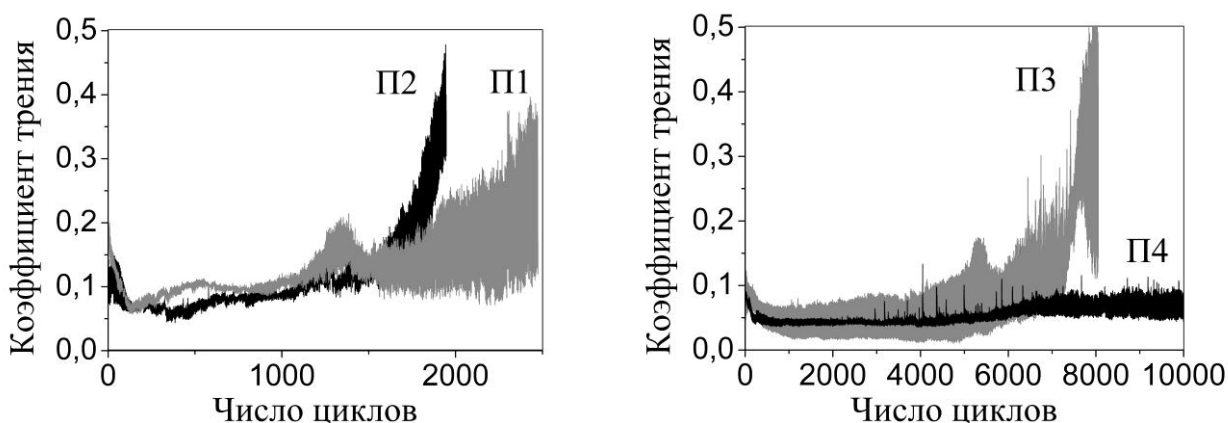


Рис. 9. Зависимость коэффициента трения от числа циклов скольжения по различным покрытиям: П1, П2, П3 – слоистые покрытия со слоями толщиной 25, 8 и 3 нм, соответственно, П4 – композитное покрытие, содержащее 50 ат.% С.

Ширина дорожки износа на всех слоистых покрытиях достигала 200 мкм, на композитном покрытии она не превышала 70 мкм. После трения по композитному покрытию износ шарика был заметно слабее. Приведенный износ композитного покрытия после 10^4 циклов трения составил $\sim 600 \text{ мкм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$, а приведенный износ контртела не превышал $\sim 50 \text{ мкм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$.

Рис. 10 иллюстрирует характер износа покрытий MoSe_2 и $\text{MoSe}_x(\text{Ni})\text{-C}$, содержащего 50 ат.% углерода. Покрытия MoSe_2 подвергались более сильному износу, чем композитные. Приведенный износ этих покрытий, был примерно в 2 раза выше. Значения приведенного износа контртела после $2 \cdot 10^4$ циклов составили $\sim 120 \text{ мкм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$ и $\sim 170 \text{ мкм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$, соответственно.

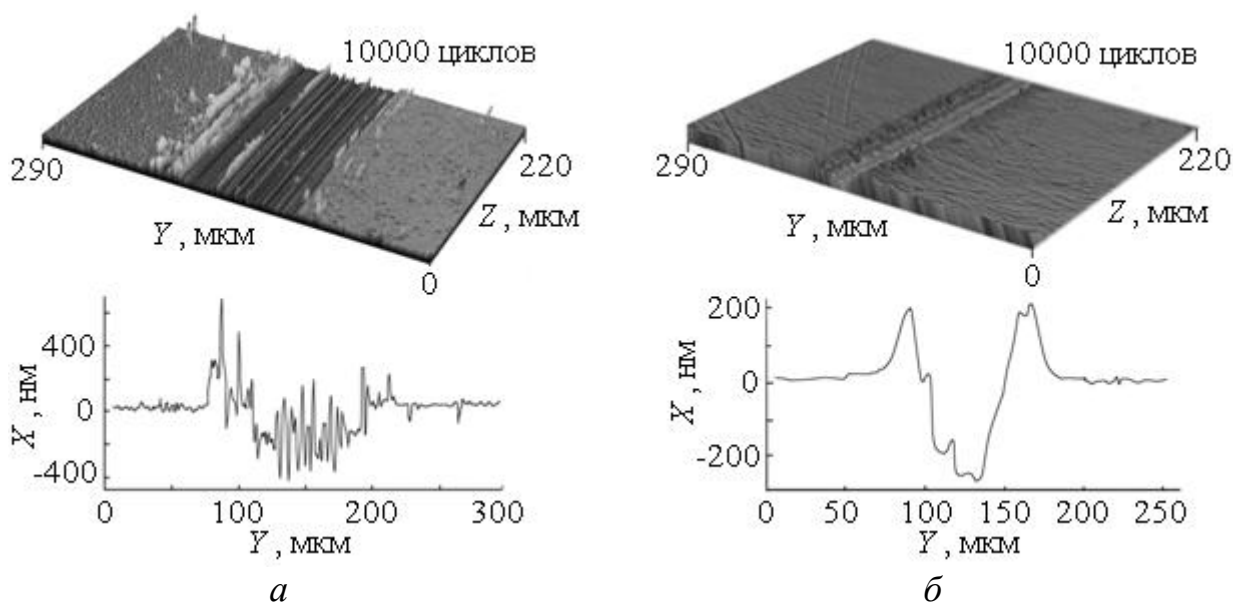


Рис. 10. Оптическая профилометрия дорожек износа, образовавшихся на покрытиях MoSe_2 (а) и $\text{MoSe}_x(\text{Ni})\text{-C}$ (б).

Легирование углеродом оказало заметное влияние на механические свойства покрытий $\text{MoSe}_x(\text{Ni})\text{-C}$, характер их износа, а также трибологические свойства при изменении влажности воздуха. Наноиндентирование показало, что твердость покрытий $\text{MoSe}_x(\text{Ni})\text{-C}$ возрасла с 6 до 14 ГПа при повышении концентрации углерода от 0 до 85 ат.%. Модуль упругости, определенный по линейной части зависимости нагрузки от глубины внедрения индентора, также возрасал с 110 до 180 ГПа.

Испытания при различной влажности воздуха показали, что для получения твердосмазочных покрытий, работоспособных в условия повышенной влажности воздуха (~70%), необходимо увеличивать концентрацию углерода в композитных покрытиях $\text{MoSe}_x(\text{Ni})\text{-C}$ до уровня 50 ат.% и более. Коэффициент трения таких покрытий во влажном воздухе составил ~0,05, но приведенный износ примерно в 5 раз превышал соответствующее значение для качественных твердосмазочных покрытий в условиях умеренной влажности.

Исследования композитных пленок методом ПЭМ/МД показали, что они обладают аморфной структурой. Картина микродифракции состояла из нескольких диффузно уширенных колец, которые могли быть обусловлены отражениями от сильно искаженной решетки, соответствующей фазе $2H\text{-MoSe}_2$.

Наличие ближнего порядка в упаковке атомов Mo и Se, а также разделение $2H\text{-MoSe}_2$ и углеродной фазы в композитном покрытии подтверждены результатами исследований методом комбинационного рассеяния света (КРС) (рис. 11). На КРС- спектрах композитных покрытий присутствуют линии, соответствующие гексагональной $2H\text{-MoSe}_2$ фазе (спектральная область $200\text{--}600\text{ см}^{-1}$) и аморфному углероду (спектральная область $900\text{--}1800\text{ см}^{-1}$). Относительные интенсивности этих линий зависят от концентрации компонентов. Наиболее интенсивные пики от MoSe_2 фазы соответствуют колебательным модам A_{1g} (238 см^{-1}) и E_{2g} (283 см^{-1}). Эти пики разделяются в КРС-спектре пленки

MoSe_{1,5}, полученной ИЛО. Однако в спектрах композитных покрытий они сливаются в один сильно уширенный пик, что указывало на выраженную дефектность атомной упаковки, а также уменьшение размеров нанокристаллитов MoSe₂.

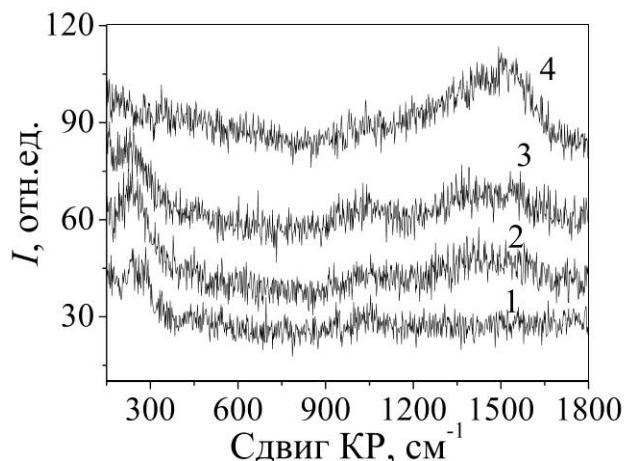


Рис. 11. КРС-спектры покрытия MoSe_{1,5}(Ni) (1) и композитных покрытий MoSe_x(Ni)-C, содержащих 35, 50 и 85 ат.% углерода (2, 3, 4, соответственно).

Для анализа структурного состояния углеродной фазы использовалась традиционная методика, заключающаяся в разложении КРС спектра углерода на отдельные составляющие, которые обозначаются как *D* и *G*-линии с центрами на ~1350 см⁻¹ и ~1550 см⁻¹, соответственно. Анализ спектров показал, что при увеличении концентрации углерода размер ароматических кластеров уменьшается от ~1,5 до ~0,4 нм, а содержание *sp*³-гибридизированных состояний атомов углерода увеличивается от ~10 до ~40%.

В пятой главе приведена математическая модель, описывающая распространение лазерно-иницированного потока атомов от мишени до подложки в газовой среде заданного состава и давления. Компьютерное моделирование разлета импульсного потока атомов основывалось на варианте метода прямого статистического моделирования Монте-Карло при следующих допущениях: (1) рассматривались только столкновения атомов факела с молекулами газа; (2) столкновения атомов между собой не учитывались; (3) газ всегда оставался невозмущенным.

Для определения вероятности столкновений испаренных атомов мишени и молекул буферного газа использовалось соотношение

$$P_{jg} = 1 - \exp(-N_g \sigma_{jg} \Delta s), \quad (2)$$

где σ_{jg} – сечение упругого столкновения атомов пара с газом, N_g – плотность газа, $\Delta s = v\Delta t$ – путь, пройденный атомом испаренного вещества за время Δt . При описании столкновений использовалась модель изменяемых твердых сфер (ИТС), которая описывала изотропное рассеяние с учетом кинетической энергии E сталкивающихся частиц. Сечение рассеяния в модели ИТС изменяется с энергией как

$$\sigma_{jg} = \sigma_{ref}^{jg} \left(\frac{E}{E_{ref}} \right)^{-w}, \quad (3)$$

где σ_{ref}^{jg} – сечение столкновений при некоторой заданной энергии E_{ref} , а показатель $w = 0,24$. Для энергии E_{ref} принималось значение, равное 1 эВ.

Опорные сечения для столкновений атомов Mo и Se с молекулами Ar и H₂ определялись либо экспериментально, либо рассчитывались по табличным значениям диаметров атомов и молекул. Их значения составили $\sigma_{ref}^{Mo-Ar} \approx 0,26 \text{ нм}^2$, $\sigma_{ref}^{Se-Ar} \approx 0,22 \text{ нм}^2$, $\sigma_{ref}^{Mo-H_2} \approx 0,23 \text{ нм}^2$ и $\sigma_{ref}^{Se-H_2} \approx 0,2 \text{ нм}^2$, соответственно. При кинетических энергиях сближения частиц, меньших 1 эВ, сечения столкновений считались постоянными и равными σ_{ref}^{jg} .

Моделирование доминирующего в лазерном факеле потока среднескоростных атомов Mo и Se (рис. 12) при свободном разлете в вакууме показало, что в случае равенства значений температуры и скорости центра масс для Mo и Se различие в массах атомов вызывало неоднородное распределение химического состава слоев MoSe_x по поверхности подложки. В центре зоны осаждения $x = 1,7$, а при удалении от центра на 4 см $x = 2,23$. Небольшие (менее 10%) независимые изменения температуры и скорости центра масс Mo и Se вызывали при расчетах существенные изменения значений x .

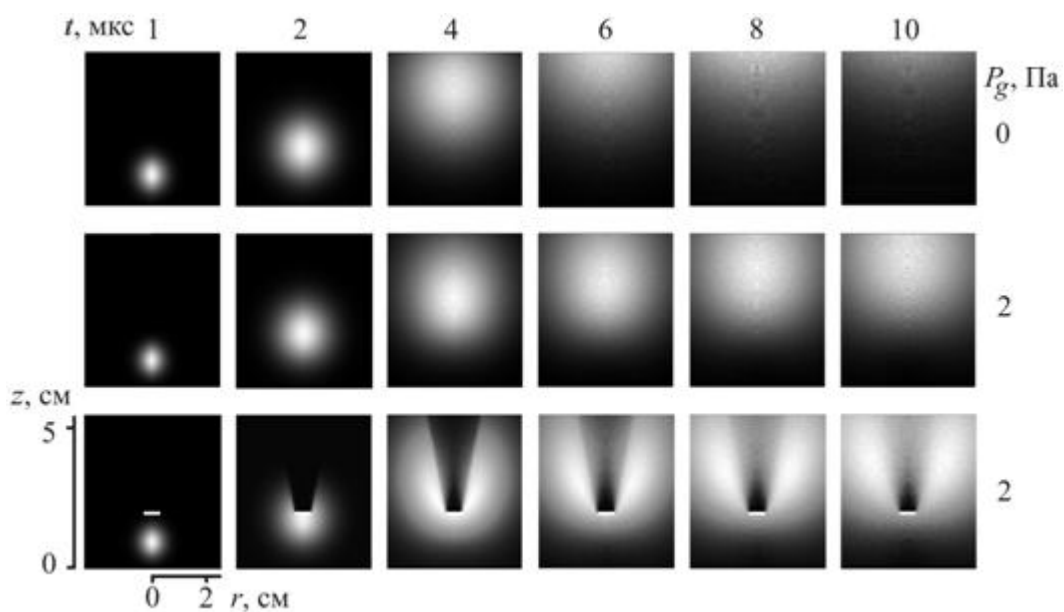


Рис. 12. Изменение во времени суммарной плотности $n(r, z)$ атомов Mo и Se в лазерном факеле в вакууме и Ar при свободном разлете и с использованием экрана. На каждом кадре оттенки серого цвета подобраны таким образом, что максимальной плотности атомов в указанный момент времени соответствует белый цвет, а минимальной – черный.

После пролета через аргон количество осажденных атомов в целом снижалось (рис. 13), а распределение состава по поверхности несколько выравнивалось. В центре зоны осаждения в вакууме $x = 1,92$, а на удалении 4 см от центра $x = 2,18$. В аргоне при давлении 2 Па в центре зоны осаждения $x = 1,88$, а на краю $x = 2,03$. Следует отметить, что модельный профиль поверхностного рас-

пределения Mo достаточно хорошо совпадал с экспериментально измеренным. Экспериментальный профиль Se существенно зависел от давления газов.

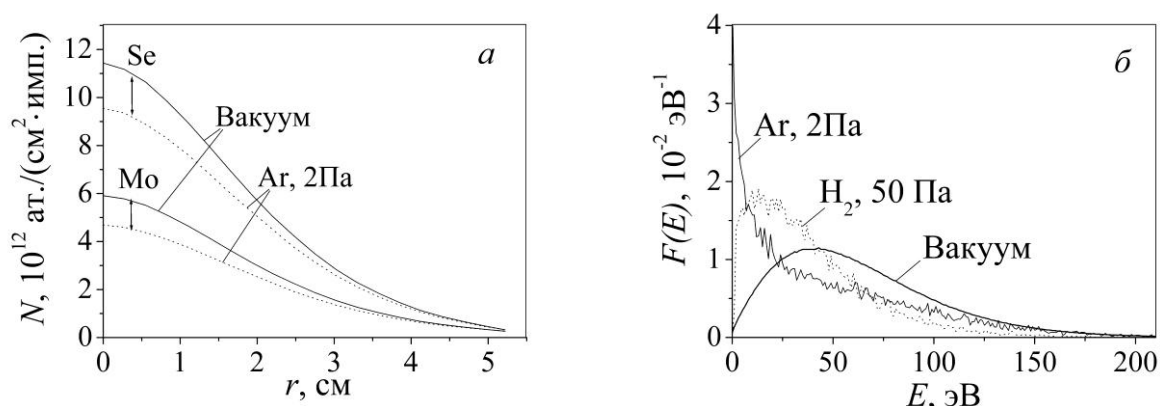


Рис. 13. Модельное распределение атомов Mo и Se по поверхности подложки при осаждении доминирующей компоненты лазерного факела из мишени MoSe_2 в вакууме и аргоне (а) и изменение энергетического распределения атомов Mo после прохождения факела через различные газы (б).

Моделирование процессов в водороде показало, что все компоненты факела проходили через этот газ практически без потерь при давлениях до 50 Па. Однако столкновения вызывали заметное изменение энергетического спектра падающих на подложку атомов Mo и Se (см. рис. 13, б). Из сравнения влияния Ar при 2 Па и H_2 при 50 Па, видно, что в обоих случаях основная доля атомов осаждается с существенно меньшей энергией, чем в вакууме. Однако влияние Ar и H_2 на энергетический спектр несколько различно. Водород существенно снижает долю потока с энергиями атомов более 50 эВ. Для Ar эта граница лежит в области меньших энергий (~25 эВ). Однако водород несколько более эффективно, чем аргон, понижает концентрацию в потоке атомов с большими энергиями (более 75 эВ). Моделирование не выявило существенных различий в характере изменения скоростных спектров атомов Mo и Se.

Для объяснения экспериментальной зависимости эффективности осаждения Se от давления газов сделано предположение, что при осаждении лазерно-иницированного потока Se лишь некоторая его часть сохраняется на подложке. Для расчета коэффициентов распыления Mo и Se при бомбардировке соединения MoSe_2 ионами и атомами Mo и Se с различной энергией использовалась программа SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter).

Проводился расчет средних значений коэффициентов распыления при воздействии на поверхность средне- и высокоскоростной компонентами факела по формуле:

$$\bar{Y}_A^B = \int Y_A^B(E) F_A(E) dE, \quad (4)$$

где Y_A^B – коэффициент распыления атомов B ионами A. Тогда стехиометрический коэффициент получаемых при осаждении слоев MoSe_x может быть рас-

считан по формуле, учитывающей количество падающих низко- ($N_{j(LV)}$), средне- ($N_{j(MV)}$) и высокоскоростных ($N_{j(HV)}$) атомов Mo и Se:

$$x = \frac{N_{Se} - \bar{Y}_{Se(MV)} N_{Se(MV)} - \bar{Y}_{Se(HV)} N_{Se(HV)} - \bar{Y}_{Mo(MV)} N_{Mo(MV)} - \bar{Y}_{Mo(HV)} N_{Mo(HV)}}{N_{Mo} - \bar{Y}_{Se(MV)} N_{Se(MV)} - \bar{Y}_{Se(HV)} N_{Se(HV)} - \bar{Y}_{Mo(MV)} N_{Mo(MV)} - \bar{Y}_{Mo(HV)} N_{Mo(HV)}}, \quad (5)$$

где $N_A = N_{A(LV)} + N_{A(MV)} + N_{A(HV)}$. Предполагалось, что низкоскоростная компонента не вызывает распыления.

Расчеты показали, что если в потоке соотношение атомов Se и Mo равно 2,5, то в образующемся слое должен формироваться состав, характеризующийся стехиометрическим коэффициентом $x = 1,8$. Экспериментально измеренная величина в центре подложки оказалась несколько ниже ($x = 1,5$), что могло быть обусловлено другими причинами потери Se.

В случае осаждения в водороде (давление 50 Па) расчеты дали величину $x \approx 2,2$. В Ar при 2 Па расчетная относительная концентрация Se равнялась 2,0. Расчетные величины x при осаждении слоев $MoSe_x$ в газах оказались несколько ниже экспериментально измеренных, что могло быть обусловлено некоторыми процессами, не учтенными в предложенной модели, например, обратным рассеянием распыленных атомов.

Анализ условий роста слоев $MoSe_x$ в теневой области показал, что за экраном существенно снижается эффективность облучения растущих слоев атомами с энергиями более 100 эВ. При этом с повышением давления заметно уширяется угловая диаграмма падения атомов на поверхность покрытия.

Эффективность бомбардировки формируемых покрытий обычно оценивается таким параметром, как «число смещений на атом покрытия» (displacements per atom – *dpa*). Расчет проводился по формуле:

$$dpa = \sum C_{HV/MV}(Se, Mo, C) \int D(E) \times F_{HV/MV/C}(E) dE, \quad (6)$$

где D -число смещений, создаваемых ионами Mo^+ , Se^+ и C^+ в объеме покрытия, C -концентрация атомов данного сорта в потоке.

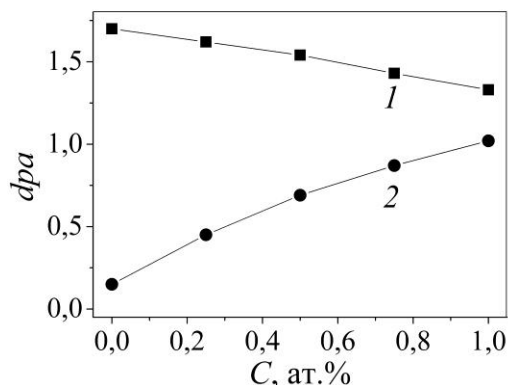


Рис. 14. Расчетная зависимость числа смещений на атом от концентрации углерода при получении покрытий $MoSe_x$ -C без применения экрана (1) и в тени экрана (2).

На рис. 14 представлены расчетные зависимости dpa от концентрации углерода при использовании различных способов ИЛО композитных покрытий Mo-Se-C. Видно, что при беспрепятственном осаждении лазерных факелов реализуются условия достаточно эффективной бомбардировки ($1,4 \leq dpa \leq 1,7$) покрытий $MoSe_x(Ni)$ -C независимо от концентрации углерода. При осаждении в тени экрана значение dpa возрастает с ростом концентрации углерода от 0,2 до 1. Однако при концентрациях углерода ~ 50 ат.% значение $dpa \sim 0,7$. Для повышения dpa до 1 необходимо приложение отрицательного смещения к подложке. Приложение смещения позволяет дополнительно инициировать процессы ионного облучения в тени противокапельного экрана и реализовать условия получения покрытий с наилучшими свойствами, что подтверждается результатами трибоиспытаний композитного покрытия, содержащего ~ 50 ат. % углерода.

Основные выводы

1. Показано, что химический состав покрытий $MoSe_x$ при импульсном лазерном осаждении зависит от особенностей испарения мишени, динамики разлета облака и поверхностных процессов. Основной причиной уменьшения содержания селена в покрытиях является его селективное распыление.
2. Установлено, что применение буферного газа позволяет влиять на химический состав и структуру покрытий $MoSe_x$. Подбором давления буферного газа можно получать покрытия стехиометрического состава $MoSe_2$.
3. Выявлено влияние бомбардировки покрытий высокоэнергетичными ионами и атомами Mo и Se на их текстуру: при увеличении числа смещений на атом от 1 до 2 изменение текстуры от (001) к (100) происходит вследствие возникновения случайной ориентации кристаллитов из-за высокой концентрации дефектов и более быстрого роста кристаллитов в направлении (100).
4. Показано, что структура композитных покрытий $MoSe_x(Ni)$ -C состоит из наноразмерных включений фаз $2H$ - $MoSe_2$ и аморфного углерода. При увеличении концентрации углерода размер зерен диселенида молибдена уменьшается, а доля sp^3 -гибридизированных состояний атомов C растет.
5. Установлено, что наименьшим средним коэффициентом трения (0,04) обладают покрытия диселенида молибдена с текстурой (001) и составом, близким к стехиометрическому.
6. Установлено, что трибологические свойства многослойных покрытий $MoSe_x(Ni)$ /аморфный углерод улучшаются с уменьшением толщины слоев и при переходе к композитному покрытию. При увеличении содержания углерода в композитных покрытиях до 50 ат.% коэффициент трения не увеличивается, а износостойкость повышается в несколько раз в зависимости от условий испытаний.
7. Показано, что хорошие трибологические свойства покрытий $MoSe_x(Ni)$ -C, сформированных за экраном, обеспечиваются бомбардировкой из углеродного лазерного факела при концентрации атомов углерода не менее 50 ат.%.

Основные публикации по теме диссертации

1. Fominski V.Yu., Nevolin V.N., Romanov R.I., Smurov I. Ion-assisted deposition of MoS_x films from laser-generated plume under pulsed electric field // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 89. No. 2. P.1449–1457.
2. Fominski V., Nevolin V., Romanov R., Smirnov A., Scharff W. Atomic mixing and chemical bond formation in MoS_x/Fe thin-film system deposited from a laser plume in a high-intensity electrostatic field // Thin Solid Films. 2002. Vol. 422/1–2. P. 39–47.
3. Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Смирнов А.Л., Мацнев Н.П. Структурообразование и трибологические свойства покрытий MoSe_x, формируемых импульсным лазерным осаждением // Перспективные материалы. 2004. №6. С. 70–77.
4. Fominski V.Yu., Nevolin V.N., Romanov R.I., Titov V.I., Scharff W. Tribological properties of pulsed laser deposited WSe_x(Ni)/DLC coatings // Tribology Letters. 2004. Vol. 17. No. 2. P. 289–294.
5. Fominski V.Yu., Romanov R.I., Gusarov A.V., Celis J.-P. Pulsed laser deposition of antifriction thin-film MoSe_x coatings at the different vacuum conditions // Surface and Coatings Technology. 2007. Vol. 201. P. 7813–7821.
6. Гнедовец А.Г., Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Мацнев Н.П. Компьютерное моделирование роста тонкопленочных покрытий при импульсном лазерном осаждении при разных давлениях инертного газа // Упрочняющие технологии и покрытия. 2007. №9. С. 3–9.
7. Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г., Романов Р.И., Костычев И.В. Компьютерное моделирование импульсного лазерно-иницированного потока атомов при нанесении покрытий в вакууме и инертном газе // Упрочняющие технологии и покрытия. 2008. №6. С. 3–12.
8. Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Гнедовец А.Г., Кошманов В.Е. Импульсное лазерное осаждение тонкопленочных покрытий с применением капельной заслонки // Упрочняющие технологии и покрытия. 2008. №12. С. 41–47.
9. Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г., Романов Р.И. Исследование и моделирование роста твердосмазочных покрытий MoSe_x при импульсном лазерном осаждении // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 1. С. 118–124.
10. Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г., Романов Р.И. Особенности импульсного лазерного осаждения тонкопленочных покрытий с применением противокапельного экрана // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 11. С. 120–127.
11. Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г., Романов Р.И. Импульсное лазерное осаждение наноструктурированных композитных покрытий. I. Исследование структуры и свойств // Физика и химия обработки материалов. 2009. №4. С. 39–47.
12. Фоминский В.Ю., Калустян Г.Г., Романов Р.И., Костычев И.И., Петржик М.И. О влиянии микрочастиц на трибологические свойства градиентных Mo-Se-Ni-C покрытий, формируемых импульсным лазерным осаждением // Упрочняющие технологии и покрытия. 2009. №9. С. 20–27.

13. Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г., Романов Р.И. Импульсное лазерное осаждение наноструктурированных композитных покрытий II. Моделирование разлета лазерного факела // Физика и химия обработки материалов. 2010. №1. С. 54–65.
14. Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г., Романов Р.И. Импульсное лазерное осаждение наноструктурированных композитных покрытий. III. Моделирование атомной структуры // Физика и химия обработки материалов. 2010. №2. С. 46–52.
15. Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Гнедовец А.Г., Неволин В.Н. О механизме формирования химического состава тонкопленочных слоев из дихалькогенидов переходных металлов при импульсном лазерном осаждении // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 10. С. 120–128.
16. Григорьев С.Н., Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Калустян Г.Г., Бычкова М.Я. Влияние режимов импульсного лазерного осаждения на трибомеханические свойства тонкопленочных покрытий Mo-Se-Ni-C // Упрочняющие технологии и покрытия. 2011. №9. С. 23–31.

Патенты:

1. Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Романов Р.И. Способ получения антифрикционных тонких пленок // Патент на изобретение №2365672. Приоритет 27.12.2007 г.
2. Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Романов Р.И. Способ ионной имплантации // Патент на изобретение №2403646. Приоритет 16.11.2009 г.