



# Features of obtaining tantalum-containing coatings by magnetron sputtering

A. I. Shumilin<sup>†,1</sup>, A. M. Zakharevich<sup>1,2</sup>, A. A. Skaptsov<sup>2</sup>, A. A. Fomin<sup>1</sup>

<sup>†</sup>shumilinai@yandex.ru

<sup>1</sup>Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, 410008, Russia

<sup>2</sup>Saratov State University, Saratov, 410012, Russia

Tantalum-containing coatings deposited on titanium in vacuum were studied. For deposition of films, a DC magnetron with a balanced magnetic system was used. High purity (99.99%) tantalum sheet was used as a target. The current density of the glow discharge during the etching of the target was 20.4 A/m<sup>2</sup>. Plasma-forming gases were argon or a mixture of argon and oxygen. Three types of coatings of tantalum on titanium were obtained: the first one was tantalum oxide on titanium, the second — tantalum on titanium, and the third — tantalum on titanium with a tantalum oxide sublayer. The effect of a pre-deposited sublayer of tantalum oxide on the hardness and morphology of the “base-coating” system was studied. It was found that of the greatest practical interest is an oxygen-saturated tantalum coating with the thickness of 800 nm deposited on a tantalum oxide sublayer with the thickness of 75 – 80 nm. Nanoindentation of samples with a tantalum-containing coating without a tantalum oxide sublayer revealed an increase in hardness up to 39 GPa and in elastic modulus up to 194 GPa. In case of the deposited tantalum oxide sublayer, the nanoindentation hardness reached 60 GPa, and the elastic modulus was 230 GPa. This superhard two-layer structure had a bimodal hardness distribution and contained a Ta<sub>2</sub>O phase with a cubic crystal lattice. In this case, the proportion of measurements related to superhard inclusions was at least 43%. The coating had a heterogeneous structure consisting of agglomerates with a size of 0.4 – 0.5 μm. The chemical composition of the surface layer was characterized by an oxygen content of 17.46 at.%, titanium — within 2.00 at.%, and tantalum — 80.54 at.%. An increase in the proportion of coating agglomerates with a size of 0.2 – 0.3 μm was observed from 53.13 to 68.25% when using a tantalum oxide sublayer. The results make it possible to consider the developed process of obtaining coatings promising for the application of functional layers on titanium medical devices.

**Keywords:** tantalum-containing film, magnetron sputtering, tantalum oxide, superhard coating.

# Особенности получения танталосодержащих покрытий на титане методом магнетронного напыления

Шумилин А. И.<sup>†,1</sup>, Захаревич А. М.<sup>1,2</sup>, Скапцов А. А.<sup>2</sup>, Фомин А. А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., Саратов, 410008, Россия

<sup>2</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Саратов, 410012, Россия

Исследованы танталосодержащие покрытия, напыленные на титан в вакууме. Для нанесения пленок применялся магнетрон постоянного тока со сбалансированной магнитной системой. В качестве мишени использовался листовой tantal высокой чистоты (99.99%). Плотность тока тлеющего разряда при травлении мишени составила 20.4 A/m<sup>2</sup>. Плазмообразующими газами были аргон или смесь аргона и кислорода. Были получены три типа покрытий tantalа на титане: первый — оксид tantalа на титане, второй — tantal на титане, третий — tantal на титане с подслоем оксида tantalа. Изучалось влияние предварительно осажденного подслоя оксида tantalа на твердость и морфологию системы «основа-покрытие». Установлено, что наибольший практический интерес представляет кислородно-насыщенное покрытие tantalа толщиной 800 нм, напыленное на подслой оксида tantalа толщиной 75 – 80 нм. Приnanoиндентировании образцов с танталосодержащим покрытием без подслоя оксида tantalа выявлено увеличение твердости до 39 ГПа и модуля упругости до 194 ГПа. В случае нанесенного подслоя оксида tantalа твердость при nanoиндентировании достигла 60 ГПа, модуль упругости — 230 ГПа. Такая сверхтвердая двухслойная структура имела бимодальное распределение твердости и содержала фазу Ta<sub>2</sub>O с кубической кристаллической решеткой.

При этом доля измерений, приходящихся на сверхтвердые включения, составляла не менее 43%. Покрытие имело гетерогенную структуру, состоящую из агломератов с размером 0.4–0.5 мкм. Химический состав поверхностного слоя характеризовался содержанием кислорода 17.46 ат.%, титана — до 2.00 ат.% и tantalа — 80.54 ат.%. Наблюдалось увеличение доли агломератов покрытия размером 0.2–0.3 мкм с 53.13 до 68.25% при использовании подслоя оксида tantalа. Полученные результаты позволяют считать разработанный процесс получения покрытий перспективным для нанесения функциональных слоев на титановые медицинские изделия.

**Ключевые слова:** tantalосодержащая пленка, магнетронное напыление, оксид tantalа, сверхтвердое покрытие.

## 1. Введение

Тантал, его сплавы и многие соединения являются биосовместимыми, что обеспечивает их широкое применение в современной медицине для изготовления имплантатов [1–4]. Использование tantalа должно быть обоснованным, так как он является дорогостоящим металлом. Современные технологии направлены на снижение стоимости металлической основы изделий, при этом их качество обеспечивается последующим нанесением покрытий с необходимыми свойствами. Наиболее часто для изготовления медицинских изделий используются технический титан и его сплавы [5–7]. Функциональными покрытиями на титановых изделиях могут быть соединения tantalа (оксиды, нитриды и карбиды), которые обладают биосовместимостью в сочетании с высокой твердостью [1–7]. Формирование покрытий со сверхтвердыми включениями на основе tantalа может повысить качество и увеличить срок службы медицинских изделий и инструментов [1]. Известны различные способы формирования биосовместимых покрытий и функциональных слоев, такие как оксидирование поверхности, плазменно-электролитическая обработка, плазменно-дуговые методы, испарение лазерным или электронным лучами [8–13]. Однако метод магнетронного напыления обладает высокой воспроизводимостью параметров процесса и широкими возможностями управления свойствами покрытия посредством изменения технологических режимов [14].

В настоящее время основные исследования посвящены установлению влияния параметров технологического процесса на степень кристалличности и механические свойства пленок и покрытий. В исследовании [15], например, подробно рассмотрено влияние температуры подложки на степень кристалличности и размер зерен оксидной пленки  $Ta_2O_5$ . Известно также влияние отжига пленок пентаоксида tantalа в кислородосодержащей атмосфере на степень его кристалличности [16].

В проведенном исследовании рассматривалось влияние подслоя оксида tantalа, осажденного на технический титан, на фазовый состав, морфологию и твердость последующего функционального покрытия.

## 2. Методы и материалы

Образцы-подложки имели форму диска диаметром 13.9–14.0 мм и толщиной 1.95–2.00 мм. Материалом образцов являлся технический титан марки BT1-00. Поверхности образцов предварительно шлифовались

(шероховатость не более  $R_a$  0.7). Для определения шероховатости образцов-подложек использовали стилусный профилометр Veeco Dektak 150. Танталосодержащие покрытия получали методом магнетронного напыления на постоянном токе, для этого использовалась планарная магнетронная система сбалансированного типа. Пленки tantalа осаждали распылением металлической мишени в разряде аргоновой плазмы при рабочем давлении  $4 \cdot 10^{-2}$  Па, плотности тока 20.4 А/м<sup>2</sup> и мощности разряда 50 Вт. Подслой оксида tantalа получали также распылением металлической tantalовой мишени в среде высокочистого аргона (99.999%) с добавлением в качестве реактивного газа кислорода (99.999%) в соотношении 1:1 по парциальному давлению. Рабочее давление в камере составило  $6.7 \cdot 10^{-2}$  Па, остальные параметры процесса остались без изменения.

В результате экспериментов было получено три типа образцов с покрытием. Первый — оксид tantalа, осажденный на титан, второй — tantal на титане, третий — tantal с подслоем оксида tantalа на титане. Толщина пленки tantalа на титановых образцах составила 800 нм. Скорость роста пленок определялась на стеклянных подложках, которые являлись образцами-свидетелями, и составила 57 нм/мин. Толщина полученной пленки измерялась на интерференционном микроскопе «МИИ-4М». Пленка характеризовалась серебристым металлическим блеском. Толщина оксидного подслоя составила 75–80 нм, по этой причине данная бесцветная пленка обнаруживалась на подложке в виде интерференционной картины. Для улучшения адгезии пленки образцы предварительно обезжиривались в этиловом спирте в ультразвуковой ванне, затем обрабатывались ацетоном особой чистоты и обезгаживались в вакууме при температуре 150°C в течении 30 мин. Осаждение пленки tantalа на оксидный подслой осуществлялось путем смены состава плазмообразующего газа без выпуска атмосферы в вакуумную камеру.

Морфология поверхности образцов с покрытиями tantalа и оксида tantalа исследовалась с использованием растровой электронной микроскопии (микроскоп «MIRA II LMU»). Химический анализ состава пленок на образцах был произведен методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа с использованием детектора «INCA PentaFETx3». Твердость и модуль упругости покрытий измерялись методомnanoиндентирования (тестер механических свойств «NANOVEA Ergonomic Workstation») при нагрузках 20 и 200 мН. Фазовый состав образцов определялся

методом рентгенофазового анализа (дифрактометр «ARL Xtra, Thermo Scientific» с длиной волны рентгеновского излучения 1.54 Å).

### 3. Результаты и обсуждение

Титановые образцы после механической обработки имели характерные продольные следы на поверхности в виде мелких рисок, которые наблюдались на образце с оксидом тантала (Рис. 1а).

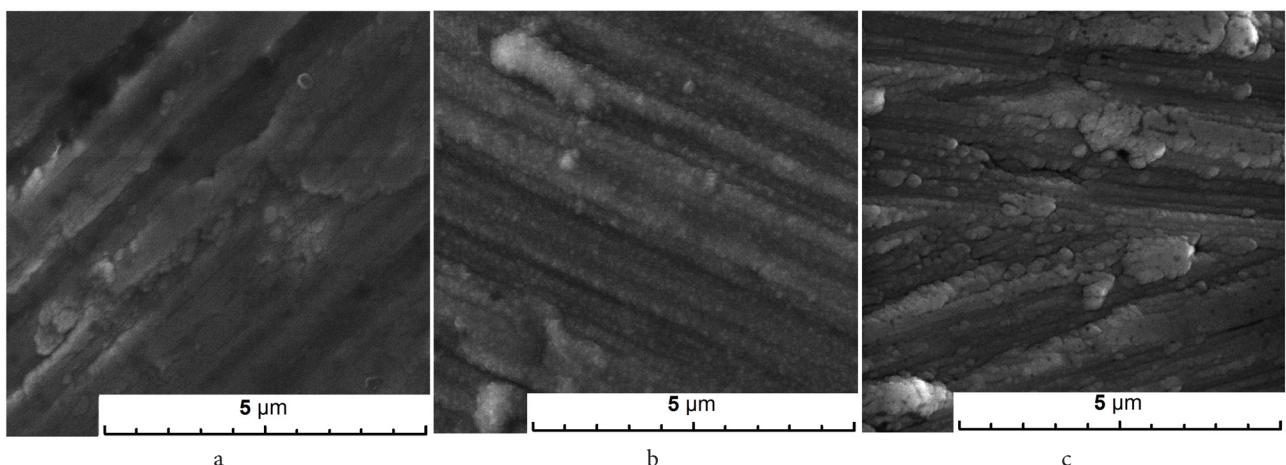
Химический состав поверхностного слоя образца (Рис. 1а) был представлен кислородом —  $66.84 \pm 0.09$  ат.%, титаном —  $19.02 \pm 0.13$  ат.% и tantalом —  $14.14 \pm 0.04$  ат.%.

Дифрактограммы контрольного (титанового) образца и образца с подслоем имели схожий вид с титаном гексагональной сингонии (Рис. 2, дифрактограммы 1,2) [17].

Идентичность дифрактограмм объяснялась малой толщиной пленки подслоя, которой было недостаточно для достоверного определения прочих фаз. На дифрак-

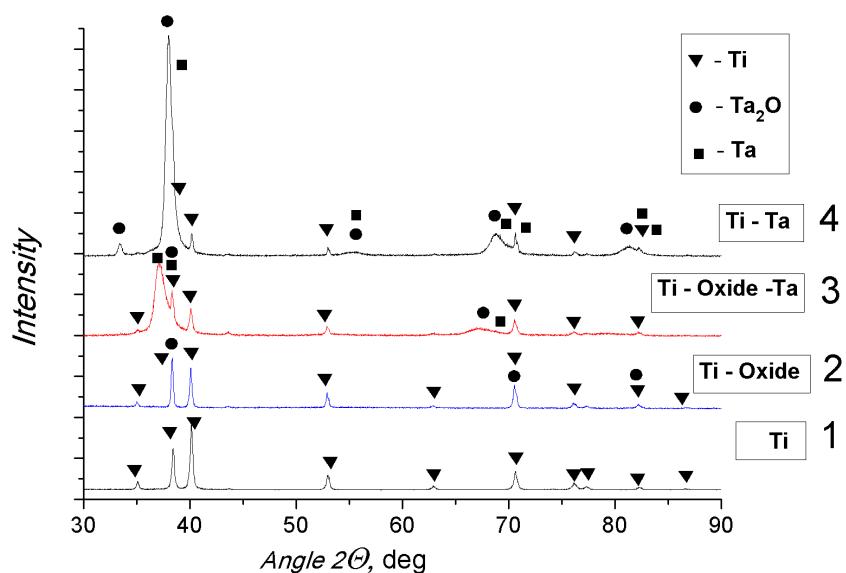
тограммах 3,4 (Рис. 2) преобладают пики кубического тантала и оксида тантала [17,18]. Для образцов с оксидом тантала наблюдалось увеличение твердости по сравнению с титаном без покрытия с 2 до 5 ГПа (под нагрузкой 20 мН) и при модуле упругости  $129 \pm 11$  ГПа (Рис. 3).

В процессе измерения алмазный индентор проникал в исследуемый образец на глубину  $465 \pm 25$  нм, что почти в шесть раз превысило толщину покрытия. По этой причине увеличение твердости было связано не только с наличием оксидной пленки, но и с функционированием всей слоистой системы «основа-покрытие». При осаждении пленки тантала толщиной 800 нм на титановую основу наблюдалась зернистость, характерная для поликристаллической структуры поверхности с преимущественным размером отдельных агломератов около 0.1–0.2 мкм. Морфология поверхности покрытий исследовалась с использованием металлографического комплекса «АГПМ-6М» и прог-



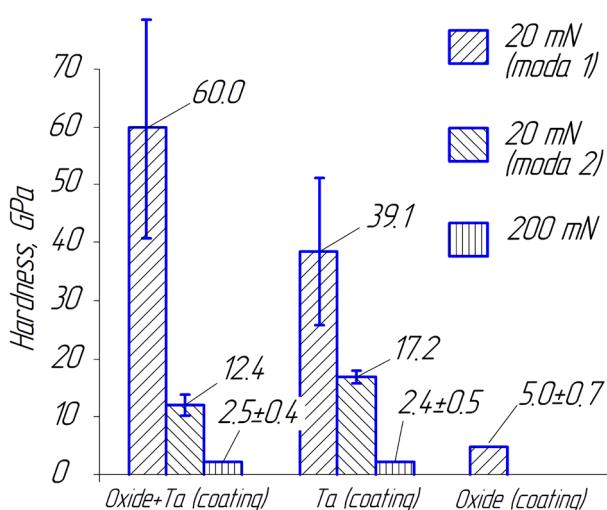
**Рис. 1.** Морфология поверхности пленок оксида тантала на титане (а), тантал на титане (б), тантал на титане с оксидным подслоем (с).

**Fig. 1.** Morphology of the surface of films of tantalum oxide on titanium (a), tantalum on titanium (b), tantalum on titanium with an oxide sublayer (c).



**Рис. 2.** (Color online) Дифрактограммы покрытий системы Ti-Ta-O.

**Fig. 2.** (Color online) Diffraction patterns of coatings of the Ti-Ta-O system.



**Рис. 3.** Бимодальное распределение нанотвердости для системы «основа-покрытие».

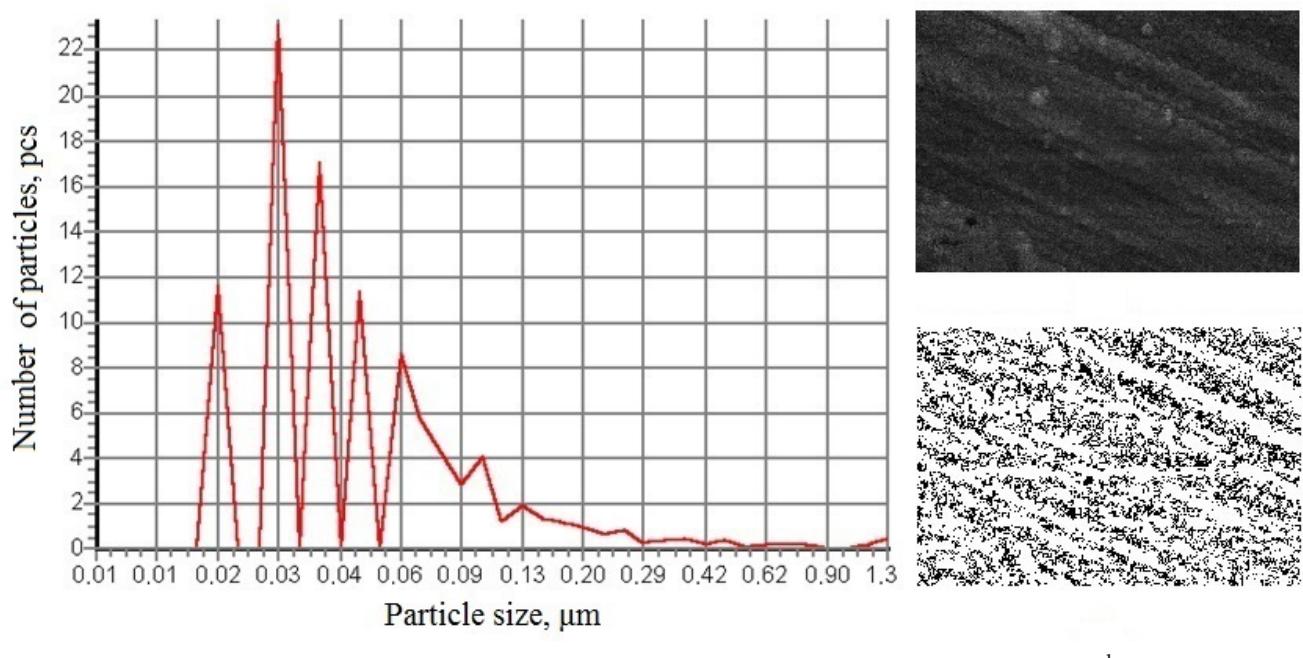
**Fig. 3.** Bimodal distribution of nanohardness for the «base-coating» system.

раммного обеспечения. Морфология поверхности всех покрытий была представлена гетерогенной структурой, состоящей из мелкодисперсных частиц со средним размером 0.07–0.10 мкм. Поверхность осажденных пленок повторяла макрорельеф и слаживала микронеровности титановой основы. Для танталосодержащего покрытия, осажденного на титановую основу, средний размер частиц составил  $0.07 \pm 0.01$  мкм. При осаждении покрытия на подслой оксида тантала наблюдалось укрупнение структурных составляющих покрытия до  $0.10 \pm 0.01$  мкм (Рис. 4, 5).

Зерна покрытия объединялись в агломераты различных размеров. Для пленки оксида тантала на титане в диапазоне измерений от 0.1 до 1.0 мкм на долю агломератов с размерами 0.1–0.3 мкм приходится 41.67% измерений, 0.3–0.4 мкм — 45.83%, 0.4–0.5 мкм — 12.5%. Учитывая малую толщину слоя оксида тантала ( $\leq 80$  нм), можно предположить, что морфология поверхности определялась особенностями микроструктуры поверхности основы, в частности микрорельефом после предварительной механической подготовки. Установлено существенное влияние подслоя оксида тантала на морфологию поверхности танталосодержащего покрытия (Рис. 6).

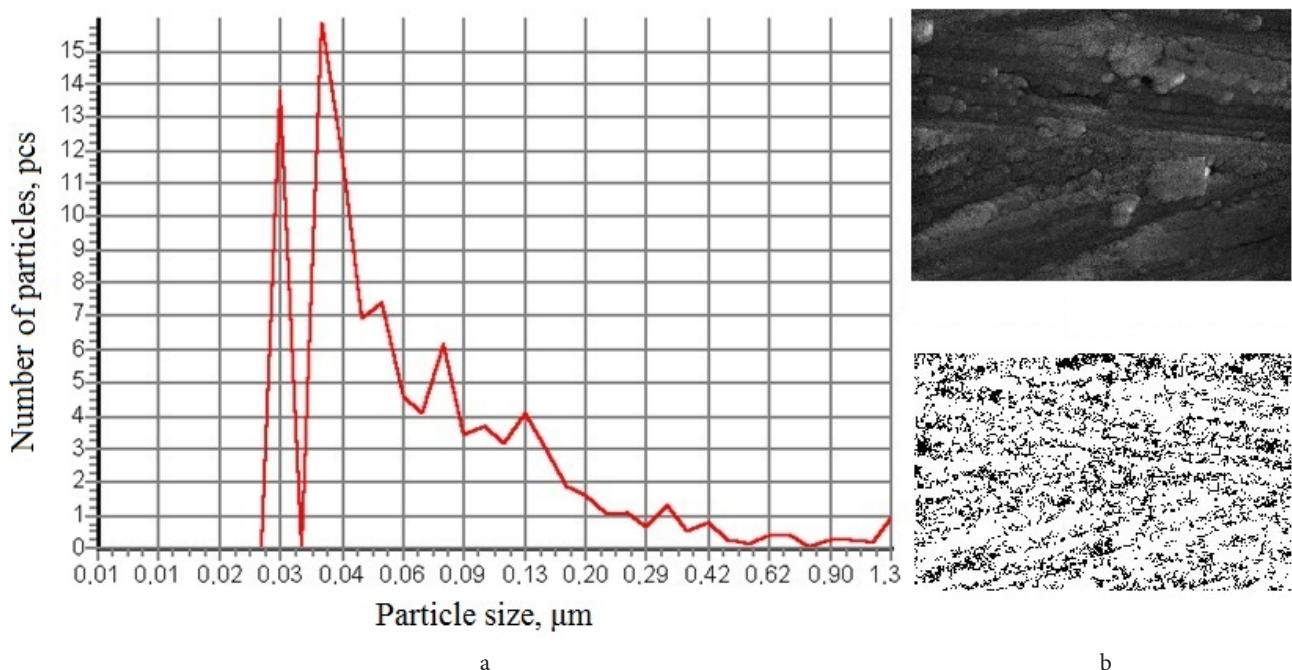
Так доля составляющих с размерами до 1 мкм при использовании подслоя уменьшилась с 18.75 до 3.17%, при этом доля частиц с размером до 0.3 мкм возросла с 53.13 до 68.25%. Полученные данные указывали на укрупнение структурных составляющих покрытия при использовании подслоя оксида тантала.

Содержание тантала в составе полученной пленки увеличилось до  $83.18 \pm 4.14$  ат.%, при этом содержание кислорода не превышало  $16.03 \pm 4.26$  ат.%, а титана —  $0.78 \pm 0.17$  ат.%. На дифрактограмме наблюдались интенсивные пики кристаллической фазы  $Ta_2O$  (25.4 вес.%) с кубической кристаллической решеткой (Рис. 2, дифрактограмма 4) [18], остальное — фазы тантала с кубической и тетрагональной сингонией [19,20]. При осаждении пленки тантала непосредственно на поверхность титана твердость достигла  $39.1 \pm 12.7$  ГПа (под нагрузкой 20 мН) при модуле упругости  $194 \pm 45$  ГПа. Гетерогенная структура покрытия, а именно наличие пор, микронеровностей и оксидной фазы  $Ta_2O$ , обусловила бимодальное распределение твердости (Рис. 3). Доля



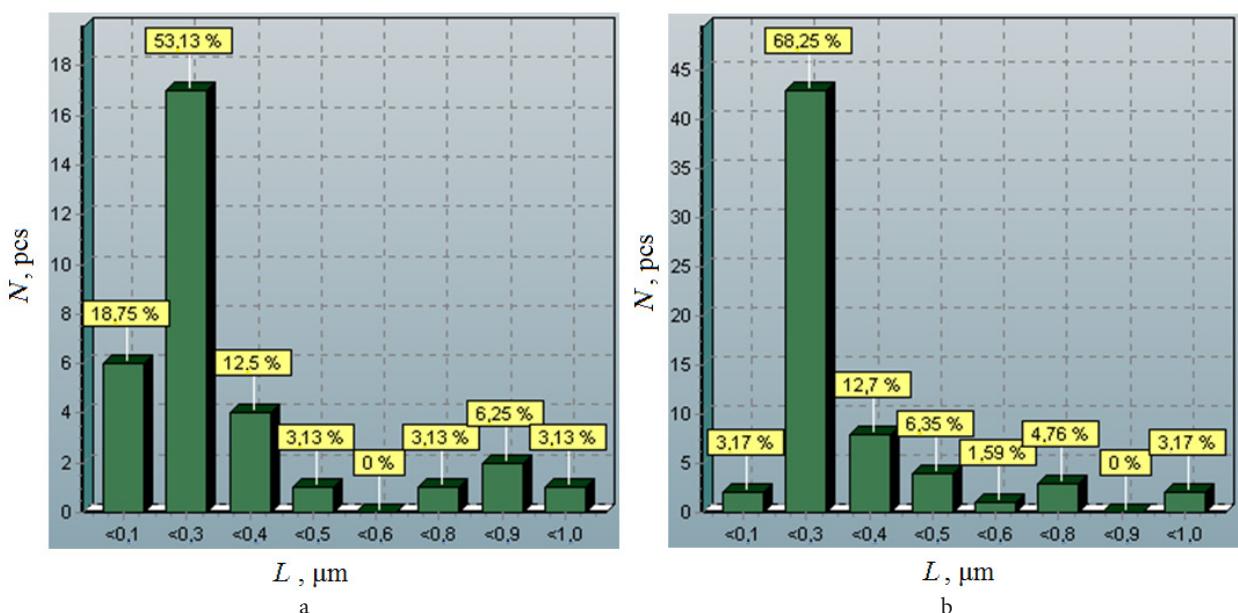
**Рис. 4.** Распределение агломератов покрытия Ti-Ta (800 нм) по размерам (а), программная обработка микрофотографии для определения гранулометрического состава (б).

**Fig. 4.** Distribution of agglomerates of the Ti-Ta coating (800 nm) by size (a), software processing of the micrograph to determine the particle size distribution (b).



**Рис. 5.** Распределение агломератов покрытия Ti-Oxide-Ta (800 нм) по размерам (а), программная обработка микрофотографии для определения гранулометрического состава (б).

**Fig. 5.** Distribution of agglomerates of Ti-Oxide-Ta coating (800 nm) by size (a), software processing of the micrograph to determine the particle size distribution composition (b).



**Рис. 6.** Распределение средней величины  $L$  агломератов, образующих покрытие: тантал на титане (а), тантал на титане с оксидным подслоем (б).

**Fig. 6.** Distribution of the average size  $L$  of agglomerates forming the coating: tantalum on titanium (a), tantalum on titanium with an oxide sublayer (b).

измерений, приходящихся на сверхтвердую фазу и менее твердые включения, составила 37.5 и 62.5% соответственно. Наибольший интерес представляла пленка тантала, осажденная на оксидный подслой. Твердость данного покрытия достигла  $60.0 \pm 19.8$  ГПа (под нагрузкой на индентор 20 мН) при модуле упругости  $230 \pm 60$  ГПа. Как и в случае с пленкой без оксидного подслоя наблюдалось бимодальное распределение твердости, при этом доля измерений, соответствующих

сверхтвердой фазе, составила 43% (Рис. 3). При наноиндиентировании танталовых покрытий под минимальной нагрузкой глубина проникновения индентора не превышала половины толщины полученной структуры. Твердость полученных покрытий превосходит твердость упрочненных слоев тантала, полученных отжигом в атмосфере кислорода [21] и PVD осажденных пленок тантала [22] которые не превышают  $8.36 \pm 0.7$  и  $14.0 \pm 0.6$  ГПа соответственно.

Поликристаллические агломераты с размером 0.4–0.5 мкм занимали большую часть площади поверхности. Химический состав поверхностного слоя изменился незначительно, в частности содержание кислорода увеличилось с 16.18 до 17.46 ат.%, титана — с 0.78 до 2.00 ат.%, при этом содержание tantalа снизилось с 83.04 до 80.54 ат.%. Интенсивность пиков  $Ta_2O$  на дифрактограмме снизилась более чем в 3 раза, наблюдалось их смещение и размытие (Рис. 2, дифрактограмма 3). Это могло быть вызвано напряженным состоянием кристаллической решетки tantalа при внедрении кислорода и более выраженной разориентацией кристаллов в крупных агломератах покрытия.

## Заключение

Таким образом, методом магнетронного напыления в вакууме получено tantalосодержащее покрытие толщиной 800 нм. Гетерогенная структура покрытия характеризовалась бимодальным распределением твердости. Установлено, что пленка подслоя на титановой основе повысила твердость tantalосодержащего покрытия с  $39.1 \pm 12.7$  до  $60.0 \pm 19.8$  ГПа. При этом доля сверхтвердых включений составила не менее 43%. Высокая твердость покрытия была связана с формированием оксидной фазы  $Ta_2O$  с кубической кристаллической решеткой. Высокая поверхностная твердость полученной слоистой tantalосодержащей системы позволяет считать предложенный процесс вакуумно-конденсационного осаждения перспективным для нанесения функциональных покрытий на медицинские изделия и инструменты, в частности титановые имплантируемые конструкции.

*Благодарности/Acknowledgements. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 18-79-10040). / This work was supported by the Russian Science Foundation (grant RSF No. 18-79-10040).*

## Литература / References

1. M. Fomina, V. Koshuro, A. Shumilin, A. Voyko, A. Zakharevich, A. Skaptsov, A. Steinhauer, A. Fomin. Compos. Struct. 234, 11688 (2020). [Crossref](#)
2. M. Kaur, K. Mater. Sci. Eng. C. 102, 844 (2019). [Crossref](#)
3. X. Wang, B. Ning, X. Pei. Colloids Surf. B. 208, 112055 (2021). [Crossref](#)
4. H. Chouirfa, H. Bouloussa, V. Migonney, C. Falentin-Daudre. Acta Biomater. 83, 37 (2019). [Crossref](#)
5. H.-L. Huang, M.-T. Tsai, Y.-J. Lin, Y.-Y. Chang. Thin Solid Films. 688, 137268 (2019). [Crossref](#)
6. L.-Y. Shi, A. Wang, F.-Z. Zang, J.-X. Wang, X.-W. Pan, H.-J. Chen. Colloids Surf. B. 160, 22 (2017). [Crossref](#)
7. M.S. Morgunov, V.V. Kuznetsov, M.V. Ershov. Biomed Eng. 52 (3), 169 (2018). [Crossref](#)
8. A.N. Zelikman, B.G. Korshunov, A.V. Elyutin, A.M. Zakharov. Niobium and Tantalum. Moscow, Metallurgy (1990) 296 p. (in Russian) [A. N. Зеликман, Б. Г. Коршунов, А. В. Елютин, А. М. Захаров. Ниобий и tantal. Москва, Металлургия (1990) 296 с.]
9. D.N. Makeev, O.V. Zakharov, A.N. Vinogradov, A.V. Kochetkov. Mater. Sci. Eng. 116, 012023 (2016). [Crossref](#)
10. W. Sakiew, P. Schwerdtner, M. Jupe, A. Pflug, D. Ristau. J Vac Sci Technol A. 39, 063402 (2021). [Crossref](#)
11. D. Liu, J. Ni, J. Ye, X. Ni, X. Zhu, Z. Zhang, R. Liu, Q. Zhao. J Test Eval. 49 (6), (2021). [Crossref](#)
12. V. Koshuro, M. Fomina, A. Fomin, I. Rodionov. Compos. Struct. 196, 1 (2018). [Crossref](#)
13. M. Fomina, V. Koshuro, V. Papshev, I. Rodionov, A. Fomin. Data Brief. 20, 1409 (2018). [Crossref](#)
14. N. Villa, D. A. Golosov, S. N. Melnikov, T. D. Nguyen, A. D. Golosov, E. E. Litvin, N. N. Lam. PFMT. 1 (42), 12 (2020).
15. J. S. V. Chandra, S. Uthanna, G. Mohan Rao. Appl. Surf. Sci. 254 (7), 1953 (2008). [Crossref](#)
16. V. A. Zhabrev, Yu. A. Bystrov, L. P. Efimenko, A. E. Komlev, V. G. Baryshnikov, A. A. Kolomitsev, V. I. Shapovalov. Tech. Phys. Lett. 30 (5), 396 (2004). [Crossref](#)
17. K. Lejaeghere, V. Speybroeck, G. Oost, S. Cottenier. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 39 (1), 1 (2014). [Crossref](#)
18. S. Steeb, J. Renner, J. Less. Common Met. 9, 181 (1965). [Crossref](#)
19. R. W. G. Wyckoff. Cryst. Struct. 1, 7 (1963).
20. A. Arakcheeva, G. Chapuis, V. Grinevitch. Acta Crystallographica Section B. 58 (1), 1 (2002). [Crossref](#)
21. C. Hertl, L. Koll, T. Schmitz, E. Werner, U. Gbureck. Mater. Sci. Eng. C. 41, 28 (2014). [Crossref](#)
22. D. Bernoulli, U. Müller, M. Schwarzenberger, R. Hauert, R. Spolenak. Thin Solid Films. 548, 157 (2013). [Crossref](#)