

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В ПОКРЫТИЯХ НА ОСНОВЕ W, ПОЛУЧЕННЫХ НА ЭЛАСТОМЕРЕ МЕТОДОМ ИОННО-АССИСТИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ

В.В. Тульев¹⁾, О.Г. Верес²⁾, И.С. Ташлыков²⁾

¹⁾ Белорусский государственный технологический университет
220630 Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13а, тел. (017)2271091, факс. (017)2276217, 2261075,
e-mail: physics@bstu.unibel.by

²⁾ Белорусский государственный педагогический университет им. М.Танка,
220050, Минск, ул. Советская 18, тел. (017)2264806, факс. (017)2264024,
e-mail: tashl@bspu.unibel.by

В данной работе с помощью резерфордовского обратного рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии был проведен анализ структуры и химической связей в покрытиях, полученных на эластомере ионно-ассистированным осаждением покрытий на основе W в условиях самооблучения. Плотность ионного тока составляла ~ 4-5 мкА/см², интегральный поток облучающих ионов - 2·10¹⁷ ион/см², ускоряющая разность потенциалов 20 кВ. Проведенные исследования позволили установить, что создаваемые покрытия содержат помимо металлического W, оксидные и карбидные фазы типа WC, WO₂ и WO₃, а также углерод в виде графита.

Введение

В последнее время получили развитие методы ионно-плазменного нанесения упрочняющих, защитных, декоративных, проводящих, изолирующих и других покрытий на материалы и изделия. Актуальной проблемой является создание защитных покрытий на эластомере с целью увеличения износостойкости поверхности, снижения коэффициента трения, повышения стойкости к воздействию агрессивных сред, изменения смачиваемости поверхности.

Методика эксперимента

Для осаждения покрытий на эластомер (резина марки 7-ИПР-1068) нами использовался метод ионно-ассистированного осаждения металлосодержащих покрытий в условиях самооблучения [1]. На эластомер осаждалось покрытие на основе W. Плотность ионного тока при осаждении составляла ~ 4-5 мкА/см², интегральный поток облучающих ионов - 2·10¹⁷ ион/см², ускоряющая разность потенциалов - 20 кВ. Осаждение происходило при вакууме в мишенной камере ~ 10⁻² Па.

Распределение элементов по глубине исследовалось с помощью метода резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия (ROP). Концентрационные профили распределения элементов по глубине строились на основе моделирования спектров ROP с использованием компьютерной программы RUMP [2].

Анализ химической связей проводился с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре "Leybold" WG с использованием MgK_α-излучения. Послойный анализ образцов проводился с помощью травления ионами Ag⁺. В качестве маркера для определения точного значения энергетической линии на спектре использовался сигнал Au_{4f}.

Для анализа химических связей с участием атомов компонентов формируемых покрытий осуществлена обработка фотоэлектронных спектров по участкам, соответствующим определенной спектральной линии. Проводились вычитание

фона и последующее разложение спектральной линии на составляющие с помощью функций Гаусса. Обработаны спектральные линии фотоэлектронных, эмитированных из соответствующих электронных состояний атомов C1s_{1/2}, O1s_{1/2}, W4f_{7/2}, по спектрам, снятым от поверхности образца и на глубинах 10±5, 20±5, 30±5 нм, соответствующих различным временам ионного травления.

Результаты и обсуждение

Концентрационные профили распределения компонентов по глубине в сформированных покрытиях, полученные на основе моделирования спектров ROP ионов гелия, представлены на рис.1.

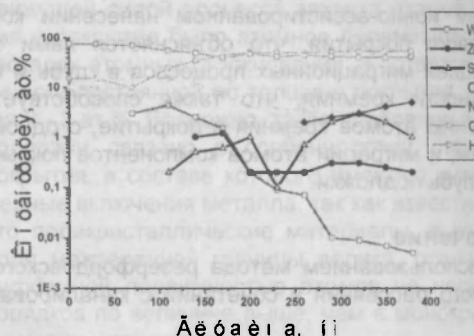


Рис.1. Концентрационные профили распределения компонентов по глубине в покрытии на основе W, осажденного на эластомер

Моделирование показало, что в состав сформированного покрытия входят кроме атомов вольфрама, атомы из подложки: азот, сера, цинк; а также атомы технологических примесей водорода, углерода и кислорода [3].

На рис.2 представлен фотоэлектронный спектр, снятый с глубины 10 нм покрытия. Результаты обработки спектров РФЭС от структур W/резина свидетельствуют о том, что по основным компонентам элементный состав, идентифицируемый этим методом, качественно согласуются

ся с данными, полученными в независимых опытах с использованием метода РОР ионов гелия.



Рис. 2. Спектр РФЭС от эластомера после ионно-ассистированного осаждения покрытия на основе W

На рис.3 представлен спектр C1s фотоэлектронов, снятый на поверхности покрытия. Спектр C1s может быть разложен на две составляющие. Максимумы составляющих спектральных линий расположены соответственно в интервалах энергий связи: 282.9–283.6 эВ и 283.9–284 эВ. Одна из них относится к графитоподобному углероду (в [4] даются для него значения 284.6 эВ, 284.25 эВ). Вторую составляющую можно интерпретировать как карбид вольфрама WC (для него в [4] дается значение 282.9 эВ). Графитоподобный углерод в анализируемом слое составляет ~ 35 %, остальное количество углерода в покрытии приходится на карбид WC. Наличие этих составляющих характерно и для спектров, полученных при анализе более глубоких слоев покрытия.

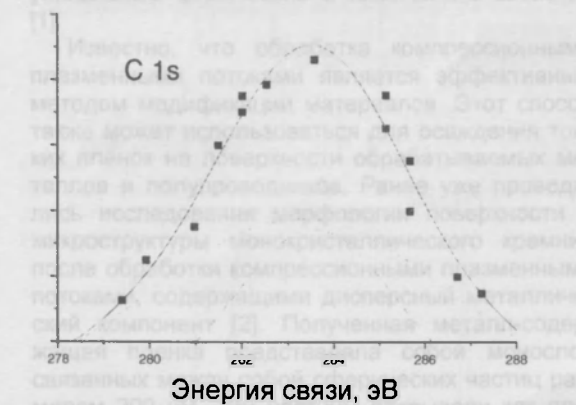


Рис. 3. РФЭС линия C 1s, полученная с поверхности эластомера, модифицированного ионно-ассистированным осаждением

На рис.4 представлен спектр O 1s фотоэлектронов, снятый на поверхности покрытия. Спектр O1s на поверхности образца может быть разложен на две составляющие с энергиями связи: 529.8–530.2 эВ и 533.0–533.3 эВ. Первая из них может относиться к оксидам вольфрама WO_2 и WO_3 (в [4] для них даны энергии связи 530.1 и 530.2 эВ соответственно). Вторую составляющую можно отнести к гидроксиду вольфрама WOH (для которого даны значения энергии связи 531.5 эВ [4]). Наличие этих составляющих характерно и для спектров, полученных при анализе более

глубоких слоев покрытия. На оксиды вольфрама на поверхности приходится ~ 45 % атомов кислорода.

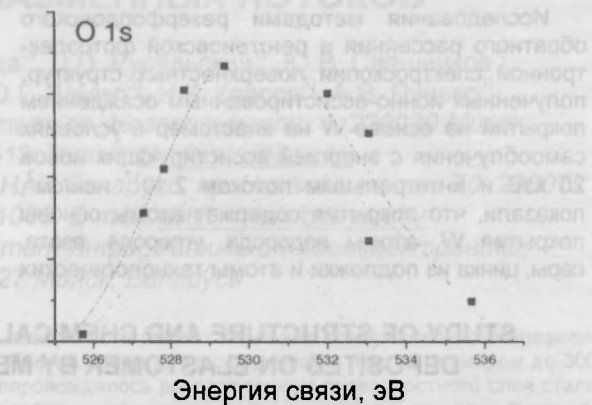


Рис. 4. РФЭС линия O 1s, полученная с поверхности эластомера, модифицированного ионно-ассистированным осаждением

На рис. 5 представлен фотоэлектронный спектр W4f, снятый на глубине 10 нм того же покрытия, сформированного на эластомере. Спектр W4f может быть разложен на три составляющие: 30.6–30.7 эВ, 35.5 эВ и 36.1 эВ. Первая составляющая относится к металлическому вольфраму (энергия связи 30.7 эВ [4]), вторая - к оксиду вольфрама WO_2 , третья - к оксиду вольфрама WO_3 . Наличие этих составляющих характерно и для спектров, полученных при анализе других слоев покрытия. С увеличением глубины также происходит суммарное изменение интенсивности сигнала, которая определяется концентрацией вольфрама в анализируемом слое, и интенсивностей отдельных составляющих.

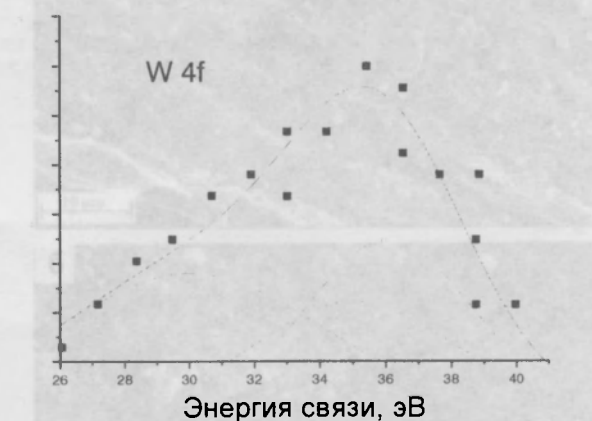


Рис.5. РФЭС линия W 4f, полученная на глубине 10 нм покрытия на эластомере, модифицированного ионно-ассистированным осаждением

Причем на поверхности ~ 45 % атомов вольфрама находится в металлическом состоянии, и с возрастанием глубины его содержание в этом состоянии несколько увеличивается. Металлическое состояние W может свидетельствовать о

наличии в составе формируемых покрытий преципитатов этого металла.

Заключение

Исследования методами резерфордовского обратного рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии поверхностных структур, полученных ионно-ассистированным осаждением покрытий на основе W на эластомер в условиях самооблучения с энергией ассистирующих ионов 20 кэВ и интегральным потоком $2 \cdot 10^{17}$ ион/см², показали, что покрытия содержат атомы основы покрытия W, атомы водорода, углерода, азота, серы, цинка из подложки и атомы технологических

примесей Н, С и О. При этом установлено, что создаваемые покрытия содержат помимо преципитатов W, оксидные и карбидные фазы типа WC, WO₂ и WO₃, а также углерод в виде графита.

Список литературы

1. Тульев В.В., Куликаускас В.С., Алов Н.В., Ташлыклов И.С. Физика и химия обработки материалов. – 1998. – № 4. – С. 33.
2. Doolittle L.R. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. – 1986. – V. B15. – P. 227.
3. Тульев В.В., Ташлыклов И.С. Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 3. – С. 54.
4. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия. – М.: Химия, 1984. – 256 с.

STUDY OF STRUCTURE AND CHEMICAL BONDS IN TUNGSTEN-BASED THIN FILMS DEPOSITED ON ELASTOMER BY MEANS OF SELF-ASSISTED DEPOSITION

V.V.Tuliev¹, O.G.Veress², I.S.Tashlykov²

¹Belarusian State Technological University, 13-a Sverdlova str., 220630 Minsk, Belarus, tel. (017)2271091, fax: (017)2276217, 2261075, e-mail: physics@bstu.unibel.by

²Belarusian State Pedagogical University, 18 Sovetskaya str., 220050 Minsk, Belarus, tel.: (017) 226-48-06, fax: (017)226-40-20, e-mail: tashl@bspu.unibel.by.

Analysis of chemical bonds and depth distribution of component in the tungsten-based thin films-elastomer structures constructed by means of self ion assisted deposition were carried out using the X-ray photoelectron spectroscopy in conjunction with Ar⁺-beam sputtering technique and RBS technique. W/rubber structures were prepared using 20 kV W⁺ ions irradiation during deposition on rubber W neutral fraction generated from vacuum arc plasma. The findings have allowed to determine the presence of metal W and W carbide and oxide fractions and structures based on C-C bond.

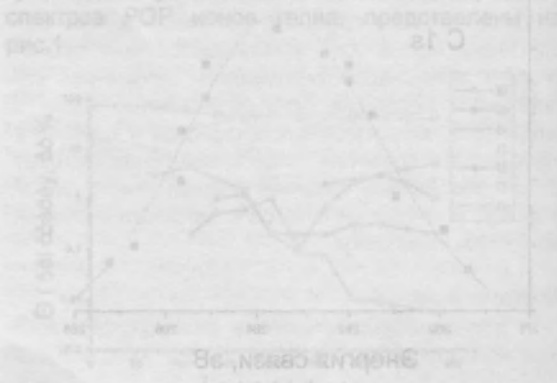


Fig. 2. XPS spectra of W 4f and C 1s core levels. The W 4f peaks are labeled with their corresponding chemical environments: W, WC, WO₂, and WO₃.

На рис. 2 представлено XPS-спектры W 4f и C 1s. W 4f-спектр имеет четыре пика, соответствующие различным химическим состояниям вольфрама: W, WC, WO₂ и WO₃. C 1s-спектр имеет один пик, соответствующий углероду. Эти данные подтверждают наличие в покрытиях соединений вольфрама и углерода.