

УДК 539.1.06:539.23.234

**В. В. Тульев<sup>1</sup>, И. С. Ташлыков<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет<sup>2</sup>Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка**СОСТАВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ГЛУБИНЕ В ПОКРЫТИЯХ, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО-АССИСТИРУЕМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ТИТАНА И КРЕМНИЯ НА СТАЛЬ МАРКИ 40X**

На подложки из стали марки 40X наносились тонкие пленки на основе титана и титана с кремнием 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 ускоряющих напряжениях 15 кВ. Плотность ионного тока составляла  $\sim 3\text{--}5$  мкА/см<sup>2</sup>, а интегральный поток облучающих ионов  $(1\text{--}6) \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. В рабочей камере в процессе осаждения покрытий поддерживался вакуум при давлении  $\sim 10^{-2}$  Па. Для дополнительного контроля элементного состава осаждаемого на мишень покрытия использовались образцы-свидетели из бериллия.

Элементный состав и распределение элементов по глубине в сформированных на стали и бериллии покрытиях изучались методом Резерфордского обратного рассеяния ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием, методом резонансных ядерных реакций и методом резонансного упругого рассеяния ионов гелия.

Установлено независимыми и взаимодополняющими методами, что в состав покрытий входят атомы осаждаемого материала (10–30 ат. %), атомы железа из подложки (20–30 ат. %), атомы технологических примесей кислорода (10–30 ат. %) и углерода (5–10 ат. %).

**Ключевые слова:** ионно-ассистируемое осаждение, сталь, тонкие пленки, бериллий, кремний, титан.

**V. V. Tul'ev<sup>1</sup>, I. S. Tashlykov<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Belarusian State Technological University<sup>2</sup>Maxim Tank Belarusian State Pedagogical University**THE ELEMENTS COMPOSITION AND DISTRIBUTION BY DEPTH IN COVERINGS OBTAINED WITH THE USE OF ION-BEAM ASSISTED TITANIUM AND SILICON DEPOSITION ON STEEL 40X**

Thin films were applied on steel 40X substrates on the basis of titanium and titanium with silicon using the method of the ion-assisted deposition in vacuum. Ion-assisted deposits were prepared using 15 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 3 to 5  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , and the ion flow has changed in the range of  $1 \cdot 10^{16}$  to  $6 \cdot 10^{16}$   $\text{cm}^{-2}$ . The deposition of the covering has occurred at the vacuum in the working chamber  $\sim 10^{-2}$  Pa. For additional control of the elemental composition of the coating deposited on the target, beryllium witness samples were used.

Rutherford back scattering and computer simulation RUMP code, and resonant nuclear reactions, and method of resonant elastic scattering of helium ions were applied to investigate the elemental composition and distribution of elements along the depth of the formed covering.

With the help of independent and complementary methods it was found that the covering composition includes atoms of the deposited material (10–30 at. %), atoms of Fe from the substrate (20–30 at. %), atoms of technological impurity oxygen (10–30 at. %) and carbon (5–10 at. %).

**Key words:** ion-beam assisted deposition, steel, thin film, beryllium, titanium, silicon.

**Введение.** Ионно-ассистируемое осаждение покрытий позволяет одновременно в процессе осаждения пленки облучать ускоренными ионами поверхность формируемой структуры. При таком нанесении покрытий происходит перемешивание атомов поверхностного слоя мишени с атомами осаждаемого покрытия, в результате чего формируется покрытие с высо-

кой степенью адгезии к основе [1–3]. Для реализации этого метода использовался резонансный вакуумно-дуговой ионный источник [4]. При осаждении элементов из вакуумно-дуговой плазмы, в состав покрытия входят технологические примеси – кислород и углерод [4–6]. Источником этих примесей является летучая фракция вакуумного масла паромасляного диффузионного

насоса, используемого для создания вакуума. Для определения элементного состава и распределения элементов по глубине в сформированных структурах используется метод резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия. В ряде случаев, когда подложка состоит из тяжелых атомов (например, Fe, Mo, W и др.), определение и количественный расчет легких примесей (C, O) затруднен из-за слабого сигнала от этих элементов на фоне сигнала от подложки. В данной работе для установления содержания технологических примесей C и O в сформированных покрытиях, использовались, помимо резерфордовского обратного рассеяния, и другие ядерно-физические методы исследования твердых тел.

**Основная часть.** В качестве материала подложки использовалась сталь марки 40X. Образцы для осаждения покрытий были изготовлены в виде цилиндров диаметром 12 мм и толщиной 2–3 мм, которые шлифовались на наждачном круге разной зернистости, а затем подвергались полированию с применением окиси хрома и алмазных паст. После полировки образцы отжигались при  $t = 900^\circ\text{C}$  в течение 1,5 ч и охлаждались на воздухе. Ионно-ассистируемое осаждение титана и титана с кремнием осуществлялось при ускоряющем напряжении  $U = 15$  кВ. Плотность ионного тока составляла  $\sim 3\text{--}5$  мкА/см<sup>2</sup>, а интегральный поток ассистирующих ионов –  $(1\text{--}6) \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. В рабочей камере в процессе осаждения поддерживался вакуум при давлении  $\sim 10^{-2}$  Па. В эксперименте осаждались покрытия одновременно на стальные образцы и на образцы-свидетели из бериллия. Этот прием в силу малой массы атомов бериллия позволит, применяя метод резерфордовского обратного рассеяния, контролировать состав осаждаемого на мишень покрытия по всем элементам (кроме водорода) [7].

Изучение элементного состава сформированных структур методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия проводился при следующих параметрах: энергия ионов гелия  $E_0 = 1,5$  МэВ, угол рассеяния  $\theta = 145^\circ$ , угол влета  $\theta_1 = 40^\circ$  и угол вылета  $\theta_2 = 80^\circ$ . Относительная погрешность  $\epsilon$  при определении слоевого содержания рассеивающих атомов составляла порядка 5%. Спектры РОР ионов гелия от образца из стали марки 40X до и после ионно-ассистируемого осаждения титана представлены на рис. 1.

На спектре РОР для образца с осажденным покрытием наблюдается сдвиг сигнала от атомов железа в сторону меньших номеров каналов. Такой эффект свидетельствует о появлении тонкой пленки на поверхности образцов. Этот сдвиг составляет  $\sim 12$  каналов, что соответствует толщине покрытия  $\sim 10\text{--}11$  нм. Также

на сигнале от атомов железа наблюдается ступенька, что свидетельствует о наличии в покрытии легких примесей. Стрелочками в интервале 70–100 каналов показаны области выхода обратно рассеянных ионов гелия от атомов углерода и кислорода соответственно. Как видно из спектра РОР (рис. 1), достоверно определить сигналы от атомов углерода и кислорода не представляется возможным. Для определения слоевых концентраций этих элементов было проведено моделирование экспериментальных спектров РОР с применением программы RUMP [8]. Полученные данные об элементном составе и распределении элементов по глубине представлены на рис. 2.

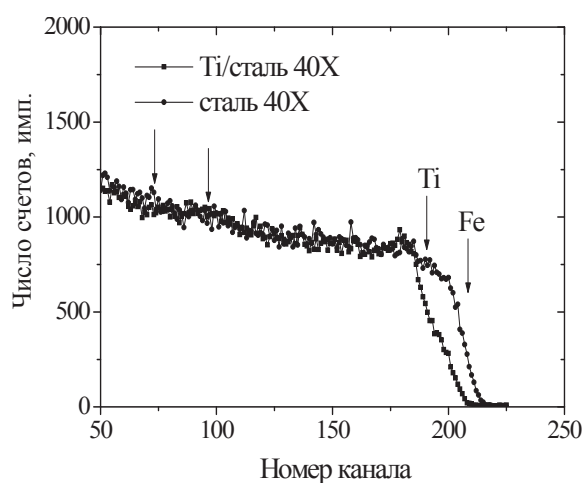


Рис. 1. Спектры РОР ионов гелия от образца из стали марки 40X до и после осаждения титана

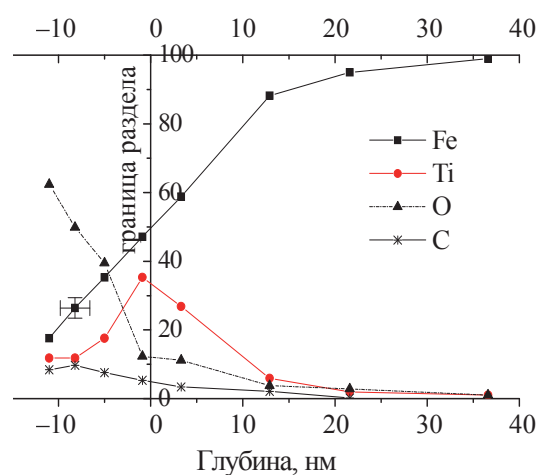


Рис. 2. Концентрационные профили распределения элементов по глубине в стали марки 40X после осаждения

Из рис. 2 видно, что в состав осажденного покрытия на образец из стали марки 40X входят атомы осажденного металла (титана), атомы кислорода и углерода, а атомы железа – из подложки. Максимум профиля распределения

титана находится на глубине в области межфазной границы. Пространственное распределение кислорода имеет явно выраженный максимум на поверхности и не согласуется с глубинным профилем титана. Содержание кислорода в приповерхностной области подложки толщиной 10 нм отвечает приблизительному составу  $Me(Ti,Fe)O_2$ . Распределение углерода характеризуется наибольшей концентрацией в области покрытия (~8 ат. %), и последующим снижением концентрации в стальной подложке до 1 ат. % на глубине 20 нм.

На рис. 3 представлены спектры РОР ионов гелия от образцов-свидетелей из бериллия, снятые до и после ионно-ассистируемого осаждения титана и титана с кремнием.

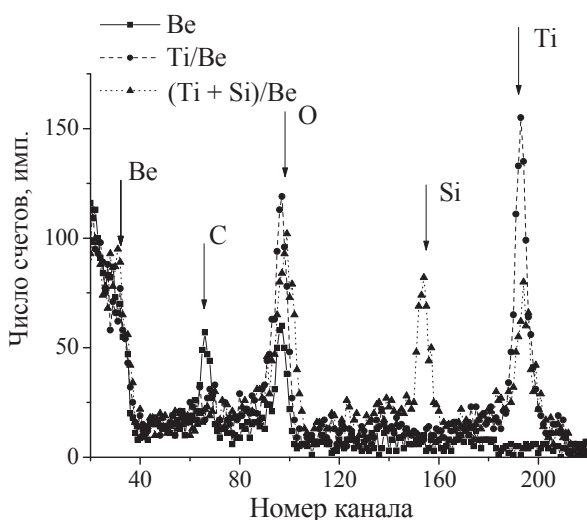


Рис. 3. Спектры РОР ионов гелия от образцов-свидетелей из бериллия, снятые до и после осаждения покрытий на основе Ti и Ti + Si

Соответствующие сигналы на спектрах РОР от бериллиевых образцов (рис. 3) свидетельствуют о том, что осажденные на бериллий покрытия содержат атомы материалов основы покрытия (Ti, Ti + Si), атомы технологических примесей O и C, атомы бериллия из подложки. Этот факт косвенно подтверждает данные о наличии в сформированных на стали марки 40X покрытиях атомов углерода и кислорода, полученные при моделировании спектров РОР от стальных образцов с осажденным покрытием (рис. 2). При обработке спектров от образцов из бериллия были рассчитаны слоевые концентрации элементов покрытия. Данные представлены в таблице.

Из представленных данных следует, что на поверхности исходного бериллия содержатся кислород и углерод примерно в равной слоевой концентрации, которая составляет  $(2,4-2,5) \cdot 10^{16}$  ат/см<sup>2</sup>. Поэтому можно считать, что одним из источников углерода в осаждаемых покрытиях явля-

ется углерод на исходной поверхности матрицы, так как его содержание в покрытии по сравнению с исходными образцами практически не изменяется (таблица). В то же время установлено, что содержание кислорода в покрытии увеличивается с ростом интегрального потока ассистирующих ионов. Поэтому можно считать, что дополнительным источником кислорода в осажденных покрытиях являются остаточные газы в вакуумной камере [4, 6].

**Слоевые концентрации элементов в покрытиях, сформированных на Be, при различных интегральных потоках ассистирующих ионов**

Образец	$\Phi, 10^{16} \text{ см}^{-2}$	Слоевые концентрации, $10^{16} \text{ ат/см}^2$			
		C	O	Si	Ti
Be	—	2,5	2,4	—	—
Ti/Be	1,0	2,5	9,1	—	1,1
	2,0	2,6	6,5	—	1,2
	6,0	2,3	5,3	—	2,8
(Ti + Si)/Be	2,0	2,4	4,9	0,5	0,3
	3,0	2,9	6,8	0,9	0,5
	6,0	2,2	7,1	1,6	0,7

Для непосредственного установления наличия углерода в сформированных покрытиях были проведены эксперименты с применением метода резонансных ядерных реакций. Для этого использовалась резонансная ядерная реакция  $^{12}\text{C}(p,\gamma)^{13}\text{N}$ . Профиль концентрации углерода в модифицированном образце определялся с помощью измерения выхода  $\gamma$ -квантов с энергией 2,36 МэВ из резонансной ядерной реакции  $^{12}\text{C}(p,\gamma)^{13}\text{N}$  при энергии протонов больше 0,4 МэВ.

Экспериментальные результаты, полученные от образца с осажденным (Ti + Si) покрытием на сталь марки 40X, представлены на рис. 4.

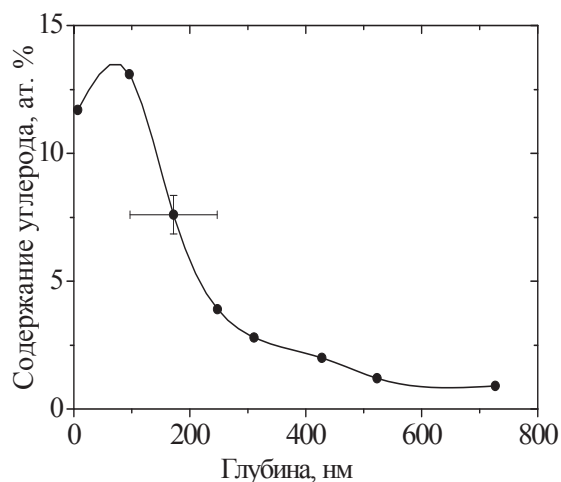


Рис. 4. Концентрационный профиль распределения углерода по глубине в стали марки 40X после осаждения титана с кремнием

Они подтверждают данные моделирования RUMP о наличии углерода в покрытии, осажденном на сталь. Причем профиль распределения углерода по глубине в сформированном покрытии, полученный методом резонансных ядерных реакций, качественно подобен профилю, полученному моделированием спектра ROP (рис. 2).

Содержание кислорода в покрытии определялось методом резонансного упругого рассеяния ионов He на ядрах  $^{16}\text{O}$  при энергии 3,047 МэВ. Эксперимент показал, что слоевая концентрация кислорода в покрытии составляет  $\sim 5 \cdot 10^{16}$  ат/см<sup>2</sup>, а толщина оксидного слоя  $\sim 5$  нм.

**Заключение.** Исследования методами резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия в сочетании с компьютерным моделирова-

нием RUMP, резонансных ядерных реакций и методом резонансного упругого рассеяния ионов He показали, что при нанесении покрытий на основе титана и титана с кремнием на сталь марки 40Х методом ионно-ассистируемого осаждения при ускоряющей разности потенциалов 15 кВ и с интегральными потоками  $(1-6) \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, формируются тонкопленочные структуры толщиной  $\sim 10$  нм, содержащие атомы осаждаемого материала Ti и Si, атомы технологических примесей С и О, атомы Fe из подложки.

Установлено независимыми и взаимодополняющими методами, что в состав покрытий входят атомы осаждаемого материала (10–30 ат. %), атомы Fe из подложки (20–30 ат. %), атомы технологических примесей кислорода (10–30 ат. %) и углерода (5–10 ат. %).

### Литература

1. Тульев В. В., Касперович А. В. Элементный состав, структура и фрикционные характеристики поверхности резины, модифицированной ионно-ассистируемым осаждением покрытий на основе Mo, W // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. 2009. Вып. XVII. С. 54–56.
2. Структура, термостойкость и микротвердость покрытий ZrO<sub>2</sub>, полученных разными методами / С. Г. Валухов [и др.] // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 4. С. 457–463.
3. Трегубов И. М., Смолякова М. Ю., Каширин М. А. Адгезионная прочность композитных покрытий на основе железа // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2017. Т. 13. № 2. С. 92–96.
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. Формирование состава приповерхностных слоев углеродистой стали в зависимости от ускоряющего напряжения импульсного облучения ионами Cr<sup>+</sup> / В. Л. Воробьев [и др.] // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т. 16. № 2. С. 257–462.
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.
7. Тульев В. В., Ташлыков И. С. Элементный состав и распределение компонентов по глубине в структурах Me/Be, полученных методом ионно-ассистируемого осаждения // Труды БГТУ. 2015. № 6: Физико-математические науки и информатика. С. 107–111.
8. Doolittle L. R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1986. Vol. B15. P. 227–234.

### References

1. Tul'ev V. V., Kasperovich A. V. Element composition, structure and friction characteristics of rubber surface modified by ion-assisted deposition of coatings based on Mo, W. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series VI, Physical-mathematical sciences and informatics, 2009, issue VII, pp. 54–56 (In Russian).
2. Valyuhov S. G., Stognej O. V., Filatov M. S., Kashirin M. A. Structure, thermal resistance and microhardness of ZrO<sub>2</sub> coatings obtained by different methods. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2016, vol. 52, no. 4, pp. 457–463 (In Russian).
3. Tregubov I. M., Smolyakova M. Yu., Kashirin M. A. The adhesion strength of the composite coatings based iron. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Voronezh State Technical University], 2017, vol. 13, no. 2, pp. 92–96 (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. Vorobiev V. L., Bykov P. V., Bayankin V. Ya., Novoselov A. A., Bureev O. A., Shushkov A. A., Vakhrushev A. V. Composition of surface layers of carbon steel depending on accelerating voltage pulse

Cr<sup>+</sup> ion radiation. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical physics and mesoscopy], 2014, vol. 16, no. 2, pp. 257–262 (In Russian).

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.

7. Tul'ev V. V., Tashlykov I. S. Elemental composition and depth distribution of components of structures me/be constructed by ion-beam assisted deposition. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 6: Physical-mathematical science and informatics, pp. 107–111 (In Russian).

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

#### Информация об авторах

**Тулъев 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** – PhD (Physics and Mathematics), Associate 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** – DSc (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 14.04.2017