

УДК 539.1.06:539.23.234

В. В. Тульев¹, И. С. Ташлыков²¹Белорусский государственный технологический университет²Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка**ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ
ПО ГЛУБИНЕ В СТРУКТУРАХ Me/Be, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ
ИОННО-АССИСТИРУЕМОГО ОСАЖДЕНИЯ**

На подложки из бериллия наносились тонкие пленки на основе металлов (хром, титан, медь и вольфрам) методом ионно-ассистируемого осаждения в вакууме. Для реализации этого метода использовался ионный источник, создающий плазму вакуумного электродугового разряда, в которой одновременно генерируются положительные ионы и нейтральная фракция из материала электродов. Ионно-ассистируемое нанесение покрытий осуществлялось при ускоряющем напряжении 20 кВ. Плотность ионного тока составляла $\sim 6\text{--}20$ мкА/см², а интегральный поток облучающих ионов равен $(0,4\text{--}1,2) \cdot 10^{17}$ ион/см². В рабочей камере в процессе осаждения покрытий поддерживался вакуум при давлении $\sim 10^{-2}$ Па.

Элементный состав поверхности структур Me/Be, распределение элементов в покрытии изучались с применением метода резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия с $E_0 = 2,0$ МэВ при углах рассеяния, влета и вылета 165, 0, 15° соответственно. Для послойного элементного анализа элементного состава на поверхности и в объеме использовалась программа RUMP компьютерного моделирования экспериментальных спектров РОР.

Исследования показали, что на бериллии формируется поверхностная структура толщиной $\sim 50\text{--}60$ нм. В состав покрытия входят атомы осажденного металла (0,5–3,3 ат. %), атомы технологических примесей С (0,8–1,8 ат. %) и О (6,3–9,9 ат. %), атомы Ве из подложки. Установлено, что содержание кислорода в покрытии возрастает по сравнению с исходным образцом и достигает наибольшего значения при осаждении покрытия на основе Cr и Ti. А содержание углерода в покрытии уменьшается и достигает своего наименьшего значения при осаждении покрытия на основе W.

Ключевые слова: ионно-ассистируемое осаждение, бериллий, тонкие пленки, хром, титан, медь, вольфрам, РОР, элементный состав.

V. V. Tul'ev¹, I. S. Tashlykov²¹Belarusian State Technological University²Maxim Tank Belarusian State Pedagogical University**THE ELEMENTAL COMPOSITION AND DEPTH DISTRIBUTION
OF COMPONENTS OF STRUCTURES Me/Be OBTAINED
BY ION-BEAM ASSISTED DEPOSITION**

Thin films were applied on beryllium substrates on the basis of metals (Cr, Ti, Cu and W) using the method of the ion-assisted deposition in vacuum. Me/Be structures were prepared using 20 kV ions irradiation during the deposition on beryllium neutral fraction generated from vacuum arc plasma.

The density of ionic current at the deposition of the covering has changed in the range of 6 to 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, and the ion flow has changed in the range of $0.4 \cdot 10^{17}$ to $1.2 \cdot 10^{17}$ cm⁻². The deposition of the covering has occurred at the vacuum in the working chamber $\sim 10^{-2}$ Pa.

Rutherford back scattering and computer simulation RUMP code were applied to investigate the composition of the modified beryllium surface.

The Researches showed that the superficial structure is formed on beryllium by thickness $\sim 50\text{--}60$ nm. The covering composition includes atoms of the deposited metal (0.5–3.3 at. %), atoms of technological impurity carbon (0.8–1.8 at. %) and oxygen (6.3–9.9 at. %), atoms of beryllium from the substrate. It has been determined that the oxygen content in the coating increases in comparison with the initial sample and reaches its maximum value at the deposition of the coating based on Cr and Ti. And the carbon content in the coating decreases and reaches its minimum value at the deposition of the coating on the bases W.

Key words: ion-beam assisted deposition, beryllium, thin film, chromium, titanium, copper, tungsten, RBS, elemental composition.

Введение. Ионно-лучевые технологии являются перспективными методами модифицирования состава и свойств поверхности матери-

алов и изделий [1, 2]. Одним из таких методов считается метод ионно-ассистируемого осаждения, где в процессе осаждения покрытия

происходит одновременное облучение поверхности формируемой структуры ускоренными ионами материала покрытия [3].

Для реализации этого метода использовался ионный источник, создающий плазму вакуумного электродугового разряда, в которой одновременно генерируются положительные ионы и нейтральная фракция из материала электродов [4]. Нейтральная фракция требуемого материала, испаряясь во всех направлениях, осаждается и на подложке. Под действием разности потенциалов между подложкой и источником ионизированная фракция вытягивается из разрядного промежутка и в соответствии с направлением напряженности электростатического поля внедряется в поверхность подложки одновременно с осаждением на нее покрытия. Так происходит перемешивание атомов подложки с атомами осаждаемого покрытия, в результате чего формируется покрытие с высокой степенью адгезии к основе.

В процессе ионно-ассистированного осаждения покрытия в поверхностных слоях подложки происходят сложные физико-химические процессы, способные существенно изменить распределение элементов по глубине, структуру и свойства поверхности материала [4]. Изучение физико-химических процессов, протекающих на поверхности образцов, модифицированной осаждением металлосодержащих покрытий в условиях ионного ассистирования, вызвано необходимостью определения условий для получения покрытий с заданными свойствами.

В настоящей работе предпринята попытка определить характер распределения элементов в поверхностных слоях бериллия при осаждении тонких пленок на основе металлов (Me = Cr, Ti, Cu, W); установить особенности и закономерности процессов взаимопроникновения элементов покрытия и подложки.

Основная часть. Ионно-ассистированное осаждение покрытий осуществлялось при ускоряющем напряжении 20 кВ. Плотность ионного тока при этом составляла ~6–20 мкА/см². Время осаждения покрытий при всех режимах было одинаковым и равным ~30 мин. В рабочей камере в процессе осаждения покрытий поддерживался вакуум при давлении ~10⁻² Па.

Изучение элементного состава сформированных структур проводилось методом резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия. Энергия ионов гелия $E_0 = 2,0$ МэВ, угол рассеяния $\theta = 165^\circ$, угол влета $\theta_1 = 0^\circ$, угол вылета $\theta_2 = 15^\circ$. Относительная погрешность при определении слоевого содержания рассеивающих атомов $\varepsilon \approx 5\%$. На основе метода РОР был установлен композиционный состав покрытий, рассчитаны слоевые концентрации элементов покрытия. Распределение элементов по глубине

в анализируемом приповерхностном слое строилось на основе данных РОР с использованием компьютерного моделирования [5].

Среднее зарядовое число Q^* в ионном пучке вычислялось по эмпирической формуле, приведенной в работе [6]. Используя измеренные значения ионного тока и среднее зарядовое число, были рассчитаны интегральные потоки Φ ассистирующих ионов. Так же по среднему зарядовому числу находилась энергия E_i ассистирующих ионов, величина которой была использована в программе TRIM для расчета среднего проективного пробега R_p , стратглинга пробега ΔR_p ионов Cr⁺, Ti⁺, Cu⁺, W⁺ в бериллии и коэффициентов распыления бериллия S_{Be} , углерода S_C , кислорода S_O и металла S_{Me} соответствующими ионами. Рассчитанные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Рассчитанные данные Q^* , Φ , E_i , $R_p \pm \Delta R_p$, S_{Be} , S_O , S_C и S_{Me} для ионов Cr⁺, Ti⁺, Cu⁺, W⁺

Показатели	Ионы			
	Cr ⁺	Ti ⁺	Cu ⁺	W ⁺
Q^*	1,71	1,95	1,7	2,81
E_i , кэВ	34,2	39	34	56
Φ , ион/см ²	$1,2 \cdot 10^{17}$	$0,5 \cdot 10^{17}$	$1,2 \cdot 10^{17}$	$0,4 \cdot 10^{17}$
$R_p \pm \Delta R_p$, нм	37 ± 7	38 ± 7	31 ± 6	36 ± 5
S_{Be} , ат/ион	0,7	0,7	0,9	1,1
S_C , ат/ион	0,3	0,2	0,3	0,5
S_O , ат/ион	0,8	0,7	0,88	1,6
S_{Me} , ат/ион	4,3	1,7	10,5	8,9

Спектры РОР ионов гелия от исходного и модифицированных образцов показаны на рис. 1.

Обсуждая спектры в целом, отметим, что при всех режимах осаждения покрытий, основой которых являются Cr, Ti, Cu, W, наблюдается сдвиг сигнала от бериллия в сторону меньших номеров каналов. Такой эффект свидетельствует о появлении тонких пленок на поверхности образцов. При осаждении W сдвиг сигнала от подложки наименьший (2–3 канала). Малую толщину пленки на основе вольфрама мы объясняем тем, что при ассистировании осаждения покрытия на основе вольфрама ионами W⁺ процессы распыления протекают более интенсивно, чем при ассистировании соответствующих покрытий ионами Cu⁺, Ti⁺, Cr⁺. Этот эффект представляется вполне вероятным, так как коэффициент распыления поверхности ионами вольфрама наибольший (табл. 1). На всех экспериментальных спектрах РОР наблюдается сигнал от атомов кислорода, а также углерода. Следует отметить, что сигнал от атомов углерода уменьшается по сравнению с сигналом от немодифицированного образца, а сигнал от кислорода – увеличивается (рис. 2).

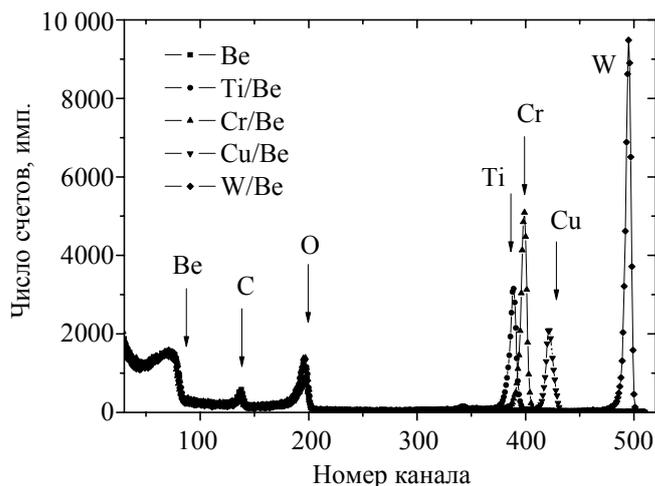


Рис. 1. Спектры ROP ионов гелия от Be и структур Me/Be

На основе спектров ROP ионов гелия были рассчитаны слоевые концентрации элементов, входящих в состав сформированных покрытий. Данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Слоевая концентрация элементов покрытия, полученного на бериллии

Образец	Слоевая концентрация, ат/см ²			
	Be	C	O	Me
Be	$1,04 \cdot 10^{18}$	$2,0 \cdot 10^{16}$	$5,8 \cdot 10^{16}$	—
Cr/Be	$0,86 \cdot 10^{18}$	$1,8 \cdot 10^{16}$	$9,9 \cdot 10^{16}$	$3,3 \cdot 10^{16}$
Ti/Be	$0,90 \cdot 10^{18}$	$1,6 \cdot 10^{16}$	$9,6 \cdot 10^{16}$	$2,2 \cdot 10^{16}$
Cu/Be	$1,03 \cdot 10^{18}$	$1,5 \cdot 10^{16}$	$6,7 \cdot 10^{16}$	$0,9 \cdot 10^{16}$
W/Be	$1,04 \cdot 10^{18}$	$0,9 \cdot 10^{16}$	$6,3 \cdot 10^{16}$	$0,6 \cdot 10^{16}$

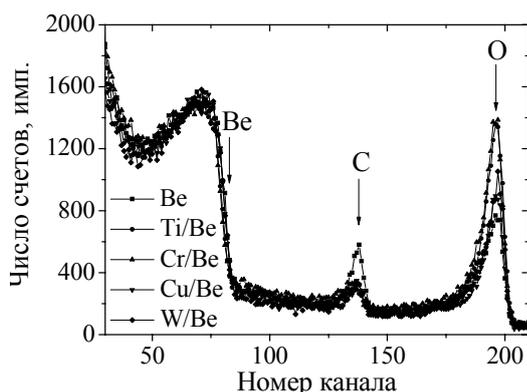


Рис. 2. Сигналы от атомов Be, C и O на спектрах ROP ионов гелия от образцов из бериллия до и после ионно-ассистируемого осаждения покрытий

Рассчитанные по экспериментальным спектрам ROP данные о слоевых концентрациях элементов покрытия подтверждают выводы об изменении содержания атомов углерода и кислорода в покрытии. Содержание кислорода в покрытии возрастает по сравнению с немодифицированным образцом и достигает наибольшего значения при осаждении покрытия на основе Cr и Ti. А содержание углерода в покрытии уменьшается и достигает своего наименьшего значения при осаждении покрытия на основе W. Содержание атомов C, O и W в образце W/Be меньше, чем в других образцах, что подтверждает вывод о более интенсивном процессе распыления поверхности формируемой структуры при ионно-ассистируемом осаждении покрытия на основе W (см. табл. 1 на с. 108).

Источниками дополнительных атомов кислорода и углерода, на наш взгляд, являются остаточные газы в вакуумной камере и летучая фракция вакуумного масла диффузионного паромасляного насоса. Осаждение O и C из остаточного вакуума обусловлено спецификой работы ионных источников вакуумно-электродуговой плазмы [4]. В момент прерывания электрической дуги источника, необходимой для генерации нейтральной и ионизированной фракций, происходит осаждение O и C на образцы из остаточных газов в вакуумной камере. Появление кислорода в покрытии можно также частично объяснить процессами окисления атомов металлов в электродуговой плазме.

На основе данных ROP с использованием компьютерного моделирования [5] были построены концентрационные профили распределения элементов по глубине в бериллии до (рис. 3, а) и после осаждения покрытия на основе хрома (рис. 3, б).

Моделирование спектров ROP показало, что на поверхности бериллия формируется покрытие толщиной ~50–60 нм, в состав осажденного покрытия входят атомы бериллия из подложки; атомы осажденного металла – хрома; а также атомы технологических примесей – углерода и кислорода.

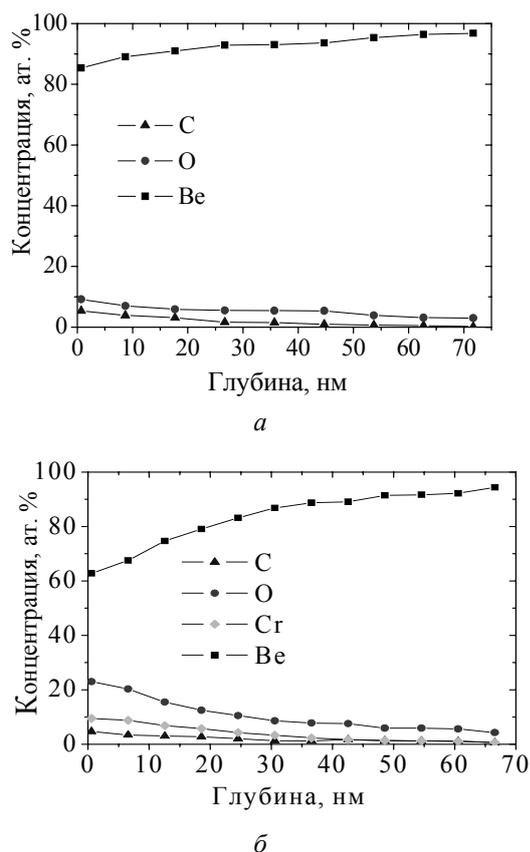


Рис. 3. Профили распределения элементов по глубине:
а – Ве; б – Cr/Ве-структура

Проникновение атомов хрома и кислорода вглубь образца превышает средний проективный пробег с учетом страгглинга пробега ассистирующих ионов (табл. 1). Причиной проникновения этих элементов вглубь образца может быть перемешивание в каскаде атомных столкновений и радиационно-стимулированная диффузия. Причиной проникновения атомов углерода и бериллия в покрытие является встречная диффузия [4].

Максимум в распределении хрома расположен на поверхности (рис. 3, б). При этом наблюдается качественно подобное профилю

хрома распределение кислорода с концентрацией, которая приблизительно в два с небольшим раза больше, чем концентрация хрома и соответствует соотношению $\text{Me}(\text{Cr})\text{O}_2$. Для структур Ti/Be, Cu/Be и W/Be характер распределения атомов металла в покрытии аналогичен Cr/Be-структуре, но количество металла в покрытии меньше. Это связано с меньшими интегральными потоками ассистирующих ионов (Ti/Be, W/Be) и более интенсивными процессами распыления (Cu/Be, W/Be) (табл. 1). Соотношение кислорода с атомами металла для Ti/Be-структуры составляет три к одному, а для Cu/Be, W/Be – четыре к одному практически по всей толщине покрытия.

Заключение. Исследования методом РОР ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием показали, что при осаждении покрытий на основе Cr, Ti, Cu, W на бериллий методом ионно-ассистируемого осаждения при ускоряющей разности потенциалов 20 кВ и с интегральными потоками $(0,4-1,2) \cdot 10^{17}$ ион/см² формируются тонкопленочные структуры Me/Be толщиной 50–60 нм, содержащие атомы осажденного металла (0,5–3,3 ат. %), атомы технологических примесей С (0,8–1,8 ат. %) и О (6,3–9,9 ат. %), атомы Ве из подложки.

Содержание кислорода в покрытии возрастает по сравнению с немодифицированным образцом и достигает наибольшего значения при осаждении покрытия на основе Cr и Ti. А содержание углерода в покрытии уменьшается по сравнению с немодифицированным образцом и достигает своего наименьшего значения при осаждении покрытия на основе W.

При формировании покрытия наблюдается проникновение атомов осаждаемых металлов и атомов кислорода в бериллий вследствие атомного перемешивания в каскадах атомных столкновений и радиационно-стимулированной диффузии, проникновение атомов бериллия и углерода в пленку из-за встречной диффузии, а также распыление формирующейся пленки ассистирующими ионами.

Литература

1. Поплавский В. В., Стельмах Т. С., Матыс В. Г. Ионно-лучевое формирование активной поверхности электрокатализаторов окисления метанола на основе тантала // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2012. № 9. С. 45–49.
2. Белый А. В., Выблый Ю. П., Кукареко В. А. Особенности радиационно-стимулированной диффузии при сильноточном ионно-лучевом азотировании сталей // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2010. Т. 74, № 2. С. 233–236.
3. Влияние легирования ионами алюминия на структурно-фазовое состояние и коррозионные свойства ультрамелкозернистого титана. Ч. 2. Механические и коррозионные свойства / Е. Б. Фирхова [и др.] // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2013. № 3 (60). С. 84–89.
4. Бобрович О. Г., Тульев В. В. Анализ композиционного состава и химических связей элементов металлосодержащих (Zr,W) покрытий // Физика. Известия высших учебных заведений. 2011. № 1/3. С. 350–354.

5. Doolittle L. R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1986. Vol. B15. P. 227–234.

6. Implantation of titanium, chromium, yttrium, molybdenum, silver, hafnium, tantalum, tungsten and platinum ions generated by a metal vapour vacuum ion source into 440C stainless steel / J. Sasaki [et al.] // *Surf. Coat. Technol.* 1992. Vol. 51. P. 166–175.

References

1. Poplavski V. V., Stel'makh T. S., Matys V. G. Ion beam forming the active surface oxidation of methanol electrocatalysts based on tantalum. *Poverkhnost'. Rentgenovskiy, sinkhrotronnyye i neytronnyye issledovaniya* [Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques], 2012, no. 9, pp. 45–49 (In Russian).

2. Belyy A. V., Vybyly Ju. P., Kukareko V. A. Features of radiation-stimulated diffusion in high-current ion-beam nitriding steels. *Izvestiya Rossiyskoy akademii nauk* [Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics], 2010, vol. 74, no. 2, pp. 233–236 (In Russian).

3. Firkhova E. B., Popova N. A., Lyamina G. V., Daulet M., Smirnov A. I., Kurzina I. A. The effect of doping with aluminum ions on the structural-phase state and the corrosion properties of ultrafine titanium. Part 2. Mechanical and corrosion properties. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty)* [Metal Working and Material Science], 2013, no. 3 (60), pp. 84–89 (In Russian).

4. Bobrovich O. G., Tul'ev V. V. Analysis of composite composition and chemical bonds of metal elements (Zr, W) of coatings. *Fizika. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy* [Russian Physics Journal], 2011, no. 1/3, pp. 350–354 (In Russian).

5. Doolittle L. R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, 1986, vol. B15, pp. 227–234.

6. Sasaki J., Hayashi K., Sugiyama K., Ichiko O., Hashiguchi Y. Implantation of titanium, chromium, yttrium, molybdenum, silver, hafnium, tantalum, tungsten and platinum ions generated by a metal vapour vacuum ion source into 440C stainless steel. *Surf. Coat. Technol.*, 1992, vol. 51, pp. 166–175.

Информация об авторах

Тул'ев Валентин Валентинович – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tvv69@mail.ru

Ташлыков Игорь Серафимович – доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физики. Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка (220050, Минск, ул. Советская, 18, Республика Беларусь). E-mail: tashl@bspu.unibel.by

Information about the authors

Tul'ev Valentin Valentinovich – Ph. D. (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tvv69@mail.ru

Tashlykov Igor Serafimovich – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Professor, the Department of Physics. Maxim Tank Belarusian State Pedagogical University (18, Sovetskaya str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tashl@bspu.unibel.by

Поступила 01.03.2015