

УДК 544.023.2

И. С. ТАШЛЫКОВ, О. Г. ВЕПЕС

**ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ АССИСТИРУЮЩИХ ИОНОВ Zr
НА ВЗАИМОПРОНИКНОВЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДЛОЖКИ И ПОКРЫТИЯ
ПРИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОМ ОСАЖДЕНИИ ЦИРКОНИЕВЫХ ПЛЕНОК
НА ЭЛАСТОМЕР**

Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка

(Поступила в редакцию 08.09.2009)

Введение. Модифицирование поверхности полимерных материалов позволяет качественно изменить их свойства. Ионно-лучевые и плазменные технологии являются одними из основных и наиболее перспективных методов контролируемого модифицирования свойств поверхности материалов [1, 2]. В процессе модифицирования полимерный материал подвергается различным воздействиям, способным вызвать в поверхностных слоях и объеме сложные физико-химические процессы и, таким образом, существенно изменить структуру поверхности и свойства полимеров, в частности, увеличить ее микротвердость, что, как правило, приводит к значительному увеличению стойкости материала по отношению к механическому истиранию [3–5], улучшить адгезионные способности поверхности модифицированных полимеров [6], изменить химическую активность, адсорбционные свойства поверхности, а также повысить химическую инертность поверхности полимеров, что позволяет расширить использование полимерных материалов в биомедицине [5], управлять электрофизическими свойствами [7–9].

Изучение физико-химических процессов, протекающих на поверхности резины, модифицированной методом ионно-ассистированного нанесения покрытий в условиях самооблучения (ИАНПУС), вызвано необходимостью определения оптимальных условий ионного ассистирования для получения покрытий с необходимыми свойствами. В настоящей работе предпринята попытка установления закономерностей протекания процессов взаимопроникновения элементов подложки и покрытия при осаждении тонких пленок при ионном ассистировании в условиях разной энергии ассистирующих ионов Zr^{+} , т. е. ионов, облучающих формируемую конструкцию подложка/покрытие в процессе нанесения покрытия на подложку, и установления характера распределения элементов в поверхностных слоях модифицированной резины в зависимости от плотности энергии, выделенной в каскадах атомных столкновений при торможении ускоренных ассистирующих ионов в резине.

Методика эксперимента. В качестве исследуемого материала выбрана резина марки 7-ИРП-1068 (ГОСТ 15152-69) на основе масло-, бензостойкого бутадиен-нитрильного каучука.

Осаждение покрытий на основе циркония на поверхность образцов исследуемой марки резины проводили с использованием резонансного источника вакуумной дуговой плазмы [10] с энергией ассистирующих ионов (E) 5, 10 и 20 кэВ. Продолжительность нанесения покрытий 1 ч. Вакуум в мишенной камере при осаждении покрытий создавали паромасляным диффузионным насосом и составлял $\sim 10^{-2}$ Па.

Исследование элементного состава поверхности резин проводили с применением метода рендерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия 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 использовали программу RUMP компьютерного моделирования экспериментальных спектров РОР [11].

Расчет плотности энергии, выделяемой в каскадах атомных столкновений при торможении ускоренных ассистирующих ионов в резине на начальном этапе (Θ , эВ/ат), проводили по методике, предложенной Зигмундом [12].

Результаты исследований и их обсуждение. На рис. 1 представлены энергетические спектры РОР ионов гелия от образцов исходной резины (1) и резины, модифицированной нанесением циркониевого покрытия с энергией ассистирующих ионов 5 кэВ (2). Стрелками отмечены номера каналов, которые связаны с энергиями рассеяния ионов гелия на атомах соответствующих элементов, локализованных на поверхности исходных образцов и со значками «покр», после нанесения покрытия. Пики над ступеньками на спектре в области элементов O, S, Ca и Zn (рис. 1, спектр 1), свидетельствуют о повышенной концентрации этих компонентов в поверхностных слоях исследуемой резины. Это подтверждают данные [13], полученные при моделировании экспериментального спектра РОР от образца исходной резины с использованием компьютерной программы RUMP, применение которой позволяет определять концентрацию каждого элемента с точностью до тысячных долей атомного процента в каждом слое последовательно. Повышенное содержание S, Ca и Zn можно объяснить известным эффектом «выцветания» серы и цинковых белил на поверхность вулканизата [14]. Увеличение концентрации кислорода мы связываем с частичным окисдением цинка в атмосфере. На спектре РОР от образца, модифицированного нанесением покрытия на основе Zr (рис. 1, кривая 2), 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 РОР связано с появлением в циркониевом покрытии элементов подложки, которые, очевидно, в результате встречной диффузии мигрируют на поверхность из объема резины.

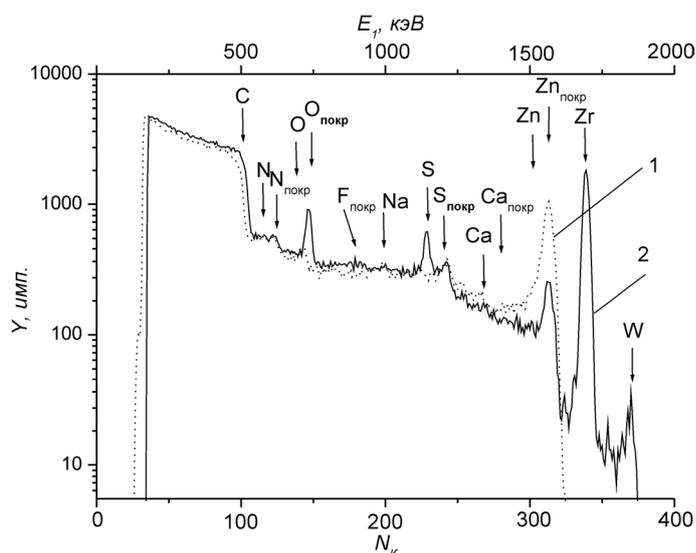


Рис. 1. Спектры РОР ионов He^+ от образцов исходной (1) и модифицированной резины $E_{\text{Zr}^+} = 5$ кэВ (2), N_k – номер канала; E_1 – энергия обратно рассеянных ионов, кэВ; Y – выход обратного рассеяния, измеренный в импульсах

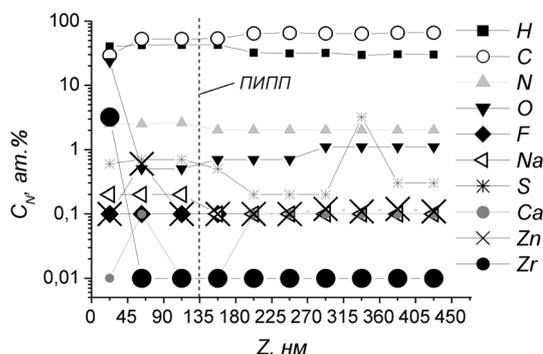


Рис. 2. Профили распределения химических элементов по глубине резины с циркониевым покрытием ($E_{\text{Zr}^+} = 5$ кэВ)

На рис. 2 представлены концентрационные профили распределения по глубине контролируемых химических элементов, полученные в результате компьютерного моделирования экспериментального спектра РОР (рис. 1, кривая 2). Из приведенных данных следует, что действительно при ионном ассистировании в результате радиационно-стимулированной диффузии в состав осаждаемой тонкой пленки входят сера, кальций, цинк, фтор и натрий (рис. 2), положения сигналов которых отмечено на рис. 1 значками $S_{\text{покр}}$, $Ca_{\text{покр}}$, $Zn_{\text{покр}}$. Слабый сигнал в области 370 канала (рис. 1, кривая 2) свидетельствует о появлении в покрытии незначительного ($\sim 5 \times 10^{-3}$ ат.%) количества атомов вольфрама. Мы полагаем, что это результат взаимодействия плазмы дугового разряда с элементами держателя электродов в ионном источнике.

На рис. 3 представлены концентрационные профили распределения химических элементов по глубине в структурах покрытие/резина, полученных осаждением циркониевого покрытия на резину при энергиях ассистирующих ионов 10 (а) и 20 кэВ (б).

Анализируя профили распределения циркония по глубине в структурах покрытие/подложка, отметим, что его концентрация на поверхности модифицированных образцов с $E_{\text{Zr}^+} = 5, 10$ и 20 кэВ составляет 3,2, 5,2 и 7,7 ат.% и уменьшается до 0,01, 0,03 и 0,05 ат.% соответственно в области

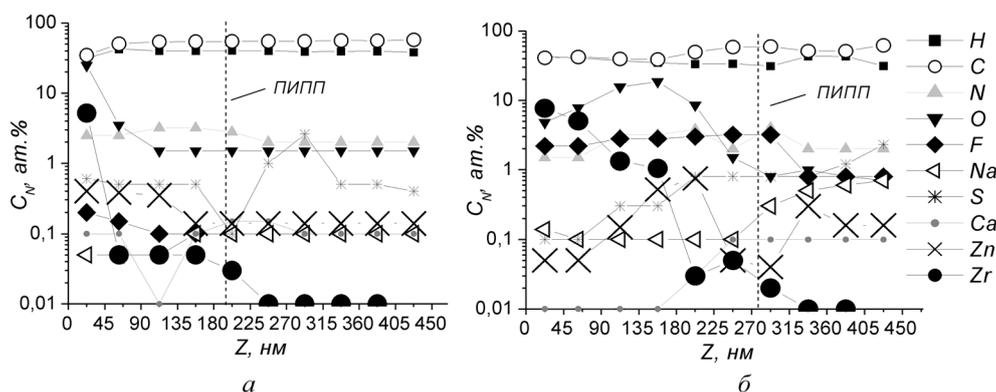


Рис. 3. Профили распределения химических элементов по глубине резины с циркониевым покрытием, $a - E_{Zr^+} = 10$ кэВ, $b - E_{Zr^+} = 20$ кэВ

границы раздела фаз, обозначенной на рисунках штриховой линией, как положение исходной поверхности подложки (ПИПП), установленное в дополнительных экспериментах [15] с введением в подложку ксенонового маркера. Глубина положения исходной поверхности подложки (рис. 2 и 3) отражает факт осаждения на образцы резины металлосодержащих покрытий разной толщины. Известно, что с увеличением энергии ассистирующих ионов плотность энергии, выделенной в каскадах атомных столкновений, уменьшается (табл. 1). Поэтому мы полагаем, что при снижении энергии ионов Zr^+ с 20 до 10 и 5 кэВ процессы распыления формирующейся поверхности протекают более интенсивно, что обуславливает формирование покрытий меньшей толщины.

Таблица 1. Значения плотности энергии, выделенной в каскадах атомных столкновений при торможении ускоренных ионов циркония в резине

E , кэВ	5	10	20
Θ , эВ/ат	1,8	0,9	0,4

Распределение кислорода в покрытии при осаждении покрытия с энергией ассистирующих ионов $E_{Zr^+} = 5$ (рис. 2) и 10 кэВ (рис. 3, *a*) неоднородное и имеет максимум, соответствующий содержанию кислорода 23,5 и 24,8 ат.% для образцов с $E_{Zr^+} = 5$ и 10 кэВ соответственно. Поверхностный максимум кислорода, по-видимому, частично связан с захватом кислорода из остаточного вакуума мишенной камеры, частично с образованием оксидов циркония и цинка, мигрирующего из подложки в покрытие. Уменьшение количества кислорода от поверхности металлосодержащей пленки к межфазной границе соответствует уменьшению количества как циркония, так и цинка, что свидетельствует о том, что атомы Zr и O , осаждаясь на поверхность подложки, под воздействием ионной бомбардировки могут образовывать химические соединения. Другой характер распределения кислорода, серы и цинка в покрытии наблюдается при энергии ассистирующих ионов $E_{Zr^+} = 20$ кэВ (рис. 3, *б*). При осаждении покрытий с $E_{Zr^+} = 5$ и 10 кэВ максимальное содержание этих элементов отмечается в приповерхностных слоях покрытия, тогда как с увеличением энергии ассистирующих ионов до 20 кэВ наблюдается сдвиг максимумов кислорода, серы и цинка к области межфазной границы, причем сами концентрации серы и цинка в покрытии снижаются. Следует также отметить, что глубина проникновения ионов циркония в подложку увеличивается, если E_{Zr^+} уменьшается, что не согласуется со значениями проективного пробега ионов циркония, рассчитанного на основании установленного состава с применением программы TRIM [16] (табл. 2). По-видимому, более глубокое проникновение ионов циркония и увеличение концентрации серы и цинка в покрытии при ионном ассистировании с $E_{Zr^+} = 5$ кэВ обусловлено усилением процессов радиационно-стимулированной диффузии в условиях высокой плотности энергии, выделенной в каскадах атомных столкновений (табл. 1).

Отметим также факт повышения концентрации фтора в осажденном покрытии до 3,2 ат.%, когда $E_{Zr^+} = 20$ кэВ. Его содержание в покрытиях составляет 0,1 и 0,2 ат.%, когда $E_{Zr^+} = 5$ и 10 кэВ соответственно. Следует также отметить, что наличие фтора в образце исходной резины марки 7-ИРП-1068 с помощью метода РОР обнаружено не было, по-видимому, что концентрация фтора в исходной резине ниже предела чувствительности метода по этому элементу.

Таблица 2. Проективный пробег (R_p) и страгглинг пробега (ΔR_p) ионов циркония в резине

Энергия, кэВ					
5		10		20	
$R_p, \text{Å}$	$\Delta R_p, \text{Å}$	$R_p, \text{Å}$	$\Delta R_p, \text{Å}$	$R_p, \text{Å}$	$\Delta R_p, \text{Å}$
106	19	159	29	241	42

Выводы. Выполнено исследование структур покрытие/подложка, сформированных ионно-плазменным нанесением тонких Zr пленок на образцы резины марки 7-ИРП-11068 (ГОСТ 15152–69), когда энергия ассистирующих ионов Zr составляла 5, 10 и 20 кэВ. Установлено, что со снижением энергии ассистирующих ионов циркония с 20 до 10 и 5 кэВ его содержание на поверхности покрытия уменьшается. Его концентрация на поверхности составляет 7,7, 5,2 и 3,2 ат.% соответственно. В состав осажденных пленок входят также водород, углерод, кислород, сера, кальций, цинк, фтор и натрий. Первые три элемента, мы полагаем, входят в состав покрытий из углеводородной фракции и остаточного вакуума, откачиваемого паромасляным диффузионным насосом, остальные – из состава подложки в результате радиационно-стимулированной встречной диффузии.

Установлено, что энергия ассистирующих ионов циркония является важным параметром для управления толщиной покрытия. В течение часа на резине формируются покрытия толщиной ~130, ~190 и ~270 нм, когда энергия ассистирующих ионов составляет 5, 10 и 20 кэВ соответственно. Формированию более толстых покрытий способствует менее интенсивное протекание процессов распыления поверхности при повышении энергии ассистирующих ионов. Вместе с тем получено, что глубина проникновения ионов циркония в подложку увеличивается, если E_{Zr}^+ уменьшается, повышается содержание серы и цинка в покрытии, осажденном при $E_{Zr}^+ = 5$ кэВ. Мы полагаем, что более глубокое проникновение ионов циркония при осаждении покрытия с $E_{Zr}^+ = 5$ кэВ и увеличение концентрации серы и цинка в покрытии обусловлено усилением процессов радиационно стимулированной диффузии в условиях высокой плотности энергии, выделенной в каскадах атомных столкновений.

Литература

1. Комаров Ф. Ф., Комаров А. Ф. Физические процессы при ионной имплантации в твердые тела. Мн.: Технопринт, 2001.
2. Оджаев В. Б., Козлов И. П., Свиридов В. Н. Ионная имплантация полимеров. Мн.: Белгосуниверситет, 1998.
3. Singh N. L., Desai C. F., Shah N., Soni P. H. et al. // J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. 2002. Vol. A39. P. 231–235
4. Tashlykov I. S., Kasperovich A. V., Wolf G. K. // Surf. and Coat. Technol. 2002. Vol. 158/159. P. 498–502.
5. Torrisi L., Gentile C., Visco A. M., Campo N. // Radiation Effects and Defects in Solids. 2003. Vol. 158. P. 731–741.
6. Carlson J. D., Bares J. E., Guzman A. M., Pronko P. P. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 2000. Vol. B 168. P. 59–64.
7. Picq V., Balanzat E. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 1999. Vol. B 151. P. 76–83.
8. Mishra R., Tripathi S. P., Sinha D., Dwivedi K. K. et al. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 1985. Vol. B 7/8. P. 507–512.
9. Picq V., Ramillon J. M., Balanzat E. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 1998. Vol. B 146. P. 496–503.
10. Пат. BY 2324 С 1, МКИ С 23 С 4/12, С 4/18, С 14/46. Способ нанесения покрытий / Дзярж. пат. ведомства Рэсп. Беларусь. Белый И. М., Ташлыков И. С. // Афіцыйны бюлетэнь. 1999. № 1. С. 30.
11. Doolittle L. R. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 1985. Vol. B 9. P. 344–351.
12. Sigmund P. // Appl. Phys. Letters. 1974. Vol. 25. P. 169–171.
13. Ташлыков И. С., Верес О. Г. // Каучук и резина. 2007. № 1. С. 11–14.
14. Кошелев Ф. Ф., Корнев А. Е., Климов Н. С. Общая технология резины. М.: Химия, 1968.
15. Бобрович О. Г., Ташлыков И. С., Глухатаренко Т. И. // Труды БГТУ. 2005. Сер. VI. Вып. XIII. С. 90–92.
16. Zigler J. F., Biersack J. P., Littmark U. The stopping and Range of Ions in Solid. New York: Pergamon Press, 1985.

I. S. TASHLYKOV, O. G. VERES

EFFECT OF ASSISTING IONS' ENERGY ON THE MUTUAL DIFFUSION OF PLATE AND COATING ELEMENTS IN ION-ASSISTED DEPOSITION OF ZIRCONIUM FILMS ON ELASTOMER

Summary

The effect of assisting Zr^+ ions on depth distribution of 7-IRP-1068 rubber components and thin Zr films deposited on rubber have been studied. It has been shown that energy of assisting Zr^+ ions is an important parameter for controlling the coating thickness.