



ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ, ТОПОГРАФИЯ И СМАЧИВАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОННО-АССИСТИРОВАННЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2008 г. **И.С. Ташлыков¹, С.М. Барайшук**

Кафедра общей физики.

Белорусский государственный педагогический университет¹ им. М. Танка, г. Минск

УДК 539.211 : 532.64

С применением методов Резерфордского обратного рассеяния, атомно-силовой микроскопии и измерения краевого угла смачивания изучены элементный состав, шероховатость и смачиваемость поверхности графита, модифицированного ионно-ассистированным нанесением Cr-покрытий толщиной ~300÷1000 нм. Установлено, что в состав покрытий кроме атомов хрома входят водород, углерод и кислород из остаточных газов вакуумной камеры (из-за неполной их откачки вакуумными насосами) и 1–2 ат. % кремния, диффундирующего из графита. Определено, что с ростом толщины покрытия увеличивается шероховатость поверхности модифицированного графита, которая становится преобладающим фактором в повышении ее гидрофобности.

Investigation of composition, topography, and wettability of the graphite surfaces modified by ion-assisted deposition of ~300÷1000 nm Cr-coatings has been conducted using Rutherford backscattering technique, atomic force microscopy, and wetting angle measurements. It is shown that the Cr-based coatings produced by means of SIAD contain, besides Cr atoms, hydrogen, carbon, and oxygen from the residual gases of the vacuum chamber (because of incomplete pumping out) and 1–2 at. % silicon diffusing from the graphite. As it has been observed, the surface roughness increases with deposited coating thickness. This effect is considered as the main factor being responsible for the growth of hydrophobic properties of modified graphite surfaces.

Введение

Осаждение тонких пленок на различные материалы представляет научный и практический интерес, так как позволяет формировать изолирующие или проводящие слои, твердые или эластичные покрытия на поверхности изделий [1–3]. В этих целях широко используются методы нанесения покрытий с применением ассистирующего облучения ускоренными ионами [4, 5], которое может обеспечить адгезию покрытия к подложке на атомном уровне в результате перемешивания в каскадах атомных столкновений элементов покрытия и подложки, находящихся вблизи межфазной границы структуры «осаждаемое покрытие – подложка». Известно [6–11], что такие факторы, как элементный и фазовый составы покрытий, их структура, адгезия к подложке, топография и ряд других, влияют на характеристики модифицированной поверхности изделий. Поэтому при нанесении покрытий необходима диагностика свойств поверхности.

В настоящей работе обсуждаются результаты изучения элементного состава, топографии и смачи-

ваемости поверхности графита, модифицированного ионно-ассистированным нанесением Cr-покрытий в условиях облучения ионами хрома (самооблучение, метод ИАНПУС).

1. Методика эксперимента

Покрытия на основе Cr наносились на пластины графита при ионном ассистировании в условиях самооблучения. Для этого применяли способ обработки с использованием резонансного ионного источника вакуумной электродуговой плазмы по методике, изложенной в [12].

Схема эксперимента представлена на рис. 1. Резонансный ионный источник 1 создает плазму вакуумного электродугового разряда. Его электроды изготовлены из материала наносимого покрытия, что позволяет получить потоки нейтральных атомов 2 и ионов металла 3. Нейтральная фракция требуемого материала при горении дуги испаряется в разных направлениях, осаждаясь, в том числе и на изделие 4. Под действием электрического поля 5,

¹ 220050, Респ. Беларусь, г. Минск, ул. Советская, 18. Тел./факс: (37517) 226-40-24. E-mail: tashl@bspu.unibel.by.

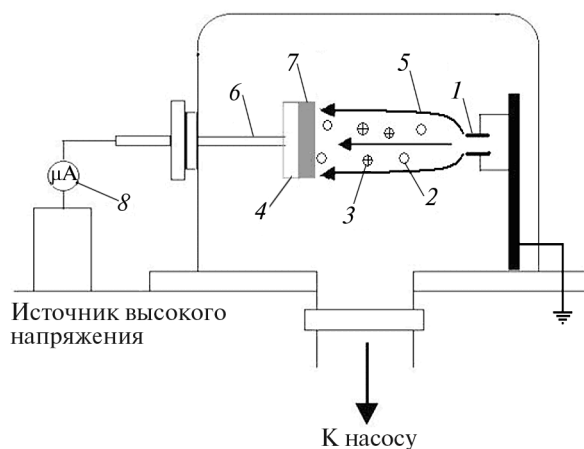


Рис. 1. Схема ионно-ассистированного нанесения покрытий в условиях самооблучения

Пояснения см. в тексте

возникающего между электродами 1 (потенциал земли) и высоковольтным электродом с держателем изделия 6, на который подается отрицательный потенциал, генерируемые ионы 3 вытягиваются из разрядного промежутка и движутся к изделию, внедряясь в его поверхность одновременно с напылением на него покрытия 7. Под действием ионного облучения в каскадах атомных столкновений осуществляется перемешивание атомов изделия и осаждаемого покрытия. В результате этого формируется модифицированная поверхность изделия 4 с тонкой пленкой 7. Процесс нанесения покрытия регулируется изменением режима работы ионного источника. Поток ионов измеряется с помощью микроамперметра 8 интегрированием тока ионов.

Плотность потока assisting ионов варьировали в пределах $I = 10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Ее отношение к плотности потока нейтральных атомов (A) определяли экспериментально, и в различных опытах оно составляло $I/A = 0,2 \div 0,4$. Скорость осаждения покрытий изменялась в диапазоне от 1 до 5 нм/мин, а толщина наносимых слоев – от 200 до 1100 нм. Потенциал, подаваемый на держатель изделий для ускорения assisting ионов, равнялся 10 кВ. Вакуум при осаждении покрытий составлял $\sim 10^{-2}$ Па, время процесса – 1÷12 ч.

Для элементного анализа формируемых покрытий применяли метод резерфордского обратного рассеяния (РОР). Изучение послойной концентрации элементов осуществляли путем моделирования состава поверхности с использованием программы RUMP [13], которая позволяет восстанавливать экспериментальный спектр РОР по элементному составу при известных заранее параметрах установки и условиях проведения опыта.

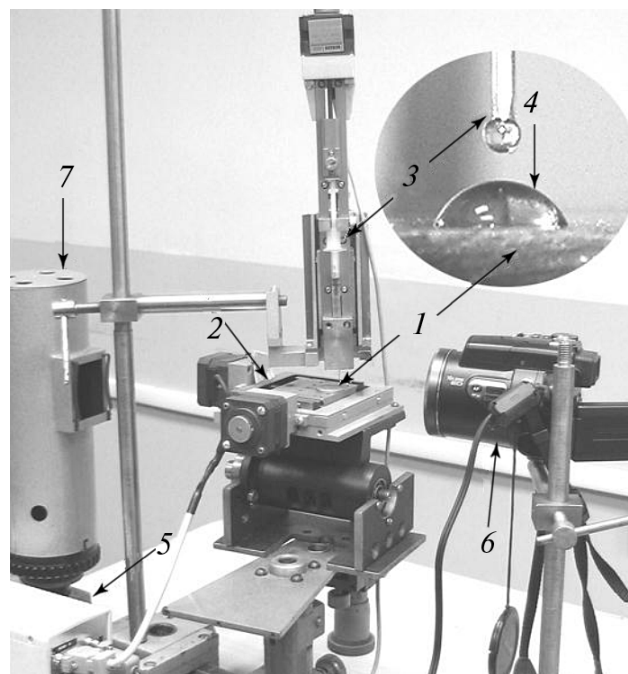


Рис. 2. Установка для измерения краевого угла смачивания

Пояснения см. в тексте

Данные о гидрофильности поверхности образцов получали по методике измерения равновесного краевого угла смачивания (РКУС) с помощью установки, приведенной на рис. 2.

На поверхность образца 1, закрепленного на подвижном столике наклонно-поворотной платформы 2, с использованием медицинского шприца 3 помещали каплю би(дважды)дистиллированной воды 4 объемом $\sim 0,05$ мл. Процесс позиционирования образца и выдавливание капли производили с применением шаговых двигателей при помощи блока управления 5. Система образец–капля стабилизировалась в течение 120 с. Затем цифровой фотокамерой 6, имеющей возможность дистанционного спуска затвора, регистрировали изображение капли, подсвеченной монохроматическим источником света 7.

Краевой угол смачивания измеряли по углу касательной к поверхности капли с левой и правой ее сторон, используя компьютерное моделирование положения касательной к линии трехфазного контакта по изображению капли. Эту процедуру повторяли 10 раз на пяти различных участках поверхности образца. Температура воздуха при выполнении эксперимента была 24 °С. В качестве смачивающей жидкости применяли бидистиллированную воду. Ошибка в измерении РКУС составляла менее 1 %.

Так как на смачивание может влиять и топография поверхности, мы исследовали ее методом

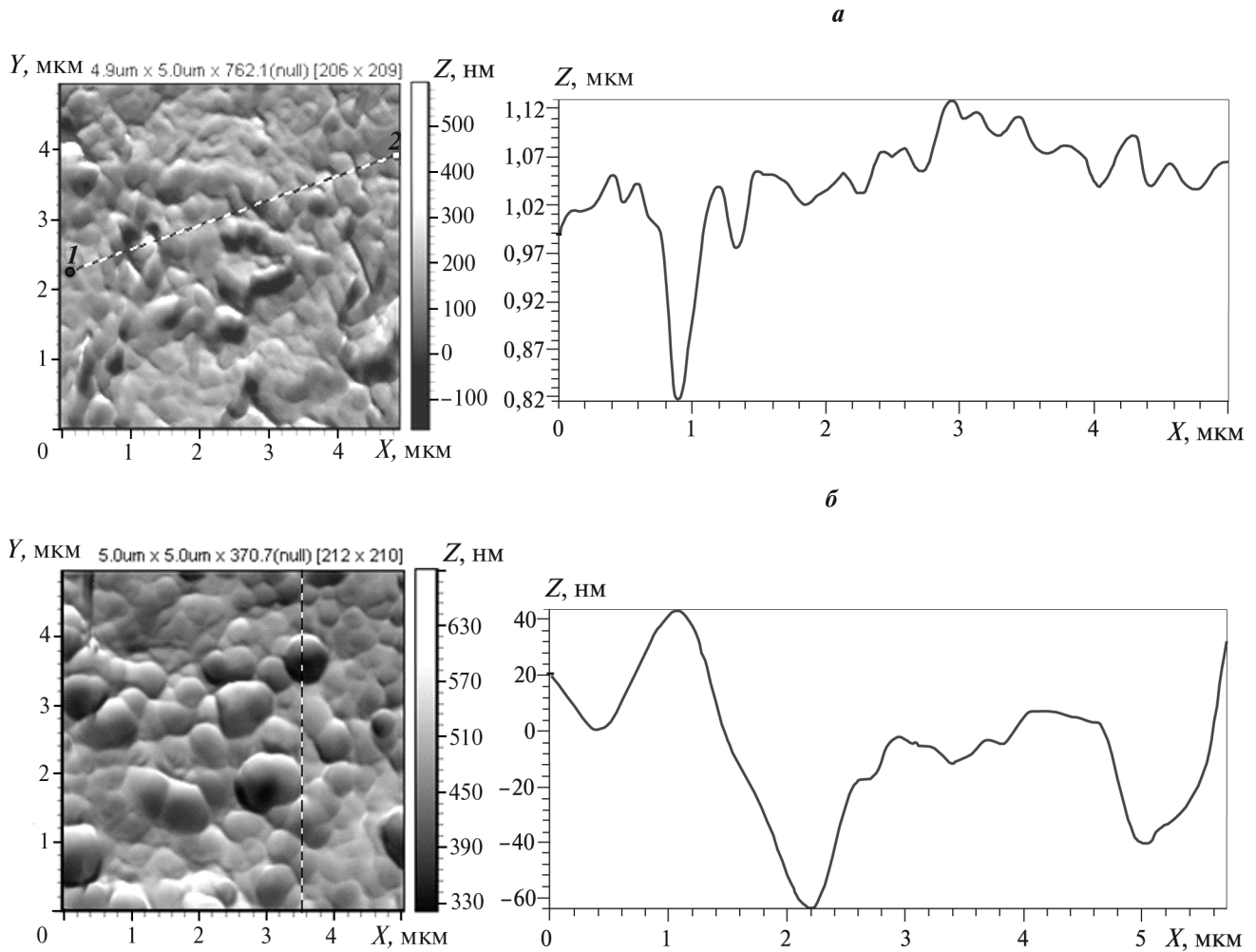


Рис. 3. Топография поверхности и профиль сечения исходного образца графита (*a*) и модифицированного ионно-ассистированным нанесением Sr-покрытия в течение 1 ч (*б*)

атомно-силовой микроскопии в контактном режиме (с помощью многофункционального сканирующего атомно-силового микроскопа NT 206) с использованием программы Surface Explorer для получения двух- и трехмерных изображений поверхности и определения ее шероховатости.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Топография поверхности модифицированного графита

Топография поверхности исходного и модифицированного путем нанесения Sr-покрытий образцов графита изображена на рис. 3 и 4, а ее характеристики представлены в табл. 1.

Установлено, что средняя шероховатость площадок исходного графита размером 25 мкм^2 составляет $24,27 \text{ нм}$. После нанесения Sr-покрытия в

течение 1 ч она уменьшается на $\sim 28 \%$. Далее с ростом времени средняя шероховатость возрастает и после 3 ч становится сопоставимой с показателем исходного образца, а через 12 ч достигает значения $34,36 \text{ нм}$ ($\sim 141,5 \%$ от исходного).

Наблюдаемые при этом рельефы поверхности графита без покрытия и модифицированного отличаются друг от друга. Поверхность исходного образца представляет собой ансамбль «холмов» схожей высоты (см. рис. 3, *a*); показатель шероховатости $\sim 24 \text{ нм}$. После нанесения Sr-покрытия в течение 1 ч на профилях сечения в углублениях между выступами появляются неоднородности с очень высокой «местной» шероховатостью (см. рис. 3, *б*), что при уменьшении общего по площадке перепада высот, а следовательно, и шероховатости ведет к ее повышению в целом. Это может свидетельствовать о том, что материал пленки в начале процесса осаждения как бы скатывается в углубления между естественными неровностями поверхности графитовой

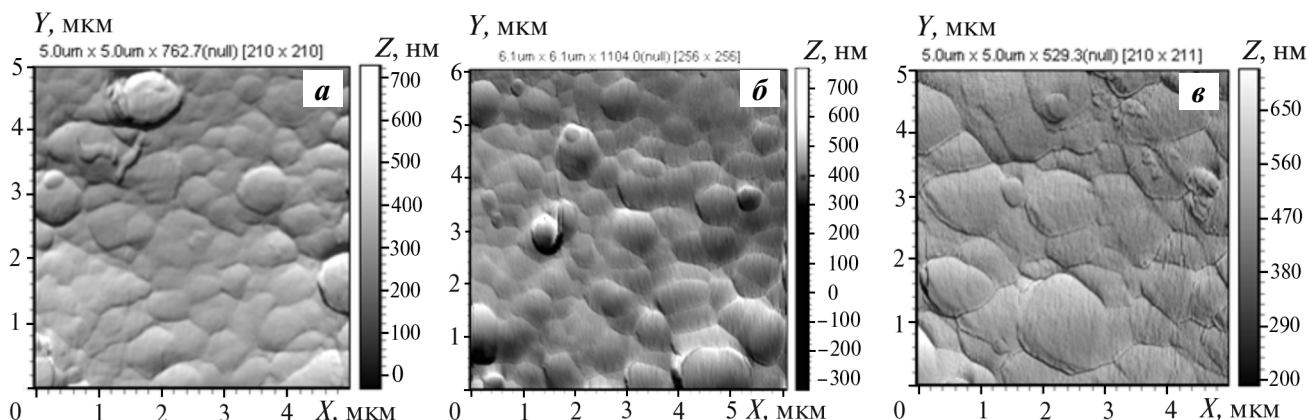


Рис. 4. Топография поверхности графита, модифицированного путем нанесения Cr-покрытий в течение 3 (а), 6 (б) и 12 ч (в)

подложки. При увеличении времени нанесения, а значит, и толщины покрытия эти новообразования растут, постепенно заполняя имеющиеся углубления, и при достижении некоторой толщины превышают по величине естественные высоты на поверхности исходного графита. При этом шероховатость возрастает (см. рис. 4, в) и становится в 1,4 раза больше, чем в исходном образце.

Т а б л и ц а 1

Характеристики топографии поверхности исходного и модифицированного графита

Покрытие	Время нанесения, ч	Средняя шероховатость, нм	Отношение полная/проективная площадь
Отсутствует	—	24,27	1,06
Хром	1	17,38	1,05
	3	23,71	1,04
	6	28,43	1,05
	12	34,36	1,07

2.2. Элементный состав

На рис. 5 представлены экспериментальный (сплошная кривая) и восстановленный с применением моделирующей программы RUMP (штриховая) спектры РОР ионов гелия от образца графита с нанесенным Cr-покрытием. Из приведенных данных следует, что в покрытии кроме хрома присутствуют кремний, кислород и углерод. Более того, при моделировании экспериментального спектра РОР выявлено, что в состав покрытия входят также атомы водорода. Последнее было подтверждено в независимых опытах с применением резонансной

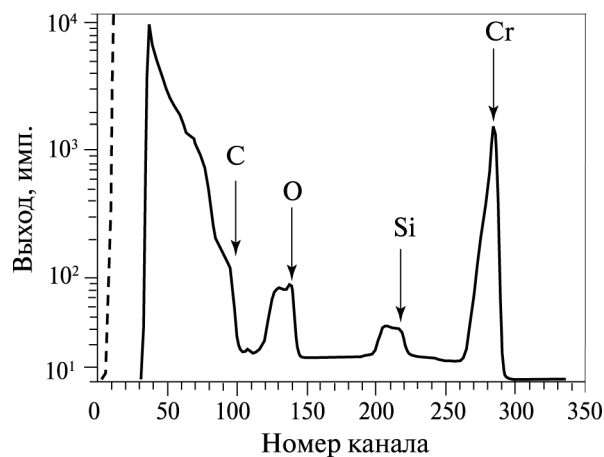


Рис. 5. Энергетические спектры РОР ионов He⁺ с энергией 1,4 МэВ от образца графита с нанесенным на его поверхность хромом с энергией ассистирования 10 кэВ

Сплошная кривая – экспериментальный спектр, штриховая – смоделированный с применением программы RUMP

ядерной реакции $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$, происходящей при взаимодействии водорода с ионами N⁺ (энергия – 6,4 МэВ, ширина резонанса – 1,86 кэВ) [14, 15]. Наличие в изучаемых покрытиях водорода, кислорода и углерода, как мы полагаем, связано с их попаданием в поток атомов материала покрытия в процессе его роста из атмосферы вакуумной камеры, откачиваемой диффузионным паромасляным насосом. Появление в покрытиях кремния в концентрации, достигающей нескольких ат. %, обусловлено, по-видимому, эффектом «очистки» приповерхностной области графитовой подложки от примесных атомов Si в результате встречной диффузии, аналогично тому, как это наблюдалось с диффузией атомов Ca и S из резины в металлопокрытия, осаждаемые на эластомер методом ИАНПУС [11].



Таблица 2

Значения равновесного краевого угла смачивания поверхности исходного графита и графита с осажденным хромом

<i>h</i> , нм	РКУС, град	Отн. изменение РКУС, %
0	59,3	—
320	58,9	−0,7
540	59,8	0,8
700	67,8	14,3
1050	62,9	6,1

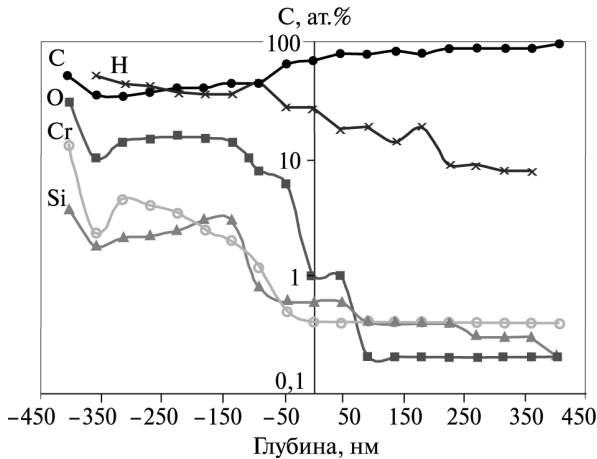


Рис. 6. Изменение концентрации элементов по глубине в системе хром—графит, полученное моделированием на основе экспериментальных данных РОР

На рис. 6 представлено распределение элементов в покрытии и подложке, полученное в результате восстановления экспериментального спектра РОР (см. рис. 5). Содержание Cr снижается с 10 ат. % на поверхности покрытия до ~ 0,6 ат. % в области межфазной границы раздела покрытие—подложка, обозначенной как положение исходной поверхности подложки. При этом атомы хрома с концентрацией ~ 0,5 ат. % обнаруживаются в графитовой подложке на глубине > 350 нм, что свидетельствует о его радиационно-стимулированной диффузии в подложку в ходе осаждения покрытия, так как проективный пробег и страглинг пробега ионов Cr⁺ с *E* = 10 кэВ в графите составляют ~11 и ~2,6 нм соответственно [16].

Профили распределения атомов О и Cr по глубине схожи, однако доля кислорода в покрытии выше в 6–9 раз. В графите, начиная с глубины ~100 нм и более, концентрация О ниже в ~ 3 раза по сравнению с Cr. Что касается водорода и углерода, то их количества в покрытии соизмеримы, достигая на разных глубинах 40–50 ат. %. Вместе с тем, в отличие от систем покрытие—сталь, —алюминий, —кремний, в которых водород локализуется только в металлопокрытиях [14], при использовании графитовой подложки наблюдается его проникновение с концентрацией до 8–9 ат. % в глубь графита до ~350 нм.

2.3. Краевой угол смачивания

Как следует из данных табл. 2, модифицирование графита нанесением покрытий на основе хрома приводит к гидрофобизации его поверхности.

Можно полагать, что при росте толщины покрытия (*h*) неровности на поверхности графита

заполняются наносимым материалом и при *h* ≥ 400 нм аддитивный вклад материала, диффундирующего из подложки на поверхность, становится малым, т. е. элементный состав поверхности покрытий стабилизируется. Следовательно, изменение РКУС с увеличением *h* обусловлено изменением шероховатости поверхности (см. табл. 1), что вполне удовлетворительно описывается формулой Дерягина—Венцеля [17].

Заключение

С использованием метода резерфордовского обратного рассеяния определен элементный состав хромовых покрытий, нанесенных на графит. Выявлено, что в них кроме атомов хрома присутствуют водород, углерод и кислород из остаточных газов камеры, в которой наносилось покрытие, а также примеси кремния. Послойный элементный анализ поверхности структур покрытие—графит показал, что процесс ИАНПУС сопровождается взаимной диффузией компонентов осаждаемого покрытия в глубь графита, а атомов Si — из объема графита на поверхность формируемой структуры покрытие—подложка.

Проведенные исследования топографии и смачиваемости водой поверхности графита, модифицированного нанесением Cr-покрытия разной толщины с применением метода ИАНПУС, показали, что на гидрофобность хромового покрытия влияют его элементный состав и шероховатость, которая растет с увеличением его толщины. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о возможности формирования поверхности графитовых изделий с заданным равновесным краевым углом смачивания водой, управляя композиционным составом и шероховатостью поверхности.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Белорусского республиканского фонда
фундаментальных исследований (проект Ф06-300).*



Литература

1. Witke T., Schuelke T., Berthold J. et al. // Surf. Coat. Technol. 1999. Vol. 116-119. P. 609.
2. Gotoh Y., Kagamimori K., Tsuji H., Ishikawa J. // Ibid. 2002. Vol. 158-159. P. 729.
3. Ueda M., Lepienski C.M., Rangel E.C. et al. // Ibid. Vol. 156. P. 190.
4. Orfert M., Richter K. // Ibid. 1999. Vol. 116-119. P. 622.
5. Картер Г., Коллигон Д., Ташлыков И.С. // Перспективные материалы. 1999. № 1. С. 5.
6. Wolf G. // Surf. Coat. Technol. 1990. Vol. 43-44. P. 920.
7. Colligon J. // J. Vac. Sci. and Technol. 1995. Vol. 13. P. 1649.
8. Ostrovskaya L.Yu., Dementiev A.P., Kulakova I.I., Ralchenko V.G. // Diamond and Related Materials. 2005. №3-7. P. 486.
9. Тульев В.В., Ташлыков И.С. // Матер. VI Междунар. науч. конф. «Взаимодействие излучения с твердым телом» (Минск, 28–30 сент. 2005 г.). Минск: БГУ, 2005. С. 270.
10. Pauleau Y. // Materials and processes for surface and interface engineering: NATO ASI Ser. London: Kluwer Acad. Publ., 1995. Vol. 290. P. 475.
11. Tashlykov I.S., Kasperovich A.V., Wolf G.K. // Surf. Coat. Technol. 2002. Vol. 158-159. P. 498.
12. Пат. 2324 (Респ. Беларусь). Способ нанесения покрытий / И.С. Ташлыков, И.М. Белый. 1999.
13. Doolittle L.R. // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. 1985. Vol. B9. P. 227.
14. Тульев В.В., Ташлыков И.С. // Физика и химия обраб. материалов. 2005. №3. С. 54.
15. Tashlykov I.S., Zukowski P.V., Baraishuk S.M., Mikhalkovich O.M. // Rad. Effects and Defects in Solids. 2007. Vol. 162, № 9. P. 637.
16. The stopping and range of ions in solids / Eds. J.E. Ziegler, J.P. Biersak, U. Littmark. Oxford: Pergamon Press, 1985. Vol. 1.
17. Кутенов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумное, плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука, 2004.

РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕТАЛЛООКСИДНЫХ ПОРОШКОВ ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ ДИСПЕРГИРУЮЩИХ ДОБАВОК

© 2008 г. Д.И. Рыжонков, В.В. Левина¹, Э.Л. Дзидзигури, Е.Н. Хрустов

Кафедра высокотемпературных процессов, материалов и алмазов
Государственный технологический университет «Московский институт стали и сплавов»¹

УДК 621.762.242

Рассмотрено влияние добавок трудновосстановимых оксидов Al_2O_3 и MgO на дисперсность и морфологию наноразмерных композиций на основе никеля и меди в ходе их получения химическими методами. Сформулированы условия направленного синтеза металлооксидных нанопорошков (с учетом природы и количества оксидной фазы), получения прекурсоров и кинетические характеристики их металлизации. Выявленные закономерности создают предпосылки для направленного конструирования металлооксидных нанопорошковых материалов с заданными дисперсностью и составом методами химического диспергирования

The effect of additives of hard-reducing oxides Al_2O_3 and MgO on dispersiveness and morphology of metal-oxide nanosized compositions on the Ni and Cu bases during their production by chemical methods has been considered. The conditions of directional synthesis of metal-oxide nanopowders (taking the nature and amount of oxide phase into account), production of precursors and the kinetic characteristics of their metallizing are formulated. The regularities found create the preconditions for directional formation of metal-oxide nanopowders with the set particle size and the composition by chemical-dispersion methods.

¹ 119049, Россия, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4. Тел.: (495) 237-22-26. E-mail: alexlevin44@mail.ru.