

УДК 537.534:539.23

О. Г. Бобрович, кандидат физико-математических наук, доцент (БГТУ);
О. Г. Верес, аспирант (БГПУ); **И. С. Ташлыков**, доктор физико-математических наук, профессор (БГПУ)

ВЗАЙМОПРОНИКОВЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ПОДЛОЖКИ И ПОКРЫТИЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ЦИРКОНИЕВЫХ И ХРОМОВЫХ ПЛЕНОК НА ЭЛАСТОМЕР В УСЛОВИЯХ ИОННОГО АССИСТИРОВАНИЯ

В настоящей работе установлен элементный состав и распределение элементов в покрытии, сформированном ионно-ассистированным нанесением металла (Zr или Cr) на резину в условиях ионного ассистирования Zr^+ , Cr^+ . Анализ выполнен с применением метода резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия. Установлено, что тонкие пленки, осажденные на резину, состоят из Zr (или Cr), H, C, O, S, Ca, Zn, F и Na. Цинк, сера, кальций, фтор и натрий появляются в покрытии в результате встречной диффузии элементов из подложки в наносимое покрытие.

Analysis element composition and depth distribution of component in coating formed by self ion-assisted deposition of metal (Zr or Cr) onto rubber using a method in which the metal deposition was accompanied by bombardment Zr^+ , Cr^+ ions is reported. Analysis was carried out using Rutherford back scattering method. Thin films deposited on rubber consist of Zr (or Cr), H, C, O, S, Ca, Zn, F and Na. The last five appears in the coatings due to outdiffusion of sulphur from rubber.

Введение. Ионно-лучевые технологии являются одними из основных и наиболее перспективных методов модификации свойств поверхности материалов [1, 2]. В процессе модификации в поверхностных слоях происходят сложные физико-химические процессы, способные существенно изменить структуру и свойства поверхности материала, в частности, увеличить ее нанотвердость, микротвердость, износостойкость к механическому истиранию [3, 4], улучшить адгезионные способности поверхности модифицированных материалов. Изучение физико-химических процессов, протекающих на поверхности резины, которая модифицирована осаждением металлических покрытий в условиях ионного ассистирования, вызвано необходимостью определения оптимальных условий для получения покрытий с заданными свойствами. В настоящей работе предпринята попытка установить закономерности процессов взаимопроникновения и распределения элементов подложки и покрытия при осаждении тонких металлических (Zr или Cr) пленок в условиях разной энергии ассистирующих ионов Zr^+ или Cr^+ при формировании структуры покрытие – подложка в системе металлическое (Zr или Cr) покрытие – резина.

Экспериментальные условия. В качестве исследуемого материала была выбрана резина марки 7-ИРП-1068 (ГОСТ 15152-69) на основе масляно-бензостойкого бутадиен-нитрильного каучука.

Для реализации метода ионно-ассистированного осаждения покрытия использовался ионный источник, создающий плазму вакуумного электродугового разряда, в которой одновременно генерируются положительные ионы и нейтральная фракция из материала электродов источника ионов. Ионно-ассистированное нанесение

металлического покрытия (Zr или Cr) осуществлялось при ускоряющей разности потенциалов $U = 5, 10$ и 20 кВ для ассистирующих ионов Zr^+ и Cr^+ . Продолжительность нанесения покрытий составляла 1 ч, что соответствовало интегральному потоку облучающих ионов $2 \cdot 10^{17}$ ион/ cm^2 . Плотность ионного тока при модификации составляла $\sim 4\text{--}5$ мА/ cm^2 . В рабочей камере в процессе создания покрытий поддерживался вакуум при давлении $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ Па.

Элементный состав поверхности образцов, модифицированных ионно-ассистированным осаждением металлического покрытия, распределение элементов в покрытии изучены с применением метода резерфордовского обратного рассеяния (POP) ионов гелия [5] с $E_0 = 2,0$ МэВ при углах рассеяния, влета и вылета 168° , 0° , 12° соответственно. Энергетическое разрешение анализирующей системы составляло 25 кэВ, что обеспечивает глубинное разрешение анализа ~ 45 нм. Для послойного определения элементного состава на поверхности и в объеме резины использовалась программа RUMP компьютерного моделирования экспериментальных спектров POP [6].

Основная часть. На рис. 1 представлены энергетические спектры POP ионов гелия от образцов исходной резины и резины, модифицированной нанесением циркониевого покрытия при ускоряющей разности потенциалов 10 кВ. Стрелками отмечены номера каналов, которые связаны с энергиями рассеяния ионов гелия на атомах соответствующих элементов, локализованных на поверхности исходных образцов, и со знаками «покр» – после нанесения покрытия. Пики над ступеньками на спектре в области элементов S, Ca и Zn (спектр I на рис. 1) свидетельствуют о повышенной концентрации этих компонентов в поверхностных слоях

исследуемой резины, которое можно объяснить известным эффектом «выцветания» серы и цинковых белил на поверхности вулканизата [7]. Увеличение концентрации кислорода связывается нами с частичным оксидированием цинка в атмосфере. На спектре POP от образца, модифицированного нанесением циркониевого покрытия (кривая 2 на рис. 1), появляется сигнал от Zr, а также наблюдается сдвиг пиков сигналов от O, S, Ca и Zn в область меньших номеров каналов. Все это отражает факт появления покрытия на образце. Изменение формы сигналов от O, S, Ca и Zn на спектре POP связано с появлением в циркониевом покрытии элементов подложки, которые, очевидно, вследствие встречной диффузии мигрируют на поверхность из объема резины. Подобная встречная диффузия серы на поверхность из объема резины наблюдалась авторами [8] при осаждении металлических покрытий на эластомер.

Толщина покрытия определяется соотношением потока ионов J_i к потоку осажденных атомов J_a (J_i / J_a), которое в наших экспериментах меньше единицы, что соответствовало режиму роста тонкой пленки [9] и было $J_i / J_a = 0,61$ при $U = 20$ кВ. Рассчитанная скорость осаждения

тонкого металлического покрытия изменялась в пределах от 2,2–2,6 нм/мин ($U = 5$ кВ) до 4,5–5,2 нм/мин ($U = 20$ кВ).

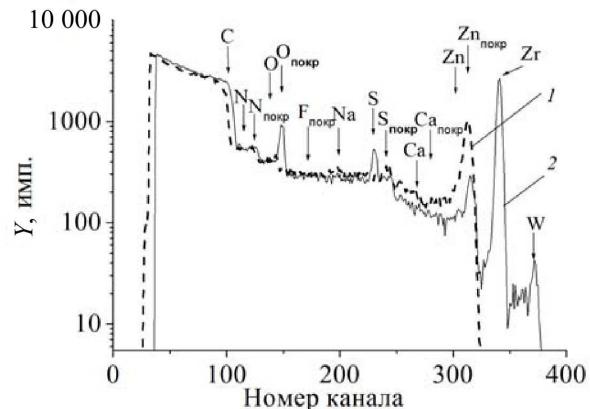


Рис. 1. Спектры POP ионов He⁺ от образцов исходной (1) и модифицированной резины (2) при $U = 10$ кВ

На рис. 2 показаны концентрационные профили распределения по глубине контролируемых химических элементов, полученные в результате компьютерного моделирования экспериментальных спектров POP ионов гелия, полученных от образцов модифицированной резины.

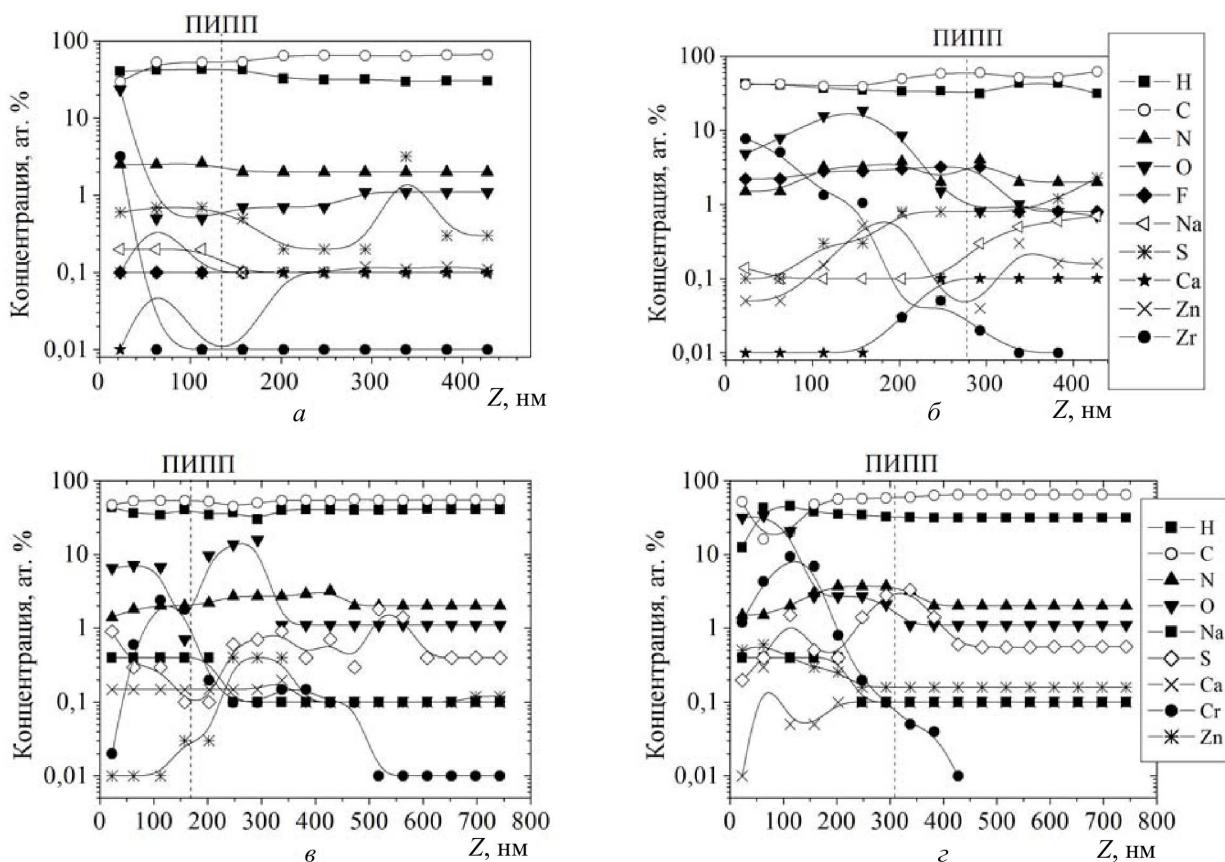


Рис. 2. Профили распределения химических элементов по глубине резины:
 а – с циркониевым покрытием при $U = 5$ кВ; б – с циркониевым покрытием при $U = 20$ кВ;
 в – с хромовым покрытием при $U = 5$ кВ, г – с хромовым покрытием при $U = 20$ кВ

Из приведенных данных следует, что действительно при ионном ассистировании вследствие радиационно-стимулированной диффузии в состав осаждаемой тонкой пленки входят сера, кальций, цинк, фтор и натрий (рис. 2), положения сигналов которых отмечены на рис. 1 значениями $S_{\text{покр}}$, $\text{Ca}_{\text{покр}}$, $\text{Zn}_{\text{покр}}$. Слабый сигнал в области 370 канала (рис. 1, кривая 2) свидетельствует о появлении в покрытии незначительного ($\sim 5 \cdot 10^{-3}$ ат. %) количества атомов вольфрама. Мы полагаем, это результат взаимодействия плазмы дугового разряда с элементами держателя электродов в ионном источнике. Анализируя профили распределения циркония по глубине (рис. 2, а, б) в структурах покрытие – подложка, отметим, что его концентрация на поверхности модифицированных образцов с $U = 5, 10$ и 20 кВ составляет $3,2, 5,2$ и $7,7$ ат. % и уменьшается до $0,01, 0,03$ и $0,05$ ат. % соответственно в области границы раздела фаз, обозначенной на рисунках штриховой линией, как положение исходной поверхности подложки (ПИПП), установленное в дополнительных экспериментах [10] с введением в подложку ксенонового маркера. Концентрация хрома, увеличиваясь от поверхности, в покрытии достигает максимальных значений ($2,5, 8,5$ и $9,0$ ат. %) и уменьшается к ПИПП при тех же значениях ускоряющего напряжения.

Глубина положения исходной поверхности подложки отражает факт осаждения на образцы резины металлсодержащих покрытий разной толщины. Известно, что с увеличением энергии ассистирующих ионов плотность энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений, снижается. Поэтому мы полагаем, что при уменьшении значения ускоряющей разности потенциалов, а соответственно, и энергии ассистирующих ионов с 20 до 10 и 5 кВ процессы распыления формирующейся поверхности протекают более интенсивно, что обусловливает формирование покрытий меньшей толщины.

Распределение кислорода в покрытии при осаждении покрытия в случае ускоряющей разности потенциалов $U = 5$ (рис. 2, а, в) и 20 кВ (рис. 2, б, г) не однородное и имеет максимум, отвечающий содержанию кислорода $23,5$ и $24,8$ ат. % соответственно. Поверхностный максимум кислорода, по-видимому, частично связан с захватом кислорода из остаточной атмосферы вакуумной камеры, частично – с образованием оксидов циркония и цинка, мигрирующего из подложки в покрытие.

Снижение количества кислорода от поверхности металлической пленки к межфазной границе соответствует уменьшению количества как циркония или хрома, так и цинка, что сви-

детельствует о том, что атомы Zr, Cr и O, осаждаясь на поверхность подложки, под воздействием ионной бомбардировки могут образовывать химические соединения. Другой характер распределения кислорода, серы, цинка и хрома в покрытии наблюдается при ускоряющей разности потенциалов $U = 20$ кВ (рис. 2, б, г). При осаждении покрытий при $U = 5$ и 10 кВ максимальное содержания этих элементов отмечается в приповерхностных слоях покрытия, тогда как при увеличении до $U = 20$ кВ наблюдается сдвиг максимумов кислорода, серы и цинка к области межфазной границы, причем сами концентрации серы и цинка в покрытии снижаются. Следует отметить также, что глубина проникновения ионов циркония и хрома в подложку увеличивается, если U уменьшается. По-видимому, более глубокое проникновение ионов циркония и увеличение концентрации серы и цинка в покрытии при $U = 5$ кВ обусловлено усилением процессов радиационно-стимулированной диффузии в условиях высокой плотности энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений. Наличие водорода в покрытии подтверждается экспериментальными данными по исследованию элементного состава покрытия, осажденного с использованием метода ионно-ассистированного нанесения покрытия на кремний [11].

Отметим также факт повышения концентрации фтора в осажденном покрытии до $3,2$ ат. %, когда $U = 20$ кВ (рис. 2, б). Его содержание в покрытиях составляет $0,1$ и $0,2$ ат. %, когда $U = 5$ и 10 кВ соответственно. Наличие фтора в образце исходной резины марки 7-ИРП-1068 с помощью метода РОР обнаружено не было, по-видимому, потому, что концентрация фтора в исходной резине и резине, модифицированной осаждением хромовых пленок, ниже предела чувствительности метода по этому элементу.

Заключение. Методом РОР установлено, что в поверхностном слое исследуемой системы металлическое (Zr или Cr) покрытие – подложка (резина марки 7-ИРП-1068 (ГОСТ 15152-69), наряду с осаждаемым металлом циркония или хрома, содержатся атомы H, C, O, S, Ca, Zn, F и Na. Первые три элемента, мы полагаем, входят в состав покрытий из углеводородной фракции и остаточных газов атмосферы в вакуумной камере, откачиваемой паромасляным диффузионным насосом, остальные – из состава подложки в результате радиационно-стимулированной встречной диффузии в наносимое покрытие. Установлено, что вследствие снижения ускоряющей разности потенциалов с 20 до 10 и 5 кВ для ассистирующих нанесение покрытия ионов Zr⁺ или Cr⁺ концентрация циркония на поверхности

составляет соответственно 7,7, 5,2 и 3,2 ат. %. Концентрация хрома, увеличиваясь от поверхности, в покрытии достигает максимальных значений (2,5, 8,5 и 9,0 ат. %) и уменьшается к ПИПП при тех же значениях ускоряющего напряжения.

Ускоряющая разность потенциалов и, следовательно, энергия ассирирующих ионов циркония является важным параметром для управления толщиной покрытия. В течение 1 ч на резине формируются циркониевые покрытия толщиной ~130, ~190 и ~270 нм и хромовые покрытия толщиной ~160, ~210 и ~310 нм, когда ускоряющая разность потенциалов составляет 5, 10 и 20 кВ соответственно. Формированию более толстых покрытий способствует менее интенсивное протекание процессов распыления поверхности при повышении энергии ассирирующих ионов. Вместе с тем получено, что глубина проникновения ионов циркония и хрома в подложку увеличивается, если U уменьшается. Мы полагаем, что более глубокое проникновение ионов циркония и хрома при осаждении покрытия при $U = 5$ кВ и рост концентрации серы и цинка в покрытии обусловлено усилением процессов радиационно-стимулированной диффузии в условиях высокой плотности энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений.

Литература

1. Комаров, Ф. Ф. Физические процессы при ионной имплантации в твердые тела / Ф. Ф. Комаров, А. Ф. Комаров. – Минск: УП «Технопринт», 2001. – 392 с.
2. Оджаев, В. Б. Ионная имплантация полимеров / В. Б. Оджаев, И. П. Козлов, В. Н. Свиридов. – Минск: Белгосуниверситет, 1998. – 197 с.
3. Углов, В. В. Трибологические свойства углеродных покрытий, осажденных на алюминий / В. В. Углов, Н. Н. Черенда, А. К. Кулешов // Взаимодействие излучения с твердым телом: материалы III Междунар. науч. конф., Минск, 6–8 окт. 1999 г.: в 2 ч. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 1999. – Ч. 2. – С. 270–272.
4. Тульев, В. В. Микротвердость структур покрытие – сталь, сформированных ионно-ассистированным осаждением / В. В. Тульев, И. С. Ташлыков // Взаимодействие излучения с твердым телом: материалы VI Междунар. науч. конф., Минск, 28–30 сент. 2005 г. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 2005. – С. 271–273.
5. Комаров, Ф. Ф. Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками / Ф. Ф. Комаров, М. А. Кумахов, И. С. Ташлыков. – Минск: Университетское, 1987. – 256 с.
6. Doolittle, L. R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis / L. R. Doolittle // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. – 1986. – Vol. B15. – P. 227–234.
7. Кошелев, Ф. Ф. Общая технология резины / Ф. Ф. Кошелев, А. Е. Корнев, Н. С. Климов. – М.: Химия, 1968. – 209 с.
8. Тульев, В. В. Исследование структуры и химических связей в покрытиях на основе W, полученных на эластомере методом ионно-ассистированного осаждения / В. В. Тульев, О. Г. Верес, И. С. Ташлыков // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 7-й Междунар. конф., Минск, 26–28 сент. 2007 г. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 2007. – С. 338–340.
9. Бобрович, О. Г. Формирование на графите металлсодержащих покрытий в условиях ионного ассирирования / О. Г. Бобрович, И. С. Ташлыков // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 5-й Междунар. конф., Минск, 6–9 окт. 2003 г. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 2003. – С. 326–328.
10. Бобрович, О. Г. Изучение границы раздела фаз в структуре Ti – Si с применением Хе маркера / О. Г. Бобрович, И. С. Ташлыков, Т. И. Глухатаренко // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. – 2005. – Вып. XIII. – С. 90–92.
11. Изучение ядерно-физическими методами металлсодержащих (Ti, Co)-покрытий, осажденных методом ионного ассирирования на кремний / О. Г. Бобрович [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2006. – № 1. – С. 54–58.

Поступила 28.02.2011