

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ СТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО-АССИСТИРУЕМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ НА СТАЛЬ 40X ПOKPЫТИЙ НА ОСНОВЕ Ti, Cr, W

В.В. Тульев

Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова 13а, 220006 Минск, Беларусь, tvv69@mail.ru

На подложки из стали марки 40X наносились покрытия на основе Ti, Cr, W 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 осаждение осуществлялось при ускоряющих напряжениях 15 кВ, плотности ионного тока $\sim 3-5$ мкА/см² и интегральном потоке ассистирующих ионов $(1-6) \cdot 10^{16}$ ион/см². 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 покрытиях изучались методом резерфордовского 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 металла (10-30 ат. %), атомы железа из подложки (20-30 ат. %), атомы технологических примесей водорода (5-10 ат.%), углерода (5-10 ат.%), кислорода (10-30 ат.%).

Ключевые слова: ионно-ассистируемое осаждение; резерфордовское обратное рассеяние; метод резонансных ядерных реакций; сталь 40X; титан; хром; вольфрам.

ELEMENTAL ANALYSIS OF SURFACE STRUCTURES, OBTAINED BY ION-ASSISTED DEPOSITION ON STEEL 40 X COATINGS BASED ON Ti, Cr, W

Valentin Tul'ev

Belarusian State Technological University,
13-a Sverdlova Str., 220630 Minsk, Belarus, tvv69@mail.ru

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 $6 \cdot 10^{16}$ ions/cm². 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 hydrogen (5-10 at. %), carbon (5-10 at. %) and oxygen (10-30 at. %). It has been determined that the penetration of metal atoms into the interior of the sample occurs as a result of radiation-stimulated diffusion, of iron atoms due to interdiffusion. The formation of the coating is affected by the sputtering of the surface of the formed structure.

Keywords: ion-assisted deposition; Rutherford backscattering; method of resonant nuclear reactions; steel 40X; titanium; chromium; tungsten.

Введение

Ионно-лучевые методы осаждения по-

крытий позволяют модифицировать различные свойства поверхности материалов

и изделий [1]. При ионно-ассистируемом осаждении металлсодержащего покрытия происходит перемешивание атомов поверхностного слоя подложки с атомами осаждаемого покрытия, в результате чего формируется покрытие, состав и структура которого может существенно отличаться от исходной [2]. В данной работе для реализации этого метода использовался резонансный вакуумно-дуговой ионный источник [3]. При осаждении элементов из вакуумно-дуговой плазмы металлов в состав сформированных покрытий входят технологические примеси [3, 4]. Источниками этих примесей являются остаточная атмосфера в вакуумной камере в процессе осаждения покрытия, а также атомы, адсорбированные на поверхности подложки. При использовании метода резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия для установления распределения элементов по глубине в структурах со сложным композиционным составом существуют определенные трудности. Например, содержание водорода в покрытии невозможно установить, так как его масса меньше массы анализирующих ионов гелия. А из-за слабого сигнала от легких примесей (С, О) на фоне сигнала от массивных атомов в покрытии и подложки зачастую затруднен анализ их распределения по глубине покрытия. Для устранения этих недостатков можно использовать образцы-свидетели из более легких атомов, моделирование спектров РОР ионов гелия или другие ядерно-физические методы исследования поверхности твердых тел.

Результаты и их обсуждение

В качестве материала подложки использовалась сталь марки 40Х. Подложки для осаждения покрытий были изготовлены в виде цилиндров диаметром 12 мм и толщиной 2-3 мм, которые шлифовались, а затем подвергались полированию. После полировки образцы отжигались при $T = 900^\circ\text{C}$ в течение 1.5 ч и охлаждались на воздухе. Осаждение покрытий осуществ-

лялось при ускоряющем напряжении $U = 15$ кВ. Плотность ионного тока составляла $\sim 3-5$ мкА/см², а интегральный поток асси-стирующих ионов – $(1-6) \cdot 10^{16}$ ион/см². 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. Это метод, в силу малой массы атомов бериллия, позволяет контролировать состав осажденного покрытия по всем элементам (кроме водорода) применяя метод РОР [5].

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 ε при определении слоевого содержания рассеивающих атомов составляла порядка 5%.

Спектры РОР ионов гелия от образца из стали марки 40Х до и после ионно-ассистируемого осаждения хрома представлены на рис. 1.

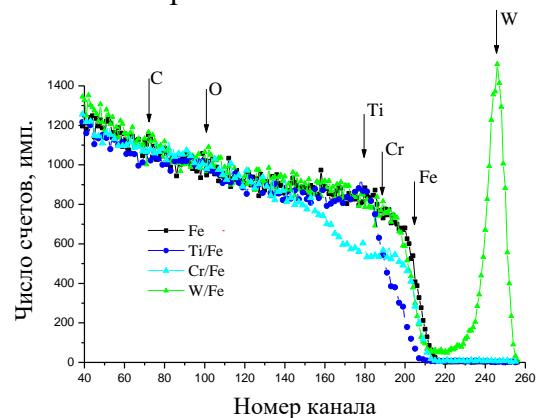


Рис. 1. Спектры РОР ионов гелия от образца стали марки 40Х (1) и после (2) осаждения покрытия на основе хрома

Fig. 1. RBS spectra helium ions from the sample 40X steel (1) and after (2) the deposition of chromium based coating

На спектрах РОР ионов гелия от подложки и образца с покрытием на основе хрома (рис. 1) наблюдается сдвиг сигнала от железа в сторону меньших номеров ка-

налов. Такой эффект свидетельствует о появлении покрытий на поверхности подложки. При осаждении Cr наблюдается наибольший сдвиг сигнала ~ 25 каналов. Это соответствует толщине осажденного покрытия составляющей ~ 20 нм. При осаждении Ti этот сдвиг составляет ~ 12 каналов, что соответствует толщине покрытия $\sim 10-11$ нм. При осаждении W сдвиг сигнала от железа наименьший (2-3 канала, что соответствует толщине покрытие ~ 3 нм). Сравнительно малую толщину покрытия на основе вольфрама можно объяснить тем, что при облучении ускоренными ионами вольфрама осаждающегося покрытия процессы распыления протекают более интенсивно, чем при облучении ионами Ti^+ или Cr^+ . Коэффициент распыления атомов железа ионами W⁺ равен 6, а ионами Ti^+ - 5.6 и Cr^+ - 5.3.

На всех спектрах РОР наблюдается сигнал от технологической примеси углерода и кислорода, что согласуется с данными о составе поверхности мишени, полученными при анализе образцов-свидетелей из бериллия.

На основе данных РОР с использованием компьютерного моделирования [6] были построены концентрационные профили распределения элементов по глубине в стали марки 40X после осаждения покрытия (рис. 2).

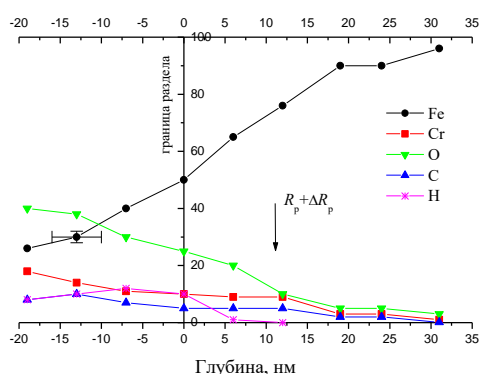


Рис. 2. Профили распределения элементов по глубине в образце из стали 40X после осаждения покрытия на основе хрома

Fig. 2. Depth profiles of elements in a 40X steel sample after deposition of a chromium-based coating

Моделирование спектра РОР показало, что в приповерхностный слой полученной структуры входят атомы осажденного металла, атомы Fe из подложки и атомы технологических примесей C, H и O. Максимум в распределении хрома расположен на поверхности (рис. 2). При этом наблюдается качественно подобное профилю хрома распределение вглубь образца кислорода с концентрацией, которая приблизительно в два с небольшим раза больше, чем концентрация хрома. Распределение кислорода характеризуется наибольшей концентрацией на сравнимых глубинах по отношению к другим полученным структурам Ti/сталь 40X и W/сталь 40X. Распределение углерода и кислорода характеризуется наибольшей концентрацией в области покрытия, и последующим снижением концентрации в стальной подложке.

Проникновение атомов осажденных металлов и технологических примесей вглубь образца превышает средний проективный пробег с учетом страгглинга пробега ассистирующих ионов. Причиной проникновения этих элементов вглубь образца может быть перемешивание в каскаде атомных столкновений и радиационно-стимулированной диффузии. Причиной проникновения атомов железа в покрытие являются атомное перемешивание и встречная диффузия [7].

Для определения углерода в сформированных покрытиях были проведены эксперименты с применением метода резонансных ядерных реакций. Для этого использовалась резонансная ядерная реакция $^{12}C(p,\gamma)^{13}N$ (ЯР). Профиль распределения углерода по глубине в модифицированном образце определялся с помощью измерения выхода γ -квантов с энергией 2.36 МэВ из резонансной ядерной реакции $^{12}C(p,\gamma)^{13}N$ при энергии протонов больше 0.4 МэВ.

Экспериментальные результаты, полученные методом ЯР от стального образца с осажденным покрытием на основе хрома, представлены на рис. 3.

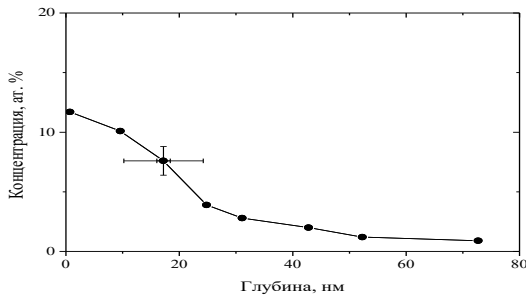


Рис. 3. Концентрационный профиль распределения углерода по глубине в стали марки 40X после осаждения покрытия на основе хрома

Fig. 3. Concentration profile of carbon depth distribution of 40X steel after deposition of the chromium-based coating

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 POP (рис. 3).

Распределение водорода по глубине было установлено при проведении прямых экспериментов с использованием резонансной ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$ ($\Gamma=1.86$ кэВ) ядерной реакции при взаимодействии ионов азота с водородом. Для этого применялось сканирование энергии ионов N^+ в интервале значений от 6380 до 6830 МэВ и 7000 МэВ через 10 кэВ в зависимости от толщины покрытий. Чтобы определить абсолютную концентрацию водорода в покрытии, использовалась известная калибровка системы [8]. Преобразование шкалы энергии ионов азота в шкалу глубины было сделано, используя тормозную способность ионов азота, полученную с помощью программы TRIM [9] на основании смоделированного по данным POP состава покрытия (рис. 1). Экспериментальные результаты представлены на рис. 4. Они подтверждают данные моделирования (рис. 2) о наличии водорода в сформированных структурах [10]. Источником водорода в покрытиях, как кислорода и углерода, также, является летучая фракция углеводородов вакуумного масла диффузионного паромасляного насоса.

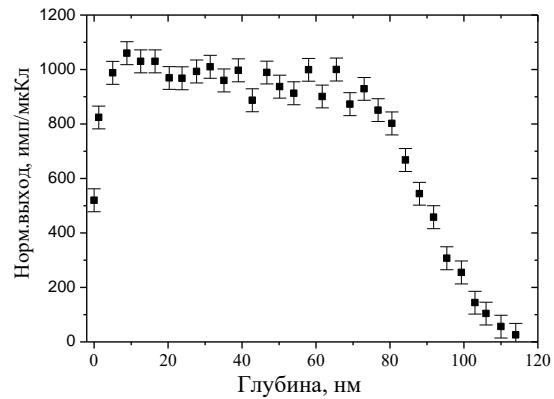


Рис. 4. Концентрационный профиль распределения водорода по глубине в стали марки 40X после осаждения покрытия на основе титана

Fig. 4. The hydrogen concentration profile in the depth distribution of 40X steel after deposition of the coating based on titanium

Заключение

В результате ионно-ассистируемого осаждения покрытия на основе Ti, Cr, W на сталь марки 40X при интегральном потоке ассистирующих ионов $(1-6) \cdot 10^{16}$ ион/см² и ускоряющей разности потенциалов 15 кВ образуются поверхностные структуры со сложным композиционным составом, меняющимся по глубине. Независимыми методами резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием показали и ядерных реакций установлено, что в состав полученных структур входят атомы осажденного металла (10-25 ат.%), атомы технологических примесей водорода (5-10 ат.%), углерода (5-10 ат.%), кислорода (10-30 ат.%), и атомы железа (20-30 ат.%). Наблюдается проникновение атомов из осажденного покрытия в подложку на глубины, превышающие расчетные значения проективного пробега с учетом страгглинга пробега ассистирующих ионов, вследствие радиационно-стимулированных процессов, а также встречная диффузия атомов подложки Fe в покрытие в сочетании с атомным перемешиванием в процессе осаждения покрытий. На процессы формирования покрытия также влияет распыление поверхности формируемой структуры.

Библиографические ссылки

1. Воробьев В.Л., Колотов А.А., Ульянов А.Л., Гильмутдинов Ф.З., Быков П.В., Быстров С.Г. и др. Формирование поверхностных слоев титанового сплава VT6 ионно-лучевым перемешиванием нанопленки углерода. *Перспективные Материалы* 2019; (4): 57-66.
2. Воробьев В.Л., Гильмутдинов Ф.З., Сюгаев А.В., Быков П.В., Баянкин В.Я. Формирование наноразмерных поверхностных слоев титанового сплава ионно-лучевым перемешиванием углерода имплантацией ионов N^+ . *Физика металлов и металловедение* 2020; 121(5): 509-515.
3. Тульев В.В., Касперович А.В. Элементный состав, структура и фрикционные характеристики поверхности резины, модифицированной ионно-ассистированным осаждением покрытий на основе Mo, W. *Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика* 2009; (XVII): 54-56.
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. Тульев В. В., Ташлыков И. С. Элементный состав и распределение компонентов по глубине в структурах Me/Be, полученных методом ионно-ассистированного осаждения. *Труды БГТУ* 2015; (6): С. 107-111.
6. Doolittle L.R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1986; (15): 227-234.
7. Тульев В.В. Элементный состав и микротвердость покрытий на основе Mo, W и Ti, сформированных ионно-ассистированным осаждением на алюминии и сплаве АК9. *Известия высших учебных заведений. Физика* 2008; 51 (11/2): 161-164.
8. Jan S., Kalbitzer S., Oberschachtsiek P., Sellschop J. P. F. ^{15}N Doppler spectroscopy of 1H on diamond. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1994; (B85): 321-325.
9. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of solids. New York: Pergamon Press, 1985. 321 p.
10. Sasaki J., Hayashi K., Sugiyama K., Ichiko O., Hashiguch. 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; (51): 166-175.
- nanofilms]. *Perspektivnye Materialy* 2019; (4): 57-66. (In Russian).
2. Vorob'ev V.L., Gil'mutdinov F.Z., Syugaev A.V., Bykov P.V., Bayankin V.Ya. Formirovanie nanorazmernykh poverkhnostnykh sloev titanovogo splava ionno-luchevym peremeshivaniem ug-leroda implantatsiyey ionov N^+ . [The formation of the nanosized surface layers of a titanium alloy by ion-beam mixing of carbon with N^+ ion implantation]. *Fizika metallov i metallovedenie* 2020; 121(5): 509-515.
3. Tul'ev V.V., Kasperovich A.V. Jelementnyj sostav, struktura i frikcionnye harakteristiki poverhnosti reziny, modifitsirovannoj ionno-assistiruemym osazhdeniem pokrytij na osnove Mo, W. [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, (XVII): 54-56 (In Russian).
4. Bobrovich O.G., Tulev V.V. Analiz kompozitsionnogo sostava i himicheskikh svyazey jelementov metallsoederzhashhih (Zr,W) pokrytij [Analysis of composite composition and chemical bonds of metal elements (Zr, W) of coatings] *Fizika. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy* 2011; (1/3): 350-354 (In Russian).
5. Tul'ev V.V., Tashlykov I.S. Elementnyy sostav i raspredelenie komponentov po glubine v strukturakh Me/Be, poluchennykh metodom ionno-assistiruemogo osazhdeniya. [Elemental composition and depth distribution of components of structures me/be constructed by ion-beam assisted deposition]. *Trudy BGTU* 2015; (6): P. 107 111.
6. Doolittle L.R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1986; (15): 227-234.
7. Tul'ev V.V. Elementnyy sostav i miktrotverdost' pokrytij na osnove Mo, W i Ti, sformirovannykh ionno-assistiruemym osazhdeniem na alyuminiy i splave AK9. [Elemental composition and microhardness of coatings based on Mo, W, and Ti formed by ion-assisted deposition on aluminum and AK9 alloy]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika* 2008; 51 (11/2): 161-164.
8. Jan S., Kalbitzer S., Oberschachtsiek P., Sellschop J. P. F. ^{15}N Doppler spectroscopy of 1H on diamond. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1994; (B85): 321-325.
9. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of solids. New York: Pergamon Press, 1985. 321 p.
10. Sasaki J., Hayashi K., Sugiyama K., Ichiko O., Hashiguch. 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; (51): 166-175.

References

1. Vorob'ev V.L., Kolotov A.A., Ulyanov A.L., Gil'mutdinov F.Z., Bykov P.V., Bystrov S.G. et al. Formirovanie poverkhnostnykh sloev titanovogo splava VT6 ionno-luchevym peremeshivaniem nanoplenki ugleroda. [Formation of VT6 titanium alloy surface layers by ion-beam mixing of carbon