Uzbek Journal of Physics

Vol.21(№5) 2019 PP.310-317

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ИОННОМ, ИОННО-ПЛАЗМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

В.Н. Арустамов, Р.Х. Ашуров, В.М. Ротштейн, Х.Б. Ашуров, И.Х. Худайкулов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А.Арифова АН РУз,
Дурмон йули 33, 100125, Ташкент, Узбекистан; arustamov@iplt.uz
(Получена 20.06.2019)

Вакуум-плазма усулида қоплама қоплашдан олдин наъмуна юзасини тозалаш усуллари келтирилган. Механик ва кимёвий тозалаш усуллари: иссиқлик таъсири ва милтиллама разряд ёрдамида ишлов бериш кўриб чиқилган. Наъмуналар сирт ҳолатини таҳлилий ўрганиш натижасида олинган ИК ва Раман спектрлари келтирилган. ИК ва КР спектрларининг интенсивлигини таҳлил қилиш асосида наъмуналар сиртини тозалик даражаси кўриб чиқилаётган тозалаш усулига боғлиқлигини кўрсатади.

В работе исследованы методы очистки поверхности подложек перед нанесением покрытий вакуумно-плазменными способами. Рассмотрены механический и химический способы очистки, термообработка и обработка тлеющим разрядом. Представлены ИК спектры и спектры комбинационного рассеивания (КР), полученные в результате аналитических исследований состояния поверхности образцов. На основе анализа интенсивностей ИК и КР спектров продемонстрирована зависимость степени чистоты поверхности образцов от применяемого метода очистки.

The paper presents methods of cleaning the surface of substrates before coating with vacuum-plasma methods. The mechanical and chemical cleaning methods are considered: heat treatment and glow discharge treatment. The IR and Raman spectra obtained from analytical studies of the surface state of the samples are presented. Based on the analysis of the intensities of the IR and Raman spectra, the dependence of the degree of surface purity of the samples on the cleaning method applied is demonstrated.

I. ВВЕДЕНИЕ

Как известно, вакуумно-плазменные технологии применяются для нанесения тонких функциональных покрытий на различные материалы (металлы, стекла, полимеры и др.). При этом свойства наносимых покрытий определяются как параметрами нанесения, так и состоянием поверхности подложки [1-4].

Наиболее важным параметром любого покрытия является его адгезия. Следует отметить, что при величине адгезии не выше 0.4 эВ на один атом, у осажденных атомов не происходит разрушения электронных оболочек и коллективизации электронов, а силы удержания атомов на поверхности типичны для сил Ван-дер-Ваальса, что характерно для случая физической сорбции. При значительных энергиях имеет место перераспределение электронов, что характерно для хемосорбции. Кроме того, возможен вид взаимодействия между инородными атомами с образованием новой фазы.

Результаты комплексных экспериментов по исследованию адгезии покрытий показали, что величина адгезии в значительной степени зависит от материалов

покрытия и подложки, при этом наибольшая адгезия имеет место в случае одноименных материалов и материалов, активных к кислороду.

Следует также учитывать топографию поверхности изделия, так как различные заусенцы, трещины и т.п. играют сугубо отрицательную роль при формировании будущих покрытий. В то же время степень шероховатости поверхности в определенных пределах, соответствующих технологическим требованиям, предъявляемым к процессу нанесения покрытий, увеличивает площадь фактического сцепления, что приводит к увеличению адгезии.

Решающим фактором для формирования покрытий с требуемыми свойствами и высокой адгезией является химическая чистота поверхности подложки (в идеале атомарно чистой), фактически определяющая уровень взаимодействия наносимого покрытия и материала изделия. Любые загрязнения поверхности изделия снижают уровень формируемой молекулярной адгезии и как следствие приводят к растрескиванию и отслаиванию наносимых покрытий на этих участках.

Таким образом, состояние поверхности изделия перед нанесением покрытия является основным фактором, определяющим качество, в том числе адгезию, наносимого покрытия и его работоспособность.

II. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

Выбор конкретного метода очистки поверхности изделия определяется с учетом свойств и характера загрязнений. На изделиях, как правило, остаются следы предыдущей обработки, в том числе различные масла, кислоты, щелочи, а также ворс, пыль и т.п. Правильное определение характера загрязнений способствует получению требуемых технических и эксплуатационных характеристик наносимых покрытий.

В процессе обработки металлических деталей используются различные смазочные материалы. Разнообразие используемых смазок вызвано наличием различных технологических процессов, используемых при обработке металлических деталей. В каждом конкретном случае для достижения оптимальных результатов используются вполне определенные смазочные материалы. Наиболее часто в качестве смазочных материалов при обработке металлов используются рецептуры из целого ряда органических и неорганических соединений. В основном они представлены жидкостями на основе воды и минеральных масел.

Как правило, поверхность металлических изделий после их изготовления покрыта жировыми загрязнениями и оксидной пленкой. Использование химической и электрохимической обработок позволяет значительно снизить степень загрязнения поверхности изделий. Обезжиривание проводят в щелочных растворах или органических растворителях для удаления жиров как животного, так и растительного происхождения, а также различных минеральных масел. Щелочи способствуют разложению жиров с образованием растворимых в воде солей жирных кислот и глицерин.

Следует отметить, что минеральные масла химически не разлагаются щелочами, но под действием сил поверхностного натяжения происходит разрушение пленки масла и образование капелек. В этом случае наличие в растворе поверхностно-активных веществ с моющими н эмульгирующими свойствами необходимо для полного освобождения поверхности металла от масла. Кроме того,

движение жидкости за счет нагрева или перемешивания раствора также способствует протеканию данного процесса.

Электрохимическое обезжиривание производится на катоде или аноде в растворах щелочей. При этом используемый состав подобен тому, что и при химическом обезжиривании. Эффективность электрохимического обезжиривания значительно выше химического обезжиривания.

Одним из этапов процедуры очистки поверхности изделия является ультразвуковая очистка. Ультразвуковой метод очистки обеспечивает быструю и качественную очистку изделий любой, в том числе сложной, конфигурации, а также позволяет удалить загрязнения, порой не поддающиеся удалению другими методами. При этом используются не токсичные органические растворители, а значительно более дешевые щелочные растворы. Кроме того, данный метод позволяет механизировать трудоемкие операции очистки.

III. ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦОВ ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ

Для обработки поверхности подложки непосредственно перед осаждением покрытия применяют электрофизический метод, а именно: очистку поверхности в тлеющем разряде в вакуумных условиях. В ходе технологического процесса очистки поверхности ионами тлеющего разряда в вакуумированную камеру, в которую предварительно помещены предназначенные к очистке изделия, напускается рабочий газ, как правило, аргон, в атмосфере которого формируется тлеющий разряд с параметрами, обеспечивающими необходимый режим очистки обрабатываемой поверхности. Характерный набор параметров может быть представлен давлением в камере 10^{-1}–10^{-2} Па, плотностью тока ионов до 8 мА/см^2 и напряжением на электродной системе 400–900 В. Такой режим обеспечивает удаление как хемосорбированной воды, так и тонких поверхностных загрязнений без нагрева глубинных слоев изделий.

Очистка изделий в плазме тлеющего разряда, после описанных выше процессов очистки, позволяет получить адгезию покрытий, сравнимую с когезионной прочностью подложек. При этом отпадает необходимость в предварительном нагреве изделий. Эффект очистки можно объяснить созданием на поверхности изделий активных центров адсорбции и адгезии, а также инициированием химического взаимодействия между материалом пленки и изделием.

Таким образом, плазменная обработка поверхности подложек перед нанесением покрытий в вакууме ведет не только к удалению поверхностных загрязнений, но и к модификации свойств поверхности, повышая ее адсорбционную и адгезионную активности, т.е. к созданию на поверхности изделий активных центров адсорбции и адгезии распыленных частиц, а также к упрочнению поверхности. При очистке поверхности в тлеющем разряде ее активность по отношению к парам металла может сохраняться и после разгерметизации камеры. Перед металлизацией такие изделия можно хранить на воздухе некоторое время. При повторной откачке камеры и напылении без очистки адгезия полученных покрытий достаточно высока. Это имеет существенное значение в технологическом процессе, так как позволяет, при необходимости, проводить подготовку поверхности изделий в одной камере, а последующее нанесение покрытия в другой.

При подготовке изделий к нанесению покрытий должны учитываться как свойства материала изделия, так и параметры нанесения покрытия, такие как

давление, мощность разряда, материал распыляемой мишени. Только правильная подготовка поверхности изделия обеспечивает получение качественных покрытий.

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Контроль состояния поверхности образцов после проведения соответствующей механической обработки осуществляли с помощью как оптических приборов типа микроскопа МИИ-4, так и с помощью сканирующего зондового микроскопа SOLVER NEXT (NT-MDT), позволяющего оценить степень шероховатости поверхности образца.

В качестве примера на рис. 1 представлены данные нанопрофилометрии по морфологии участка поверхности изделия.

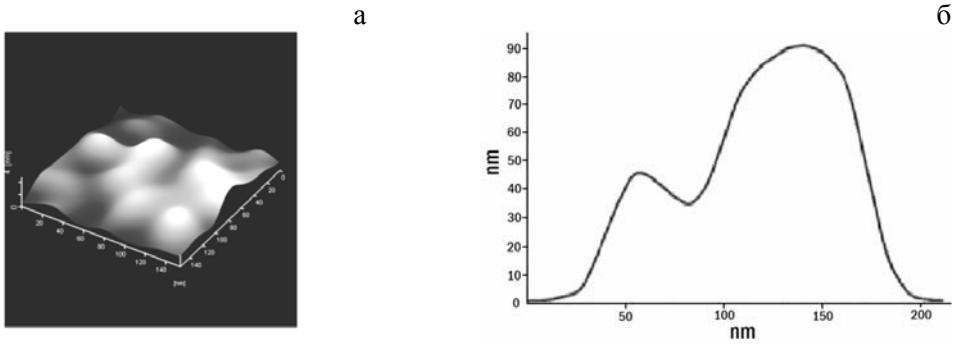


Рис. 1. Нанопрофилометрия участка поверхности образца (а) и профиль поверхности участка образца вдоль поперечного сечения (б).

Полученные с использованием атомно-силовой микроскопии данные позволяют определить изменение высоты рельефа исследуемого участка поверхности изделия и соответственно степень шероховатости его поверхности. Как видно из рисунка, для данного участка исследуемой поверхности максимальное изменение высоты рельефа поверхности составляет порядка 90 нм. Степень загрязнения поверхности образцов, в т.ч. наличие на поверхности различных окислов, масел и т.п., оценивали с использованием Фурье-спектрометра (Agilent Technologies Cary 640 Series FTIR Spectrometer), позволяющего проводить идентификацию неизвестных материалов, определять функциональные группы в органических и неорганических веществах, количественно определять компоненты в различных смесях. ИК Фурье-спектрометр предназначен для измерения оптических спектров органических и неорганических веществ по шкале волновых чисел в инфракрасном (ИК) диапазоне, а также для количественного анализа и контроля качества продукции в химической, нефтехимической, фармацевтической, пищевой и парфюмерной промышленностях, осуществления экологического контроля, криминалистической и других видов экспертиз.

Интерпретацию инфракрасных спектров проводили с использованием понятия характеристических частот. В отличие от простейших двухатомных молекул, в многоатомных молекулах колебания не относятся лишь к одной связи или группе атомов, напротив, все атомы молекулы находятся в движении, хотя бы и небольшом. Однако было экспериментально установлено, что присутствие в

молекуле определённых функциональных групп приводит к возникновению поглощения излучения характеристической частоты. Влияние остальной части молекулы при этом обычно не превышает 5%. Это наблюдение даёт возможность с высокой долей вероятности отнести ту или иную полосу поглощения к конкретной функциональной группе, присутствующей в молекуле.

Для получения объективной информации об эффективности используемых видов очистки состояние поверхности изделий анализировали с помощью ИК Фурье-спектрометра до и после каждого технологического цикла: до проведения процедур очистки; после всех указанных процедур очистки, за исключением очистки тлеющим разрядом, и после проведения очистки поверхности изделий тлеющим разрядом.

На рис. 2-4 представлены ИК-спектры поверхности изделия, полученные соответственно для указанных выше условий. Как видно из анализа полученных спектров, на поверхности изделия присутствует целый ряд различных загрязнений.

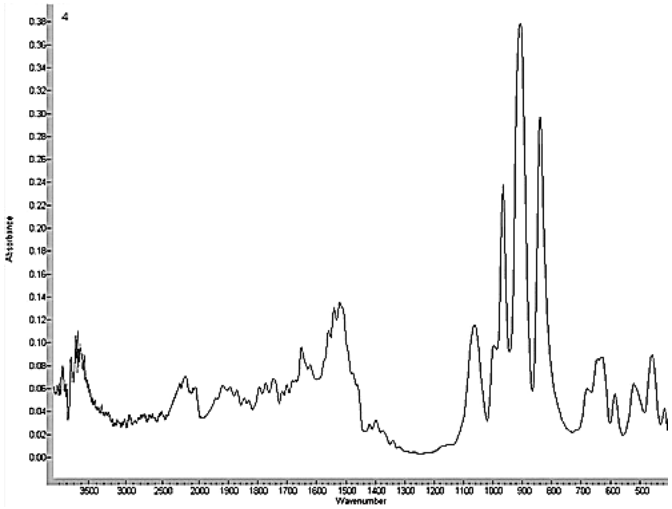


Рис. 2. ИК-спектр поверхности изделия, полученный до проведения процедур очистки.

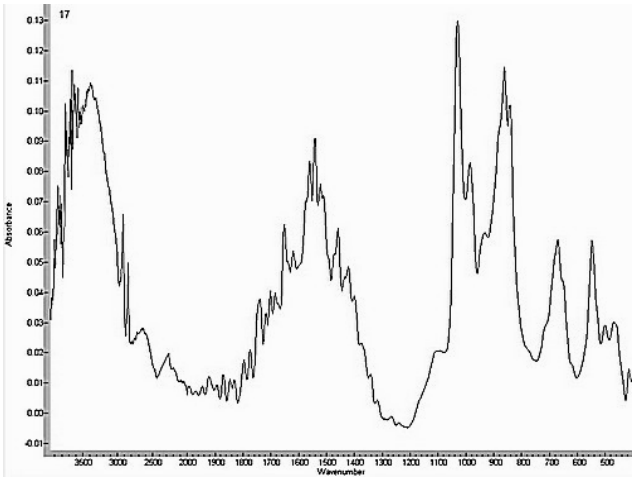


Рис. 3. ИК-спектр поверхности изделия, полученный после проведения всех процедур очистки, за исключением очистки тлеющим разрядом.

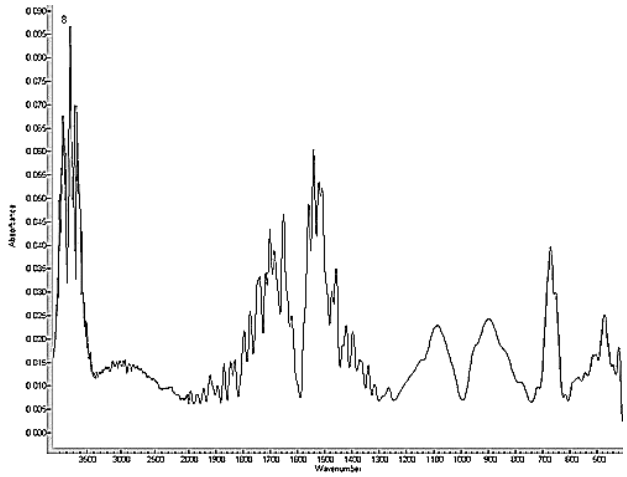


Рис. 4. ИК-спектр поверхности изделия, полученный после проведения процедуры очистки тлеющим разрядом.

Согласно литературным данным [5-8], можно предположить, что полосы поглощения в области 3400 $см^{-1}$, 1400 $см^{-1}$ и 400–600 $см^{-1}$ характерны для Fe_2O_3, полосы поглощения в области 3200 $см^{-1}$, 2900 $см^{-1}$ и 1300–1500 $см^{-1}$ характерны для масел минеральных, полосы поглощения в области 1600 $см^{-1}$ характерны для ароматических углеводородов, полосы поглощения в области 1500 $см^{-1}$ характерны для вызелина, а полосы поглощения в области 800–1000 $см^{-1}$ для парафина.

Анализ интенсивности соответствующих пиков приведённых выше ИК спектров позволяет оценить эффективность каждого этапа очистки поверхности изделия.

Следует отметить, что степень очистки различных видов загрязнений различна. Так, если степень очистки загрязнений, соответствующих частотам поглощения в области 1300–1500 $см^{-1}$, увеличилась в два раза, то степень очистки загрязнений, соответствующих частотам поглощения в области 800–1000 $см^{-1}$, увеличилась в девятнадцать раз.

Состояние поверхности изделий анализировали также с помощью Раман-спектрометра (InVia Raman Spectrometer) производства компании «Renishaw», Великобритания, обеспечивающего проведение как фундаментальных исследований, так и структурных исследований рутинного характера, в том числе обнаружение, идентификацию, качественный и количественный анализ различных органических и неорганических веществ. Аналогично исследованиям, проведенным с помощью ИК Фурье-спектрометра, для получения объективной информации об эффективности используемых видов очистки состояние поверхности изделий анализировали на Раман-спектрометре также с учетом проводимых технологических циклов очистки: после всех указанных процедур очистки, за исключением очистки тлеющим разрядом и после проведения очистки поверхности изделий тлеющим разрядом.

На рис. 5 и 6 представлены спектры комбинационного рассеяния (КР) поверхности изделия, полученные соответственно для указанных выше условий. Как и в случае исследований на Фурье-спектрометре, анализ полученных КР спектров указывает на наличие на поверхности изделия целого ряда различных загрязнений.

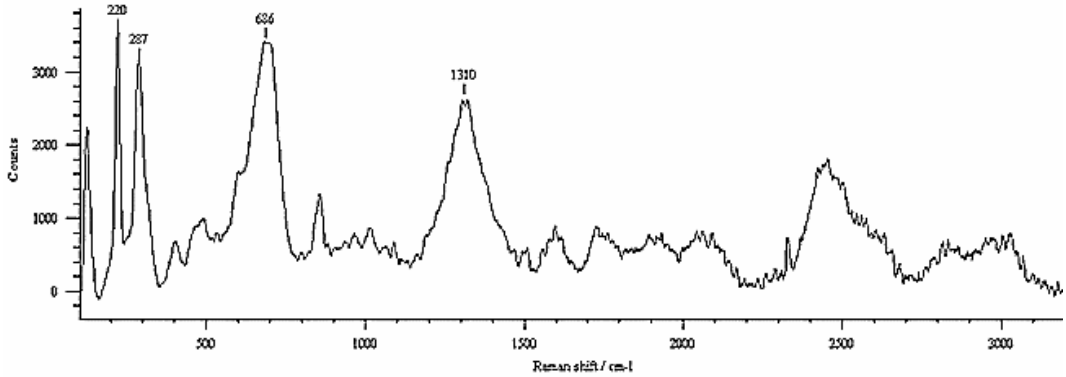


Рис. 5. Спектр комбинационного рассеяния (КР) поверхности изделия, полученный после всех указанных процедур очистки, за исключением очистки тлеющим разрядом.

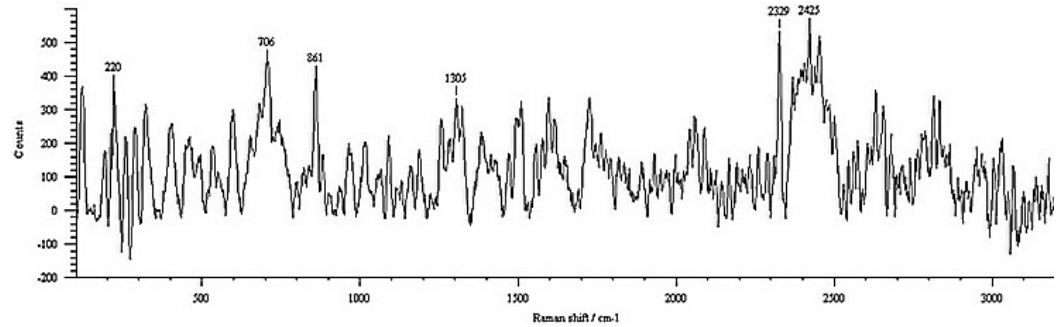


Рис. 6. Спектр комбинационного рассеяния (КР) поверхности изделия, полученный после проведения очистки поверхности изделия тлеющим разрядом.

Согласно литературным данным [9-13], можно предположить, что в КР спектрах частоты в области 1300 $см^{-1}$, 600 $см^{-1}$, 400 $см^{-1}$, 300 $см^{-1}$, 200 $см^{-1}$ характерны для Fe_2O_3, а частоты в области 1650 $см^{-1}$, 1450 $см^{-1}$, 1300 $см^{-1}$, 1000 $см^{-1}$ и 8200 $см^{-1}$ характерны для масел минеральных.

Анализ интенсивности соответствующих пиков, приведённых выше КР спектров позволяет оценить эффективность каждого этапа очистки поверхности изделия.

Как и в случае ИК спектров, сравнение КР спектров приводит к выводу о различной степени очистки присутствующих видов загрязнений. Так, если степень очистки от загрязнений, соответствующих частотам в области 200–300 $см^{-1}$, увеличилась в 10–12 раз, то степень очистки от загрязнений, соответствующих частотам в области 2500 $см^{-1}$, увеличилась в три раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.И. Кострижицкий В.Ф. Карпов, М.П. Кабаниченко и др. Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме (Москва, Машиностроение, 1991).
2. К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма: Введение в физику поверхности. (Ин-т автоматики и процессов упр. ДВО РАН) (Москва, Наука, 2006).
3. Р.Т. Галяутдинов, М.В. Елхин, Н.Ф. Кашапов, Вестник КГТУ (Казань), № 2, 335 (2010).

4. И.Ш. Абдуллин, А.А. Хубатхузин, Вестник КГТУ (Казань) № 11, 625 (2010).
5. Ш.Н. Алиева, А.М. Керимова, Р.Б. Абдуллаев, Т.Р. Мехтиев, Физика твердого тела **59**, вып. 3, 528 (2017).
6. F.Sh. Tehrani, V. Daadmehr, A.T. Rezakhani, R.H. Akbarnejad, S. Gholipour, J. Supercond. Novel Magnetism **25**, 2443 (2012).
7. A. Hannisdal, P.V. Hemmingsen, and J. Sjoblom, J. Industrial and Engineering Chemistry Research **44**(5), 1349 (2005).
8. R. M. Roehner, and F.V. Hanson, J. Energy and Fuels **15,** 756 (2001).
9. R. Korifi, Y. Le Dreau, J. Molinet, J. Artand, N. Dupuy, J. Raman Spec. **42**, 1540 (2011).
10. M.Q. Zou, X.F. Zhang, X.H. Qi, H.L. Ma, Y. Dong, C.W. Liu, X. Guo, H. Wang, J. Agric. Food Chem. **67**, 6001 (2009).
11. F.U. Farhad, K.M. Abedin, R. Islam, A.I. Talukder, A.F.M.Y. Haider, J. Appl. Sci. **9**, 1538 (2009).
12. С.М. Вовк, А.Н. Толстых, Л.М. Шарыгин, В.И. Денисов, В.Б. Подоведов, Атомная энергетика **69**, вып. 3, 185 (1990).
13. В.А. Викулов, В.В. Балашев, Т.А. Писаренко, А.А. Дмитриев, В.В. Коробцов, Письма в ЖТФ **38**, вып. 3, 87 (2012).