

В.В. Тульев, ассистент; Н.Н. Амбражей, студентка

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ Ст40Х, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ИОННО-АССИСТИРОВАННЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ Al, Ti, Cr, W

Al-, Ti-, Cr- and W-based films were deposited on steel St 40C using ion assisted deposition technique in conjunction with self irradiation. Energy of the assisting ions was 15 keV, fluxes of ions were in interval $1 \cdot 10^{16}$ - $1 \cdot 10^{17}$ ions/cm². Rutherford back scattering and computer simulation RUMP code were applied to investigate the composition of the modified steel surface. It is determined that coatings include base-metal, oxygen, carbon and iron. Reasons of the complex coating composition creation on steel are discussed.

Методы ионно-лучевого модифицирования широко применяются для изменения поверхностных свойств материалов. Их используют, например, для модификации механических [1,2], электрохимических свойств [2] поверхности металлов. При ионно-лучевом модифицировании поверхности материалов желаемый эффект изменения его поверхностных свойств может быть достигнут в результате действия нескольких факторов. Например, за счет введения легирующих компонентов в состав приповерхностного слоя мишени [3] или в результате изменения структурного состояния поверхности [4], образования соединений химических элементов [5] и других. Возможно также совместное воздействие нескольких факторов на свойства поверхности твердого тела. Поэтому при модифицировании материалов необходимо изучать действие на его свойства возможно большего числа факторов.

Образцы для нанесения покрытий методом ионно-ассистированного осаждения в условиях саморадиации изготавливались из стали марки Ст40Х в виде цилиндров диаметром 12 мм и толщиной 2–3 мм. Перед ионно-ассистированным нанесением покрытий поверхность образцов полировалась и далее очищалась, используя методику ионно-плазменного распыления в атмосфере аргона. Затем на подготовленные образцы-подложки наносились покрытия из алюминия, титана, хрома, молибдена, вольфрама, используя метод ионно-ассистированного осаждения в условиях саморадиации [6]. Энергия ионов, ассистирующих осаждение покрытия на подложку, составляла 15 кэВ. Расчетная плотность энергии, выделяющейся в каскаде атомных столкновений, варьировалась от 0.3 до 12 эВ/ат. Осаждение покрытий осуществлялось при интегральных потоках ассистирующих ионов $1 \cdot 10^{16}$ – $1 \cdot 10^{17}$ ион/см⁻². Вакуум в мишенной камере при нанесении покрытий составлял $\sim 10^{-2}$ Па, плотность ионного тока $\sim 4\text{--}5$ мкА/см².

Изучение элементного состава сформированных структур проводилось методом РОР ионов гелия с энергией ионов $E = 1.5$ МэВ при следующей геометрии: угол рассеяния $\theta = 145^\circ$, угол влета $\theta_1 = 40^\circ$, угол вылета рассеянных ионов $\theta_2 = 80^\circ$. Применение данной геометрии обеспечивало при энергетическом разрешении детектирующей системы $\Delta E_{\text{дет}} = 15$ кэВ глубинное разрешение в стали ~ 3.2 нм. Расчетные значения плотности энергии Θ , выделенной в каскаде атомных столкновений, для образцов железа, облученных ионами Al^+ , Ti^+ , Cr^+ , W^+ , определялись, используя методику, изложенную в [7], значения среднего проективного пробега и страгглинг пробега соответствующих ионов в железе, применяя программу TRIM, теоретические коэффициенты распыления S , используя [8]. Данные представлены в таблице.

Спектры РОР ионов гелия от исходных и модифицированных образцов стали марки Ст40Х представлены на рис. 1. Обсуждая спектры в целом, отметим, что при всех режимах осаждения покрытий, основой которых являются Al, Ti, Cr, W, наблюдается сдвиг сигнала от железа в сторону меньших номеров каналов. Такой эффект свидетельствует о появлении тонких пленок на поверхности образцов. Причем при осаждении Al и Ti этот сдвиг

составляет ~ 12 каналов, что соответствует толщине пленки ~ 10–11 нм. При осаждении W сдвиг сигнала от железа наименьший (2–3 канала, что соответствует толщине пленки ~ 3 нм). 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 Al^+ , Ti^+ , Cr^+ . Этот эффект представляется вполне вероятным, так как коэффициент распыления поверхности ионами вольфрама наибольший (см. табл.). При осаждении Cr наблюдается наибольший сдвиг сигнала от железа ~ 25 каналов. Это соответствует толщине осажденного покрытия составляющей ~ 20 нм. На всех снятых спектрах РОР наблюдается сигнал от кислорода, а также от углерода. В [9] при осаждении покрытий на сталь Р6М5 при ионном ассистировании ионами циркония наблюдалось формирование циркониевых покрытий, содержащих углерод. Источником углерода в покрытии, по мнению авторов, являлись фракции углеводорода остаточного вакуума в мишенной камере. В то же время в [9] отмечалось малое содержание в покрытии кислорода. На наших спектрах мы наблюдаем пики сигналов от O при осаждении Al и W, а при осаждении Cr и Ti из-за наличия большой концентрации кислорода в составе покрытия на спектрах РОР образуется ступенька (рис. 1). Основными источниками кислорода, как и углерода, на наш взгляд, являются кислород остаточного вакуума и летучая фракция углеводорода вакуумного масла диффузионного паромасляного насоса. Осаждение O и C из остаточного вакуума обусловлено спецификой работы ионных источников вакуумно-электродуговой плазмы.

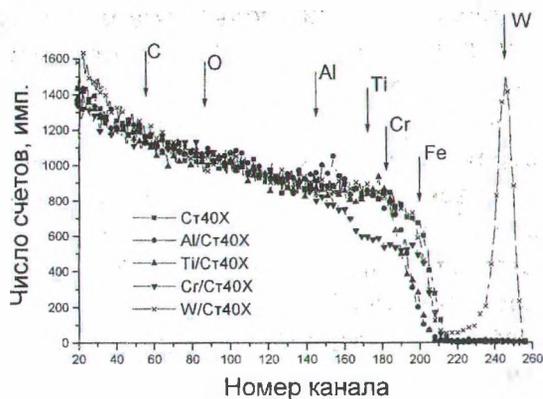


Рис. 1. Спектры РОР ионов гелия от образца стали марки Ст40Х до и после ионно-ассистированного осаждения покрытий на основе Al, Ti, Cr, W

Таблица

Расчетные значения плотности энергии (Θ), выделенной в каскадах атомных столкновений, коэффициента распыления $S^{теор.}$ и среднего проективного пробега и страгглинга пробега $R_p \pm \Delta R_p$ ионов Al^+ , Ti^+ , Cr^+ , W^+ в железе (энергия ионов 15 кэВ)

	Ионы			
	Al^+	Ti^+	Cr^+	W^+
Θ , эВ/ат	0.35	0.7	0.72	12.8
$S^{теор.}$, ат/ион [8]	3.3	5.6	5.3	6.0
$R_p \pm \Delta R_p$, нм	10.8 ± 7.8	7.3 ± 4.4	7.0 ± 4.2	5.4 ± 2.2

Экспериментальные спектры РОР, полученные от структур покрытие – Ст40Х, сформированных ионно-ассистированным осаждением Al, Ti, Cr, W, моделировались с применением программы RUMP [10]. Полученные данные об элементном составе и распределении элементов по глубине представлены на рис. 2.

Как отмечалось ранее авторами [3], обращает на себя внимание высокая глубина распределения хрома и титана в основе полученной структуры (см. рис. 2 а, б). Причем глубина залегания хрома превышает средний проективный пробег соответствующих ионов в железе в 1.5 – 2.5 раза (см. табл.). Эффект превышения экспериментально наблюдаемой глубины проникновения атомов основы покрытия по сравнению с теоретически рассчитанным средним проективным пробегом соответствующих ионов в железе наблюдается и при осаждении покрытий на основе алюминия, вольфрама (рис. 2 в, г). При облучении ста-

ли H13 ионами вольфрама, используя источник MEVVA, в [11] было также отмечено, что глубина залегания вольфрама кратно превышает средний проективный пробег этих ионов в железе. Хотя этот эффект не так сильно проявлялся, например, при облучении стали H13 ионами молибдена. Авторы [11] полагают, что причинами транспорта атомов W и Mo в глубь образцов являются истинная диффузия, радиационно-стимулированная диффузия, перемешивание в каскаде атомных столкновений. Максимум в распределении хрома расположен на поверхности (см. рис. 2 а). При этом наблюдается качественно подобное профилю хрома распределение в глубь образца кислорода с концентрацией, которая приблизительно в два с небольшим раза больше, чем концентрация хрома, и соответствует соотношению $Me(Fe,Cr)O_2$. Распределение кислорода в этом случае характеризуется наибольшей концентрацией на сравнимых глубинах по отношению к другим полученным структурам (Al/Fe, Ti/Fe, W/Fe). Из этого анализа следует, что повышение содержания кислорода в Cr/Fe структуре связано, в основном, с введением в железо именно хрома. Распределение углерода характеризуется наибольшей концентрацией в области пленки (~ 8 ат.%) и последующим снижением концентрации в стальной подложке до 1 ат.% на глубине 20 нм. При нанесении на сталь покрытия на основе титана максимум профиля распределения Ti находится на глубине в области межфазной границы (рис. 2 б). Пространственное распределение кислорода не согласуется с глубинным профилем титана и имеет явно выраженный максимум на поверхности. Содержание кислорода в приповерхностной области подложки (0–10 нм) отвечает приблизительно составу $Me(Ti, Fe)O_2$.

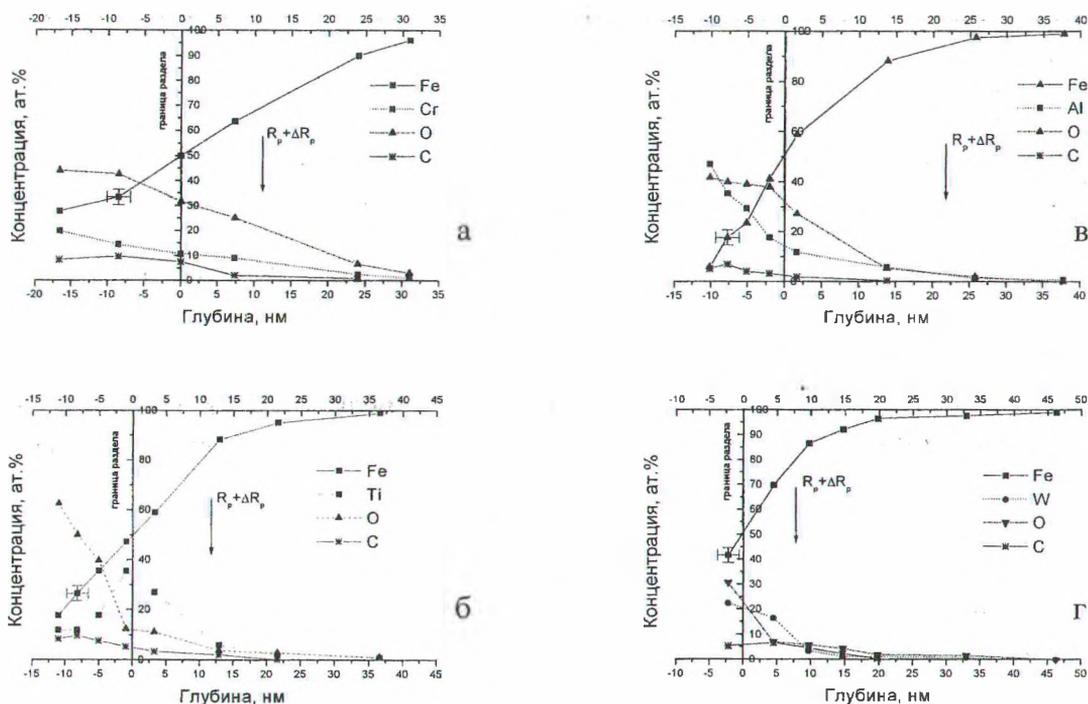


Рис. 2. Профили распределения компонентов по глубине в структуре покрытие/Ст40Х после ионно-ассистированного осаждения хрома (а), титана (б), алюминия (в) и вольфрама (г)

Ионно-ассистированное нанесение покрытия на основе вольфрама на сталь также сопровождается проникновением кислорода в модифицированный слой с профилем, согласующимся с глубинным распределением вольфрама (см. рис. 2 г). Содержание кислорода на поверхности пленки превышает содержание вольфрама в 1.5 раза и уменьшается с увеличением глубины. На глубине ~ 10–35 нм в подложке концентрации W и O соответствуют приблизительно составу $Me(W, Fe)O$.

При нанесении покрытия на основе алюминия на сталь (см. рис. 2 в) профиль распределения кислорода не согласуется с профилем алюминия. Хотя в отличие от структуры, полученной ионно-ассистированным осаждением покрытия на основе титана, в покрытии толщиной до 10 нм содержание О практически не меняется, а на глубинах от 15 до 35 нм уменьшается до ~ 1 ат.%. Распределение углерода в Al/Fe, Ti/Fe, W/Fe структурах качественно подобно распределению С в Cr/Fe структуре. На основе этих данных можно сделать вывод о том, что распределение углерода в полученных структурах не зависит от природы основы осаждаемого покрытия.

В концентрационных профилях (рис. 2) мы установили границу раздела пленка–подложка. За границу раздела пленка–подложка нами был выбран номер такого канала на спектре РОР, где выход сигнала от железа (подложки) составляет 50 % относительно выхода случайного спектра. Это обусловлено тем, что существует конечная величина энергетического разрешения анализирующей системы, и поэтому общепринято, что на исходных спектрах РОР номер канала на полувывоте сигнала случайного спектра соответствует истинному положению поверхности подложки. Определенное таким образом положение границы раздела пленка–подложка удовлетворительно согласуется с толщиной покрытия, определенной по смещению сигнала от железа на самих спектрах РОР (рис. 1). Анализируя композиционный состав покрытий, нанесенных на сталь, следует отметить наличие атомов железа в сформированных покрытиях. Эти экспериментальные данные свидетельствуют о существовании встречной диффузии атомов подложки железа в покрытие, как это наблюдалось при осаждении покрытий на кремний [12]. Причем на поверхности Me/Fe структур концентрация железа составляет для покрытий на основе W ~ 40 ат.%, на основе Ti ~ 20 ат.% и на основе Al ~ 5 ат.%. В покрытии на основе Cr наблюдается ~ 30 ат.% железа, хотя это покрытие наиболее толстое. Из анализа полученных данных можно предположить, что эффект встречной диффузии атомов железа в покрытие определяется не столько химической природой металла-основы осаждаемого покрытия, а больше зависит от плотности выделенной энергии Θ , и при $\Theta \geq 0.7$ эВ/ат, как следует из эксперимента, эффективность этого процесса возрастает.

Таким образом, можно сделать выводы, что при осаждении тонких пленок на основе металлов (Me = Al, Ti, Cr, W) на сталь марки Ст40Х методом ионно-ассистированного нанесения покрытий в условиях саморадиации, при интегральных потоках ассистирующих ионов $1 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{17}$ ион/см² и энергии ионов 15 кэВ, образуются структуры со сложным композиционным составом, меняющимся по глубине. В состав полученных структур входят, кроме атомов, основы покрытия Me (10–30 ат.%), атомы кислорода (10–30 ат.%), углерода (5–10 ат.%) и атомов материала подложки железа (20–30 ат.%). При этом в результате радиационно-стимулированных процессов глубина проникновения компонентов пленки превышает расчетные значения проективного пробега с учетом страгглинга пробега ускоренных ионов ассистирующих осаждение пленки. Помимо радиационно-стимулированной диффузией компонентов покрытия (Me, O, C) в подложку, существует встречная диффузия атомов подложки Fe в покрытие в сочетании с атомным перемешиванием в процессе осаждения покрытий. На эффективность процессов диффузии и встречной диффузии влияет плотность энергии Θ , выделенной в каскаде атомных столкновений при торможении ионов в формируемых структурах подложка–пленка. В изученном интервале Θ от 0.35 до 12 эВ/ат эффективность данных процессов возрастает при $\Theta \geq 0.7$ эВ/ат.

ЛИТЕРАТУРА

1. Углов В.В., Черенда Н.Н., Кулешов А.К. Трибологические свойства углеродных покрытий, осажденных на алюминий // Сб. Взаимодействие излучений с твердым телом: Тр. III междунар. конф. Ч. 2. Минск, 1999. С. 102–104.

2. Ensinger W. Modification of mechanical and chemical surface properties of metals by plasma immersion ion implantation. *Surf.Coat.Techn.*, 1998. V. 100–101, № 1–3. P. 336–347.
3. Tashlykov I.S., Belyi I.M., Bobrovich O.G. et al. Improvement of physical and chemical properties of steel implanted with Cr⁺, Ti⁺, Si⁺ ions. *Nucl.Instrum.Meth.*, 1993. V. B80/81. P. 271–274.
4. Углов В.В., Черёнда Н.Н., Ходасевич В.В. Структурно-фазовые изменения в алюминии при имплантации ионов углерода. *ФХОМ*, 1999, № 1. С. 5–9.
5. Tonghe Z., Chengzhou Ji., Jianhua Y. et al. Formation of intermetallic compounds with a high flux pulse molybdenum ion beam in steel and aluminium. *Surf.Coat.Techn.*, 1992. V. 51. P. 455–460.
6. Тульев В.В., Куликаускас В.С., Ташлыков И.С. Изучение состава приповерхностных слоев алюминия при ионно-ассистированном нанесении Mo, W покрытий // *Поверхность. Физ., хим., мех.* 1995, № 9. С. 45–49.
7. Sigmund P. Energy density and time constant of heavy-ion-induced elastic-collision spikes. *Appl. Phys. Lett.*, 1974. V. 25. P. 169–171.
8. Matsunami N., Yamamura Y., Itikawa Y. et. al. Energy dependence of the yields of ion-induced sputtering of monatomic solids. *IPPJ-AM*, 1984, № 32. P. 1–284.
9. Углов В.В., Кулешов А.К., Русальский Д.П. Аморфные углеродные покрытия на быстрорежущей стали // *Сб. Взаимодействие излучений с твердым телом. Тр. III междунар. конф. Ч. 2. Минск, 1999. С. 99–101.*
10. Doolittle L.R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis. *Nucl.Instrum.Meth.*, 1986. V. B15. P. 227–234.
11. Tonghe Z., Chengzhou Ji., Jinghua S., Jun C. A study of enhanced diffusion during high dose high flux pulsed metal ion implantation into steel and aluminium. *Nucl.Instrum.Meth.*, 1992. V. 67. P. 458–463.
12. Бобрович О.Г., Ташлыков И.С. Структура и состав покрытий на основе Zr, осажденных на кремний при ионном ассистировании в условиях саморадиации // *ФХОМ*, 2002, № 5. С. 40–43.