

УДК 537.9

Антонюк¹ В.С. д.т.н., проф., Храпатий² С.В. к.ф.-м.н., доц., Білокінь³ С.О., Андрієнко³ В.О.

1 – НТУУ «Київський політехнічний інститут», м. Київ, Україна; 2 – Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, м. Київ, Україна; 3 – Черкаський державний технологічний університет, м. Черкаси, Україна

ФОРМУВАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ НАНОСТРУКТУР НА ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ПОВЕРХНЯХ ТЕРМІЧНИМ ВИПАРОВУВАННЯМ У ВАКУУМІ

Antonjuk¹ V., Hrapatij² S., Bilokin³ S., Andrienko³ V.1 – National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Ukraine (vp@kpi.ua);2 – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine (khrapativsv@ukr.net);3 – Cherkasy State Technological University, Cherkasy, Ukraine (marsaua001@gmail.com)

FORMING OF THE FUNCTIONAL NANOSTRUCTURES ON DIELECTRIC SURFACES BY THERMAL EVAPORATION IN VACUUM

Встановлені умови формування пошарових нанометричних покриттів SiO₂, C, TiO₂ на діелектричні поверхні з подальшим створенням на них наноструктур комбінованим методом термовакуумного випаровування. Методами растрової електронної та атомно-силової мікроскопії досліджені залишкові мікронерівності та стан поверхонь функціональних наноструктур в процесі їх експлуатації в умовах агресивних середовищ. Показано, що формування функціональних наноструктур на діелектричних поверхнях термічним випаровуванням у вакуумі дозволяє покращити мікрогеометрію цих поверхонь, зменшити залишкову поруватість покриттів та забезпечити їх гідрофобність, чим підвищити у 1,5...2 рази їх зносостійкість та на 15...22% - адгезійну міцність.

Ключові слова: наноструктура, функціональне покриття, діелектрична поверхня, термовакуумне випаровування, атомно-силова мікроскопія

Вступ

В останні роки все більш актуальними стають функціональні покриття, які знаходять широке застосування у виробі наноелектроніки, мікрооптики, прецизійного приладобудування тощо. Так, наприклад, при виготовленні сонячних батарей без функціональних гідрофобних та зносостійких покриттів з часом їх ККД значно зменшується через забруднення оптичних поверхонь, їх механічних пошкоджень або внаслідок дії агресивного навколишнього середовища [1]. Ще одним прикладом є підвищений в останній час попит до мікрооптичних растрів, які знайшли використання в оптичних датчиках, що працюють в екстремальних умовах хімічно агресивного зовнішнього середовища [2]. Для уникнення швидкого зношення та зменшення похибок у роботі таких оптичних елементів на них наносять багатшарові функціональні покриття.

Спосіб отримання і особливості мікрорельєфу таких покриттів визначають експлуатаційні характеристики оптичних елементів (коефіцієнти віддзеркалення і заломлення, дифузія світлового потоку), пов'язаних з нестабільністю їх властивостей в часі. Як було показано в роботах [3, 4] причинами такої нестабільності є розмірні ефекти (нерівномірність товщини покриття, структура поверхні) і умови експлуатації цих елементів (агресивність зовнішнього середовища, час і температура експлуатації, механічна взаємодія з іншими елементами).

У роботі [5] була показана можливість отримання функціональних покриттів на поверхні оптичного скла термічним випаровуванням у вакуумі з їх подальшою модифікацією електронним потоком стрічкової форми. Це дозволило поліпшити оптичні, хімічні та механіко-експлуатаційні властивості покриттів на скляних підкладках.

В той же час відомо [6], що істотні переваги у вивченні стану металізованих модифікованих електронним потоком поверхонь та їх мікрорельєфу мають методи растрової електронної мікроскопії та, особливо, метод атомно-силової мікроскопії через високу точність визначення мікронерівностей поверхні (до одиниць ангстремів) та чутливістю вимірювальної консолі ($\approx 10^{-8}$ Н), а сам метод відноситься до неруйнівних методів дослідження, що не вимагають попередньої підготовки матеріалу дослідження і який претендує на експресність дослідження.

Тому перспективними і актуальними постає питання отримання на діелектричних матеріалах функціональних покриттів шляхом комбінованого термічним осадженням у вакуумі з подальшим електронно-променевим формуванням наноструктур на цих покриттях, а також вивчення умов формування таких структур.

Мета

Метою роботи є визначення умов формування пошарових функціональних наноструктур шляхом нанесення на діелектричні поверхні нанометричних покриттів SiO_2 , C, TiO_2 та формування цих наноструктур комбінованим методом термовакuumного випаровування; застосування методу растрової електронної та атомно-силової мікроскопії для дослідження залишкових мікронерівностей та стану поверхні функціональних наноструктур в процесі їх експлуатації.

Порядок проведення експерименту

Особливістю пропонованого в роботі комбінованого методу є здійснення його в одному технологічному циклі «термовакuumне осадження – електронно-променева модифікація покриття» за незмінних умов робочого середовища (вакуум $p = 5 \cdot 10^{-5}$ Па), що виключає утворення хімічних сполук покриття, при взаємодії з елементами навколишнього середовища на проміжному етапі формування наноструктури.

Формування покриття проводилося на спеціальній лабораторній установці (навчально-науковий Центр "Мікронанотехнології та обладнання", ЧДТУ, м.Черкаси) [7, 8], що містить випарник та електронну гармату Пірсу.

В якості експериментальних зразків використовувалися три партії пластин круглої форми (діаметр 20 мм, товщина 1, 2, 4 мм) із кремнію Кр0, оптичного скла К8 та п'єзоелектричної кераміки ЦТС-19 по 10 зразків в кожній партії.

Процес формування покриттів здійснювався резистивним осадженням порошків SiO_2 , C (графіт), TiO_2 (рутил) (виробник порошків: ТОВ «Порошкові нанотехнології», м. Черкаси). Такі матеріали для покриттів були обрані за наступних причин: SiO_2 – для кращої адгезії до підкладки; C – для підвищення міцності матеріалу; TiO_2 – для підвищення гідрофобності поверхні.

Пластина із діелектрика (підкладка), заздалегідь нагріта до температури 840 К (скло К8); 910 К (кремній Кр0); 500 К (кераміка ЦТС-19), за допомогою обертового механізму переміщення розташовувалася у вакуумній камері над блоком випарника де на протязі певного часу проводилося нанесення на її поверхню покриттів за наступних режимів:

- порошок SiO_2 «х/ч» (дисперсність 0,89...1,2 мкм) - струм нагрівача 90...120 А; час осадження 35...55 с;
- порошок C «х/ч» (графітна форма, дисперсність 0,12...0,32 мкм) - струм нагрівача 130...150 А; час осадження 55...65 с;
- порошок TiO_2 (рутильна форма, дисперсність 1,8...2,3 мкм) - струм нагрівача 100...110 А; час осадження 45...50 с.

На наступному етапі здійснювалося формування наноструктур на покриттях шляхом їх термічної обробки. Найбільшого розповсюдження серед методів термічної обробки тонких та ультратонких покриттів, а також поверхонь об'єктів зі сформованими на них рельєфами на сьогоднішній день отримали наступні методи із застосуванням концентрованих потоків енергії: метод сканування лазерним, іонним або електронним променем сфокусованим в точку, метод електронно-променевої дії стрічковим електронним потоком.

Застосування в даному випадку саме стрічкового електронного потоку, що генерується електронно-променевою гарматою Пірсу, пов'язано з високою однорідністю і керованістю розподілу енергії в такому потоці, що дозволяє досягти більш шадного режиму прецизійної електронно-променевої обробки ультратонких покриттів на поверхнях зразків. Це, у свою чергу, виключає відшарування і розтріскування таких покриттів, якими обов'язково супроводжується процес різкого перерозподілу теплової енергії, пов'язаний з термічним ударом, що спостерігається при обробці точковими джерелами.

Електронно-променева модифікація покриттів здійснюється через маску за наступних режимів:

- покриття SiO_2 (товщина покриття 42...50 нм) - питома потужність електронного потоку - $8,5 \cdot 10^3$ Вт/м²; струм потоку - 55 мА; час дії - 10^{-6} с;
- покриття C (товщина покриття 35...38 нм) - питома потужність електронного потоку - $9,7 \cdot 10^3$ Вт/м²; струм потоку - 70 мА; час дії - $4 \cdot 10^{-6}$ с;
- покриття TiO_2 (товщина покриття 55...60 нм) - питома потужність електронного потоку - $6,9 \cdot 10^3$ Вт/м²; струм потоку - 50 мА; час дії - $1,6 \cdot 10^{-6}$ с.

Відстань від наважок з порошком до поверхні, на яку здійснювалося осадження у всіх трьох випадках, складала 30 мм (кут розпилювання - 120°). Після припинення процесу осадження йшла витримка на протязі 10...15 с при постійній температурі $360 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Дослідження стану поверхні зразків проводились на растровому електронному мікроскопі «ZEISS ULTRA-55» (виробник: ТОВ «Карл Цейсс», Німеччина), а нанорельєф отриманих наноструктур – на атомно-силовому мікроскопі NT-206 (виробник: ТДВ «Микротестмашины», Білорусь). Вимірювання мікрорельєфу поверхні зразків проводили в статичному режимі на ділянках поверхні, максимальним розміром 13×13 мкм, згідно з розробленими методиками та рекомендаціями [9].

Обговорення результатів експерименту

Дослідження діелектричних поверхонь методом РЕМ дозволило встановити умови та загальну картину формування впорядкованих наноструктур на них (рис. 1).

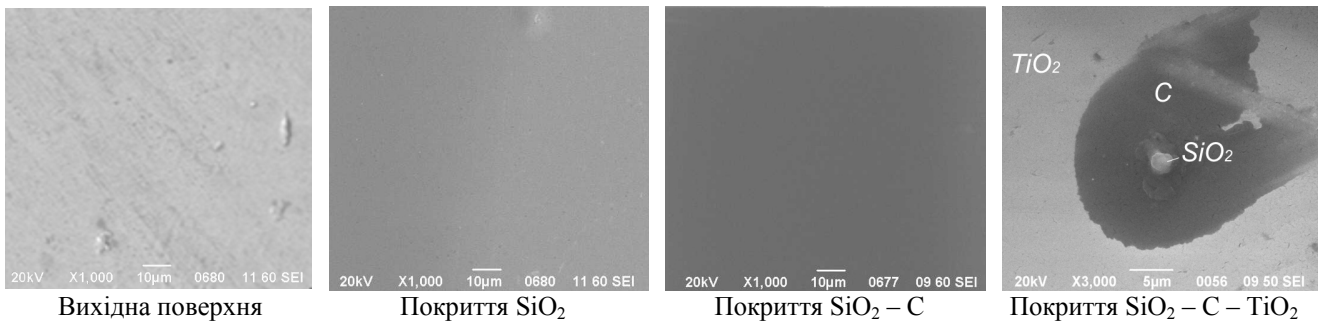


Рис. 1. Мікроснімки фрагментів поверхні оптичного скла К8 на різних етапах формування функціонального покриття

Використання маскуючих покриттів із жаростійких, теплопровідних матеріалів (Ni, Mo, Cr) забезпечує вирішення задачі формоутворення, використовуючи локальний характер зменшення вихідного рівня поверхні нанесеного покриття, рис.2. При цьому найбільші розміри сформованих наноструктур (близько 200 нм) спостерігалися для оксиду кремнію (SiO_2), тоді як найменші (близько 70 нм) для графіту (C), а для рутилу (TiO_2) впорядкування структури поверхні не спостерігалося, що, на наш погляд, пов'язано з дисперсністю матеріалу, що наноситься, і особливостями будови кристалічної решітки покриттів

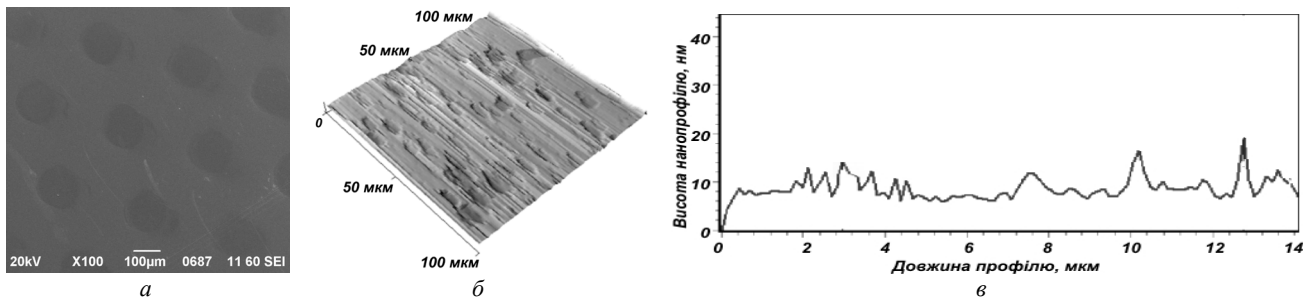


Рис. 2. Топограма (б) і мікрорельєф поверхні кремнію Кр0 (в) з покриттями $\text{SiO}_2\text{-C-TiO}_2$

Вимірювання таких наноструктур на досліджуваних поверхнях методом АСМ показало виняткову впорядкованість, яка повторювалася від зразка до зразка і, у разі трьохшарового функціонального покриття $\text{SiO}_2 - \text{C} - \text{TiO}_2$ складала $0,96 \pm 0,04$.

В той же час, встановлено, що для функціональних наноструктур створених на діелектричних поверхнях спостерігається збільшення мікронерівностей з 4,9 нм (кремній Кр0), 6,7 нм (оптичне скло К8), 10,04 нм (п'єзоелектрична кераміка ЦТС-19) – для випадку вихідної поверхні, до 15 нм (кремній Кр0), 17,3 нм (оптичне скло К8), 25,8 нм (п'єзоелектрична кераміка ЦТС-19) – після нанесення на поверхню трьохшарового покриття $\text{SiO}_2\text{-C-TiO}_2$ та зменшення до 8,1 нм (оптичне скло К8); 8,8 нм (кремній Кр0); 10,9 нм (п'єзоелектрична кераміка ЦТС-19) – після формування функціональних наноструктур комбінованою електронно-променевою мікрообробкою. При цьому була встановлена залежність зміни рівня вихідної поверхні покриття Δh від швидкості електронної мікрообробки та значенням попереднього нагріву T_0 , рис. 3.

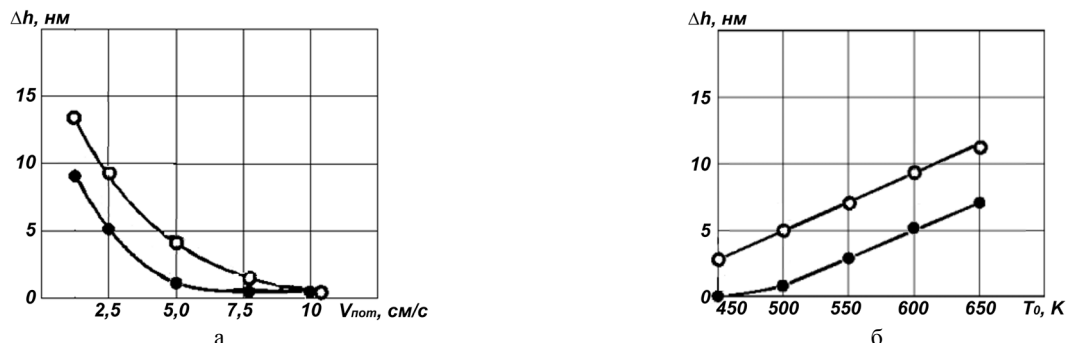


Рис. 3. Залежності зменшення рівня вихідної поверхні (SiO_2) Δh від швидкості електронного потоку $V_{\text{пот}}$ (а; $P_{\text{пнт}} = 3,5 \cdot 10^3 \text{ Вт/м}^2$; $\circ - T_0 = 650 \text{ }^\circ\text{C}$; $\bullet - T_0 = 450 \text{ }^\circ\text{C}$) та температури попереднього нагріву скла T_0 (б, $P_{\text{пнт}} = 3,5 \cdot 10^3 \text{ Вт/м}^2$; $\circ - V_{\text{пот}} = 10 \text{ см/с}$; $\bullet - V_{\text{пот}} = 1,5 \text{ см/с}$)

Явища зменшення нанорельєфу та зменшення вихідного рівня поверхні узгоджуються з теоретичними положеннями про особливості формування гладкої поверхні силами натягнення на молекулярному рівні.

Подальші дослідження сформованих покриттів на адгезійну міцність та зносостійкість за методикою склерометрії із залученням методу атомно-силової мікроскопії [9] показали що застосування комбінованої технології термічного осадження у вакуумі дозволяє підвищити їх адгезійну міцність на 15% (для випадку ЦТС-19), 19% (К8), 22% (Кр0), а також у 1,5...2 рази їх зносостійкість.

Досліджуючи стан поверхонь функціональних покриттів та наноструктур створених на них методом скануючої растрової електронної мікроскопії виявлено узгодження його стану: створені більш однорідні структури та усунені усі залишкові мікрорефекти, чим збільшується термін надійної експлуатації на 30...45%.

Висновки

Методом атомно-силової мікроскопії встановлено, що після комбінованого формування наноструктур на різних діелектриках відбувається зменшення мікронерівностей з 5...10 нм (вихідна поверхня) до 15...26 нм (поверхня після нанесення трьохшарового покриття $\text{SiO}_2\text{-C-TiO}_2$) та до 8...11 нм (поверхня зі сформованими на ній мікроструктурами після комбінованої електронно-променевої мікрообробки).

Встановлено, що нанесення трьохшарового функціонального покриття на діелектричну підкладку в такій послідовності: SiO_2 (підвищує адгезійну міцність покриття до підкладки) – C (підвищує зносостійкість матеріалу покриття) – TiO_2 (підвищує гідрофобність поверхні) дозволяє на 15...22% підвищити адгезійну міцність такого покриття, а також у 1,5...2 рази його зносостійкість.

В той же час, за допомогою методу скануючої растрової електронної мікроскопії показано, що поверхня функціональних покриттів та наноструктур створених на них, що формуються на діелектричних матеріалах методом шарового комбінованого термічного випаровування у вакуумі має більш однорідну структуру і позбавлена від залишкових мікрорефектів, чим збільшується термін надійної експлуатації на 30...45%.

***Аннотация.** Установлены условия формирования послойных нанометрических покрытий SiO_2 , C, TiO_2 на диэлектрических поверхностях с дальнейшим созданием на них наноструктур комбинированным методом термовакуумного испарения. Методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии исследованы остаточные микронеровности и состояние поверхностей функциональных наноструктур в процессе их эксплуатации в условиях агрессивных сред. Показано, что формирование функциональных наноструктур на диэлектрических поверхностях термическим испарением в вакууме позволяет улучшить микрогеометрию этих поверхностей, уменьшить остаточную пористость покрытий и обеспечить их гидрофобность, чем повысить в 1,5...2 раза их износостойкость и на 15...22% - адгезионную прочность.*

***Ключевые слова:** наноструктура, функциональное покрытие, диэлектрическая поверхность, термовакуумное испарение, атомно-силовая микроскопия*

***Abstract. Purpose.** Determination of terms of forming of layer functional nanostructures is by causing on the dielectric surfaces of nanometrical coverages of SiO_2 , C, TiO_2 and forming of its nanostructures by the combined method of thermal and vacuum evaporation; application of method of raster electronic and atomic-force microscopy is for research of remaining inequalities and state of surface of functional nanostructures in the process of its exploitation.*

***Design/methodology/approach.** The feature of the combined method offered in-process is realization of its in one technological loop the "thermal and vacuum besieging is cathode-ray modification of coverage" at the unchanging terms of working environment ($p = 5 \cdot 10^{-5}$ Pa) that eliminates formation of compounds of coverage, at co-operating with the elements of environment on the intermediate stage of forming of nanostructure. Remaining inequalities and state of surfaces of functional nanostructures are investigational the methods of raster electronic and atomic-force microscopy in the process of its exploitation in the conditions of aggressive environments.*

***Findings.** Set terms of forming of layer nanometrical coverages of SiO_2 , C, TiO_2 on dielectric surfaces with further creation on its of nanostructures by the combined method of thermal and vacuum evaporation.*

***Originality/value.** It is shown that forming of functional nanostructures on dielectric surfaces in a vacuum allows thermal evaporation to improve microgeometry of its surfaces, decrease remaining porosity coverages and to provide its hydrophobic, what to promote in 1,5...2 times its wearproofness and on 15...22% - adhesion strength.*

***Keywords:** nanostructure, functional coverage, dielectric surface, thermal and vacuum evaporation, atomic-force microscopy*

Бібліографічний список використаної літератури

1. *Наноструктурное модифицирование слоистых пленок аморфного гидрогенизированного кремния путем термообработки / В.П. Афанасьев, А.С. Гудовских, А.З. Казак-Казакевич, Н.А. Селюженко // Температуроустойчивые функциональные покрытия: Тр. XIX Всероссийского совещания по температуроустойчивым функциональным покрытиям. Санкт-Петербург, 15–17 апреля 2003 года. СПб.: Янус, 2003. С. 18–26.*
2. *Шарапов В.М. Пьезоэлектрические датчики / В.М. Шарапов, М.П. Мусиенко, Е.В. Шарапова — М.: Техносфера, 2006. — 632 с.*
3. *Палатник Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, В. М. Косевич. — М.: Наука, 1972. — 320 с.*
4. *Андриевский Р.А. Современные проблемы наноструктурного материаловедения / Р. А. Андриевский // Наноструктурное материаловедение, Киев. — 2005. - №1. — С.5-11.*

5. *Технологічні основи отримання металізованих покриттів на виробках мікрооптики та наноелектроніки електронно-променевою методом* / наук. ред. В. А. Вашенко. – Звіт з НДР (МОНУ); № ДР 0103U003689. – К., 2004. – 63 с.
6. *Міронов В.Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миров. – М.: Техносфера, 2004. – 144 с.
7. Пат. 4177 Україна, МКИ С03В29/00; Н01J37/305. Пристрій для електронно-променевого полірування виробів / Канашевич Г.В., Коваленко Ю.І., Бондаренко М.О. [та ін.] / Заявл. 20.02.04; Опубл. 17.01.2005; Бюл. №1. – 4 с.
8. Антонюк В.С., Бондаренко М.О., Бондаренко Ю.Ю. Дослідження тонких алмазоподібних покриттів і структур сформованих термічним випаровуванням у вакуумі на п'єзокерамічних матеріалах. // *Сверхтвердые материалы*. - Киев: № 4.- 2012. - С 45 – 55.
9. *Приклади застосування фізичних методів дослідження структури поверхні* / Під ред. Дубровської Г.М., вид-во Сільхет: Шобуж Біпони, Удоун Офсет Принтерс, 2007. – 248 с.

References

1. *Nanostrukturnoe modificirovanie sloistyh plenok amornogo gidrogenizirovannogo kremnija putem termoobrabotki* [Nanostructural retrofitting of the stratified tapes of the amorphous hydrogenated silicon by heat treatment]. V.P. Afanas'ev, A.S. Gudovskih, A.Z. Kazak-Kazakevich, N.A. Seljuzhenok. *Temperaturoustojchivye funkcional'nye pokrytija*: Tr. XIX Vserossijskogo soveshhanija po temperaturoustojchivyem funkcional'nym pokrytijam. Sankt-Peterburg, 15–17 aprelja 2003 goda. SPb.: Janus, 2003. P.18–26.
2. *Sharapov V.M.* P'ezoelektricheskie datchiki (Piezoelectric sensors). V.M. Sharapov, M.P. Musienko, E.V. Sharapova Moskva: Tehnosfera, 2006. 632 p.
3. *Palatnik L.S.* Mehanizm obrazovanija i substruktura kondensirovannyh plenok (Mechanism of education and substructure of the condensed tapes). L. S. Palatnik, M. Ja. Fuks, V. M. Kosevich. Moskva: Nauka, 1972. 320 p.
4. *Andrievskij R.A.* Sovremennye problemy nanostrukturnogo materialovedenija [Modern problems of nanostructural material building]. R. A. Andrievskij. *Nanostrukturnoe materialovedenie*, Kyiv. 2005. No1. P.5-11.
5. *Tehnologichni osnovi otrimannja metalizovanih pokrittiv na virobah mikrooptiki ta nanoelektroniki elektronno-promenevim metodom* (Technological bases of receipt of metal-backer coverages on the wares of microoptics and nanoelectronics by a cathode-ray method). nauk. red. V. A. Vashhenko. Zvit z NDR (MONU); No DR 0103U003689. Kyiv, 2004. 63 p.
6. *Mironov V.L.* Osnovy skanirujushhej zondovoj mikroskopii (Bases of sweepable probe microscopy). V. L. Mironov. Moskva: Tehnosfera, 2004. 144 p.
7. *Kanashevich G.V., Kovalenko Ju.I., Bondarenko M.O.* Pristrij dlja elektronno-promenevogo poliruvannja virobiv [A device is for the cathode-ray polishing of wares]. Patent Ukrainy no 4177 A. 17.01.2005.
8. V. S. Antonyuk, M. O. Bondarenko and Yu. Yu. Bondarenko. Studies of thin wear-resistant carbon coatings and structures formed by thermal evaporation in a vacuum on piezoceramic materials. *Journal of Superhard Materials*, 2012, Volume 34, Number 4, Pages 248-255
9. *Prıkladi zastosuvannja fizichnih metodiv doslidzhennja strukturi poverhni* (Examples of application of physical methods of research of structure of surface). Pid red. Dubrov'skoї G.M., vid-vo Sil'het: Shobuzh Biponi, Udoun Ofset Printers, 2007. 248 p.

Подана до редакції 27.03.2014