

УДК 537.534:539.23

Элементный и фазовый анализ поверхности эластомера, модифицированного ионно-ассистированным нанесением Zr покрытий

© 2011 О.Г.Бобровиц, О.Г.Верес*, А.В.Касперовиц, И.С.Ташлыков*

*Белорусский государственный технологический университет
* Белорусский государственный педагогический университет
E-mail: tashl@bspu.unibel.by
Поступила в редакцию 16 сентября 2010 г.*

Методами POP и РФЭМ проанализирован химический состав и распределение элементов в покрытии, нанесенном методом ионно-ассистированного осаждения Zr на резиновую подложку. Показано, что вследствие диффузии из подложки в покрытие появляются примеси S, Ca, Zn, F и Na, обнаружено также наличие H, C и O. Из анализа РФЭ-спектров Zr_{3d} и C_{1s} следует, что в составе покрытия присутствуют оксид ZrO_2 и гидроксид циркония $Zr(OH)_4$, аллотропные формы углерода, углеводородные соединения и соединения с гидроксильными связями.

Ключевые слова: Zr-содержащее покрытие, ионно-ассистированное осаждение, POP, РФЭС.

With the help of RBS and XPS methods, the elemental and phase compositions as well as depth distribution of the components in Zr-base coatings produced by ion-beam assisted deposition on the rubber substrate have been investigated. S, Ca, Zn, F and Na were detected in the coatings as well as H, C and O. The former are occurred due to radiation-induced diffusion from the substrate, the later appeared from residual atmosphere of the chamber. Analysis of Zr_{3d} and C_{1s} XP spectra shows that ZrO_2 , $Zr(OH)_4$, various carbon forms, hydrocarbon compounds and compounds with hydroxylic bonds are presented in the coating.

Keywords: Zr-containing coating, IBAD, RBS, XPS.

Введение

Ионно-лучевые технологии широко применяются для модифицирования свойств поверхности материалов [1,2], при этом в процессе обработки происходят сложные физико-химические процессы, способные существенно изменить структуру и свойства поверхностных слоев материала, в частности, увеличить ее нано- и микротвердость и износостойкость [3,4], а также повысить адгезионную способность. Одним из методов модификации эластомеров является нанесение на их поверхность

металлосодержащих покрытий, например, с использованием технологии ионного ассистирования, однако для получения требуемых характеристик покрытия необходимо определить оптимальные условия его осаждения.

В данной работе изучены закономерности формирования металлического покрытия на резиновой подложке при осаждении Zr в условиях ассистированной бомбардировки собственными ионами Zr^+ с различной энергией, и определен характер распределения и образования химических связей элементов в системе покрытие–подложка.

Методика эксперимента

В качестве подложки использовалась резина марки 7-ИРП-1068 (ГОСТ 15152-69) на основе масло- и бензостойкого бутадиен-нитрильного каучука.

Для реализации метода ионно-ассистируемого осаждения покрытия использовался ионный источник, создающий плазму вакуумного электродугового разряда, в которой одновременно генерируются положительные ионы и нейтральная фракция из материала электродов источника ионов. Осаждение металлосодержащего покрытия на основе Zr осуществлялось при ускоряющей разности потенциалов $U=5, 10$ и 20 кВ для ассистирующих ионов Zr^+ , продолжительность нанесения покрытий составляла 1 ч, что при плотности ионного тока $\sim 4-5$ мкА/см² соответствовало флюенсу ионов $2 \cdot 10^{17}$ см⁻². Осаждение покрытия осуществлялось в вакуумной камере при давлении $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ Па.

Элементный состав покрытия и их распределение в поверхностных слоях определялись методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов He^+ с $E_0=2,0$ МэВ [5] при углах рассеяния, влета и вылета $168^\circ, 0^\circ$ и 12° соответственно. Энергетическое разрешение анализирующей системы составляло 25 кэВ, глубина анализируемого слоя — ~ 45 нм. Распределение элементов по глубине в системе покрытие–подложка изучалось методом послойного анализа с использованием компьютерной программы RUMP для моделирования экспериментальных спектров РОР [6]. Природа химических связей исследовалась методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [7,8] на электронном спектрометре LHS-10 (Leuybold WG) с использованием Mg K_α -излучения. В качестве маркера для определения точного положения энергетической линии на спектре РФЭС служил сигнал Au_{4f} , а послойный анализ образцов проводился с помощью травления поверхности ионами Ar^+ с энергией 3 кэВ со скоростью $0,5-1,0$ нм/мин.

Результаты и обсуждение

На рис.1 представлены энергетические спектры РОР ионов He^+ от образцов исходной резины и Zr покрытия на резиновой подложке, полученного при ассистировании ионами Zr^+ , ускоренными при разности потенциалов $U=10$ кВ. Стрелками отмечены номера каналов, связанных с рассеянием ионов He^+ на атомах соответствующих элементов на поверхности исходных образцов и образцов с покрытием (индекс “покр”). Пики над ступеньками на спектре в области элементов S, Ca и Zn (рис.1, кривая 1)

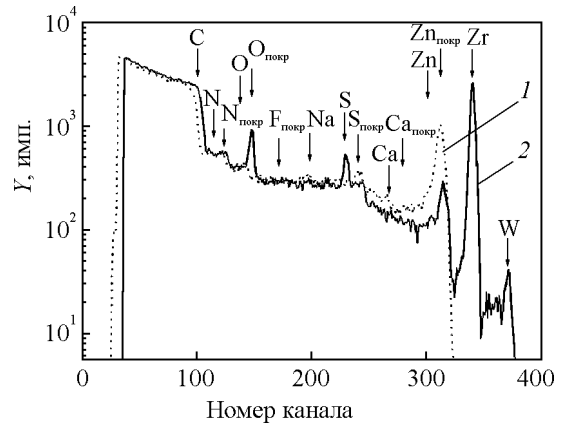


Рис.1. Спектры РОР ионов He^+ от образцов исходной резины (1) и покрытия, полученного ионно-ассистируемого осаждения Zr на резиновую подложку (2) при ускоряющем напряжении ионов Zr^+ $U=10$ кВ.

свидетельствуют о повышенной концентрации этих компонентов в поверхностных слоях резины, что можно объяснить известным эффектом “выцветания” серы и цинковых белил на поверхности вулканизата [9]. Увеличение концентрации кислорода связывается с частичным окисдированием цинка в атмосфере.

На спектре РОР от образца с покрытием (рис.1, кривая 2) появляется сигнал от Zr, а также наблюдается сдвиг пиков O, S, Ca и Zn в область меньших номеров каналов. Изменение формы сигналов от O, S, Ca и Zn связывается с появлением в составе покрытия элементов из подложки, вероятнее всего в результате их диффузии из объема резиновой подложки на поверхность. Подобный эффект встречной диффузии серы на поверхность из объема резины наблюдался в [10] при осаждении металлических покрытий на эластомер.

Толщина покрытия определяется отношением потока ионов $J_{и}$ к потоку осажденных атомов $J_{а}$, которое в наших экспериментах при $U=20$ кВ составляло $J_{и}/J_{а}=0,61$, то есть было меньше единицы, что соответствовало режиму роста тонкой пленки [11]. Расчетная скорость осаждения тонкого металлического покрытия изменялась от $2,2$ нм/мин при $U=5$ кВ до $4,5$ нм/мин при $U=20$ кВ.

На рис.2 представлены концентрационные профили распределения по глубине контролируемых химических элементов, полученные в результате компьютерного моделирования экспериментального спектра РОР 2 на рис.1. Как видно, при ионно-ассистированном осаждении вследствие радиационно-стимулированной диффузии в состав тонкой пленки покрытия действительно входят S, Ca, Zn, F и Na. На экспериментальном спектре 2 на рис.1

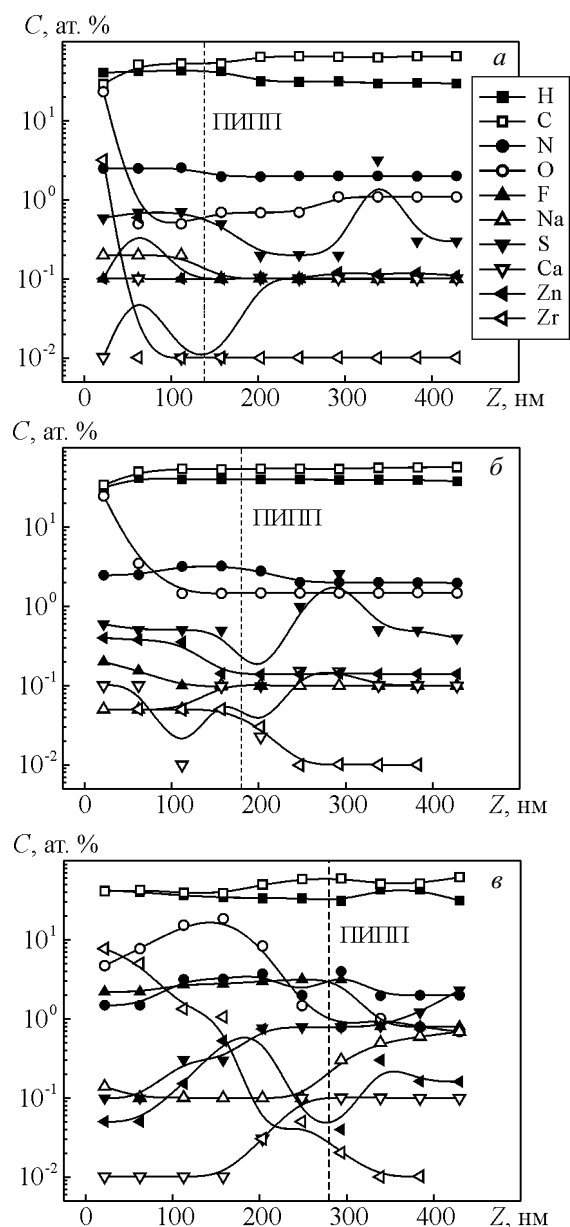


Рис.2. Профили распределения химических элементов по глубине покрытия, полученного при ускоряющем напряжении ассистирующих ионов: а — $U=5$ кВ; б — $U=10$ кВ; в — $U=20$ кВ.

положение сигналов от этих элементов обозначены соответствующими символами с индексом “покр”. Слабый сигнал в области 370 канала свидетельствует о появлении незначительного ($\sim 5 \cdot 10^{-3}$ ат.%) количества атомов W, попадающих в покрытие в результате взаимодействия плазмы дугового разряда с элементами держателя электродов в ионном источнике.

Концентрация Zr на поверхности образцов с покрытиями, осажденными при различных значениях ускоряющего напряжения $U=5, 10$ и 20 кВ, составляет

3,2, 5,2 и 7,7 ат.% соответственно, а на границе раздела покрытие–подложка она уменьшается до 0,01, 0,03 и 0,05 ат.%. Положение этой границы, установленное в дополнительных экспериментах [12] с введением в подложку Хе маркера, обозначено на рис.2 штриховой линией как положение исходной поверхности подложки (ПИПП), а ее смещение по глубине связано с различной толщиной осажденных покрытий. Известно, что с увеличением энергии ассистирующих ионов плотность энергии, выделяемой в каскадах атомных столкновений, уменьшается, и естественно предположить, что при уменьшении ускоряющего напряжения (энергии ассистирующих ионов) толщина слоя покрытия будет уменьшаться из-за более интенсивного распыления формирующейся поверхности.

Распределение кислорода в покрытии, осажденном при $U=5$ (рис.2а) и 10 кВ (рис.2б), неоднородное и имеет максимум на поверхности (23,5 и 24,8 ат.% соответственно), что, по-видимому, частично связано с его захватом из остаточной атмосферы вакуумной камеры, а частично — с образованием оксидов циркония и цинка, мигрирующего из подложки в покрытие. Уменьшение количества кислорода по толщине металлосодержащей пленки коррелирует с уменьшением концентрации как Zr, так и Zn, что свидетельствует о возможности радиационно-индуцированного химического взаимодействия между осажденными на поверхность подложки атомами Zr и O.

В то же время, в покрытии, осажденном при ускоряющем напряжении $U=20$ кВ, распределение O, S и Zn имеет максимум не на поверхности покрытия, а вблизи границы раздела покрытие–подложка (рис.2в), при этом максимальные значения концентрации S и Zn в покрытии снижаются. Следует отметить, также, что глубина проникновения ионов Zr в подложку увеличивается при снижении ускоряющего напряжения U , и отмеченное более глубокое проникновение Zr и увеличение концентрации S и Zn в покрытии, осажденном при $U=5$ кВ, можно, по-видимому, объяснить усилением процессов радиационно-стимулированной диффузии в условиях высокой плотности энергии, выделяемой в каскадах атомных столкновений. Наличие в покрытии водорода подтверждается результатами экспериментального исследования элементного состава покрытий, полученных ионно-ассистируемым осаждением на кремний [13].

Обнаружено, также, повышение до 3,2 ат.% концентрации F в покрытии, осажденном при $U=20$ кВ, тогда как в покрытиях, полученных при $U=5$ и 10 кВ его содержание составляло 0,1 и 0,2 ат.% соответ-

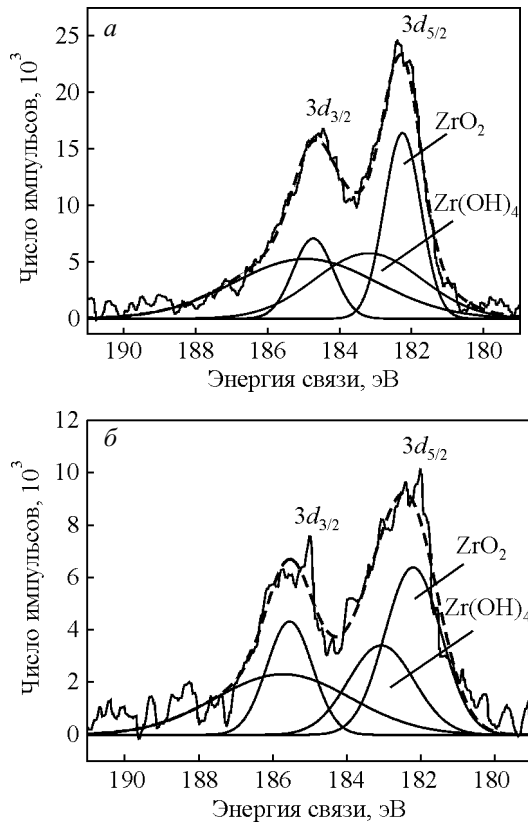


Рис.3. РФЭС-спектр Zr_{3d} в слое покрытия на глубине ~10 нм (а) и ~30 нм (б).

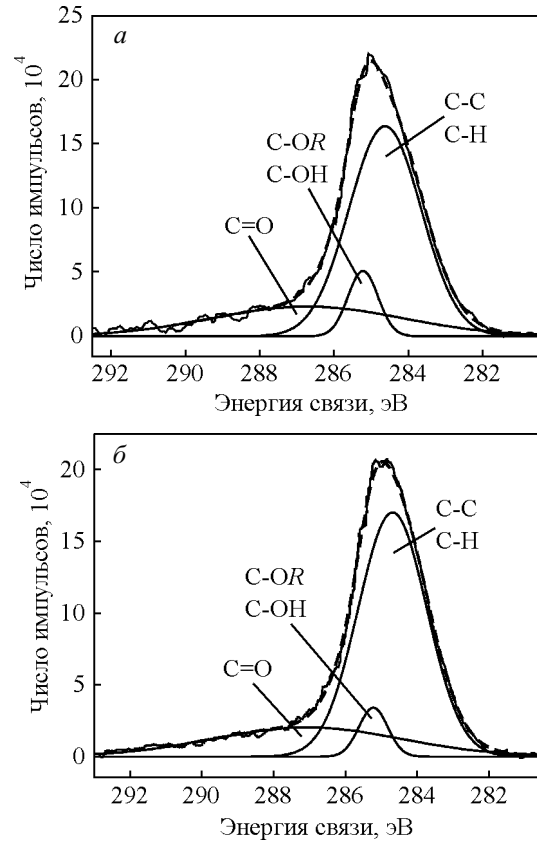


Рис.4. РФЭС-спектр C_{1s} в слое покрытия на глубине ~10 нм (а) и ~30 нм (б).

ственно. В то же время, методом РОР наличие фтора в исходных образцах обнаружить не удалось, что свидетельствует о его низком содержании в резине 7-ИРП-1068.

Результаты, полученные методом РФЭС, качественно согласуются с данными по элементному составу структуры Zr покрытие–эластомер, полученными методом РОР. РФЭС-спектр поверхности нетравленного образца содержит линии Zr, O и C. Точный спектральный анализ проводился по наиболее характерным и интенсивным линиям Zr_{3d} и C_{1s} . На рис.3, 4 приведены соответствующие спектры. Как видно, на рассматриваемой глубине весь цирконий находится в виде оксида ZrO_2 ($E_{св}=182,4$ эВ) и гидроксида $Zr(OH)_4$ ($E_{св}=183,6$ эВ) [7]. С увеличением времени ионного травления поверхности (глубины анализируемого слоя) новые состояния Zr в спектре Zr_{3d} не проявляются, а наблюдается лишь изменение интенсивности сигнала, свидетельствующее об изменении концентрации анализируемого элемента и, соответственно, уменьшении содержания ZrO_2 и $Zr(OH)_4$. При этом было установлено, что количественное соотношение между содержанием ZrO_2

и $Zr(OH)_4$ практически не меняется по всей глубине исследованного слоя.

В РФЭС-спектрах углерода C_{1s} обнаружены три линии. Линия с энергией связи $E_{св}=284,5$ эВ соответствует аллотропным формам углерода или углеводородам, тогда как линии с $E_{св}=285,4$ и $286,8$ эВ можно отнести как к гидроксильным C–OH группам, так и к простым эфирным C–O–C группам или к соединениям типа C=O [8].

Следует отметить отсутствие металлического Zr и карбида циркония ZrC , которые не идентифицируются при анализе РФЭС спектров Zr_{3d} и C_{1s} .

Выводы

Взаимодополняющими методами РОР и РФЭС установлено, что в поверхностном слое Zr-содержащего покрытия на резиновой подложке, полученном методом ионно-ассистированного осаждения, наряду с осаждаемым металлом (Zr) содержатся атомы H, C, O, S, Ca, Zn, F и Na. Первые три элемента попадают в покрытие из углеводородной фракции и остаточных газов в вакуумной камеры,

остальные диффундируют из подложки. Снижение энергии ассистирующих ионов Zr^+ (ускоряющее напряжение $U=20, 10$ и 5 кВ) приводит к уменьшению концентрации Zr на поверхности покрытия (7,7, 5,2 и 3,2 ат.% соответственно).

Толщина осажденного покрытия увеличивается с повышением энергии ассистирующих ионов и составляет $\sim 130, \sim 190$ и ~ 270 нм после осаждения в течение 1 ч при $U=5, 10$ и 20 кВ соответственно, в то время как глубина проникновения ионов Zr в подложку с увеличением U снижается. Глубокое проникновение ионов Zr и обнаруженное увеличение концентрации S и Zn в покрытии, осажденном при минимальном значении $U=5$ кВ, связывается с усилением процессов радиационно-стимулированной диффузии в условиях высокой плотности энергии, выделяемой в каскадах атомных столкновений.

Анализ РФЭ-спектров Zr_{3d} и C_{1s} на глубине ~ 10 и ~ 30 нм показал, что в Zr-содержащем покрытии присутствуют оксид ZrO_2 и гидроксид циркония $Zr(OH)_4$, аллотропные формы углерода, углеводородные соединения и соединения с гидроксильными связями. С увеличением глубины анализируемого слоя содержание ZrO_2 снижается.

Литература

1. Комаров Ф.Ф., Комаров А.Ф. Физические процессы при ионной имплантации в твердые тела. Мн.: УП "Технопринт", 2001, 392 с.
2. Оджаев В.Б., Козлов И.П., Свиридов В.Н. Ионная имплантация полимеров. Мн.: Белгосуниверситет, 1998, 197 с.
3. Углов В.В., Черенда Н.Н., Кулешов А.К. Трибологические свойства углеродных покрытий, осажденных на алюминий. Матер. III междунар. конф. "Взаимодействие излучения с твердым телом". 6-8 октября 1999, Минск. Мн.: БГУ, 1999, ч.2, с.102-104.
4. Тульев В.В., Ташлыков И.С., Уляшко П.В. Микро-твердость структур покрытие-сталь, сформированных ионно-ассистированным осаждением. Матер. VI междунар. конф. "Взаимодействие излучения с твердым телом". 28-30 сентября 2005, Минск. Мн.: БГУ, 2005, с.270-272.
5. Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Ташлыков И.С. Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками. Мн.: Университетское, 1987, 256 с.
6. Doolittle L.R. A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis. Nucl.Instrum.Meth.Phys.Res., 1986, v.B15, p.227-234.
7. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия. М.: Химия, 1984, 256 с.
8. Beamson G., Briggs D. High resolution XPS of organic polymers. The Scienta ESCA300 Database. Chichester, NewYork, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley&Sons, 1992, 582 p.
9. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Климов Н.С. Общая технология резины. М.: Химия, 1968, 209 с.
10. Тульев В.В., Верес О.Г., Ташлыков И.С. Исследование структуры и химических связей в покрытиях на основе W, полученных на эластомере методом ионно-ассистированного осаждения. Матер. 7 междунар. конф. "Взаимодействие излучений с твердым телом". 26-28 сентября 2007, Минск. Мн.: БГУ, 2003, с.338-340.
11. Бобрович О.Г., Ташлыков И.С. Формирование на графите металлсодержащих покрытий в условиях ионного ассистирования. Матер. 5 междунар. конф. "Взаимодействие излучений с твердым телом". 6-9 октября 2003, Минск. Мн.: БГУ, 2003, с.326-328.
12. Бобрович О. Г., Ташлыков И. С., Глухатаренко Т. И. Изучение границы раздела фаз в структуре Ti-Si с применением Хе маркера. Тр. БГТУ, сер.VI, 2005, вып.XIII, с.90-92.
13. Бобрович О.Г., Ташлыков И.С., Тульев В.В., Барайшук С.М. Изучение ядерно-физическими методами металлосодержащих (Ti,Co)-покрытий, осажденных методом ионного ассистирования на кремний. ФХОМ, 2006, №1, с.54-58.