

УДК 537:534

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА, С НАПЫЛЕННОЙ ПЛЕНКОЙ УГЛЕРОДА, ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ N^+

© 2024 г. В. Л. Воробьев^{a,*}, П. В. Быков^{a,**}, Ф. З. Гильмутдинов^a, В. Я. Баянкин^a, И. Г. Пospelова^b, В. Ф. Кобзиев^c

^aУдмуртский Федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, 426067 Россия

^bУдмуртский государственный аграрный университет, Ижевск, 426069 Россия

^cУдмуртский государственный университет, Ижевск, 426034 Россия

*e-mail: Vasily_L.84@udman.ru

**e-mail: bykovpv@udman.ru

Поступила в редакцию 17.02.2023

После доработки 06.04.2023

Принята к публикации 06.04.2023

Исследовалось влияние термического воздействия в условиях высокого вакуума на химический состав поверхностных слоев сплава ВТ6 с перемешанной имплантацией ионов N^+ пленкой углерода. Показано, что в условиях термического воздействия изменение концентрационных профилей распределения элементов определяется процессами химического взаимодействия, при которых диффузия углерода и азота в более глубокие слои не происходит. Напротив, их концентрация уменьшается и это обусловлено процессами образования летучих соединений CO , CO_2 или $(CN)_2$ при термическом воздействии. Титан в поверхностном анализируемом слое находится в окисленном состоянии с различными степенями окисления. До глубины примерно 10 нм степень окисления титана составляет Ti^{4+} и Ti^{3+} , а в переходной области пленки/подложка Ti^{2+} .

Ключевые слова: ионно-лучевое перемешивание, нанопленки углерода, карбиды и карбонитриды титана, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, термическое воздействие.

DOI: 10.31857/S1028096024020029, EDN: BFNAPG

ВВЕДЕНИЕ

Пленки и покрытия на основе карбидов и нитридов переходных металлов широко используются в машиностроении, микроэлектронике, медицине и других областях для повышения прочностных характеристик материалов, защиты поверхности от коррозии, улучшение дизайна изделий и т.д. [1–6]. Одним из методов формирования покрытий и пленок с заданными свойствами являются методы магнетронного напыления совместно с ионно-лучевой обработкой [4, 6]. В частности, воздействие потоком высокоэнергетичных ионов на предварительно нанесенные на поверхность мишени нанослои легирующего вещества позволяет формировать покрытия с высокой адгезией к подложке [7]. Однако следует отметить, что при ионно-лучевом перемешива-

нии, как и при ионной имплантации, изменения физических и химических свойств происходят в основном в слое, соответствующем глубине проникновения имплантированных ионов [8–11]. Хотя ряд исследователей наблюдали изменения структурно-фазового состояния в поверхностном слое, расположенном непосредственно за имплантированными ионами, толщина которого варьируется от единиц до десятков микрон и более [12–16]. Однако распространение подобного рода “возмущения” связано в большей степени с генерацией и движением дислокаций под действием напряженного приповерхностного слоя, а не с внедрением легирующего вещества и формированием соответствующих соединений. Более того, некоторые исследователи [17] на основании применения неразрушающих методов исследования дефектной структуры ионно-импланти-

рованных слоев и данных наноиндентирования подвергают серьезным сомнениям существования ионно-индуцированного дефектного слоя под глубиной легированной области. Поэтому исследования, направленные на увеличение глубины проникновения легирующей вещества и модифицирование слоя за счет формирования соответствующих соединений и фаз при ионно-лучевых воздействиях, являются актуальной задачей. В данной работе предлагается провести термическое воздействие в условиях высокого вакуума на образец титанового сплава ВТ6 с перемешанной имплантацией ионов N^+ пленкой углерода.

Цель работы — исследование элементного состава и межатомных химических связей поверхностных слоев титанового сплава ВТ6, сформированных ионно-лучевым перемешиванием углерода имплантацией ионов N^+ и термического воздействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Титановые образцы ВТ6 представляли собой пластины с размерами 10×10 мм² и толщиной 2 мм. Поверхность образцов подвергалась механической шлифовке и полировке. После этого образцы очищались в органических растворителях с применением ультразвука.

Перед нанесением пленки углерода осуществлялся рекристаллизационный отжиг образцов при температуре 800°C в течение 1 ч в высоком вакууме ($\sim 10^{-5}$ Па) и “чистка” поверхности ионами аргона с энергией 1.8 кэВ, током пучка 100 мА и временем травления 20 мин. Напыление пленки углерода и ее ионно-лучевое перемешивание производились с параметрами, указанными в работе [18]. После ионно-лучевого перемешивания образцы подвергались термическому воздействию. Термическое воздействие проводилось в условиях высокого вакуума ($\sim 10^{-5}$ Па) и заключалось в нагреве образца до температуры 990°C, выдержке при данной температуре в течение 20 мин и охлаждении вместе с печью. Время нагрева до температуры 99°C составило 90 мин. Температура нагрева была выбрана примерно на 100°C выше температуры полиморфного (фазового) $\alpha \rightarrow \beta$ превращения [20]. Выбор данной температуры был обусловлен тем, что процессы полиморфного превращения при охлаждении сопровождаются выделением скрытой теплоты рекристаллизации. Предполагалось, что выделение скрытой теплоты рекристаллизации должно способствовать формированию карбидов титана в поверхностных слоях и диффузии углерода в более глубокие слои.

Химический состав поверхностных слоев исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометрах SPECS и ЭС2401, с использованием MgK_{α} -излучения (1253.6 эВ). Энергетическая шкала спектрометра откалибрована по энергиям связи $Au4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и $Cu2p_{3/2}$ (932.8 эВ). Контроль зарядки образцов не использовался, так как они обладали достаточной проводимостью. Значение полной ширины на полувысоте (параметр FWHM) пика $Au4f_{7/2}$ составляет 1.0 эВ. Снимались спектры внутренних уровней $Ti2p$, $Al2p$, $V2p_{3/2}$, $N1s$, $O1s$, $C1s$ с шагом 0.2 эВ. Разложение спектров, выделение в них фоновой части (по методу Ширли) и расчет концентраций проводили с помощью компьютерной программы Casa XPS. Послойный элементный анализ осуществлялся травлением поверхности ионами аргона с энергией 4 кэВ и плотностью тока 30 мкА/см². Скорость травления поверхности при данных параметрах ионного пучка составляет ~ 1 нм/мин. Относительная погрешность определения концентрации элементов составляет ± 3 ат. % от измеряемой величины. Точность определения положений точек при построении концентрационных профилей распределения элементов составляет ± 3 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования методом РФЭС показали, что после напыления пленка углерода имела толщину порядка 30–35 нм (рис. 1а). При этом поверхностный слой, содержащий углерод, можно разделить на два слоя. Слой 1, преимущественно состоящий из углерода, и слой 2 — переходный слой (рис. 1а). При этом за начало переходного слоя принималась глубина, начиная с которой концентрация углерода начинала снижаться, а концентрация титана, напротив, возрастать. К концу переходного слоя начинают проявляться легирующие элементы титанового сплава — алюминий и ванадий (рис. 1). При этом их концентрация невысока. Для алюминия она составляет 6 ат. %, а для ванадия 4 ат. %, что соответствует их концентрации в объеме сплава. Поскольку алюминий и ванадий начинают проявляться лишь к концу переходного слоя и, учитывая, что их концентрация по отношению к атомам титана невысока, можно предполагать, что основное влияние на формирование поверхностного слоя будут оказывать именно атомы титана. Глубина слоя 1 для исходной пленки составляет около 20 нм, а слоя 2 — около 50 нм (рис. 1а). В результате ионно-лучевого перемешивания происходит уменьшение толщины слоя с преимущественной концентрацией угле-

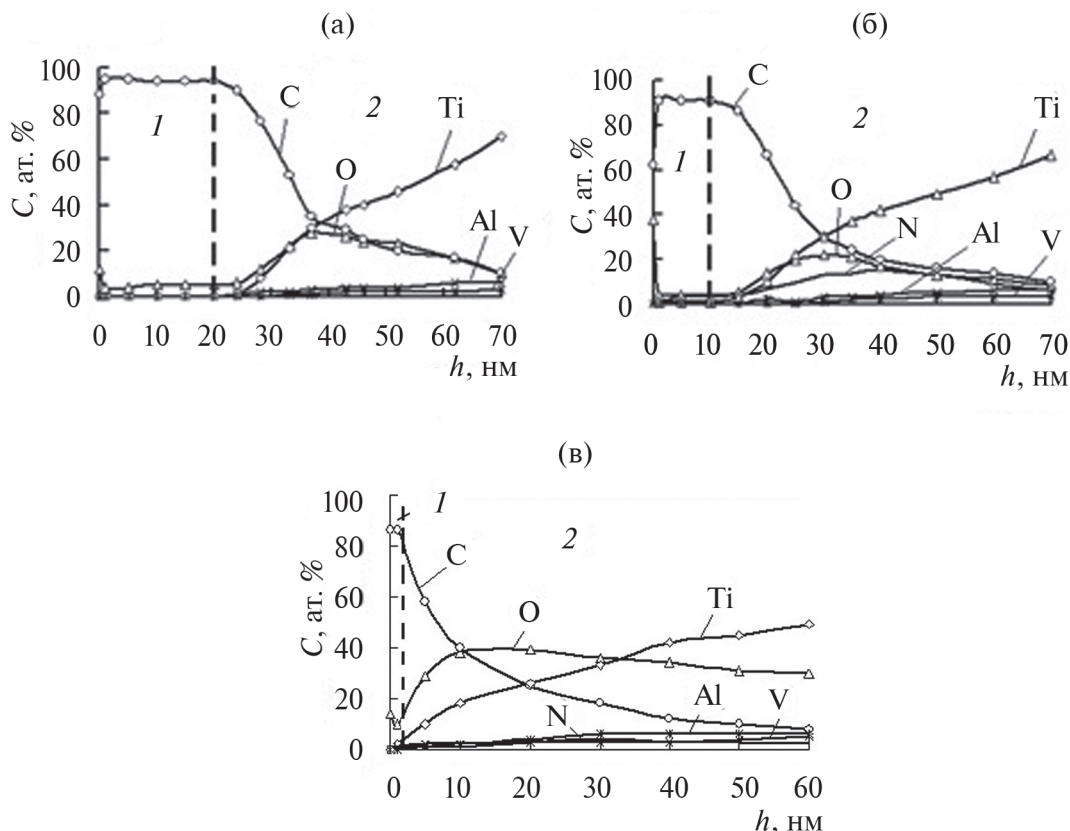


Рис. 1. Профили распределения элементов в приповерхностных слоях образцов с исходно-напыленной пленкой (а), после ее ионно-лучевого перемешивания (б) и после термического воздействия с перемешанной имплантацией ионов N^+ пленкой углерода (в).

рода и увеличение толщины переходного слоя (рис. 1б). Например, толщина слоя 1 уменьшается до порядка 10 нм. Наблюдаемые изменения в распределениях концентрационных профилей титана и углерода являются следствием процессов ионно-лучевого перемешивания, одним из механизмов которого является баллистическое перемешивание [7, 18]. Следует обратить внимание на наличие кислорода в переходной области в образцах как до, так и после ионно-лучевого перемешивания. Как будет показано ниже, наличие кислорода, в том числе в переходной области, и его высокая химическая активность к титану будут определять изменение концентраций элементов в условиях термического воздействия. По всей видимости, из-за высокой химической активности титана к кислороду ионная “чистка” поверхности не позволяет до конца избавиться от кислорода. Распределения элементов в образце после термического воздействия представлены на рис. 1в. Отметим, что слой с преимущественной концентрацией углерода, несмотря на то, что сохраняется, уменьшается до толщины менее 3–5 нм, практически с поверхности и с больши-

ми значениями концентрации (максимальная концентрация 40 ат. %) проявляется кислород, распределение титана начинается также с поверхности и его концентрация растет с увеличением глубины.

Анализируя РФЭ-спектр $C1s$ (рис. 2) образца после термического воздействия можно сделать вывод о том, что химическое состояние углерода не отличается от состояния углерода после ионно-лучевого перемешивания [18, 19]. Оно описывается $C-C$ -связями с sp^2 - (284.6 эВ), sp^3 - (286.0 эВ) гибридизацией валентных электронов, карбидом титана TiC (282.0 эВ) и карбидами титана промежуточного состава (283.2 эВ). Однако следует отметить, что состояние углерода, соответствующее карбидам титана, в этом случае начинает проявляться практически с поверхности. Например, на глубине порядка 5 нм на $C1s$ -спектре уже отчетливо проявляются составляющие, характерные для $Ti-C$ -связей (рис. 2а). По мере увеличения глубины анализируемого слоя интенсивность этих составляющих, а значит и концентрация карбидов титана, увеличивается (рис. 2б).

Анализ РФЭ-спектров N1s (рис. 3) показал, что после термического воздействия образование соединений титана с азотом, характерных для нитридов титана, начинает проявляться также практически с поверхности. Об этом свидетельствует пик с энергией связи 397.1 эВ на спектре N1s [18, 22], полученного с поверхности после травления ионами аргона на глубине порядка 1 нм (рис. 3а). Преобладающие же состояния атомов азота на этой глубине приходятся на C–N-связи с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией валентных электронов. По всей видимости, это состояние атомов азота из замещающих позиций атомов углерода в углеродной пленке. Однако следует отметить, что при приближении к переходной области пленка/

подложка, например, на глубине порядка 40 нм, состояние атомов азота, находящихся в соединениях с титаном, является преобладающим (рис. 3б), что свидетельствует о том, что практически вся концентрация азота на этой глубине расходуется на образование нитридов титана.

Если на отдельном графике отобразить профили распределений титана и углерода в образцах до (профили 1 и 2 соответственно) и после термического воздействия (профили 3 и 4 соответственно), то наблюдается существенный сдвиг данных профилей к поверхности после термического воздействия (рис. 4). Это может свидетельствовать о том, что дополнительный нагрев образцов с перемешанной ионной имплантацией пленкой

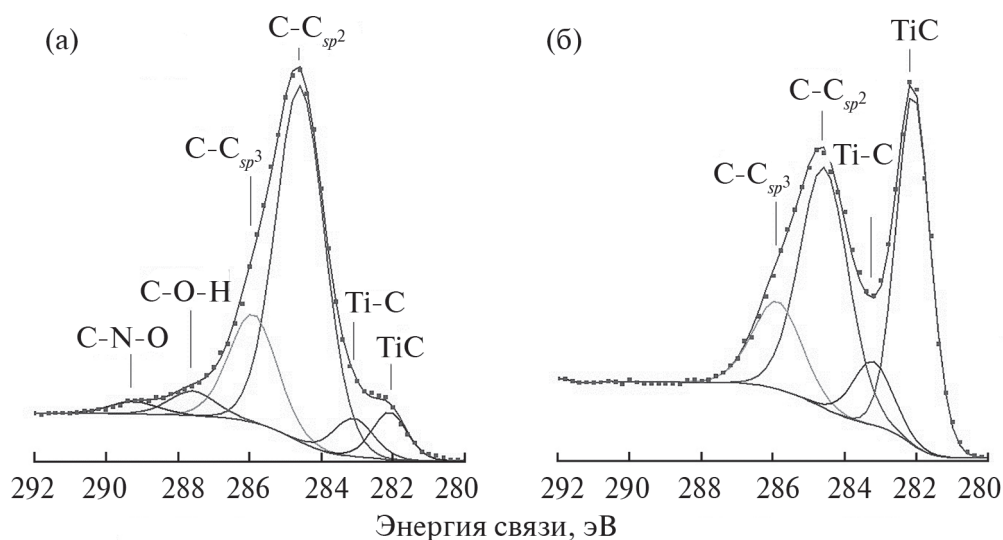


Рис. 2. РФЭ-спектры C1s образца после перемешивания и термического воздействия с глубин 5 (а) и 20 (б) нм.

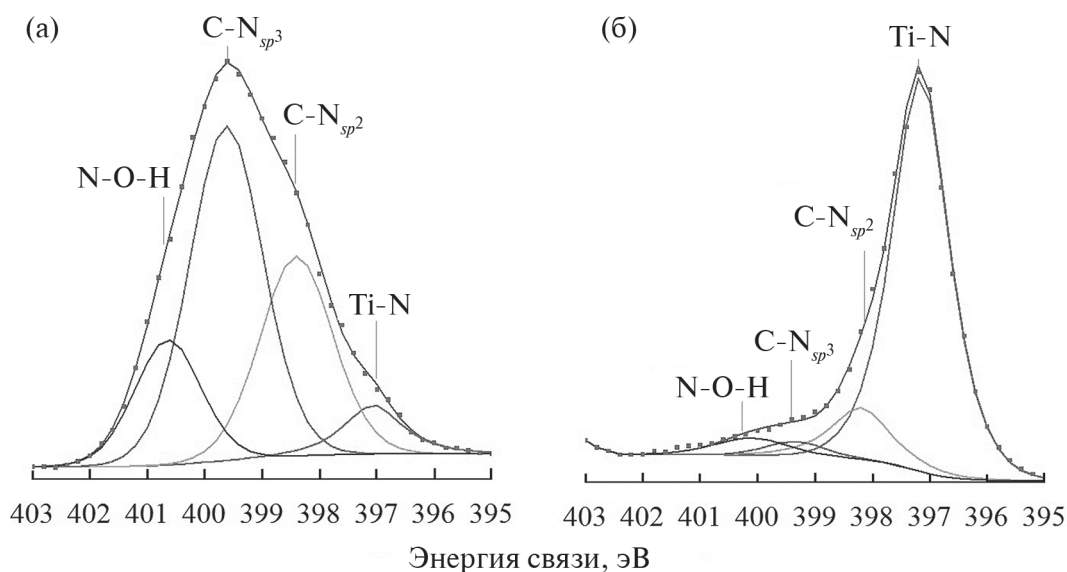


Рис. 3. РФЭ-спектры N1s образца после перемешивания и термического воздействия с глубин 1 (а) и 40 (б) нм.

углерода не приводит к диффузии углерода в более глубокие слои. Напротив, концентрация углерода снижается. Если считать среднее значение концентрации углерода в анализируемом слое, то она уменьшается от порядка 50 ат. % до порядка 38 ат. %. Аналогичные выводы можно сделать и по азоту (рис. 5) — средняя концентрация азота снижается более чем в два раза. Как уже отмечалось выше, концентрация кислорода после термического воздействия возрастает (рис. 6), причем так, что профиль распределения сдвинут к поверхности (рис. 6, профиль 2), а его средняя концентрация возрастает более чем в два раза — от порядка 14 ат. % до порядка 29 ат. %.

Изменение концентрационных профилей элементов в результате термического воздействия свидетельствует о процессах перемешивания, особенно в переходной области пленка/подложка. Однако очевидно, что механизм перемешивания в этом случае отличается от ранее представленного механизма баллистического перемешивания [18]. А именно, существенную роль в процесс перемешивания в данном случае оказывают процессы химического взаимодействия. Вследствие высокой химической активности титана к кислороду и повышения диффузионной подвижности атомов при нагреве происходит перераспределение атомов кислорода и титана в модифицированном слое, сопровождающееся образованием оксидов титана. В этом процессе участвует кислород как из переходной области пленка/подложка, так и из остаточной атмосферы вакуумной камеры. Предполагается, что кислород диффундирует в пленку, взаимодействует с титаном с образованием оксидов титана и “вытягивает” профиль концентрационного распределения титана к поверхности.

Данные предположения подтверждаются РФЭ-спектрами $Ti2p$ (рис. 7). Вид спектра $Ti2p$

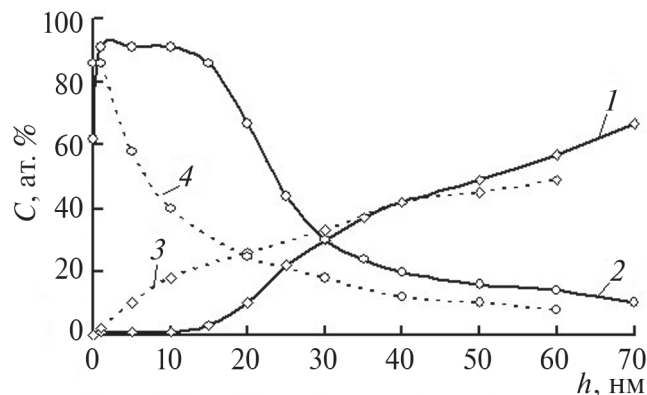


Рис. 4. Профили распределения титана и углерода после ионно-лучевого перемешивания (1 — Ti, 2 — C) и после термического воздействия (3 — Ti, 4 — C).

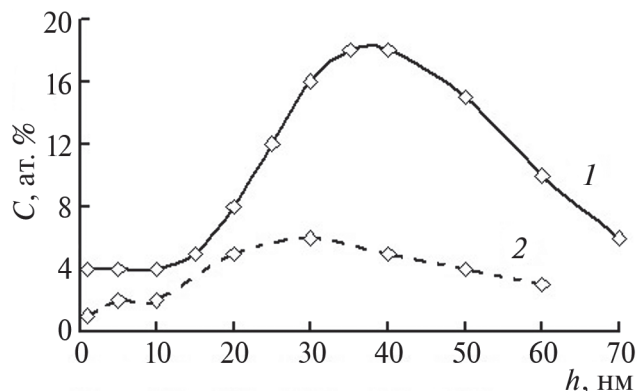


Рис. 5. Профили распределения азота после ионно-лучевого перемешивания (1) и после термического воздействия (2).

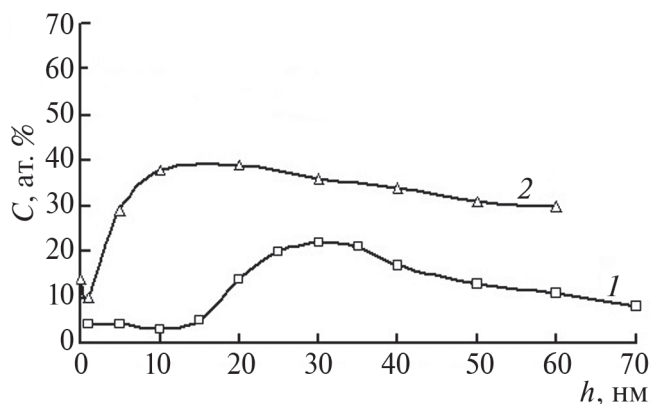


Рис. 6. Профили распределения кислорода после ионно-лучевого перемешивания (1), после термического воздействия образца с перемешанной пленкой углерода (2).

свидетельствует о том, что в тонком поверхностном слое до глубины порядка 10 нм преобладают оксиды титана с наивысшей степенью окисления Ti^{4+} — 459.2 эВ и Ti^{3+} — 456.8 эВ [20, 21]. При приближении к переходной области пленка/подложка преобладает форма титана со степенью окисления Ti^{2+} — 454.3 эВ [21, 22]. Следует заметить, что указанные величины позиций максимума $Ti2p_{3/2}$ не являются абсолютными значениями, они зависят, например, от структурной модификации оксида титана и ряда других факторов. Но в любом случае химический сдвиг спектра $Ti2p_{3/2}$ при переходе от одной степени окисления к другой настолько велик, что валентность металла в оксиде может быть достаточно точно идентифицирована. Таким образом, можно определенно утверждать, что титан в тонком поверхностном слое до глубины порядка 10 нм находится в состоянии Ti^{4+} и Ti^{3+} , что может соответствовать оксидам титана TiO_2 , Ti_2O_3 или оксидам титана с нестехиометрическим составом, а в межфазной области — Ti^{2+} .

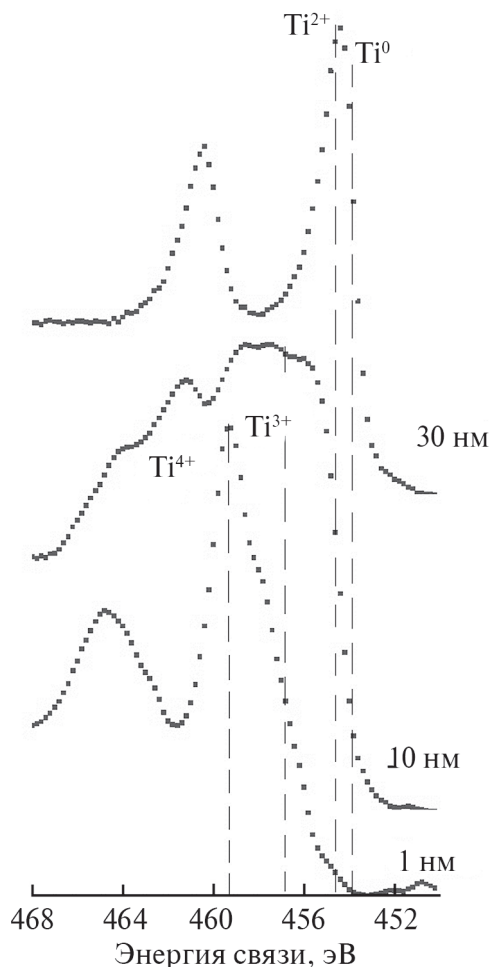


Рис. 7. РФЭ-спектры Ti^{2p} с приповерхностных слоев образца после перемешивания и термической обработки.

Отмечаемые выше уменьшения интегрального содержания углерода и азота в образце после термического воздействия можно объяснить следующим образом. Углерод при достаточно высоких температурах в атмосфере кислорода или азота вступает в реакцию горения с образованием летучих соединений CO , CO_2 или $(CN)_2$ [23]. По всей видимости, при термическом воздействии кислород из остаточной атмосферы вакуума и из переходной области взаимодействует с углеродом из слоя с преимущественной концентрацией, а также с углеродом и азотом из переходной области, образуются соединения CO , CO_2 и $(CN)_2$, которые покидают поверхность образца, уменьшая концентрацию углерода и азота.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние термического воздействия в условиях высокого вакуума на химический состав поверхностных слоев сплава ВТ6 с пере-

мешанной имплантацией ионов N^+ нанопленки углерода. Показано, что в условиях термического воздействия внедрение углерода и азота в более глубокие слои не происходит. Напротив, их концентрация уменьшается, что обусловлено процессами образования летучих соединений CO , CO_2 и $(CN)_2$. Показано, что при термическом воздействии изменения концентрационных профилей распределения элементов в приповерхностных слоях существенным образом определяются процессами химического взаимодействия. Титан в тонком поверхностном слое до глубины порядка 10 нм находится в состоянии со степенями окисления Ti^{4+} и Ti^{3+} , а в переходной области пленка/подложка – Ti^{2+} .

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 121030100002-0.

Исследования выполнялись с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rajabi A., Ghazali M.J., Daud A.R.* // Material. Design. 2015. V. 67. P. 95.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.10.081>
2. *Калита В.И., Комлев Д.И., Прибытков Г.А. и др.* // Физика и химия обработки материалов. 2018. № 3. С. 16.
<https://doi.org/10.30791/0015-3214-2018-4-16-27>
3. *Сивков А.А., Герасимов Д.Ю.* // Физика и химия обработки материалов. 2017. № 3. С. 33.
4. *Komarov F.F., Konstantinov V.M., Kovalchuk A.V. et al.* // Wear. 2016. V. 352. P. 92.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.02.007>
5. *Андреевский Р.А.* // Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 1163.
6. *Hauert R., Patscheider J.* // Advanced Engineering Materials. 2000. V. 2. Iss. 5. P. 247.
[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1527-2648\(200005\)2:530.CO;2-U](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1527-2648(200005)2:530.CO;2-U)
7. *Kalin B.A., Volkov N.V., Oleinikov I.V.* // Bulletin of the Russian academy of sciences: physics. 2012. V. 76. № 6. P. 690.
<https://doi.org/10.3103/S1062873812060184>
8. *Комаров Ф.Ф.* Ионная имплантация в металлы. М.: Энергоатомиздат, 1990. 262 с.
9. *Jie Jin, Yunbo Chen, Kewei Gao, Xiaolin Huang* // Applied Surface Science. 2014. V. 305. P. 93
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.174>

10. Pogrebnjak A., Kobzev A., Gritsenko B.P. et al. // Appl. Phys. 2000. V. 87. № 5. P. 2142.
<https://doi.org/10.1063/1.372153>
11. Анищик В.М., Углов В.В. Ионная имплантация в инструментальные стали. Минск: БГУ, 2000. 182 с.
12. Sharkeev Yu.P., Gritsenko B.P., Fortuna S.V., Perry A.J. // Vacuum. 1999. V. 52. Iss. 3. P. 247.
[https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(98\)00198-5](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(98)00198-5)
13. Sharkeev Yu.P., Kozlov E.V. // Surface and Coating Technology. 2002. V. 158–159. P. 219.
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00212-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00212-8)
14. Budzynski P. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2015. V. 342. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.09.004>
15. Овчинников В.В., Макаров Е.В., Гущина Н.В. // Физика металлов и металловедение. 2019. Т. 120. № 12. С. 1307.
<https://doi.org/10.1134/S001532301912012X>
16. Баянкин В.Я., Новоселов А.А., Гильмутдинов Ф.З. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 2. С. 93.
<https://doi.org/10.7868/S0207352814010089>
17. Бахарев О.Г., Погребняк А.Д. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия: физика твердого тела. 2003. № 1. С. 161.
<https://elibrary.ru/item.asp?id=9028072>
18. Воробьев В.Л., Гильмутдинов Ф.З., А.В. Сюгаев, Быков П.В., Баянкин В.Я. // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. № 5. С. 509.
<https://doi.org/10.31857/S0015323020050149>
19. Воробьев В.Л., Гильмутдинов Ф.З., Быков П.В., Баянкин В.Я., Поспелова И.Г., Русских И.Т. // Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2019. № 10. С. 102
<https://doi.org/10.1134/S0207352819100202>
20. Гуляев А.П. Материаловедение. М.: Металлургия, 1986. 544 с.
21. Нефёдов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. Москва: Химия, 1984. 256 с.
<https://srdata.nist.gov/xps/EnergyTypeValSrch.aspx>
22. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Ленинград: Химия, 1977. 376 с.

The Effect of Thermal Action on the Change in the Chemical Composition of the Surface Layers of a Titanium Alloy, with a Sprayed Carbon Film, after Irradiation with N^+ Ions

V. L. Vorobyov^{1,*}, P. V. Bykov^{1,**}, F. Z. Gilmudtinov¹, V. Ya. Bayankin¹, I. G. Pospelova²,
V. F. Kobziev³

¹Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, 426067 Russia

²Udmurt state agricultural university, Izhevsk, 426067 Russia

³Udmurt State University, Izhevsk, 426034 Russia

*e-mail: Vasily_L.84@udman.ru

**e-mail: bykovpv@udman.ru

The effect of thermal exposure under high vacuum conditions on the chemical composition of the surface layers of the VT6 alloy with mixed implantation of N^+ ions by a carbon film is investigated. It is shown that under the conditions of thermal exposure, the change in the concentration profiles of the distribution of elements is determined by the processes of chemical interaction, in which the diffusion of carbon and nitrogen into deeper layers does not occur. On the contrary, their concentration decreases and this is due to the formation of volatile compounds CO , CO_2 or $(CH)_2$ under thermal exposure. Titanium in the surface analyzed layer is in an oxidized state with various degrees of oxidation. Up to a depth of about 10 nm, the oxidation state of titanium is Ti^{4+} and Ti^{3+} , and in the transition region of the film/substrate is Ti^{2+} .

Keywords: ion-beam mixing, carbon nanofilms, titanium carbides and carbonitrides, X-ray photoelectron spectroscopy, thermal exposure.