

УДК 539.1.06:539.23.234

В. В. Тульев

Белорусский государственный технологический университет

**ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СТРУКТУР МЕТАЛЛ – ТИТАН,
ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО-АССИСТИРУЕМЫМ НАНЕСЕНИЕМ
МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ**

На подложки из титана наносились тонкие металлосодержащие (Cr, Cu, Mo, W) пленки методом ионно-ассистируемого осаждения в вакууме. Этот метод позволяет осаждать покрытие на поверхность образца и одновременно облучать ускоренными ионами того же вида, что и материал наносимого покрытия. Для реализации данного метода использовался вакуумный ионно-дуговой источник плазмы металлов, который одновременно генерирует положительные ионы и нейтральную фракцию из материала электродов. Облучение осаждаемого покрытия осуществлялось при ускоряющем напряжении между источником и мишенью, равном 20 кВ. Плотность ионного тока составляла $\sim 6\text{--}20$ мкА/см², а интегральный поток ассистирующих ионов $(1\text{--}2) \cdot 10^{17}$ ион/см². В рабочей камере в процессе осаждения покрытий поддерживался вакуум при давлении $\sim 10^{-2}$ Па.

Элементный состав и распределение элементов по глубине в сформированных на титане покрытиях изучались методом резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием.

Исследования показали, что на поверхности титана формируется покрытие толщиной ~ 25 нм, в состав которого входят атомы осаждаемого материала (2–8 ат. %), атомы технологической примеси кислорода (10–25 ат. %) и атомы титана из подложки. Установлено, что проникновение атомов металла и кислорода в титановую подложку происходит в результате радиационно-стимулированной диффузии, а атомов титана в покрытие – вследствие встречной диффузии. На процессы формирования покрытия влияет также распыление поверхности формируемой структуры.

Ключевые слова: ионно-ассистируемое осаждение, титан, металлосодержащие пленки, хром, медь, молибден, вольфрам.

V. V. Tul'ev

Belarusian State Technological University

**STUDY OF THE SURFACE OF METAL – TITANIUM STRUCTURES
OBTAINED BY THE ION-BEAM ASSISTED DEPOSITION
OF METAL-CONTAINING COATING**

Thin films on the basis of metals (Cr, Cu, Mo, W) were applied on titanium substrates using the method of the ion-assisted deposition in vacuum. This method allows to deposit the coating on the surface of the sample and simultaneously irradiate it with accelerated ions. The vacuum ion-arc plasma source of metals was used as implementation method. The source simultaneously generates positive ions and a neutral fraction from the material of the electrodes.

Ion-assisted deposits were prepared using 20 kV accelerating voltage between sources and target. 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 $1 \cdot 10^{17}$ to $2 \cdot 10^{17}$ cm⁻². The deposition of the covering has occurred in a vacuum at a pressure of $\sim 10^{-2}$ Pa in the working chamber.

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

The research showed that the superficial structure is formed on titanium, ~ 25 nm thick. The covering composition includes atoms of the deposited metal (2–8 at. %), atoms of technological impurity of oxygen (10–25 at. %), atoms of titanium from the substrate. It has been determined that the penetration of metal and oxygen atoms into the interior of the sample occurs as a result of radiation-stimulated diffusion of titanium atoms due to interdiffusion. The formation of the coating is affected by the sputtering of the surface of the formed structure.

Key words: ion-beam assisted deposition, titanium, metal-containing films, chrome, copper, molybdenum, tungsten.

Введение. Ионно-лучевые методы нанесения покрытий являются перспективными методами модифицирования состава и свойств по-

верхности материалов и изделий [1, 2]. Одним из таких методов является метод ионно-ассистируемого осаждения покрытий в вакууме.

Он позволяет при осаждении металлсодержащей пленки облучать поверхность формируемой структуры ускоренными ионами. При таком нанесении покрытий происходит перемещение атомов поверхностного слоя мишени с атомами осаждаемого покрытия, в результате чего формируется покрытие с высокой степенью адгезии к подложке [1–3].

В процессе осаждения покрытия в поверхностных слоях подложки происходит изменение композиционного состава и структурно-фазового состояния, что может приводить к изменению механических и коррозионных свойств ее поверхности [1, 2, 4].

Основная часть. В качестве материала подложки использовался титан. Ионно-ассистируемое осаждение металлсодержащих ($Me = Cr, Cu, Mo, W$) покрытий осуществлялось при ускоряющем напряжении $U = 20$ кВ и плотности ионного тока $\sim 6\text{--}20$ мкА/см². Интегральный поток ассилирующих ионов составлял $(1\text{--}2) \cdot 10^{17}$ ион/см². В рабочей камере в процессе осаждения покрытия поддерживался вакуум при давлении $\sim 10^{-2}$ Па.

Изучение элементного состава сформированных структур методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия проводился при следующих параметрах: энергия ионов гелия $E_0 = 2,0$ МэВ, угол рассеяния $\theta = 165^\circ$, угол влёта $\theta_1 = 0^\circ$ и угол вылета рассеянных ионов $\theta_2 = 15^\circ$. Относительная погрешность при определении слоевого содержания рассеивающих атомов составляла $\sim 5\%$.

На основе метода РОР был определен 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 рассчитывалось по эмпирической формуле, приведенной в работе [6]. Так же по среднему зарядовому числу определялась средняя энергия E_i ассилирующих ионов, величина которой была использована в программе TRIM для расчета среднего проективного пробега R_p , страггинга пробега ΔR_p ионов Cr^+ , Cu^+ , Mo^+ , W^+ в титане и коэффициентов распыления титана S_{Ti} и металла S_{Me} соответствующими ионами. Рассчитанные данные представлены в табл. 1.

Спектры РОР ионов гелия от образца из титана до и после ионно-ассистируемого осаждения покрытий на основе Cr, Cu, Mo, W представлены на рис. 1.

На спектре РОР для образца с покрытием на основе хрома (рис. 1) наблюдается сдвиг сигнала от атомов подложки (титана) в сторону

меньших номеров каналов. Такой эффект свидетельствует о появлении тонкой пленки на поверхности образца. Сдвиг сигнала составляет ~ 5 каналов, что соответствует толщине покрытия $\sim 20\text{--}25$ нм. Для покрытий на основе Cu, Mo и W такого сдвига не наблюдается. Причиной этого эффекта, по нашему мнению, является процесс распыления поверхности формируемой структуры, возникающий при облучении ассилирующими ионами. Этот факт подтверждается значениями коэффициентов распыления, рассчитанными для ионов Cr^+ , Cu^+ , Mo^+ , W^+ (табл. 1). Для ионов Cu^+ , Mo^+ , W^+ коэффициенты распыления атомов того же материала, что и сами ионы, превышает коэффициент распыления для Cr^+ в 2–2,5 раза.

Таблица 1
Рассчитанные данные Q^* , E_i , $R_p \pm \Delta R_p$, S_{Ti} , S_{Me}
для ионов Cr^+ , Cu^+ , Mo^+ , W^+

Показатели	Ионы			
	Cr^+	Cu^+	Mo^+	W^+
Q^*	1,71	1,70	2,55	2,81
E_i , кэВ	34	34	51	56
$R_p \pm \Delta R_p$, нм	24 ± 11	21 ± 10	23 ± 10	20 ± 6
S_{Ti} , ат./ион	1,7	1,9	2,4	3,1
S_{Me} , ат./ион	4,3	10,5	7,9	8,9

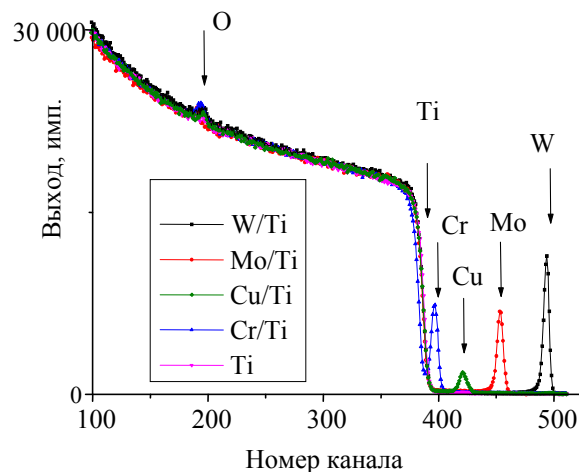


Рис. 1. Спектры РОР ионов гелия от образца из титана до и после осаждения покрытий

На всех экспериментальных спектрах РОР (рис. 1) наблюдается сигнал от атомов кислорода, что указывает на наличие в покрытии технологической примеси кислорода. Источником кислорода в осажденных покрытиях являются остаточные газы в вакуумной камере [1, 4]. Сигнала от атомов углерода не наблюдается, что свидетельствует о содержании незначительного количества углерода, меньшего чем чувствительность метода.

На основе данных экспериментальных спектров ROP с применением компьютерного моделирования были построены профили распределения элементов покрытия по глубине (рис. 2–3).

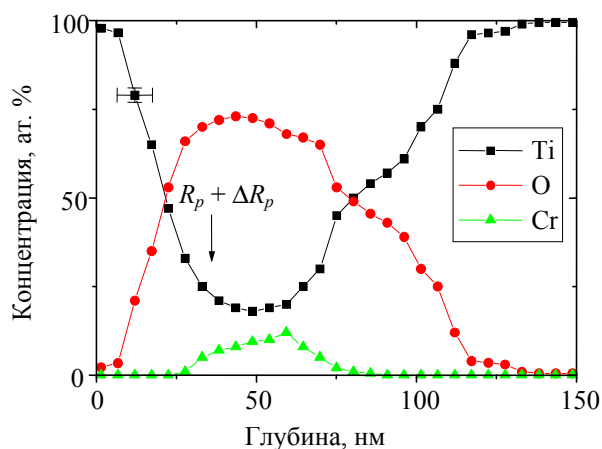


Рис. 2. Концентрационные профили распределения элементов по глубине в титане после осаждения покрытия на основе хрома

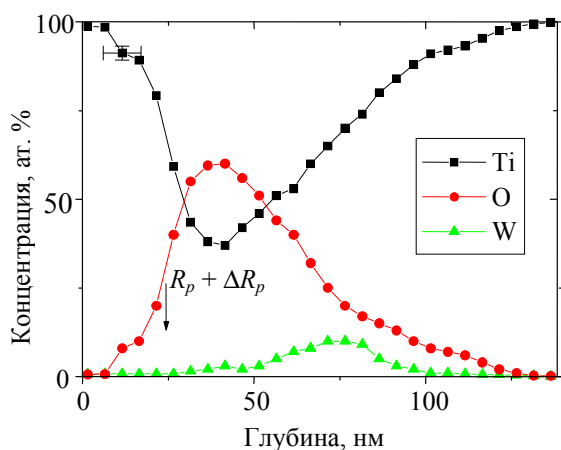


Рис. 3. Концентрационные профили распределения элементов по глубине в титане после осаждения покрытия на основе хрома

Моделирование спектров ROP показало, что на поверхности титана формируется покрытие толщиной ~25 нм, в состав которого входят атомы титана из подложки, атомы осажденного металла, а также атомы технологической примеси кислорода.

Проникновение атомов осаждаемого металла и кислорода в глубь образца превышает средний проективный пробег с учетом страгглинга пробега ассистирующих ионов (табл. 1). Причиной проникновения этих элементов в глубь образца

является радиационно-стимулированная диффузия, а причиной проникновения атомов титана в покрытие – встречная диффузия.

На основе данных, полученных из спектров ROP от образцов с осажденным покрытием, были рассчитаны слоевые концентрации элементов сформированного покрытия. Данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Слоевые концентрации элементов в покрытиях, сформированных на Ti

Образец	Слоевые концентрации $\times 10^{17}$, ат./см ²		
	Me	O	Ti
Ti	–	0,4	9,2
Cr/Ti	0,4	3,2	9,0
Cu/Ti	0,8	1,2	8,8
Mo/Ti	0,4	1,2	8,4
W/Ti	0,2	1,9	8,3

Из представленных данных следует, что в приповерхностных слоях сформированных структур содержится ~10–25 ат. % кислорода и ~2–8 ат. % осажденного металла. Наибольшее количество технологической примеси кислорода наблюдается для хромсодержащего покрытия.

Вывод. Исследования методом резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием показали, что при нанесении покрытия на основе Cr, Cu, Mo, W на титан методом ионно-ассистируемого осаждения при ускоряющей разности потенциалов 20 кВ и с интегральными потоками $(1-2) \cdot 10^{17}$ ион/см² формируются тонкопленочные структуры толщиной ~25 нм, содержащие атомы осаждаемого металла (Cr, Cu, Mo, W), атомы технологической примеси кислорода, атомы титана из подложки.

Определено, что в состав покрытия входят атомы осаждаемого материала (2–8 ат. %), атомы технологических примесей кислорода (10–25 ат. %) и атомы титана из подложки. Наибольшее количество примеси кислорода наблюдается для хромсодержащего покрытия.

Установлено, что проникновение атомов осаждаемого металла и кислорода в глубь образца происходит вследствие радиационно-стимулированной диффузии, а атомов титана в покрытие – в результате встречной диффузии. На процессы формирования покрытия влияет распыление поверхности формируемой структуры.

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_2 , 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. 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. 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, Physics and Mathematics. Informatics, 2009, issue XVII, pp. 54–56 (In Russian).
2. Valyukhov S. G., Stogney O. V., Filatov M. S., Kashirin M. A. Structure, thermal resistance and microhardness of ZrO_2 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. 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 авторе

Тульев 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

Information about the author

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

Поступила 15.05.2018