

УДК 537:534

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СЛОИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА, СФОРМИРОВАННЫЕ ИОННО-ЛУЧЕВЫМ ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ УГЛЕРОДА С ПОДЛОЖКОЙ

© 2019 г. В. Л. Воробьев<sup>1</sup>, \*, Ф. З. Гильмутдинов<sup>1</sup>, \*\*, П. В. Быков<sup>1</sup>,  
В. Я. Баянкин<sup>1</sup>, И. Г. Поспелова<sup>2</sup>, И. Т. Русских<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, 426067 Ижевск, Россия

<sup>2</sup>Ижевская государственная сельскохозяйственная академия, 426069 Ижевск, Россия

\*E-mail: Vasily\_L.84@mail.ru

\*\*E-mail: gilmutdinov\_f@mail.ru

Поступила в редакцию 16.11.2018 г.

После доработки 12.03.2019 г.

Принята к публикации 12.03.2019 г.

Проведен комплекс исследований состава, структуры и свойств наноразмерных поверхностных слоев титанового сплава VT6, сформированных методом ионно-лучевого перемешивания нано-пленки углерода. Выявлено, что при ионно-лучевом перемешивании в переходном слое системы пленка/подложка создаются условия для образования карбидов титана, содержание которых с ростом дозы облучения возрастает до 20 ат. %. Сверхтонкий поверхностный слой образцов как после нанесения пленки углерода, так и после ее ионно-лучевого перемешивания состоит в основном из атомов углерода, находящихся в разупорядоченном состоянии с  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизацией связей C–C. Выявлено уменьшение области когерентного рассеяния в образцах после ионно-лучевого перемешивания, что может быть обусловлено увеличением плотности дислокаций и образованием дислокационных субструктур. Формирование карбидов титана, разупорядоченной структуры углерода и дислокационных субструктур в условиях ионно-лучевого перемешивания обуславливает увеличение микротвердости образцов более чем в два раза.

**Ключевые слова:** ионно-лучевое перемешивание, нано-пленки углерода, карбид титана, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

**DOI:** 10.1134/S0207352819100202

### 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 так далее [1–8]. Перспективным методом формирования покрытий и пленок с заданными свойствами является метод магнетронного напыления совместно с ионно-лучевой обработкой [4, 6]. Воздействие потоком высокоэнергетических ионов на предварительно нанесенные магнетронным способом на поверхность мишени нанослои легирующего вещества позволяет формировать наноразмерные покрытия с высокой адгезией к подложке [9]. Несмотря на исследования в этом направлении, процессы формирования наноразмерных углеродных и углеродно-карбидных покрытий на металлических поверхностях при ион-

но-лучевом перемешивании изучены недостаточно.

В связи с этим целью настоящей работы было исследование морфологии поверхности, химического и фазового состава, межатомных химических связей, атомной структуры и механических свойств (микротвердости) углеродных пленок, сформированных на поверхности титанового сплава VT6 методом магнетронного напыления с последующей ионно-лучевой обработкой потоком высокоэнергетических ионов  $Ar^+$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Титановые образцы VT6 представляли собой пластины с размерами  $10 \times 10$  мм и толщиной 2 мм. Поверхность образцов подвергалась механической шлифовке и полировке. После этого образцы очищали в органических растворителях с применением ультразвука.

Перед нанесением пленки углерода осуществляли рекристаллизационный отжиг образцов при температуре  $800^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч в высоком вакууме ( $\sim 10^{-5}$  Па) и “чистку” поверхности ионами аргона с энергией 1.8 кэВ, ток пучка 100 мА, время травления 20 мин. Пленку углерода напыляли магнетронным способом с использованием графитовых мишеней на установке “Катод-1М” в среде аргона при постоянном токе и температуре подложки 523 К. Толщина напыленной пленки составила 60–70 нм.

Ионно-лучевое перемешивание пленок углерода осуществляли в ходе облучения ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 30 кэВ в импульсно-периодическом режиме (100 Гц, 1 мс), плотность тока ионов в импульсе  $3 \text{ мА/см}^2$ , дозы облучения  $10^{17}$  и  $4 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Расчетный проективный пробег ионов  $\text{Ar}^+$  в графите при их кинетической энергии 30 кэВ составляет  $\sim 25 \text{ нм}$  [10]. Несколько образцов титанового сплава были облучены ионами  $\text{Ar}^+$  с параметрами, идентичными параметрам, использованным при ионно-лучевом перемешивании в ходе облучения дозой  $10^{17} \text{ см}^{-2}$ .

Используем следующее обозначение образцов: VT6 – исходный образец, C/VT6 – образец с напыленной пленкой углерода,  $\text{Ar}_1^+ \rightarrow \text{C/VT6}$  и  $\text{Ar}_2^+ \rightarrow \text{C/VT6}$  – образцы после перемешивания пленки углерода ионами  $\text{Ar}^+$  в процессе облучения дозами  $10^{17}$  и  $4 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  соответственно,  $\text{Ar}_1^+ \rightarrow \text{VT6}$  – образец после облучения дозой ионов  $\text{Ar}^+$   $10^{17} \text{ см}^{-2}$ .

Химический состав поверхностных слоев исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре SPECS с использованием  $\text{MgK}_{\alpha}$ -излучения (1253.6 эВ). Послойный элементный анализ осуществляли в ходе травления поверхности ионами аргона с энергией 4 кэВ и плотностью тока  $30 \text{ мкА/см}^2$ . Скорость травления поверхности составляла  $\sim 1 \text{ нм/мин}$ . Экспериментальные данные обработаны с помощью пакета программ CasaXPS. Относительная погрешность определения концентрации элементов составляла  $\pm 3 \text{ ат. \%}$ .

Спектры комбинационного рассеяния (КРС) света пленок снимали с помощью спектрометра HORIBA Jobyn Yvon HR800 с использованием гелий-неонового лазера ( $\lambda_{\text{ex}} = 632.8 \text{ нм}$ ) и объектива со 100-кратным увеличением ( $100\times$ ). Диаметр лазерного пучка 5 мкм, время экспозиции 5 с.

Рентгеноструктурные исследования были выполнены на дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучение). Рентгенофазовый анализ, а также прецизионное определение параметров решетки, осуществляли с использованием пакета программ полнопрофильного анализа [11]. В расчете учиты-

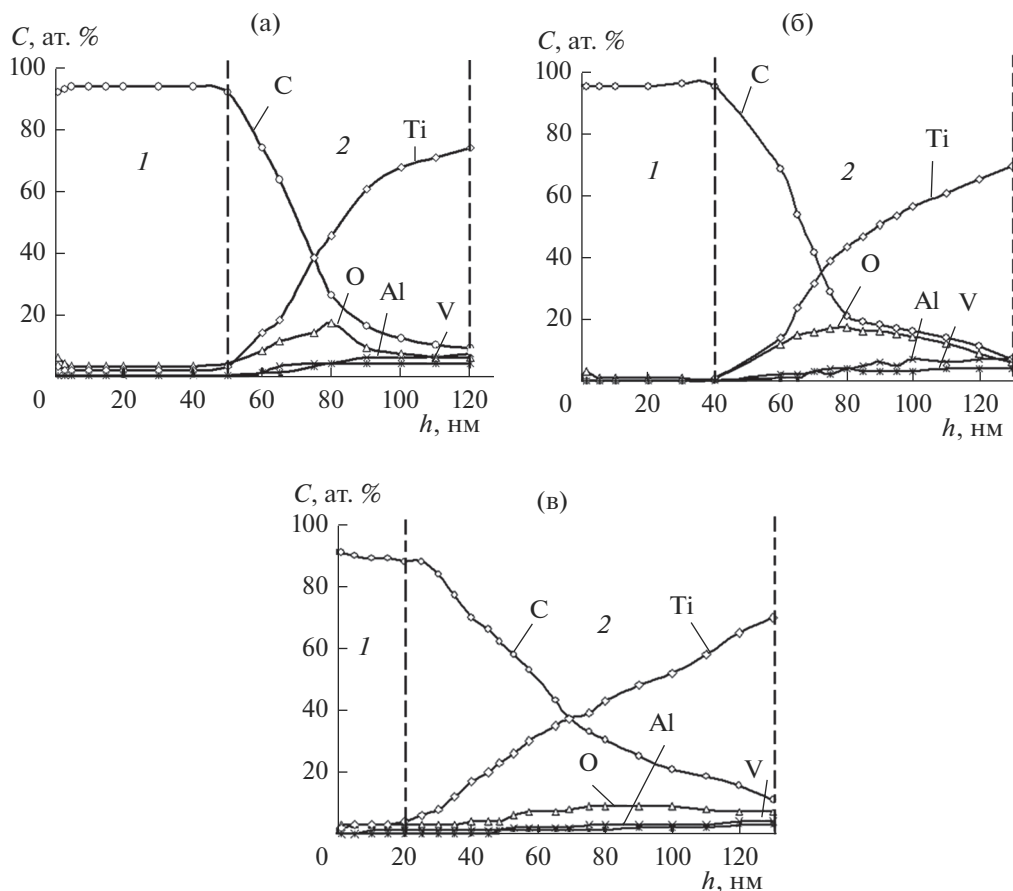
вали все рефлексы в интервале углов  $2\theta$  от  $20^{\circ}$  до  $130^{\circ}$ . Для определения размера зерен и величины микроискажений применяли модифицированный метод гармонического анализа Уоррена и Авербаха с аппроксимацией формы линии дифрактограммы функцией Фойгта [12]. Данный метод позволяет использовать для анализа один рефлекс дифрактограмм образца и эталона.

Микротвердость образцов измеряли и рассчитывали согласно ГОСТ 2999–75. Замеры проводили с помощью микротвердомера ПМТ-3М при нагрузках на индентор 5 и 20 г, время выдерживания под нагрузкой 10 с. Глубина отпечатка индентора при нагрузке 5 г изменялась в пределах 1.3–2.0 мкм, а при нагрузке 20 г 2.2–3.0 мкм. С целью повышения достоверности получаемых данных проведено не менее двадцати измерений микротвердости для каждого исследуемого состояния. Полученные результаты усредняли и рассчитывали среднеквадратичное отклонение измеренных значений микротвердости.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования методом РФЭС показали, что бомбардировка ионами  $\text{Ar}^+$  приводит к перемешиванию атомов углерода с атомами мишени и в основном с атомами титана (рис. 1). Перемешивание проявляется в увеличении глубины переходного слоя от 50 нм для исходной напыленной пленки (рис. 1а) до 100 нм и более для образца после перемешивания ионами  $\text{Ar}^+$  в ходе облучения дозой  $4 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  (рис. 1в). В целом поверхностный слой, содержащий углерод, можно разделить на два: слой с преимущественной концентрацией углерода и переходной слой. За начало переходного слоя можно принять глубину, с которой начинает возрастать концентрация титана и уменьшаться концентрация углерода. За границу переходного слоя – глубину, когда концентрация титана будет соответствовать его концентрации в объеме. Это значение по данным РФЭС составляет  $\sim 75 \text{ ат. \%}$ . В исходной пленке слой с преимущественной концентрацией углерода  $\sim 50 \text{ нм}$ , а переходной слой – около 70 нм (рис. 1а). В результате перемешивания толщина первого слоя уменьшается, что может быть обусловлено частичным распылением углерода в процессе ионной бомбардировки и перемешиванием углерода с компонентами сплава.

Были проанализированы РФЭС-спектры элементов в первом и втором слоях, и наиболее информативными оказались спектры  $\text{C}1s$  (рис. 2). Спектры  $\text{C}1s$  углерода в первом слое, как образца в исходном состоянии, так и после ионно-лучевого перемешивания пленки углерода, качественно не отличаются друг от друга и соответствуют трем состояниями углерода: углероду с C–C-связями с

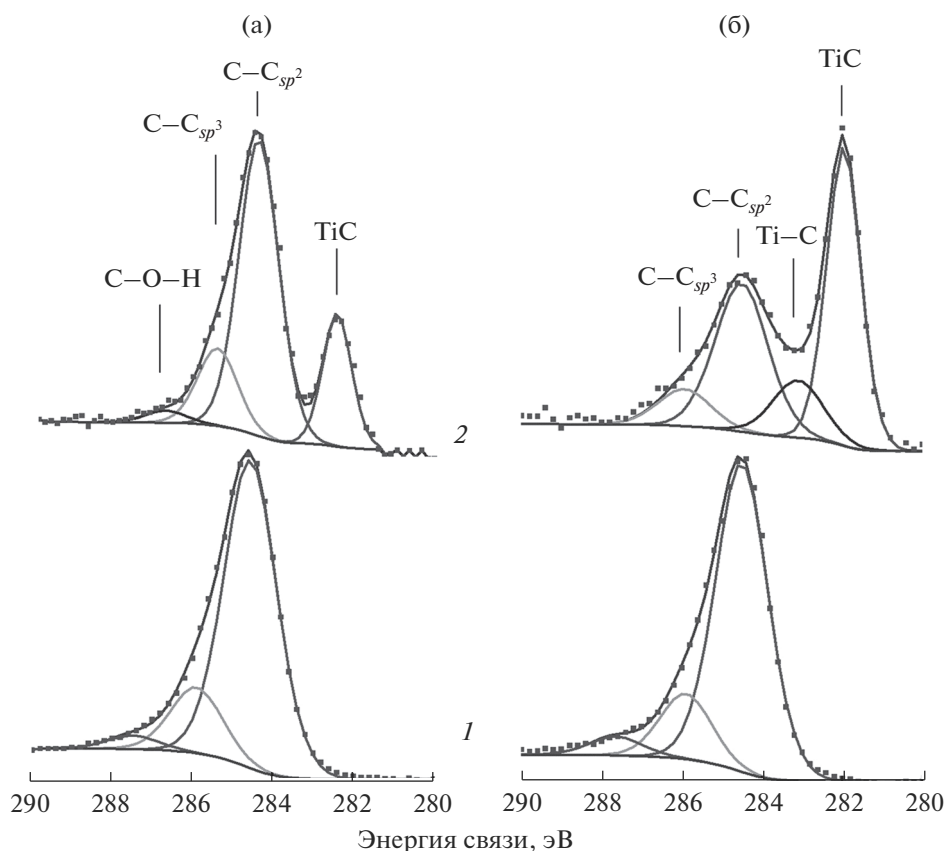


**Рис. 1.** Распределение элементов в поверхностных слоях образцов титанового сплава с напыленной пленкой углерода (а) и после ионно-лучевого перемешивания в процессе облучения дозами  $10^{17}$  (б) и  $4 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  (в).

$sp^2$ - ( $E_{\text{св}} = 284.6 \text{ эВ}$ ) и  $sp^3$ -гибридизацией ( $E_{\text{св}} = 286 \text{ эВ}$ ) валентных орбиталей и углероду с С–О–Н-связями ( $E_{\text{св}} > 286 \text{ эВ}$ ) (рис. 2, спектры 1). Во втором слое исходной напыленной пленки к трем данным состояниям углерода добавляется состояние углерода с энергией связи электронов на  $1s$ -уровне  $282 \text{ эВ}$  (рис. 2а, спектр 2). Это значение энергии связи соответствует углероду в соединениях с титаном – карбидам титана – и по справочным литературным данным [13, 14] может быть отнесено к карбиду титана  $\text{TiC}$ . После ионно-лучевого перемешивания пленки углерода, во-первых, увеличивается высота пика, отнесенного к карбиду титана  $\text{TiC}$ , что свидетельствует об увеличении его концентрации в переходном слое, и, во-вторых, проявляется компонента с энергией связи электронов на  $1s$ -уровне  $283.1 \text{ эВ}$  (рис. 2б, спектр 2). Данное значение энергии связи предполагает также связь между углеродом и титаном  $\text{Ti-C}$  [13, 14]. Это могут быть кластеры карбидов титана промежуточного состава, например  $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$ , или карбиды титана с нестехиометрическим соотношением компонентов.

Если условно разделить состояние углерода на две составляющие, первая из которых будет соответствовать карбидам титана, а вторая будет суперпозицией состояний углерода с С–С- и С–О–Н-связями (рис. 2), то можно качественно оценить концентрацию углерода, расходуемую на образование карбидов титана в переходном слое. Такой расчет в работе был проведен, и его результат представлен на рис. 3, из которого видно, что если в исходной пленке концентрация карбидов титана не превышает 5 ат. %, то после ионно-лучевого перемешивания она увеличивается до 20 ат. %. Увеличение концентрации карбидов титана в переходном слое свидетельствует о том, что при ионно-лучевом перемешивании в переходном слое пленка/подложка создаются условия для синтеза карбидов титана.

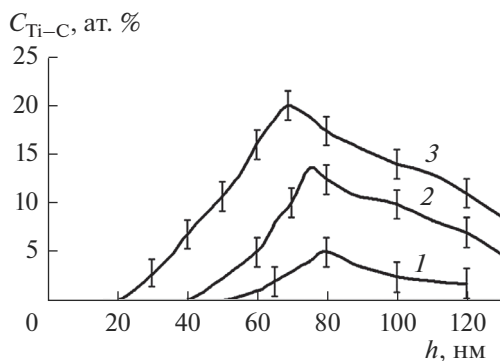
Спектр КРС углеродной пленки после напыления представлен двумя сильно размытыми полосами –  $D$  при  $\Delta\nu \sim 1375 \text{ см}^{-1}$  и  $G$  при  $\Delta\nu \sim 1582 \text{ см}^{-1}$  с соотношением интенсивностей  $D/G \sim 1$  (рис. 4, спектр 1). Положение  $G$ -пика зависит от структуры материала и возрастает при переходе от структуры графита к нанокристалли-



**Рис. 2.** C1s-спектры на глубине ~30 (1) и ~90 нм (2) образцов титанового сплава с напыленной пленкой углерода (а) и после ее ионно-лучевого перемешивания дозой  $10^{17} \text{ см}^{-2}$  (б).

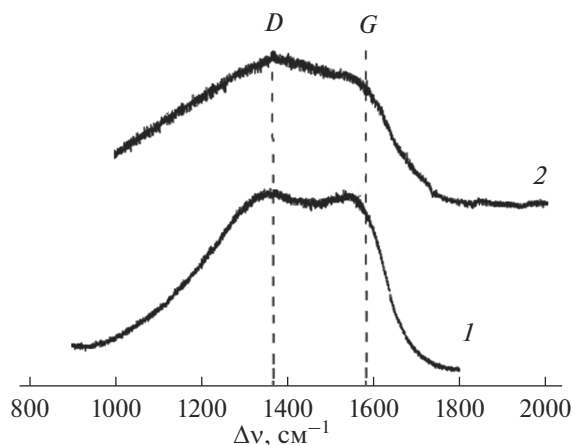
ческому состоянию [15]. Наличие D-полосы соответствует разупорядоченному состоянию. Следует отметить, что аналогичный спектр такой же пленки, нанесенной на ситаловую пластину, представлен лучше разрешенными пиками D и G. Поэтому есть основание полагать, что слабый провал между этими пиками в спектре углерод-

ной пленки частично связан с формированием полосы, соответствующей структурам Ti-C. Таким образом, пленка углерода состоит из разупорядоченного, преимущественного  $sp^2$ -гибридизованного углерода с незначительной долей  $sp^3$ -углерода. Сильное размытие спектра в целом естественно связать с высокой структурной неоднородностью пленки по глубине анализируемого слоя, а также с образованием структур Ti-C. Ионная бомбардировка (перемешивание) приводит к дальнейшему существенному увеличению степени разупорядочения углеродного слоя (рис. 4, спектр 2). Полосы D и G практически не разделяются, соотношение D/G выше единицы, а провал между ними отсутствует. На основании этих данных можно утверждать, что формируется разупорядоченная структура пленки углерода, находящегося преимущественно в  $sp^2$ -гибридизованном состоянии, а также возрастает доля структур нестехиометрических карбидов титана.



**Рис. 3.** Концентрационные профили распределения углерода со связями Ti-C в исходной пленке (1) и после перемешивания в процессе облучения дозами ионов  $\text{Ar}^+ 10^{17}$  (2) и  $4 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  (3).

Исследования методом РСА выявили, что фазовый состав образцов представлен в основном  $\alpha$ -Ti с ГПУ-решеткой и незначительной долей (не более 5 мас. %) фазы  $\text{TiAl}_3$ . Расчет областей когерентного рассеяния (ОКР) показал, что в образ-



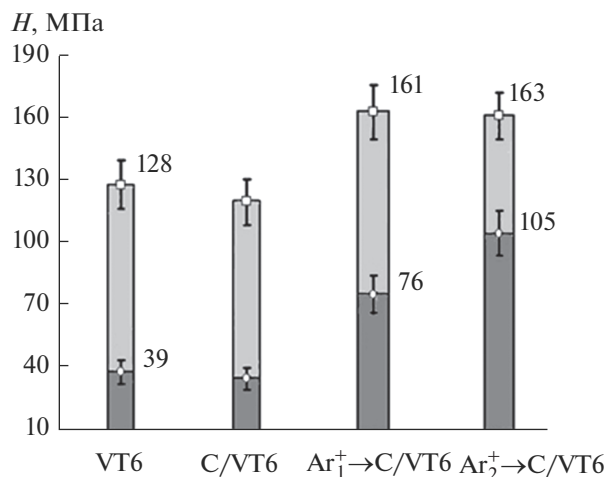
**Рис. 4.** Спектры КРС пленки углерода на титановом сплаве VT6 (1) и пленки, облученной ионами  $\text{Ag}^+$  с  $E = 30$  кэВ,  $D = 10^{17}$   $\text{см}^{-2}$  (2).

цах после ионно-лучевого перемешивания углерода наблюдается их уменьшение. Если в исходном образце, а также в образце с напыленной пленкой углерода размер ОКР составляет около 480 Å, то после ионно-лучевого перемешивания он снижается до 350–380 Å (табл. 1). Это может происходить, если в зернах появляются дислокации и образуются дислокационные субструктуры [16]. Известно [17, 18], что в отожженных металлах с низкой плотностью дислокаций при ионном облучении изменяется дефектная структура и структурно-фазовое состояние в поверхностном слое, расположенном за пределами проникновения легирующей примеси, сопровождающееся увеличением плотности дислокаций на 1–1.5 порядка и формированием дислокационных субструктур. Возможно, что уменьшение ОКР при ионно-лучевом перемешивании углерода связано именно с этим.

Измерения микротвердости образцов показали, что после ионно-лучевого перемешивания пленки углерода микротвердость увеличивается в два раза и более (рис. 5), в то время как просто напыление пленки углерода к увеличению микротвердости образцов не приводит. Микротвердость образцов в исходном состоянии и после на-

**Таблица 1.** Изменение областей когерентного рассеяния (ОКР) образцов

Образец	ОКР, Å
VT6	480
C/VT6	480
$\text{Ar}_1^+ \rightarrow \text{C/VT6}$	350
$\text{Ar}_2^+ \rightarrow \text{C/VT6}$	360



**Рис. 5.** Микротвердость образцов в исходном состоянии (VT6), после напыления пленки углерода (C/VT6) и после ее ионно-лучевого перемешивания дозами  $10^{17}$  ( $\text{Ar}_1^+ \rightarrow \text{C/VT6}$ ) и  $4 \times 10^{17}$   $\text{см}^{-2}$  ( $\text{Ar}_2^+ \rightarrow \text{C/VT6}$ ).

пыления пленки углерода составляет около 40 МПа, а после ионно-лучевого перемешивания пленки углерода, например, дозой облучения  $4 \times 10^{17}$   $\text{см}^{-2}$ , ее значение возрастает до 105 МПа. На основании проведенных выше исследований можно предположить, что увеличение микротвердости образцов обусловлено формированием карбидов титана в переходном слое пленка/подложка, разупорядоченной структуры углерода в слое с преимущественной концентрацией углерода и увеличением плотности дислокаций за пределами проникновения легирующей примеси.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате напыления и ионно-лучевого перемешивания в тонком поверхностном слое, состоящем только из атомов углерода, формируется разупорядоченная структура углерода, находящегося преимущественно в  $sp^2$ -гибридизированном состоянии. В переходной области системы пленка/подложка при ионно-лучевом перемешивании создаются условия для формирования карбидов титана. Возможно образование нестехиометрических структур карбидов титана, а также карбида титана TiC. Выявлено уменьшение ОКР образцов после ионно-лучевого перемешивания, что может быть обусловлено формированием дислокационных субструктур за пределами проникновения легирующей примеси. Образование разупорядоченной структуры углерода, карбидов титана и дислокационных субструктур обуславливает увеличение микротвердости образцов в два раза и более.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ АААА-А17-117022250040-0.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rajabi A., Ghazali M.J., Daud A.R.* // *Material. Design.* 2015. V. 67. P. 95.
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.
5. *Андреевский Р.А.* // *Успехи химии.* 2005. Т. 74. С. 1163.
6. *Hauert R., Patscheilder J.* // *Adv. Engin. Mater.* 2000. V. 2. Iss. 5. P. 247.
7. *Бочаров Г.С., Елецкий А.В., Захаренков А.В. и др.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2018. № 1. С. 33. <https://doi.org/10.7868/S0207352818010067>
8. *Коршунов С.Н., Мартыненко Ю.В., Белова Н.Е., Скорлупкин И.Д.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2017. № 8. С. 23. <https://doi.org/10.7868/S0207352817080030>
9. *Калин Б.А., Волков Н.В., Олейников И.В.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2012. Т. 76. № 6. С. 771.
10. *Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Темкин М.М.* Таблица параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей. Минск: Изд-во БГУ, 1980. 352 с.
11. *Дьяконова Н.П., Шелехов Е.В., Свиридова Т.А., Резников А.А.* // *Заводская лаборатория.* 1997. Т. 63. № 10. С. 17.
12. *Дорофеев Г.А., Стрелецкий А.Н., Повстугар И.В.* // *Коллоидный журн.* 2012. Т. 74. С. 710.
13. *Wagner C.D., Rigus W.M., Davis L.E. et al.* Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie: Physical Electronics Div., Perkin-Elmer Corp., 1979. 190 p.
14. *Нефедов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справ. М.: Химия, 1984. 256 с.
15. *Ferrari A.C., Robertson J.* // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* 2004. V. 362. P. 2477.
16. *Гуляев А.П.* *Металловедение.* М.: Металлургия, 1977. 648 с.
17. *Курзина И.А., Козлов Э.В., Шаркеев Ю.П. и др.* Нанокристаллические интерметаллидные и нитридные структуры, формирующиеся при ионно-лучевом воздействии. Томск: Изд-во НТЛ, 2008. 324 с.
18. *Курзина И.А., Козлов Э.В., Шаркеев Ю.П.* Градиентные поверхностные слои на основе интерметаллидных частиц. Томск: Изд-во НТЛ, 2013. 260 с.

## Nanosized Surface Layers of Titanium Alloy Formed by Ion-Beam Mixing of Carbon with the Substrate

V. L. Vorob'ev, F. Z. Gilmutdinov, P. V. Bykov, V. Ya. Bayankin, I. G. Pospelov, I. T. Russkih

A complex of studies of the composition, structure and properties of nanoscale surface layers of titanium alloy VT6 formed by ion-beam mixing of carbon nanofilm has been carried out. The ion-beam mixing is found to create conditions for the formation of titanium carbides in the transition layer of the film/substrate system, the content of which increases with the radiation dose to 20 at. %. The hyperfine surface layer of the samples both after deposition of the carbon film and after its ion-beam mixing consists mainly of carbon atoms in disordered state with  $sp^2$ - and  $sp^3$ -hybridization of C—C bonds. The reduction of coherence area in the samples after ion-beam mixing has been revealed, which may be due to an increase in the dislocation density and formation of dislocation substructures. The formation of titanium carbides, disordered carbon structure, and dislocation substructures under ion-beam mixing conditions results in an increase in the microhardness of the samples by more than two times.

**Keywords:** ion-beam mixing, carbon nanofilms, titanium carbide, X-ray photoelectron spectroscopy.