

ИЗУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО СОСТАВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ W, СФОРМИРОВАННЫХ НА СТАЛИ 40X МЕТОДОМ ИОННО-АССИСТИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ

В.В. Тульев

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

Исследованы методом Резерфордского обратного рассеяния ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием состав и распределения элементов по глубине в приповерхностных слоях стали марки 40X, полученных ионно-ассистируемым осаждением вольфрамсодержащих покрытий. Осаждение покрытий осуществлялось при ускоряющем напряжении 15 кВ, при интегральных потоках ассистирующих ионов $(1-6) \cdot 10^{16}$ ион/см². В рабочей камере в процессе осаждения покрытий поддерживался вакуум при давлении $\sim 10^{-2}$ Па. Установлено, что на поверхности образцов формируется покрытие толщиной $\sim 30-50$ нм со сложным композиционным составом. В состав покрытия входят атомы осажденного металла (2-15 ат. %), атомы технологических примесей углерода и кислорода, а также атомы железа из подложки.

Ключевые слова: ионно-ассистирующее осаждение; Резерфордское обратное рассеяние; сталь 40X; металлсодержащие покрытие; вольфрам.

STUDYING THE COMPOSITE COMPOSITION OF COATINGS BASED ON W, FORMED ON STEEL 40X BY METHOD ION ASSESSED DEPOSITION

Valentin Tul'ev

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

Thin tungsten-containing films were applied on substrates of 40X steel using the method of the ion-assisted deposition in vacuum. This method allows to deposit of the coating on the surface of the sample and simultaneously irradiated 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 15 kV accelerating voltage between sources and target. 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 $6 \cdot 10^{16}$ cm⁻². The deposition of the covering has occurred in a vacuum at a pressure $\sim 10^{-2}$ 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 $\sim 30-50$ nm thick. The covering composition includes atoms of the deposited metal (2–15 at. %), atoms of technological impurity of carbon and oxygen (10–25 at. %), atoms of iron from the substrate. 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 backscatter; steel 40X; metal-containing films; tungsten.

Введение

Ионно-лучевые технологии являются перспективными методами модифицирования состава и свойств поверхности материалов и изделий [1, 2]. Одним из таких методов является метод ионно-ассистируемого осаждения, где в процессе осаждения покрытия происходит одновременное облучение поверхности формируемой структуры ускоренными ионами материала покрытия [3].

Для реализации этого метода использовался ионный источник, создающий плазму вакуумного электродугового разряда, в которой одновременно генерируются положительные ионы и нейтральная фракция из материала электродов [3]. Нейтральная фракция требуемого материала, испаряясь во всех направлениях, осаждается и на подложке. Под действием разности потенциалов между подложкой и источником ионизированная фракция вытягивается из разрядного промежутка и, в соответствии с направлением напряженности электростатического поля, внедряется в поверхность подложки одно-

временно с осаждением на нее покрытия. Так происходит перемешивание атомов подложки с атомами осаждаемого покрытия, в результате чего формируется покрытие с высокой степенью адгезии к основе.

В процессе ионно-ассистируемого осаждения покрытия в поверхностных слоях подложки происходят сложные физико-химические процессы способные существенно изменить распределение элементов по глубине, структуру и свойства поверхности материала [4]. Изучение физико-химических процессов протекающих на поверхности образцов, модифицированной осаждением металлсодержащих покрытий в условиях ионного ассистирования, вызвано необходимостью определения условий для получения покрытий с заданными свойствами.

В настоящей работе предпринята попытка определить характер распределения элементов в поверхностных слоях стали марки 40X при осаждении тонких пленок на основе W; установить осо-

бенности и закономерности процессов взаимопроникновения элементов покрытия и подложки.

Методика эксперимента

Ионно-ассистированное осаждение покрытий осуществлялось при ускоряющем напряжении 15 кВ 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.

Изучение элементного состава сформированных структур проводилось методом резерфордского обратного рассеяния (ROP) ионов гелия. Энергия ионов гелия $E_0 = 1,5$ МэВ, угол рассеяния $\theta = 145^\circ$, угол влета $\theta_1 = 40^\circ$, угол вылета $\theta_2 = 80^\circ$. Энергетическое разрешение детектирующей системы составляло $\Delta E_{\text{дет}} = 15$ кэВ, глубинное разрешение $\Delta t_{\text{дет}} = 3,2$ нм, максимальная глубина анализа $t_{\text{макс}} = 160$ нм и относительная погрешность при определении слоевого содержания рассеивающих атомов $\varepsilon \approx 5\%$. На основе метода ROP был определен композиционный состав покрытий, рассчитаны слоевые концентрации элементов покрытия. Распределение элементов по глубине в анализируемом приповерхностном слое строилось на основе данных ROP с использованием компьютерного моделирования [5].

Результаты и их обсуждение

Спектры ROP ионов гелия от модифицированных образцов представлены на рис. 1.

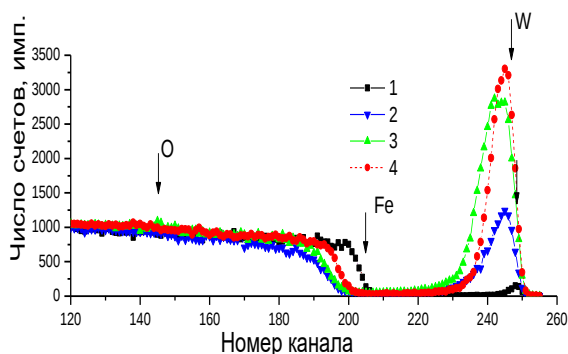


Рис. 1. Спектры ROP ионов гелия от образцов из стали 40X после ионно-ассистированного осаждения вольфрам-содержащих покрытий с интегральными потоками: 1 - $1 \cdot 10^{16}$ ион/см²; 2 - $2 \cdot 10^{16}$ ион/см²; 3 - $3 \cdot 10^{16}$ ион/см²; 4 - $6 \cdot 10^{16}$ ион/см²

Fig. 1. RBS spectra of helium ions from a 40X steel substrate after ion-assisted deposition of tungsten-containing films with integral fluxes: 1 - $1 \cdot 10^{16}$ ion/cm²; 2 - $2 \cdot 10^{16}$ ion/cm²; 3 - $3 \cdot 10^{16}$ ion/cm²; 4 - $6 \cdot 10^{16}$ ion/cm²

На спектре ROP для образцов с покрытием на основе вольфрама (рис. 1) наблюдается сдвиг сигнала от атомов подложки (железа) в сторону меньших номеров каналов. Такой эффект свидетельствует о появлении пленки на поверхности образца. Максимальный сдвиг сигнала составляет ~ 12 каналов, что соответствует толщине покрытия $\sim 10-12$ нм. В области 190-210 каналов на спектрах ROP (рис. 1) наблюдается изменение наклона сигнала от атомов подложки. Изменение наклона сиг-

нала от Fe происходит вследствие взаимопроникновения атомов покрытия и подложки при ионно-ассистированном осаждении [6]. Это свидетельствует о встречной диффузии атомов Fe в осаждаемое покрытие и о диффузии W (основы покрытия) в подложку.

Также следует отметить уменьшение сигнала от атомов вольфрама с ростом интегрального потока ассистирующих ионов (рис. 1). Экспериментально наблюдаемое уменьшение мы объясняем тем, что при ассистировании осаждения ионами вольфрама протекают интенсивные процессы распыления осаждаемых атомов вольфрамового покрытия. Этот эффект представляется вполне вероятным, так как коэффициенты распыления атомов вольфрама ионами W^+ – 8,9, а атомов железа – 6.

На основе данных ROP с использованием компьютерного моделирования [5] были построены концентрационные профили распределения элементов по глубине в стали марки 40X после осаждения вольфрамсодержащего покрытия (рис. 2).

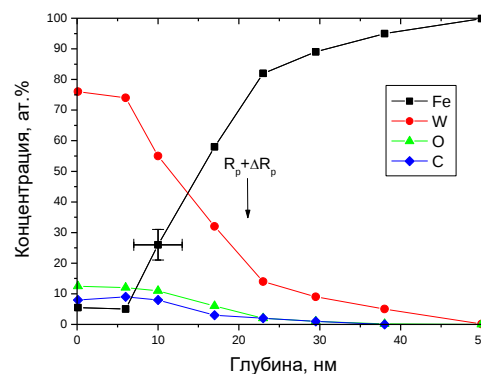


Рис. 2. Профили распределения элементов по глубине в образце из стали 40X после ионно-ассистированного осаждения вольфрамсодержащего покрытия с интегральным потоком $3 \cdot 10^{16}$ ион/см²

Fig. 2. Profiles of the distribution of elements in depth in a sample of steel 40X after ion-assisted deposition of a tungsten-containing film with an integral flux of $3 \cdot 10^{16}$ ion/cm²

Моделирование спектров ROP показало, что на поверхности стального образца формируется слой толщиной ~ 50 нм, в состав которого входят атомы железа из подложки; атомы осаждаемого металла – вольфрама; а также атомы технологических примесей – углерода и кислорода.

Для непосредственного определения 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 γ -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 осажженным покрытием на сталь марки 40X, представлены на рис. 3.

Они подтверждают данные моделирования RUMP о наличии углерода в покрытии, осаждаемом

на сталь. Причем профиль распределения углерода по глубине в сформированном покрытии, полученный методом резонансных ядерных реакций, качественно подобен профилю, полученному моделированием спектра POP (рис. 2).

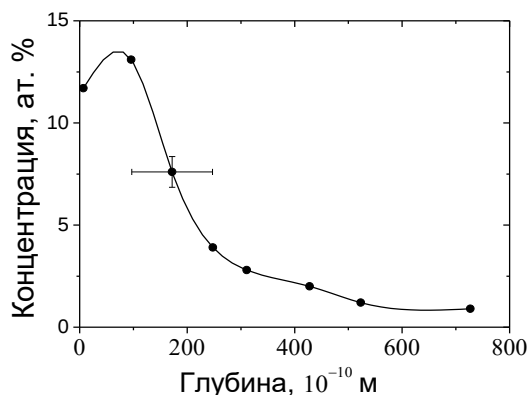


Рис. 3. Концентрационный профиль распределения углерода по глубине в стали марки 40X после осаждения покрытия

Fig. 3. The concentration profile of the distribution of carbon in depth in steel 40X after deposition of the coating

Проникновение атомов вольфрама 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 [4]. Источником атомов технологических примесей углерода и кислорода в осажденных покрытиях являются остаточные газы в вакуумной камере [3, 4].

Заклучение

Исследования методом резерфордского обратного рассеяния ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием показали, что при нанесение вольфрамсодержащего покрытия на сталь марки 40X методом ионно-ассистируемого осаждения при ускоряющей разности потенциалов 15 кВ и с интегральными потоками ассистирующих ионов $(1-6) \cdot 10^{16}$ ион/см² формируются тонкопленочные структуры толщиной ~30-50 нм, содержащие атомы осаждаемого металла W, атомы технологической примеси С и О, а также атомы Fe из подложки.

Определено, что в состав покрытия входят 2–15 ат. % осаждаемого металла, 10–25 ат. % атомов технологических примесей и атомов железа из подложки. Наибольшее количество атомов вольфрама наблюдается при интегральном потоке ассистирующих ионов $2 \cdot 10^{16}$ ион/см².

Установлено, что проникновение атомов осаждаемого металла и кислорода вглубь образца происходит вследствие радиационно-

стимулированной диффузии, атомов железа в покрытие – в результате встречной диффузии. На процессы формирования покрытия влияет распыление поверхности формируемой структуры.

Библиографические ссылки

1. Карпович А.Н., Белый А.В., Кукареко В.А. Ионно-лучевая обработка аустенитных сталей: триботехнические и коррозионные свойства. *Трение и износ*. 2016; 37(6): 673-676.
2. Перинская И.В., Родионов И.В., Куц Л.Е. Повышение функциональных свойств поверхности медицинской хромоникелевой стали ионно-лучевой обработкой ионами гелия, аргона и серебра. *Перспективные материалы*. 2018; (7): 16-25.
3. Тульев В. В., Касперович А. В. Элементный состав, структура и фрикционные характеристики поверхности резины, модифицированной ионно-ассистируемым осаждением покрытий на основе Мо, 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. Doolittle L. R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1986; (15): 227–234.
6. Тульев В.В., Куликаускас В.С., Ташлыков И.С. изучение состава приповерхностных слоев алюминия при ионно-ассистированном нанесении Мо, W покрытий. *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1995; (9): 45-49.

References

1. Karpovich A.N., Belyj A.V., Kukareko V.A. Ionno-luchevaya obrabotka austenitnyh stalej: tribotekhnicheskie i korrozionnye svoystva. [Ion beam processing of austenite steels: Tribotechnical and corrosion properties]. *Trenie i iznos*. 2016; 37(6): 673-676 (In Russian).
2. Perinskaja I.V., Rodionov I.V., Kuc L.E. Povyshenie funktsional'nyh svoystv poverhnosti medicinskoj hromonikelevoj stali ionno-luchевой obrabotkoj ionami geliya, argona i serebra. [Functional properties improvement of medical stainless steel surface by helium, argon and silver ions treatment]. *Perspektivnye materialy*. 2018; (7): 16-25.
3. Tul'ev V. V., Kasperovich A. V. Jelementnyj sostav, struktura i frikcionnye harakteristiki poverhnosti reziny, modifitsirovannoj ionno-assistiruемым 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 svyazej jelementov metallsoedержashhih (Zr,W) pokrytij [Analysis of composite composition and chemical bonds of metal elements (Zr, W) of coatings] *Fizika. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij* 2011; (1/3): 350-354 (In Russian).
5. Doolittle L. R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1986; (15): 227–234.
6. Tul'ev V.V., Kulikauskas V.S., Tashlykov I.S. Izuchenie sostava pripoverh-nostnyh sloev aljuminija pri ion-no-assistirovannom nanesenii Mo, W pokrytij. [Studying the composition of the surface aluminum layers with an ion assisted application of mo, w coatings]. *Poverhnost'. Fizika, himija, mehanika*. 1995; (9): 45-49. (In Russian).