

Рисунок 3 – Активность фотокатализаторов, полученных в присутствии ЧАО.

Причина повышения фотокаталитической активности диоксида титана, полученного в присутствии ЧАО, по-видимому, связана с отклонениями от стехиометрического состава диоксида титана, а также с присутствием небольших количеств примесей N и C. Указанные примеси приводят к появлению дополнительных уровней в зонной структуре полупроводника, что ведет к сдвигу края поглощения образцов в видимую область и, как следствие, увеличению фотокаталитической активности под действием видимого света.

## МЯГКАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ ИОНОВ ПРОПАНА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ АДГЕЗИИ $\alpha$ -C:H ПЛЕНОК НА ГЕРМАНИИ (Ge)

*А.С. ЗОЛКИН, А.И. СЕМЕРИКОВА*

Новосибирский государственный университет

E-mail: [zolkinas@gmail.com](mailto:zolkinas@gmail.com)

**Введение.** Аморфные углеродные гидрогенизированные ( $\alpha$ -C:H) пленки рассматриваются как перспективные покрытия для оптики ИК [1]. Повышение адгезии при сохранении оптических свойств, твердости – важная задача. Связывающий переходной слой между подложкой и пленкой формируется в результате взаимодействия атомов верхнего слоя подложки и осаждаемых частиц. Однако перепады температуры и механические нагрузки вызывают напряжения, часто превосходящие силы, связывающие покрытие с основой. В результате – отслоение покрытия. Возможным решением является усиление связи между основой и осаждаемым материалом за счет имплантации ионов углерода в материал подложки [1-3]. В этом случае толщина переходного слоя существенно увеличивается, сцепление между атомами подложки и атомами покрытия возрастает. Цель работы – исследовать влияние мягкой имплантации ионов пропана на адгезионные, механические и оптические свойства  $\alpha$ -C:H пленок на Ge.

**Методика синтеза.** Камера откачивалась до остаточного давления  $10^{-3}$  Па. В процессе синтеза давление составляло примерно  $5 \cdot 10^{-3}$  Па. Мы использовали ионный источник (ИИ) с азимутальным дрейфом электронов. Энергия ионов менялась от 0,5 до 5 кэВ. В область ионизации подавался пропан ( $C_3H_8$ ). Для очистки поверхности подложки от адсорбированных атомов и молекул проводилась обработка ионами аргона с энергией 0,5 – 0,6 кэВ в течение 5 мин.

Для выяснения влияния мягкой имплантации на свойства пленки применили три режима напыления. В первом режиме (А) пленки осаждались из ионных пучков с энергией примерно 0,6 кэВ. Во втором режиме (В) пленку синтезировали в два этапа: 1 – адгезионный подслой формировался ионами рабочего газа с энергией примерно 3-5 кэВ. Затем синтез продолжался при энергии пучка 0,6 кэВ. В третьем режиме (С) пленки напылялись из ионных пучков с энергией 3-5 кэВ.

**Методика исследования.** Твердость покрытия определялась методом наноиндентирования на сканирующем нанотвердомере «НаноСкан-3D». Адгезионную прочность пленок оценивали по критической нагрузке их отслоения от подложки при склерометрии с переменной нагрузкой. Морфологию поверхности образцов исследовали методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Моделирование мягкой имплантации проводили в программе SRIM TRIM.

**Результаты и обсуждение.** Глубина проникновения ионов углерода с энергией 40 кэВ значительна – порядка 100 нм [2]. Имплантация при высоких энергиях (10 – 50 кэВ) приводит к возникновению дефектов, нарушению структуры подложки. Это влияет на оптические и др. свойства готового продукта. Мы провели моделирование процесса имплантации ионов углерода с энергией от 0,5 до 5 кэВ в германий с целью выяснить глубину проникновения таких ионов и, соответственно, толщину формируемого подслоя. Ионы углерода формируются в плазме ионного источника наряду с ионами углеводородов – фрагментов молекулы пропана [3]. На рис. 1(а) приведен результат моделирования проникновения одной тысячи ионов углерода с энергией 3 кэВ при бомбардировании поверхности Ge в одну точку. Видно, что ионы проникают на глубину до 15-20 нм. Аналогичные расчеты для ионов  $C^+$  с энергией 0,5 кэВ дают глубину проникновения 2-3 нм. Таким образом моделирование процесса мягкой имплантации доказывает увеличение толщины переходного слоя, это может оказать существенное влияние на улучшение адгезионной прочности покрытия.

С целью проверки гипотезы улучшения адгезии и сохранения качества покрытия мы применили режим В. На первом этапе мы осуществили мягкую имплантацию ионов рабочего газа ( $C_3H_8$ ), энергия пучка была примерно 3-5 кэВ. На втором этапе в режиме В мы понижали энергию ионов до 0,5 кэВ для эффективного синтеза *a*-C:H пленки. Данной энергии ионов достаточно для осуществления C-C связи осаждаемого материала с адгезионным слоем. В результате многократной склерометрии с переменной нагрузкой пленки с адгезионным слоем не отрывалась при максимальной возможной нагрузке – 50 мН. При этом твердость покрытий составила от 15 до 20 ГПа. Оказалось, что твердость зависит от времени синтеза адгезионного слоя. Толщина покрытий – до 1  $\mu$ м.

Отметим, что напыление при энергии ионного пучка 3 кэВ (режим С) обеспечивает хорошую адгезию при высокой скорости синтеза – 1,1 – 1,3  $\text{\AA}/\text{сек}$ . Однако, твердость покрытия в этом случае не превышает твердости подложки и составляет около 10 ГПа. При осаждении ионов с энергией 0,5 – 0,6 кэВ на германий без адгезионного слоя (режим А) твердость покрытия оказалась выше – от 13,5 до 16 ГПа. Однако адгезия таких пленок значительно слабее: отрыв происходит при нагрузке 10 мН. Скорость роста покрытия – примерно 0,3  $\text{\AA}/\text{сек}$ .

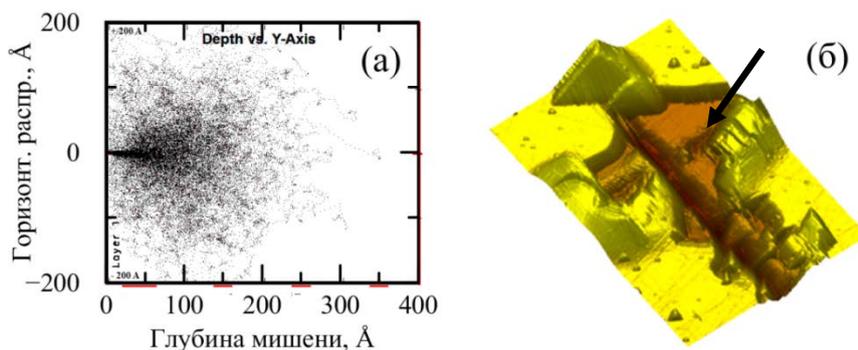


Рисунок 1 – (а) Моделирование имплантации ионов углерода в германий методом Монте-Карло (программа SRIM TRIM). (б) СЗМ изображение поверхности покрытия, синтезированного без адгезионного подслоя (режим А). Стрелка указывает на область, где произошел отрыв покрытия при склерометрии с переменной нагрузкой

**Выводы.** Установлено, что формирование адгезионного подслоя ионным пучком из  $C_3H_8$  с энергией – 3-5 кэВ способствует увеличению адгезионной прочности напыляемого покрытия, толщина переходного слоя при этом может составлять до 15-20 нм. Последующий синтез при энергии пучка до 0,6 кэВ позволяет повысить твердость покрытия до 20 ГПа.

*Авторы выражают благодарность В.А. Володину, С.Ю.Чепкасову, М.Н. Хомякову за помощь при работе на диагностической аппаратуре. Работа выполнена при поддержке Проекта НГУ: Стратегические академические единицы (САЕ) «Нелинейная фотоника и квантовые технологии 2016 – 2017».*

#### **Список литературы**

1. Akit K., Ahish V., Niranjana Reddy K., et al. Synthesis of high hardness IR optical coating using diamond-like carbon by PECVD at room temperature // *Diamond & Related Materials*. – 2017. – Vol. 78 – P. 39–43.
2. Nusupov K. Kh., Beisenkhanov N. B., Valitova I. V., et al. Structural Studies of Thin Silicon Layers Repeatedly Implanted by Carbon Ions // *Physics of the Solid State*. – 2005. – Vol. 48. – No. 7. – P. 1255–1267.
3. Murmu P. P., Markwitz A., Sushke K., Futter J. A novel radial anode layer ion source for inner wall pipe coating and materials modification – Hydrogenated diamond-like carbon coatings from butane gas // *Review of Scientific Instruments*. – 2014. – Vol. 85. – P. 085118.

### **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРА В ГАЛОГЕНМОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ НА ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИН И РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ**

*К.В. СУХАРЕВА<sup>1,2</sup>, И.А. МИХАЙЛОВ<sup>1,2</sup>, Ю.О. АНДРИАСЯН<sup>2</sup>, А.А. ПОПОВ<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> РЭУ им. Г.В. Плеханова

<sup>2</sup> Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

E-mail: aspirantras@mail.ru

Освоение и внедрение новых технологий в различных отраслях промышленного производства связано с потребностью в эластомерных материалах, обладающих сложным комплексом специфических свойств, обеспечивающих их работоспособность в экстремальных условиях. Серийно выпускаемые в настоящее время синтетические полимеры (эластомеры) не в состоянии полностью удовлетворить все возрастающие потребности различных отраслей промышленности в новых материалах.

С учётом вышеизложенного, актуальной задачей является расширение диапазона свойств серийно выпускаемых каучуков посредством их хлорирования по технологии механохимической галоидной модификации [1,2]. Из литературы известно, что посредством галоидной модификации каучуков удается получать резины с повышенной прочностью, масло-, бензостойкостью, негорючестью, адгезией, стойкостью к воздействию агрессивных сред и различных микроорганизмов для использования в резинотехнических изделиях с повышенными требованиями к долговечности.

Целью данной работы является изучение влияния содержания галогена (хлора) в галогенмодифицированных эластомерах на физико-механические свойства резин и резиновых смесей.