

УДК 537.534:539.23

О. Г. Бобрович, доцент (БГТУ); А. В. Касперович, доцент (БГТУ);
И. С. Ташлыков, профессор (БГПУ имени М. Танка)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО СОСТАВА И ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩЕГО (Zr) ПОКРЫТИЯ, ОСАЖДЕННОГО НА ЭЛАСТОМЕР В УСЛОВИЯХ ИОННОГО АССИСТИРОВАНИЯ

В настоящей работе проведен анализ химических связей, установлен элементный состав и распределение элементов в покрытии, сформированном ионно-ассистированным нанесением металла (Zr) на резину в условиях ассистирования ионами Zr⁺. Анализ выполнен с применением методов резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Выявлено, что тонкие пленки, осажденные на резину, состоят из Zr, C, O, H, S и Zn. Цинк и сера появляются в покрытии в результате встречной диффузии элементов из подложки в наносимое покрытие. Анализ РФЭ-спектров уровней Zr_{3d} и C_{1s} позволил установить, что в покрытиях имеются оксид циркония (ZrO₂), гидроксид циркония (Zr(OH)₄), графитоподобный углерод, углеводородные соединения и соединения с гидроксильными связями.

Analysis of chemical bonds, element composition and depth distribution of component in coating formed by self ion-assisted deposition of metal (Zr) onto rubber using a method in which the metal deposition was accompanied by bombardment Zr⁺ ions is reported. Analysis was carried out using Rutherford back scattering and X-ray photoelectric spectroscopy methods. Thin films deposited on rubber consist of Zr, C, O, H, S and Zn. The last one appears in the coatings due to outdiffusion of sulphur from rubber. The analysis of XPS-spectra of levels Zr_{3d} and C_{1s} has allowed to establish that in a metalliferous coat are available oxide metal (ZrO₂), hydroxide metal (Zr(OH)₄), carbon, hydrocarbon (C—C, C—H) connections and connections with hydroxyl bonds (C—OH).

Введение. Ионно-лучевые методы осаждения тонких покрытий на различные материалы и изделия широко используются в современной технологии для производства функциональных покрытий. Ионное ассистирование, сопровождающее осаждение покрытия [1], на состав и структуру модифицируемого образца обусловлено комплексом физических процессов, включающих взаимодействие налетающих ионов с мишенью, атомнос пересмешиванием, радиационно-стимулированную диффузию элементов покрытия и материала подложки [2, 3].

Основная часть. Целью работы являлось установление элементного состава покрытия, распределения элементов в покрытии и их химической связи при формировании структуры покрытия – подложка в системе Zr – эластомер (резина марки 7-ИПР-1068), создаваемых нанесением металлсодержащего (Zr) покрытия в условиях ассистирования ионами Zr⁺.

Для реализации этого метода 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 металлсодержащего покрытия на основе циркония осуществлялось при ускоряющем напряжении $U = 20$ кВ. Плотность ионного тока при модификации составляла $\sim 4\text{--}5$ мА/см², а интегральный поток облучающих ионов был равен $2 \cdot 10^{17}$ ион/см². В рабочей камере в про-

цессе создания покрытий поддерживался вакуум при давлении $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ Па.

Элементный состав поверхности образцов графита, модифицированных ионно-ассистированным осаждением металлсодержащего покрытия, распределение элементов в покрытии и их химические связи изучались с применением методов резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия [4] и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [5, 6]. Спектры РФЭС снимали на электронном спектрометре LHS-10 (Leybold WG) с использованием MgK_α-излучения. В качестве маркера для определения точного значения энергетической линии на спектре РФЭС служил сигнал Au_{4f}, а послойный анализ образцов проводился с помощью травления ионами Ar⁺, обладающими энергией 3 кэВ и скоростью 0,5–1,0 нм/мин. Концентрационные профили распределения элементов по глубине строились на основе моделирования спектров РОР с использованием компьютерной программы RUMP [7].

На рис. 1 показаны экспериментальные спектры РОР ионов гелия от образцов резины, модифицированной нанесением Zr в условиях ассистирования ионами Zr⁺. Анализ спектров РОР ионов гелия от модифицированных образцов позволяет идентифицировать наличие в них, кроме атомов осаждаемого металла Zr, также атомов технологических примесей (C, O) и атомов из подложки (C, S, Zn). Искажение формы спектра РОР ионов

гелия в области 40–90 каналов (рис. 1) со стороны поверхности может быть связано как с ростом металлсодержащего покрытия, так и с одновременным осаждением атомов углерода на образец резины.

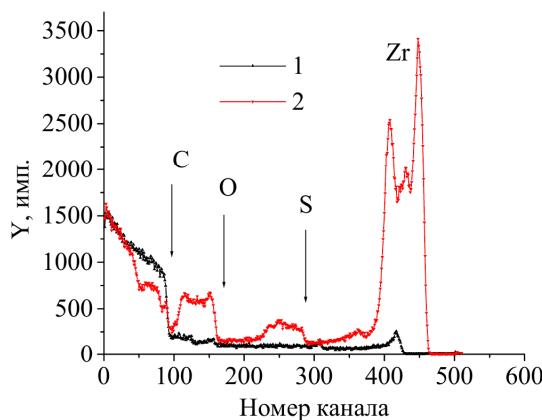


Рис. 1. Спектры POP от исходного (спектр 1) и модифицированного образца резины (спектр 2)

Толщина покрытия определяется соотношением потока ионов J_i к потоку осажденных атомов J_a (J_i / J_a), которое в наших экспериментах было меньше единицы, что соответствовало режиму роста тонкой пленки [8] и было $J_i / J_a = 0,61$ при $U = 20$ кВ. Рассчитанная скорость осаждения тонкого металлсодержащего покрытия составляла 1,6 нм/мин, а толщина покрытия – ~ 1100 нм.

Методом РФЭС подтверждены сведения об элементном составе (рис. 2) поверхностного слоя системы Zr – эластомер, полученные с помощью метода POP. Данные метода РФЭС свидетельствуют о том, что по основным компонентам элементный состав, идентифицируемый этим методом, качественно согласуется с данными, полученными с применением метода POP ионов гелия.

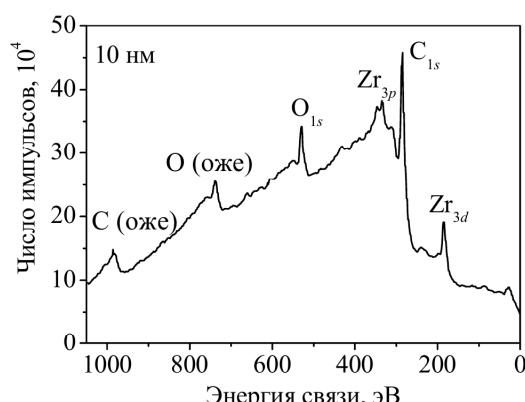


Рис. 2. Спектр РФЭС от образца резины, модифицированного нанесением Zr в условиях ассистирования ионами Zr^+

Наличие в осаждаемом покрытии углерода и кислорода обусловлено конструктивными особенностями используемого ионного источника. В плазме присутствуют ионы газов, которые адсорбированы на поверхности электродов, а также в остаточном вакууме паромасляного диффузационного насоса. Наличие атомов C, S и Zn в покрытии объясняется встречной диффузией атомов подложки в осаждаемое покрытие в условиях ионного ассистирования. Подобная встречная диффузия серы на поверхность из объема резины наблюдалась авторами [9] при осаждении металлсодержащих покрытий на эластомер.

На рис. 3 представлены концентрационные профили распределения элементов по глубине в покрытии, осажденном на резину. Моделирование спектров POP показало, что в состав покрытий входят атомы из подложки (резины): водород, углерод, сера, цинк; атомы осажденного покрытия – цирконий; а также атомы технологических примесей – углерод и кислород. Наличие водорода в покрытии подтверждается экспериментальными данными по исследованию элементного состава покрытия, осажденного с использованием аналогичного метода осаждения покрытия на кремний [10].

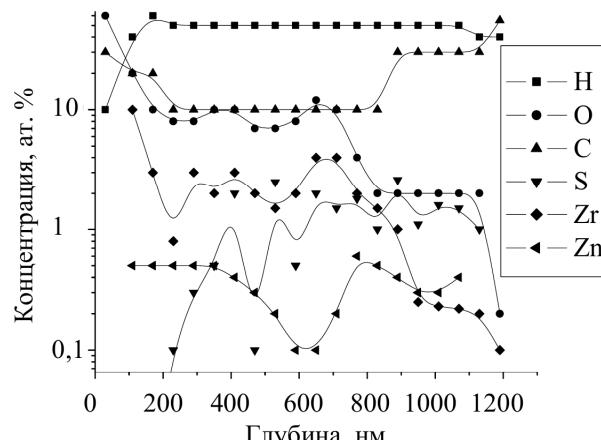


Рис. 3. Концентрационные профили элементов от резины, модифицированной нанесением Zr в условиях ассистирования ионами Zr^+

РФЭС – спектр поверхности нетравленого образца содержал линии трех элементов: циркония, кислорода и углерода. Для точного спектрального анализа были выбраны наиболее характерные и интенсивные линии: Zr $_{3d}$ -циркония и C $_{1s}$ -углерода. На рис. 4 и 5 приведены спектры данных электронных состояний.

Видно, что весь цирконий на рассматриваемой глубине находится в виде оксида

циркония ZrO_2 ($E_{cb} = 182,4$ эВ) и гидроксида циркония $Zr(OH)_4$ ($E_{cb} = 183,6$ эВ) [5]. С увеличением времени травления поверхности образца ионами Ar^+ в спектре Zr_{3d} не наблюдалось новые состояния Zr, а лишь происходило изменение интенсивности сигнала от элементов, который определяется его концентрацией, что соответствовало уменьшению содержания оксида циркония ZrO_2 и гидроксида циркония $Zr(OH)_4$. Послойное ионное травление модифицированных образцов резины, модифицированной нанесением Zr в условиях ассистирования ионами Zr^+ , позволило на разных глубинах оценить количественное соотношение между ZrO_2 и $Zr(OH)_4$, которое по всей исследуемой глубине практически не изменяется.

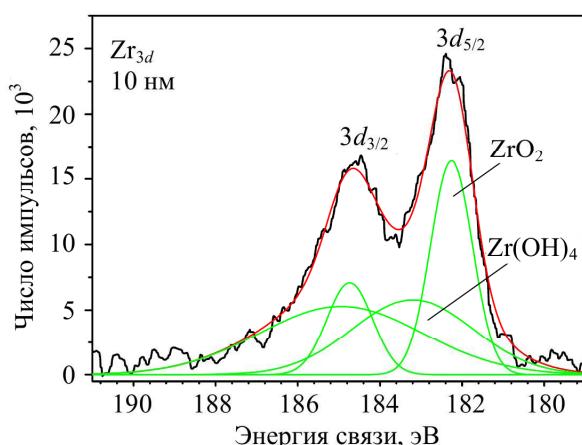


Рис. 4. Спектр Zr_{3d} -циркония, полученный на глубине ~ 10 нм покрытия на эластомере

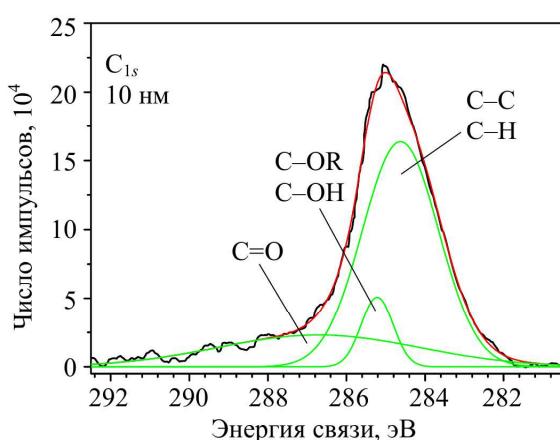


Рис. 5. Спектр C_{1s} -углерода, полученный на глубине ~ 10 нм покрытия на эластомере

В спектрах C_{1s} -углерода присутствуют три линии. Линия с энергией связи $E_{cb} = 284,5$ эВ соответствует графитоподобному

углероду или углеводородам. Линии с $E_{cb} = 285,4$ эВ и $E_{cb} = 286,8$ эВ можно отнести как к гидроксильным (C-OH) группам, так и к простым эфирным (C-O-C) группам или к соединениям типа C=O [6].

Следует отметить отсутствие на рассматриваемых глубинах металлического Zr и карбida циркония ZrC , которые не идентифицируются при анализе спектров уровней Zr_{3d} и C_{1s} .

Заключение. Независимыми, взаимодополняющими методами POP и РФЭС установлено, что в поверхностном слое исследуемой системы металлсодержащее (Zr) покрытие – подложка (резина марки 7-ИПР-1068), наряду с осаждаемым металлом циркония, содержит атомы технологических примесей (C, O) и атомы H, C, S, Zn, появляющиеся в результате встречной диффузии элементов из подложки в наносимое покрытие. Экспериментально рассчитанная толщина покрытия составляла ~ 1100 нм, а скорость осаждения – 1,6 нм/мин. Анализ РФЭ-спектров уровней Zr_{3d} и C_{1s} на глубинах ~ 10 и ~ 30 нм позволил установить, что в металлсодержащем покрытии имеются оксид циркония (ZrO_2), гидроксид циркония ($Zr(OH)_4$), графитоподобный углерод, углеводородные соединения и соединения с гидроксильными связями. Обнаружено, что с увеличением глубины содержание оксида циркония уменьшается.

Литература

1. Esinger, W. Low energy ion assist during deposition – an effective tool for controlling thin film microstructure / W. Esinger // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. – 1997. – Vol. B127–128. – P. 796–808.
2. Бобрович, О. Г. Структура и состав покрытий на основе Zr, осажденных на кремний при ионном ассистировании в условиях саморадиации / О. Г. Бобрович, И. С. Ташлыков // Физика и химия обработки материалов. – 2002. – № 5. – С. 40–43.
3. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера. – М.: Мир, 1982. – 576 с.
4. Комаров, Ф. Ф. Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками / Ф. Ф. Комаров, М. А. Кумахов, И. С. Ташлыков. – Минск: Университетское, 1987. – 256 с.
5. Нефедов, В. И. Рентгеновэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия / В. И. Нефедов. – М.: Химия, 1984. – 256 с.
6. Beamson, G. High Resolution XPS of Organic Polymers / G. Beamson, D. Briggs. – The Scienta ESCA300 Database. Chichester,

NewYork, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley&Sons, 1992. – 582 p.

7. Doolittle, L. R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis / L. R. Doolittle // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. – 1986. – Vol. B15. – P. 227–234.

8. Бобрович, О. Г. Формирование на графите металлсодержащих покрытий в условиях ионного ассистирования / 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.

9. 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, 2003. – С. 338–340.

10. Изучение ядерно-физическими методами металлсодержащих (Ti, Co)-покрытий, осажденных методом ионного ассистирования на кремний / О. Г. Бобрович [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2006. – № 1. – С. 54–58.

Поступила в редакцию 31.03.2010