

Ионно-плазменная обработка поверхности контактов герконов: исследования методом масс-спектрометрии вторичных ионов

Александр Борисович Толстогузов^{1*}, Михаил Николаевич Дроздов²,
Игорь Аркадьевич Зельцер³, Карен Арнольдович Арушанов³,
Орланду М.Н. Дуарте Теодору¹

¹ *Centre for Physics and Technological Research (CeFITec), Dept. de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), Universidade Nova de Lisboa, Portugal, Campus de Caparica, 2829-516 Caparica*

E-mail: a.tolstoguzov@fct.unl.pt

² *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики микроструктур Российской академии наук,
Россия, ГСП-105, 603950, Нижний Новгород*

³ *ОАО «Рязанский завод металлокерамических приборов»,
Россия, 390027, Рязань, ул. Новая 51В*

Поступила в редакцию 11.06.2013 г.; после переработки — 22.07.2013 г.

Времяпролетный масс-спектрометр вторичных ионов TOFSIMS-5, работающий с импульсным аналитическим пучком ионов Bi^+ с энергией 25 кэВ и распыляющим пучком ионов Cs^+ с энергией 2 кэВ, использовался для изучения состава приповерхностных слоев контактов из железоникелевого сплава (пермаллоя) после их обработки в импульсной азотной плазме непосредственно в герметизированных приборах. В области перекрытия контактов (рабочей области) было обнаружено образование оксинитридного покрытия толщиной 20–25 нм. Установлено, что это покрытие имеет диффузионный характер, и его происхождение связано преимущественно с процессами ионного азотирования.

Ключевые слова: *времяпролетная масс-спектрометрия вторичных ионов, геркон, ионно-плазменная обработка, ионное азотирование, катодное распыление, послойный анализ с ионным распылением.*

Ion-plasma treatment of reed switches blades: study by time-of flight secondary ion mass spectrometry

A.B. Tolstoguzov^{1*}, M.N. Drozdov², I.A. Zeltser³, K.A. Arushanov³, Orlando M.N.D. Teodoro¹

¹ *Centre for Physics and Technological Research (CeFITec), Dept. de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), Universidade Nova de Lisboa, Portugal, Campus de Caparica, 2829-516 Caparica.*

E-mail: a.tolstoguzov@fct.unl.pt

² *Institute for Physics of Microstructures of the Russian Academy of Sciences (IPM RAS),
GSP-105, Nizhniy Novgorod, Russia, 603950*

³ *Ryazan Metal Ceramics Instrumentation Plant Joint Stock Company (RMCIIP),
Novaya Str. 51B, Ryazan, Russia, 390027*

Time-of-flight secondary ion mass spectrometer TOFSIMS-5 operating with pulsed 25 keV Bi^+ ions for analysis and 2 keV Cs^+ ions for sputter ion-beam etching was deployed for studying near-surface composition of iron-nickel (permalloy) blades after the treatment in pulsed nitrogen plasma directly in hermetically sealed reed switches. The formation of 20–25 nm-thick oxy-nitride coatings in the contacting region of the blades was observed. It was found that this coating of the diffusive nature and produced via plasma nitriding of the blades.

Keywords: *time-of-flight secondary ion mass spectrometry, reed switch, ion-plasma treatment, ion nitriding, cathode sputtering, sputter depth profiling.*

Введение

Геркон (сокр. от «герметизированный контакт») представляет собой миниатюрный электромеханический прибор, состоящий из двух ферромагнитных электродов (контактов или пружин) в герметически

запаянном стеклянном корпусе [1]. Под воздействием внешнего магнитного поля контакты приходят в соприкосновение, и геркон замыкается. Герконы были разработаны в Bell Telephone Laboratories в 1936 году и до сих пор широко используются в различной коммутационной и радиоэлектронной аппаратуре.

Одним из основных технологических процессов в производстве герконов является нанесение защитных покрытий на поверхность контактов. Как правило, для этого применяется гальваническое осаждение драгоценных и благородных металлов – золота, палладия, родия, рутения и др. [2, 3]. К недостаткам такой технологии можно отнести высокую стоимость используемых материалов, большую энерго- и материалоемкость, дороговизну оборудования. При гальваническом осаждении на поверхности контактов могут появиться посторонние частицы, которые увеличивают электрическое сопротивление геркона, что, в конечном счете, приводит к его несрабатыванию. Кроме того, в процессе работы гальванические ванны загрязняют окружающую среду, а продукты испарения электролитов являются потенциально опасными для здоровья обслуживающего персонала. И, наконец, осаждение тонких беспористых покрытий или толстых покрытий с низкими внутренними напряжениями и высокой адгезией к материалу контакта представляет в этом случае большую сложность.

Ионно-плазменная обработка широко используется для улучшения коррозионной и эрозийной стойкости поверхности металлов и сплавов [4, 5]. В качестве альтернативы гальваническому осаждению благородных металлов мы предложили создавать защитные нитридные покрытия на поверхности контактов из железоникелевого сплава (пермаллоя) методом ионно-плазменной обработки непосредственно в герметизированных приборах. Было показано [6–9], что электрическое сопротивление герконов, обработанных таким методом, остается постоянным и не превышает 0.1 Ом после коммутационных испытаний на безотказность.

Топография и локальное распределение электростатического потенциала на поверхности контактов до и после ионно-плазменной обработки изучались методами атомно-силовой и металлографической микроскопии [8, 9]. Наблюдалось развитие поверхностных пор, конусов и других неоднородностей со специфическими проводящими свойствами; образование различных фаз нитридов никеля и железа на поверхности и в приповерхностной области было подтверждено Оже-электронной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией [7–9].

В работе [10] мы исследовали поверхность контактов герконов методом времяпролетной масс-спектрометрии вторичных ионов.* С помощью этого метода было проведено измерение профилей послойного распределения различных вторичных ионов в рабочей (там, где происходит перекрытие контактов при замыкании геркона) и нерабочей областях контактов до и после ионно-плазменной обработки. В ра-

бочей области было обнаружено образование оксинитридного покрытия толщиной $\lambda \sim 350$ нм. Установлено, что формирование этого покрытия связано не только с диффузией азота и кислорода внутрь контактов, но в первую очередь с процессами катодного напыления, сопровождаемого развитием топографического рельефа и оплавлением отдельных участков поверхности контактов.

Данная работа является продолжением исследований, начатых в [10]. С целью оптимизации условий нанесения покрытий с позиций энергосбережения и надежности мы значительно уменьшили длительность импульсов напряжения, подаваемых на контакты герконов в процессе ионно-плазменной обработки. При этом полное время обработки контактов осталось тем же самым. Забегая вперед, отметим, что изменение длительности импульсов приводило к изменению вида разряда, возбуждаемого в зазоре между контактами, и как следствие к формированию в рабочей области покрытия разной толщины и структуры. Исследование этого покрытия методом TOF-SIMS и сопоставление полученных результатов с данными, опубликованными в [10], является целью данной работы.

Экспериментальная часть

Мы изучали опытные образцы герконов МКА-14108 (рис. 1), изготовленных ОАО «Рязанский завод металлокерамических приборов» на базе серийно выпускаемых приборов МКА-14103; цикл производства последних подробно описан в [6–9]. Контакты штамповались из проволоки марки Dilaton™, которая вытягивалась из заготовки пермаллоя (Ni – 52 %, Fe – 48 %) вакуумной плавки. Затем контакты обезжиривались и отжигались в атмосфере водорода. При отпайке (герметизации) стеклянный корпус герконов заполнялся чистым азотом (99.99 %) до давления $(33–40) \times 10^3$ Па.

По сравнению со стандартной технологией для опытных образцов операция электролитического осаждения была заменена на ионно-плазменную обработку, проводимую импульсными разрядами, которые инициировались в зазоре между контактами с помощью специально разработанных генераторов импульсов. Величина этого зазора в исследуемых герконах была $d = 27–30$ мкм в рабочей области контактов, составляющей около 400 мкм в длину и 680 мкм в ширину. Фактически геркон представляет собой простейшую диодную напылительную систему: контакты являются ее электродами, поочередно катодом

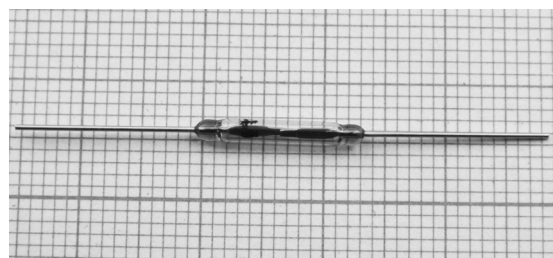


Рис. 1. Внешний вид геркона МКА-14108.

* Далее мы будем использовать англоязычную аббревиатуру этого метода – TOF-SIMS (time-of-flight secondary ion mass spectrometry). В отечественной научной литературе используется как ВИМС (вторично-ионная масс-спектрометрия), что представляет собой дословный перевод английского названия, так и МСВИ (масс-спектрометрия вторичных ионов). Последнее название, по нашему мнению, более правильно отражает физическую суть метода.

и анодом, мишенью и подложкой, а стеклянный баллон выполняет функцию рабочей камеры. Разряд в межконтактном зазоре может быть отнесен к категории симметричных, т. к. он зажигается между параллельными электродами одинаковой площади, которые распыляются с одинаковой интенсивностью.

Импульсы напряжения амплитудой около 2 кВ, длительностью 2 мкс и частотой 1 кГц имели форму близкую к прямоугольной и следовали группами (пачками). Каждая такая пачка состояла из 5 импульсов, полярность которых изменялась с частотой 50 Гц. Длительность однократной обработки составила 30 с, продолжительность паузы между однократными обработками была 30 с, а количество обработок достигало 30. Отметим, что в работе [10] использовались импульсы длительностью 20 мкс, а все остальные параметры ионно-плазменной обработки были такими же, как и в данной работе. Отличительные особенности разрядов, инициированных импульсами разной длительности, рассматриваются в разделе «Обсуждение результатов».

Измерения масс-спектров и послойных распределений вторичных ионов проводились в Институте физики микроструктур РАН (Нижний Новгород) на приборе TOF.SIMS-5 производства фирмы ION-TOF (Muenster, Germany) с времяпролетным масс-анализатором типа рефлектрон. Спектрометр работал с двумя ионными пучками – импульсный пучок ионов Vi^+ с энергией 25 кэВ использовался для анализа, а послойное распыление образца проводилось ионами Cs^+ с энергией 2 кэВ. Ток ионов цезия был порядка 120 нА, пучок разворачивался в растр по площади 200×200 мкм. Зона анализа выбиралась в центре кратера травления и составляла примерно 4% от площади кратера. Измерялась интенсивность различных атомарных и кластерных вторичных ионов отрицательной полярности. Предварительные эксперименты показали, что отрицательные вторичные ионы, образованные при бомбардировке азотсодержащих покрытий ионами висмута с распылением ионами цезия, более интенсивны, чем положительные. После проведения анализа глубина кратера травления определялась с помощью оптического профилометра Talysurf CCI-2000 производства фирмы AMETEK Taylor Hobson (Leicester, UK). Детальное описание экспериментальных условий TOF-SIMS измерений можно найти в статье [11].

Непосредственно перед измерениями стеклянный корпус геркона механически разрушался, и контакты извлекались наружу. Специальная обработка контактов перед измерениями не проводилась, за исключением удаления остатков стекла струей чистого азота.

Результаты исследований

На рис. 2 показана рабочая область контакта геркона МКА-14108 с кратером распыления после окончания TOF-SIMS анализа. Типичные профили послойного распределения отрицательных вторичных ионов, измеренные для геркона МКА-14108 после 30-кратной ионно-плазменной обработки, приведены

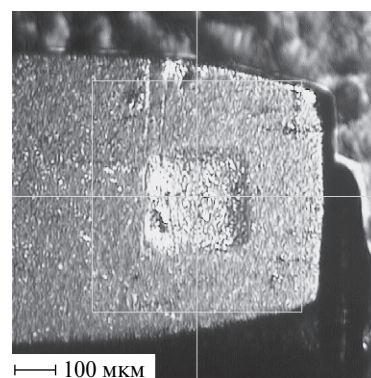


Рис. 2. Рабочая область контакта геркона МКА-14108 с кратером распыления после TOF-SIMS анализа.

на рис. 3 для рабочей и на рис. 4 для нерабочей областей контакта. Все профили представлены в полупрологарифмическом масштабе, а время распыления образца пересчитано в глубину послойного анализа при постоянной скорости распыления ~ 50 нм мин^{-1} , которая была вычислена из данных о глубине кратера после окончания распыления. Ранее в [12] было показано, что для сплавов железа, подвергнутых обработке в азотной плазме, скорость распыления остается постоянной как внутри модифицированного слоя, так и на границе между этим слоем и основным материалом. Поэтому измерение окончательной глубины кратера распыления является достаточным для калибровки шкалы глубины послойного анализа.

В качестве характеристических вторичных ионов для нитридных покрытий, мы выбрали кластерные ионы $[\text{FeN}]^-$, $[\text{NiN}]^-$, $[\text{CN}]^-$ и $[\text{NO}]^-$. Интенсивности сигналов $[\text{FeN}]^-$ и $[\text{FeO}]^-$ нормированы на величину сигнала от кластерных ионов Fe_2^- ; другие сигналы были нормированы на интенсивность Ni_2^- . Отношение нормировочных сигналов $(\text{Fe}_2^-/\text{Ni}_2^-)$ было постоянным по всей глубине кратера распыления для всех образцов, исследованных в данной работе. Интенсивность сигналов вторичных атомарных и молекулярных ионов азота была очень низкой, поэтому профили распределения этих ионов не показаны на рис. 3 и 4.

Теперь рассмотрим природу вторичных ионов, профили которых приведены на этих рисунках. Наиболее вероятно, что ионы $[\text{FeN}]^-$ и $[\text{NiN}]^-$ являются продуктами диссоциации молекул Fe_nN и Ni_nN (где $n = 2-4$) под действием локального разогрева поверхности и процессов катодного распыления при ионно-плазменной обработке, а также за счет ионной бомбардировки контактов в ходе TOF-SIMS анализа. Ионы оксидов железа и никеля, также как ионы атомарного кислорода и окиси азота, могут происходить из естественных оксидных слоев, всегда существующих на поверхности контактов. Ионы углерода – это в основном продукты остаточных загрязнений из смазочных материалов, используемых при протяжке проволоки из пермаллоя. Ионы карбида азота могут образовываться в результате взаимодействия углерода и азота как на поверхности

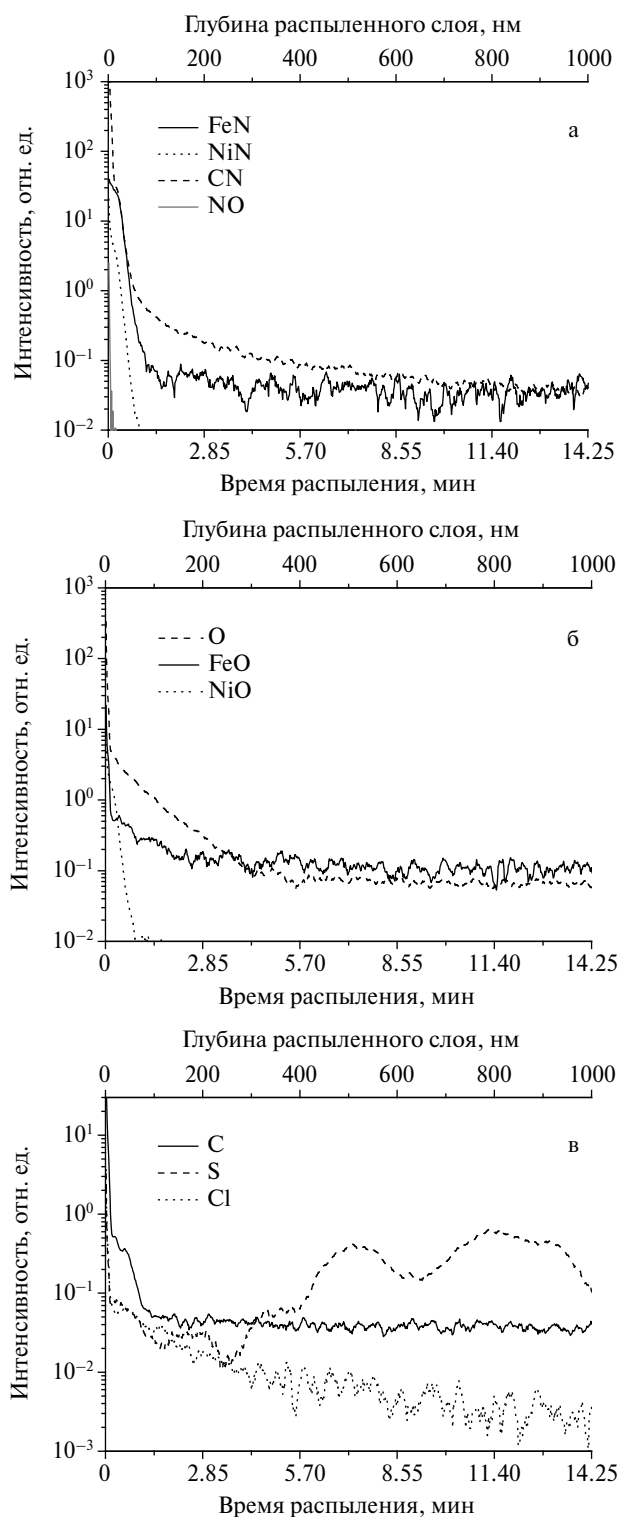


Рис. 3. Профили послойного распределения относительных интенсивностей отрицательных вторичных ионов, измеренные в рабочей области контакта для геркона после ионно-плазменной обработки: а – азотсодержащие ионы, б – кислородсодержащие ионы, в – ионы примесей.

контактов, так и в плазме у поверхности; эти химические элементы склонны к созданию прочных химических связей, включая одновалентные [13]. Хлор – распространенное поверхностное загрязнение, характеризующееся очень высоким выходом отрицательных вторичных ионов; в нашем случае источником хлора могут быть хлорсодержащие растворители, ко-

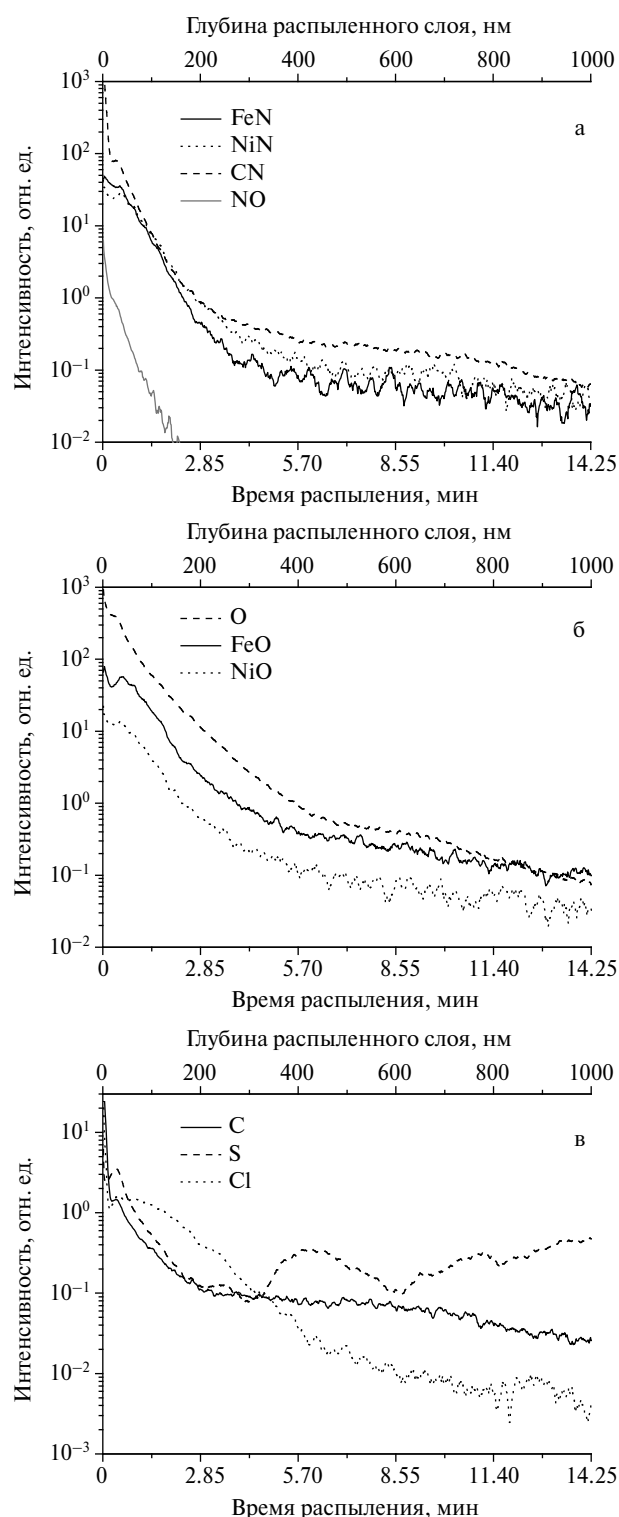


Рис. 4. Профили послойного распределения относительных интенсивностей отрицательных вторичных ионов, измеренные в нерабочей области контакта для геркона после ионно-плазменной обработки: а – азотсодержащие ионы, б – кислородсодержащие ионы, в – ионы примесей.

торые использовались для очистки и обезжиривания пермаллоевой проволоки. И наконец, ионы серы, которая тоже принадлежит к элементам с высоким электронным сродством и является объемным загрязнением пермаллоя.

В настоящее время мы не можем провести количественный TOF-SIMS анализ, т. к. не располагаем

информацией об эффективности образования отрицательных вторичных атомарных и кластерных ионов при V_i^+ ионной бомбардировке нитридных соединений на поверхности контактов герконов. Тем не менее, используя нормированные значения интенсивностей сигналов вторичных ионов, мы можем сравнить результаты, представленные на рис. 3 и 4, оценить толщину покрытий в рабочей и нерабочей областях контактов и сопоставить эти данные с результатами, опубликованными в работе [10].

Обсуждение результатов

Ранее нами было установлено [6–9], что в зависимости от длительности возбуждающих импульсов ионно-плазменная обработка поверхности контактов герконов происходит в плазме либо тлеющего ($\lambda_1 = 2$ мкс), либо комбинированного ($\lambda_2 = 20$ мкс) разрядов. Профили послойных распределений различных вторичных ионов в случае комбинированного (аномально тлеющего и дугового) разряда измерялись в работе [10]; преобладающим механизмом нанесения покрытий в рабочей области было реактивное ионно-плазменное напыление [14, 15] в комбинации с ионным азотированием [4, 5].

В случае тлеющего разряда в рабочей области контактов должно наблюдаться диффузионное насыщение поверхности атомами азота с образованием нитридных соединений преимущественно за счет ионного азотирования. Несмотря на то, что этот метод широко применяется в промышленном производстве, до сих пор не существует универсальной теории, объясняющей всю совокупность физико-химических процессов, лежащих в его основе. Согласно упрощенным моделям [4, 5, 16–18] в процессе ионного азотирования азотсодержащие частицы (атомы, возбужденные молекулы и радикалы, образованные в плазме) хемосорбируются на поверхности обрабатываемых материалов (в нашем случае, железоникелевых контактов) и диффундируют в их объем. При этом ионы азота и быстрые нейтральные молекулы бомбардируют поверхность контактов, и значительная часть их энергии (до 90 %) расходуется на разогрев контактов. За счет такой бомбардировки происходит эрозия контактов, сопровождаемая катодным распылением поверхностных атомов и молекул – Fe, Ni, их нитридов и оксидов, C, O, S, Cl и других примесей. Имеют место и другие процессы, как то рассеяние ионов и нейтральных частиц, электронная и ионная эмиссия, ионная имплантация. Распыленные и рассеянные частицы в объеме у поверхности контактов могут соударяться и вступать в химическое взаимодействие с молекулами газа, формируя при этом различные азотные соединения, которые осаждаются на обрабатываемых поверхностях контактов и на стенках стеклянной колбы геркона. При высокой температуре поверхности (более 400–500 °С) нитриды частично разлагаются, а образовавшийся азот диффундирует в объем образца и испаряется в плазму. В области относительно низких температур (менее 300 °С) поверхностная имплантация азотных ионов может влиять на плотность, фа-

зовый состав и микроструктуру азотированных слоев, ускоряя их формирование [19].

Отметим, что нагрев нерабочей поверхности контактов происходит в основном за счет теплообмена с более разогретой рабочей областью. Из-за низкой температуры диссоциация молекул нитридов железа и никеля, а, следовательно, и ионное азотирование в нерабочей области менее вероятно, чем в рабочей. Более существенный вклад в формирование покрытия в нерабочей области и на внутренней поверхности стеклянной оболочки геркона должны давать продукты катодного распыления [20]. Отметим, что по цвету это покрытие более темное, чем в рабочей области.

Обычно процесс азотирования в плазме тлеющего разряда происходит при давлении азота 10–10³ Па и разности потенциалов между катодом и анодом порядка 0.3–1 кВ [10]. Напряженность электрического поля E при этом составляет 10–50 В см⁻¹. В нашем случае при обеих длительностях возбуждающих импульсов азотирование поверхности контактов производилось при давлении $p = 3 \times 10^4$ Па и $E = 0.5 \times 10^6$ В см⁻¹, что значительно выше значений этих параметров в обычном режиме ионного азотирования. Как следствие, процессы, происходящие на поверхности контактов и в плазме, в нашем случае более сложны, чем те, которые были описаны выше.

Рассмотрим экспериментальные результаты, представленные на рис. 3 и 4. Профили послойных распределений вторичных азотсодержащих ионов, измеренные для рабочей и нерабочей областей контакта после ионно-плазменной обработки (рис. 3а и 4а), имеют приблизительно одинаковый вид – со спаданием интенсивности по мере продвижения вглубь материала контакта, причем более быстрым в рабочей области, чем в нерабочей. Характер этого спада близок к диффузионному (экспоненциальному). Мы аппроксимировали профили $[FeN]^-$ и $[NiN]^-$ зависимостью

$$I \sim \exp(-Az), \quad (1)$$

где I – интенсивность соответствующего сигнала, z – глубина распыленного слоя (или время послойного анализа). Для рабочей области значения коэффициентов A оказались равными 0.15 для $[FeN]^-$ и 0.17 для $[NiN]^-$; для нерабочей области – 0.030 и 0.026, соответственно. Аппроксимация профилей в рабочей области проводилась для $z \geq 25$ нм, а в нерабочей – для $z \geq 50$ нм.

На основании этих данных можно утверждать, что скорость образования азотсодержащего покрытия в рабочей области контактов была выше, чем в нерабочей. Отметим, что в работе [10] при более длительных возбуждающих импульсах аналогичные профили в рабочей области были явно недиффузионного характера. Для нерабочей области мы получили следующие значения коэффициентов A : 0.044 для $[FeN]^-$ и 0.048 для $[NiN]^-$, что несколько превосходит аналогичные данные для нерабочей области контактов геркона, который изучался в данной работе, но вместе с тем значительно уступает значениям, по-

лученным для этого геркона в рабочей области контактов. Можно сделать вывод, что процессы, ответственные за формирование нитридных покрытий в нерабочих областях контактов при разных видах разряда в межконтактном зазоре, одни и те же, а именно, ионное азотирование с вкладом от катодного напыления. В рабочей области они отличаются: для коротких возбуждающих импульсов ($\tau_1 = 2$ мкс) это преимущественно ионное азотирование, а для более длительных импульсов ($\tau_2 = 20$ мкс) — это катодное напыление с некоторым вкладом от ионного азотирования.

Мы также оценили коэффициент диффузии азота D (в случае коротких импульсов) в приповерхностном слое пермаллоя в рабочей области по формуле [6–9]

$$D = z_e^2/T, \quad (2)$$

где z_e — глубина распыленного слоя на уровне уменьшения сигнала в e раз от максимальной величины, а T — время обработки контакта, которое можно рассчитать по формуле [6–9]

$$T = \tau N F k \Delta / 2, \quad (3)$$

где τ — длительность импульса напряжения, N — количество однополярных импульсов в пачке, F — частота следования пачек импульсов, Δ — длительность однократной обработки, k — количество обработок.

Из экспериментального профиля вторичного иона $[\text{FeN}]^-$, представленного на рис. 3а, величину z_e можно оценить примерно равной 20 нм. С технологическими параметрами ионно-плазменной обработки ($\tau = 2$ мкс, $N = 5$, $F = 50$ Гц, $\Delta = 30$ с, $k = 30$) мы получили $D \sim 1.8 \times 10^{-11}$ см² с⁻¹, что согласуется по величине с результатами расчетов коэффициентов диффузии азота в образцах стали, обработанной в пульсирующей плазме тлеющего разряда [21].

Сравнение полученного нами значения коэффициента диффузии с подвижностью атомов азота в железе при обработке в непрерывном тлеющем разряде [22] показало, что применяемый для ионно-плазменной обработки герконов пульсирующий разряд способствует повышению подвижности азота примерно в 2 раза.

Профили распределения вторичных ионов атомарного кислорода, оксидов никеля и железа представлены на рис. 3б и 4б. Эти распределения очень похожи на распределения вторичных азотсодержащих ионов для соответствующих областей, которые мы обсуждали выше. Можно говорить, что в наших экспериментальных условиях ионно-плазменная обработка поверхности контактов герконов является процессом азотирования, совмещенным с окислением. Источником кислорода могут служить естественные оксиды никеля и железа, присутствующие на поверхности контактов, а также кислородсодержащие газы, выделяющиеся из стенок стеклянной колбы под действием плазмы тлеющего разряда.

Профили вторичных ионов примесей (углерода, серы и хлора) в рабочей области демонстрируют повышенную интенсивность вблизи поверхности (рис. 3в), вероятно, из-за увеличения ионного выхода, что ха-

рактерно для послойного SIMS анализа электроотрицательных элементов. По мере распыления материала контактов интенсивность всех примесных ионов значительно уменьшалась и выходила на уровень объемных загрязнений пермаллоя. В нерабочей области профили более «затянуты» вглубь образца. Отметим «горбы» на распределениях вторичных ионов серы, как в рабочей, так и в нерабочих областях контактов. Эти неоднородности могли быть вызваны процессами сегрегации серы при изготовлении пермаллоевой проволоки, и их детальное обсуждение выходит за рамки данной работы. Необходимо учитывать, что выход отрицательных вторичных ионов серы и хлора очень высок. Поэтому, несмотря на большую интенсивность масс-пиков вторичных ионов этих элементов, их абсолютная концентрация в контактах низкая, вероятно, ниже значения 10^{18} ат. см⁻³, и, по нашему мнению, они не оказывают существенного влияния на свойства нитридного покрытия, образованного на поверхности контактов.

На рис. 5 представлены профили распределения нитридных и оксидных отрицательных вторичных ионов железа и никеля в линейной шкале интенсивности. Из этих данных мы оценили толщину оксинитридного покрытия (на уровне уменьшения сигнала до 10% от максимального значения), которая оказалась в диапазоне 20–25 нм для рабочей обла-

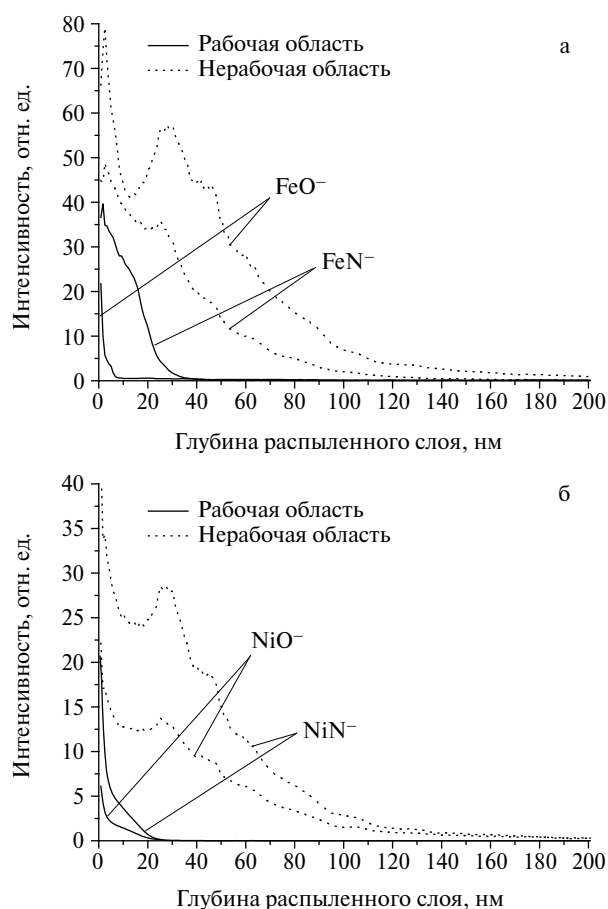


Рис. 5. Профили послойного распределения отрицательных вторичных ионов, измеренные для геркона после ионно-плазменной обработки, в рабочей и нерабочей областях контакта: а — железосодержащих $[\text{FeN}]^-$ и $[\text{FeO}]^-$, б — никельсодержащих $[\text{NiN}]^-$ и $[\text{NiO}]^-$.

сти и 80–90 нм в нерабочей области. Для сравнения приведем аналогичные данные, полученные при длительных возбуждающих импульсах в работе [10]: 320–380 нм в рабочей и менее 75 нм в нерабочей области контактов. Данные для нерабочих областей контактов примерно совпадают, т. к. процессы формирования покрытий в этих областях одинаковы. В то же время, для рабочих областей получены существенно отличающиеся значения, подтверждающие разный характер процессов, ответственных за формирование покрытий в этих областях. Отметим, что в рабочей области при длительных возбуждающих импульсах на поверхность контактов наблюдалось развитие разнообразного топографического рельефа (неровностей, конусов, впадин и т. п. [6–9]), более выраженного, чем при коротких импульсах. Одной из причин могло быть селективное катодное распыление [20]. Наличие поверхностного рельефа может искажать данные послойного TOF-SIMS анализа, приводя к увеличению значений толщин распыляемых слоев, рассчитанных из профилей послойных распределений. По нашему мнению, поверхностный рельеф, индуцированный катодным распылением контактов, одна из основных причин разной окраски рабочей области на оптических изображениях контактов – для коротких импульсов она выглядела более светлой [6–9].

Обращают на себя внимание пики, которые наблюдаются на распределениях азотсодержащих и кислородсодержащих ионов в нерабочей области контактов на глубине 25–30 нм. В принципе, подобные пики присутствуют и на распределениях других вторичных ионов в нерабочей области контактов. Менее выраженные пики примерно на той же глубине наблюдались в этой области и при длительных возбуждающих импульсах [10]. На данный момент у нас нет исчерпывающего объяснения природы этих пиков, хотя мы достоверно можем утверждать, что они не связаны с нестабильностью аппаратуры. Можно предположить, что на этой глубине происходит изменение структуры наносимого покрытия, что в свою очередь ведет и к изменению выхода вторичных ионов.

Заключение

Представленная работа дает детальную характеристику приповерхностных слоев контактов герконов до и после их обработки в плазме тлеющего разряда, инициированного короткими импульсами напряжения ($\tau_1 = 2$ мкс) непосредственно в герметизированном приборе. Профили послойного TOF-SIMS анализа, полученные с помощью распыляющего пучка ионов Cs^+ , демонстрируют наличие в рабочей области контактов слоя нитридов железа и никеля толщиной $\lambda \sim 20\text{--}25$ нм. Показано, что этот слой имеет диффузионный характер, и его происхождение связано преимущественно с процессами ионного азотирования. Профили послойного анализа вторичных атомарных отрицательных ионов кислорода и кислородсодержащих кластеров указывают на то, что мы имеем дело с оксинитридными покрытиями.

В нерабочей области контактов также формировалось окси-нитридное покрытие, но более толстое, примерно 80–90 нм, образованное за счет катодного напыления и ионного азотирования.

Сравнение с результатами, опубликованными нами ранее в работе [10] для более длительных импульсов ($\tau_2 = 20$ мкс), показало, что покрытие в рабочей области контактов, исследованное в данной работе, более тонкое, а в нерабочей области примерно той же толщины. Согласно проведенным коммутационным испытаниям герконов оба типа покрытий обладают достаточной коррозионной и эрозионной стойкостью и высокой электропроводностью, но технология нанесения покрытий с помощью коротких ($\tau_1 = 2$ мкс) импульсов менее энергозатратна, что дает ей преимущество при внедрении в промышленное производство. В целом, обе технологии ионно-плазменной обработки контактов герконов показали себя конкурентоспособными по отношению к традиционным методам нанесения гальванопокрытий на основе редких и благородных металлов.

Благодарности

Данная работа проведена при финансовой поддержке ОАО «Рязанский завод металлокерамических приборов», Министерства образования и науки Российской Федерации (контракт № 14.В37.21.0895), Португальского Фонда научных и технологических исследований (проект PTDC/CTM-ENE/2514/2012), программ Президиума РАН, а также Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-02-00548). В работе использовано оборудование ЦКП Института физики микроструктур РАН (Нижний Новгород).

Список литературы

1. Карабанов С.М., Майзельс Р.М., Шоффа В.Н. Магнитоуправляемые контакты (герконы) и изделия на их основе. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 408 с.
2. Карабанов С.М., Локштанова О.Г. Электролитические покрытия магнитоуправляемых герметизированных контактов (герконов). Рязань: ГУЛ РО, 2011. 246 с.
3. Shishkina L., Lokshanova O., Karabanov S. Electroplated coatings for magnetically operated contacts (reed switches) // *Coatings*. 2012. Vol. 2, N 1. P. 1–7.
4. Чаттерджи-Фишер Р., Эйзелл Ф.-В., Хоффманн Р., Лидтка Д., Малленер Х., Рембгес В., Шрайнер А., Велкер Г. Азотирование и карбонитрирование / Пер. с нем. под ред. Супова А.В. М.: Металлургия, 1990. 280 с.
5. Арзамасов Б.Н., Братухин А.Г., Елисеев Ю.С., Панайоти Т.А. Ионная химико-термическая обработка сплавов в газовой среде. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1999. 400 с.
6. Зельцер И.А., Карабанов С.М., Майзельс Р.М., Моос Е.Н., Саблин В.А. Модификация поверхности герметизированных магнитоуправляемых пермаллоевых контактов импульсными разрядами // Магнитоуправляемые контакты (герконы) и изделия на их основе: Тез. докл. 2-й Международной научно-практической конференции. Рязань: Издательство дом «Полиграф», 2009. С. 174–177.

7. Зельцер И.А., Карабанов С.М., Кузнецов А.А., Майзельс Р.М., Саблин В.А., Черняк Е.Я. Исследование ионно-плазменной модификации железоникелевых герметизированных магнитоуправляемых контактов методом электронной Оже-спектроскопии // *Магнитоуправляемые контакты (герконы) и изделия на их основе: Тез. докл. 2-й Международной научно-практической конференции* Рязань: Издательство дом «Полиграф», 2009. С. 178–183.
8. Arushanov K.A., Zeltser I.A., Karabanov S.M., Maizels R.M., Moos E.N. New technology of ion-plasma modification of the contact surfaces of reed switches in oscillatory discharge // *J. Phys.: Conference Ser.* 2012. Vol. 345, N 012003. P. 1–28.
9. Arushanov K., Zeltser I., Karabanov S., Maizels R., Moos E., Tolstoguzov A. Ion-induced surface modification of magnetically operated contacts // *Coatings*. 2012. Vol. 2, N 1. P. 8–44.
10. Arushanov K.A., Drozdov M.N., Karabanov S.M., Zeltser I.A., Tolstogousov A. TOF-SIMS study on surface modification of reed switch blades by pulsing nitrogen plasma // *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 265, N 1. P. 642–647.
11. Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Барышева М.М., Полковников В.Н., Чхало Н.И. Послойный анализ многослойных металлических структур Pd/V₄C, Ni/C, Cr/Sc методом ВИМС с использованием кластерных ионов: проблема повышения разрешения по глубине // *Известия РАН. Сер. Физ.* 2011. Т. 75, № 1. С. 106–110.
12. Baldwin M.J., Kumar S., Priest J.M., Fewell M.P., Prince K.E., Short K.T. Plasma-nitrided AISI-316 stainless steel examined by scanning electron microscopy and secondary ion mass spectrometry // *Thin Sol. Films*. 1999. Vol. 345, N 1. P. 108–112.
13. Корсунский Б.Л., Пепекин В.И. На пути к нитриду углерода // *Успехи химии*. 1997. Т. 66, № 11. С. 1003–1014.
14. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. М.: Энергоатомиздат, 1989. 230 с.
15. Каштанов П.В., Смирнов Б.М., Хипплер Р. Магнетронная плазма и нанотехнология // *Успехи физ. наук*. 2007. Т. 177, № 5. С. 473–510.
16. Grün R., Günter H.-J. Plasma nitriding in industry – problems, new solutions and limits // *Mat. Sci. Eng. A*. 1991. Vol. 140, N 2. P. 435–441.
17. Sum Y., Bell T. A numerical model of plasmanitriding of low alloy steels // *Mat. Sci. Eng. A*. 1997. Vol. 224, N 1. P. 33–47.
18. Michel H., Czerwiec T., Gantois M., Ablitzer D., Ricard A. Progress in the analysis of the mechanisms of ion nitriding // *Surf. Coat. Technol.* 1995. Vol. 72, N 1. P. 103–111.
19. Sokolowska A., Rudnicki J., Beer P., Maldzinski L., Tacikowski J., Baszkiewicz J. Nitrogen transport mechanisms in low temperature ion nitriding // *Surf. Coat. Technol.* 2001. Vol. 142–144, N 1. P. 1040–1045.
20. Пleshивцев Н.В. Катодное распыление. М.: Атомиздат, 1968. 343 с.
21. Лященко Б.А., Мироненко В.И., Радько О.В., Бобырь С.А. Особенности азотирования стали 30ХГСА в пульсирующем разряде // *Вісник Черкаського національного університету. Сер. Фіз.-мат. науки*. 2007. № 117. С. 107–110.
22. Герцрикен Д.С., Тышкевич В.М. Тлеющий разряд и инертные газы в металлах. Киев: Академперіодика, 2006. 280 с.

References

1. Karabanov S.M., Mayzel's R.M., Shoffa V.N. Magnitouppravlyemye kontakty (gerkony) i izdeliya na ikh osnove. Dolgoprudniy : Intellekt, 2011. 408 p.
2. Karabanov S.M., Lokshtanova O.G. Elektroliticheskie pokrytiya magnitouppravlyemykh germetizirovannykh kontaktov (gerkonov). Ryazan : GUL RO, 2011. 246 p.
3. Shishkina L., Lokshtanova O., Karabanov S. // *Coatings*. 2012. Vol. 2, N. 1. P. 1–7.
4. Chatterjee-Fischer R., Bodenhagen R., Eysell F.-W., et al. Nitrieren und Nitrocarburieren. Renningen-Malmsheim: Expert Verlag, 1995. 320 p.
5. Arzamasov B.N., Bratuchin A.G., Eliseev Yu.S., Panayoti T.A. Ionnaya khimiko-termicheskaya obrabotka splavov v gazovoy srede. M.: MGTU im. N.E. Bauman, 1999. 400 p.
6. Zel'zer I.A., Karabanov S.M., Mayzel's R.M., et al. // Magnitouppravlyemye kontakty (gerkony) i izdeliya na ikh osnove: Tез. dokl. 2 Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Ryazan : Izdatel'stvo dom «Poligraf», 2009. P. 174–177.
7. Zel'zer I.A., Karabanov S.M., Kuznezov A.A., et al. // Magnitouppravlyemye kontakty (gerkony) i izdeliya na ikh osnove: Tез. dokl. 2 Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Ryazan : Izdatel'stvo dom «Poligraf», 2009. P. 178–183.
8. Arushanov K.A., Zeltser I.A., Karabanov S.M., et al. // *J. Phys.: Conference Ser.* 2012. Vol. 345, N. 012003. P. 1–28.
9. Arushanov K., Zeltser I., Karabanov S., et al. // *Coatings*. 2012. Vol. 2, N. 1. P. 8–44.
10. Arushanov K.A., Drozdov M.N., Karabanov S.M., et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 265, N. 1. P. 642–647.
11. Drozdov M.N., Drozdov Yu.N., Barysheva M.M., et al. // *Izv. RAN. Ser. Fiz.* 2011. Vol. 75, N. 1. P. 106–110.
12. Baldwin M.J., Kumar S., Priest J.M., et al. // *Thin Sol. Films*. 1999. Vol. 345, N. 1. P. 108–112.
13. Korsunskii B.L., Pepekina V.I. // *Usp. Khimii*. 1997. Vol. 66, N. 11. P. 1003–1014.
14. Danilin B.S. Primenenie nizkotemperaturnoy plazmy dlya naneseniya tonkikh plyenok. M.: Energoatomizdat, 1989. 230 p.
15. Kastanov P.V., Smirnov B.M., Hippler R. // *Usp. Fiz. Nauk*. 2007. Vol. 177, N. 5. P. 473–510.
16. Grün R., Günter H.-J. // *Mat. Sci. Eng. A*. 1991. Vol. 140, N. 2. P. 435–441.
17. Sum Y., Bell T. // *Mat. Sci. Eng. A*. 1997. Vol. 224, N. 1. P. 33–47.
18. Michel H., Czerwiec T., Gantois M., et al. // *Surf. Coat. Technol.* 1995. Vol. 72, N. 1. P. 103–111.
19. Sokolowska A., Rudnicki J., Beer P., et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2001. Vol. 142–144, N. 1. P. 1040–1045.
20. Pleshivsev N.V. Cathode Sputtering. Moscow: Atomizdat, 1968. 343 p.
21. Lyashchenko B.A., Mironenko V.I., Rad'ko O.V., et al. // *Vestn. Cherkaskogo Naz. Univers. Ser. Fiz.-Mat.* 2007. N. 117. P. 107–110.
22. Gerzriken D.S., Tyshkevich V.M. *Tleyushchiy razryad i inertnye gazy v metallakh*. Kiev : Akademperіodika, 2006. 280 p.