

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЕВ
НА ПОВЕРХНОСТИ ВЕНТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ
ИОННО-АССИСТИРУЕМОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ
ИЗ ПЛАЗМЫ ВАКУУМНОГО ДУГОВОГО РАЗРЯДА
FEATURES OF THE FORMATION OF ALLOYED LAYERS ON THE SURFACE
OF VALVE METALS IN THE PROCESS OF ION BEAM ASSISTED DEPOSITION
OF METALS FROM VACUUM ARC DISCHARGE PLASMA**

В.В. Поплавский, О.Г. Бобрович, А.В. Дорожко, В.Г. Матыс,
V.V. Poplavsky, O.G. Bobrobich, A.V. Dorozhko, V.G. Matys

*Беларуский государственный технологический университет,
220006, ул. Свердлова, 13а, Минск, Беларусь
Belarusian State Technological University,
220006, Sverdlov St, 13a, Minsk, Belarus, e-mail: vasily.poplav@tut.by*

Layers on the surface of aluminum, aluminum alloy, titanium and tantalum was formed by ion beam assisted deposition (IBAD) of metals. Formation of layers in IBAD mode, by means of the deposition of metal and mixing of precipitating layer with the substrate by accelerated ($U = 20$ kV) ions of the same metal from metal vapor and ionized plasma of vacuum ($\sim 10^{-2}$ Pa) pulsed electric arc discharge, was carried out. When alloying the surface of materials with metal ions having getter properties (Zr, Cr, Er, Dy, etc.), from the residual atmosphere of the vacuum working chamber significant amounts of gases are captured and incorporated into the composition of the formed layer. Multicomponent layers obtained, including atoms of the deposited metal, components of the substrate material, including oxygen of the surface oxide film, as well as hydrocarbon molecules as impurities.

Типичными представителями вентильных металлов, на поверхности которых в атмосфере воздуха образуется оксидная пленка толщиной ~ 10 нм, защищающая металл от коррозии в воздушной среде и в слабоагрессивных средах, являются алюминий, титан и тантал. Контакт между металлом и оксидной пленкой обладает односторонней проводимостью. Этими же свойствами обладают и сплавы металлов.

Вследствие химической инертности эти материалы используются для изготовления электродов электрохимических устройств (электролизеров получения водорода, топливных элементов), в условиях работы которых коррозионной стойкости, обусловленной наличием оксидной пленки, зачастую недостаточно [1–3]. При этом электроды наряду с устойчивостью к коррозии должны обладать каталитической активностью по отношению к соответствующим электрохимическим процессам. Повышение коррозионной стойкости изделий из сплавов этих металлов, создание активных электрокатализаторов на их основе, а также улучшение механических эксплуатационных свойств материалов может быть достигнуто в процессе легирования поверхности ускоренными ионами металлов [3–8].

Слои на поверхности подложек из алюминия марки А7, алюминиевого сплава Д16Т, титана ВТ1-0 и тантала формировали в процессе ионно-ассистированного осаждения (IBAD)

легирующих металлов. Осаждение металла и перемешивание наносимого слоя с поверхностью подложки ускоренными ($U = 20$ кВ) ионами того же металла осуществляли в экспериментальной установке соответственно из нейтральной фракции паров металла и ионизированной плазмы импульсного вакуумного ($p \sim 10^{-2}$ Па) дугового разряда.

Электронно-микроскопические исследования показывают, что морфология поверхности образцов при формировании на них легированных осаждаемыми металлами слоев не изменяется. Исследование полученных слоев методом энергодисперсионного анализа (EDX) обнаруживает в их составе атомы осажденных металлов и основных компонентов материала подложки, а также кислорода и углерода. Распределены атомы элементов по поверхности практически равномерно. Имеются включения осаждаемых металлов размером порядка нескольких микрон, что обусловлено осаждением капель металла из дугового разряда ионного источника. При исследовании методом дифракции отраженных электронов (EBSD) слоев, полученных при ионно-ассистированном осаждении хрома на алюминий [7], платины на тантал [6] и стеклоуглерод [9], установлено, что слои, формируемые в используемом режиме IBAD, характеризуются аморфной атомной структурой.

Установлены особенности состава формируемых в процессе легирования слоев. При легировании поверхности материалов ионами переходных металлов, обладающих геттерными свойствами (Zr, Cr, Er, Dy и др.), имеют место захват значительного количества газов из остаточной атмосферы вакуумной рабочей камеры и включение их в состав формируемого слоя. По данным спектрометрии резерфордовского рассеяния (RBS) в составе слоев, получаемых при осаждении геттерных металлов, содержится незначительное количество атомов материала подложки и наряду с легирующим металлом преобладают другие элементы, прежде всего кислород и углерод. Так, анализ спектров рассеяния ионов ^4He на ядрах атомов элементов в слоях, полученных на алюминии и алюминиевом сплаве, по расположению сигналов рассеяния от поверхности образцов показывает, что алюминий и компоненты сплава Д16Т (Al, Mg, Cu) не выходят на поверхность (рис. 1). Содержание атомов этих металлов в слоях составляет $\sim 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, в то время как содержание атомов циркония и хрома – $4 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$,

Аналогичные результаты получены и при исследовании слоев, сформированных на поверхности титана. Так, компьютерное моделирование спектра RBS ионов ^4He на ядрах атомов элементов в слое, полученном при ионно-ассистированном осаждении хрома на титан, дает удовлетворительное соответствие с экспериментом при учете наличия в составе слоя титана, хрома, кислорода, азота, углерода, а также водорода,

который не идентифицируется методом RBS, и подтверждает незначительное содержание титана в слое (рис. 2).

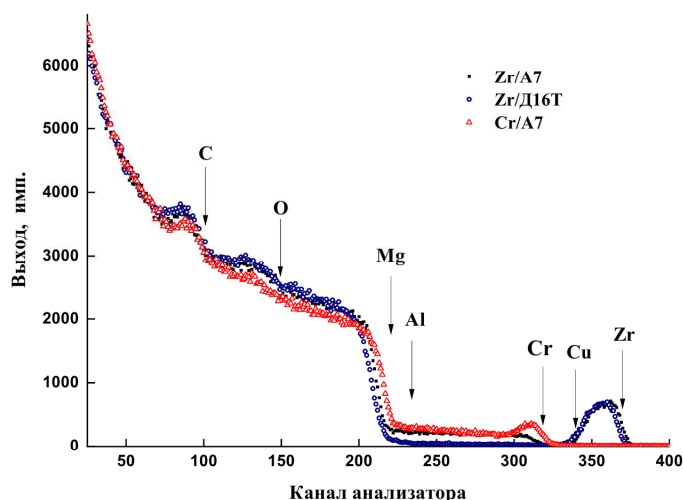


Рис. 1. Спектры RBS ионов ^4He на ядрах атомов элементов, входящих в состав слоев, сформированных на поверхности алюминия А7 и алюминиевого сплава Д16Т в процессе осаждения циркония и хрома. $E_0 = 1,3$ МэВ

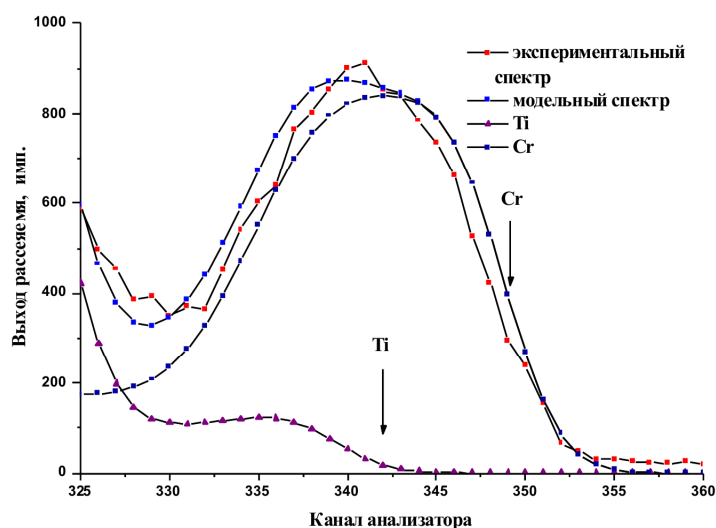


Рис. 2. Участок спектра RBS ионов ^4He на ядрах атомов титана и хрома, входящих в состав слоя, сформированного на сплаве титана ВТ1-0 в процессе ионно-ассистированного осаждения хрома, в сравнении со спектром, полученным компьютерным моделированием с учетом наличия в составе слоя элементов: Cr, Ti, O, N, C, H. $E_0 = 1,0$ МэВ

Наличие кислорода в формируемых слоях обусловлено оксидной пленкой на поверхности металлов, а также сорбционными процессами. Наличие водорода наряду со значительным количеством углерода может свидетельствовать о том, что в состав слоев входят молекулы углеводородов – компоненты вакуумного масла.

При ионно-ассистированном осаждении металлов, не проявляющих геттерных свойств (например, Pt, Ir), содержание примесей в полученных слоях существенно меньше, в их составе содержатся атомы осажденного металла и материала подложки.

Поочередное осаждение на поверхность тантала одного из редкоземельных металлов (Er, Dy, Ho) и платины приводит к формированию слоев, в составе которых также значительное содержание легких примесей и незначительное атомов подложки – тантала (рис. 3). В то время как при осаждении только платины (спектр Pt/Ta) сформирован слой с меньшим содержанием примесей, включающий платину и тантал [6].

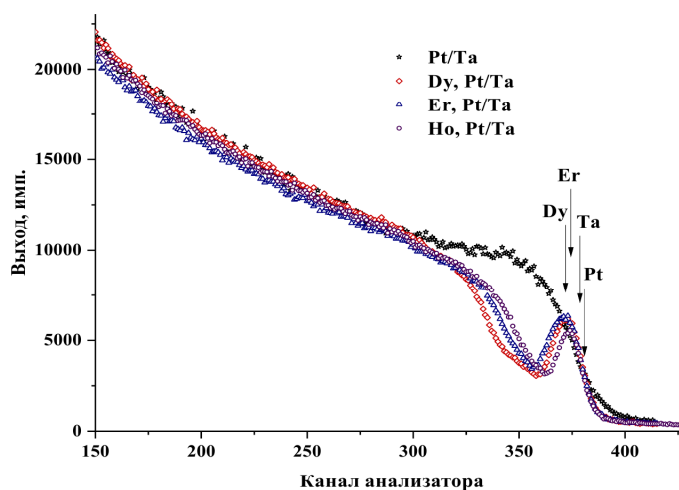


Рис. 3. Спектры RBS ионов ^4He на ядрах атомов элементов, входящих в состав слоев, сформированных на поверхности тантала в процессе осаждения платины (Pt/Ta), эрбия и платины (Er, Pt/Ta), диспрозия и платины (Dy, Pt/Ta), гольмия и платины (Ho, Pt/Ta)

Таким образом, при ионно-ассистированном осаждении металлов из плазмы вакуумного дугового разряда на поверхность вентильных металлов (Al, Ti, Ta) получены многокомпонентные аморфные слои толщиной $\sim 30\text{--}50$ нм, включающие атомы осажденных металлов, компоненты материала подложки, включая кислород поверхностной оксидной пленки, а также молекулы углеводородов в качестве примесей. Причем значительные количества газов включаются в состав формируемых слоев при осаждении металлов, обладающих геттерными свойствами. Процесс формирования слоев отличается одностадийностью, экономичностью и позволяет повышать коррозионную устойчивость [3, 7, 8] и обеспечивать каталитическую активность материалов [4–6].

[1] S. Karimi, N. Fraser, B. Roberts, F.R. Foulkes, *Adv. Mater. Scie. and Engineering*, ID 828070 (2012) 1.
 [2] Y.-S. Kim, I.-S. Lee, J.-Y. Choi, S. Jun, D. Kim, B.-C. Cha, D.-W. Kim, *Materials* 14 (2021) 4972.
 [3] В.В. Поплавский, А.В. Дорожко, В.Г. Матыс, И.П. Смягликов, С.О. Селифанов, *Известия ВУЗов. Физика*. 58 (2015) 126.
 [4] В.В. Поплавский, Т.С. Мищенко, В.Г. Матыс, *ЖТФ* 80 (2010) 138.
 [5] В.В. Поплавский, Т.С. Мищенко, В.Г. Матыс, *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 7 (2010) 33.
 [6] В.В. Поплавский, Т.С. Стельмах, В.Г. Матыс, *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 9 (2012) 45.
 [7] V.V. Poplavsky, F.F. Komarov, V.G. Luhn, V.V. Pil'ko, J. Partyka, *Acta Physica Polonica A*. 128 (2015) 946.
 [8] В.В. Поплавский, А.В. Дорожко, В.Г. Матыс, *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 9 (2016) 104.
 [9] В.В. Поплавский, А.В. Дорожко, *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 4 (2013) 9.