

- ¹⁾Belgorod State National Research University,
REC Nanostructured Materials and Nanotechnologies, Belgorod, Russia
²⁾The Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia
³⁾P.N. Lebedev Physical Institute RAS, Moscow, Russia
⁴⁾A.M. Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, Russia

Femtosecond (fs) laser multi-scale texturing of materials surfaces, broadly varying their optical, electrical and other physico-chemical properties is attracting rapidly increasing interest as an advanced prototyping method in contemporary material research. In this study, diverse titanium materials VT1-0 (commercial pure titanium), VT6 (Ti-6Al-4V) and VT16 (Ti-3Al-4,5V-5Mo), characterized by different initial phase composition ratio $\alpha(\text{hcp})/\beta(\text{bcc})$, were investigated regarding correlations between surface topography, and phase/chemical composition, as well as related residual internal stresses, upon their multi-shot femtosecond laser nanotexturing under the same laser irradiation conditions.

The fs-laser textured titanium surfaces demonstrate one-dimensional periodic surface structures - nanogratings, represented by rather regular sequences of trenches and ridges arranged perpendicular to the laser polarization. According to their SEM inspection, typical ridge width and height equals to 0.3 and 0.15 microns, respectively, at the characteristic grating period of 0.5 microns. TEM characterization of thin foils prepared from the titanium alloy VT1-0 and VT6, which was fs-laser textured in the strong-ablation regime, reveals 1- μm thick nano-grained subsurface layer with grain dimensions of 50-80 nm. Ultrafast cooling of the surface layer via heat conduction yields in its nanocrystalline structure, while the underlying, deeper layers preserve the microcrystalline structure of the initial materials.

X-ray diffraction analysis of the textured surface layers demonstrates a drastic (by 10% or more) increase of the β -Ti phase content. In the case of VT6 alloy, the initial β -Ti content ($\approx 3\%$) upon the laser texturing increases till $\approx 16\%$ in the 0.2-micron thick surface layer, also in qualitative agreement with the 1-micron laser-modified depth. The same trend is observed for VT16 alloy. At higher depths (1-2 microns into bulk) such increase becomes less pronounced, tending to the native β -Ti phase content. Similarly, for the VT16 alloy, the initial β -Ti content increases from $\approx 45\%$ to 53% in the laser-textured layer, but remains almost unchanged in the bulk material. Simultaneously, maximal multi-MPa compressive stresses were observed in the layers both in the α -Ti and β -Ti phases at the same 0.2-micron depth.

ИОННО-АССИСТИРУЕМОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА БЕРИЛЛИЙ

И.С. Ташлыков¹⁾, В.В. Тульев²⁾

¹⁾Белорусский государственный педагогический университет им. М.Танка,
ул. Советская, 18, Минск, 220050, Беларусь, tashl@bspu.unibel.by.

²⁾Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006, Беларусь, tvv69@mail.ru

Исследованы методом резерфордского обратного рассеяния ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием композиционный состав и распределения элементов по глубине в Me/Be-структурах, полученных ионно-ассистируемым осаждением металлсодержащих (Me = Cr, Ti, Cu, W) покрытий. Исследования показали, что на бериллии формируется поверхностная структура толщиной ~ 50 -60 нм. В состав покрытия входят атомы осажденного металла (0,5-3,3 ат.%), атомы технологических примесей С (0,8-1,8 ат.%) и О (6,3-9,9 ат.%), атомы Ве из подложки. Установлено что содержание кислорода в покрытии возрастает по сравнению с исходным образцом и достигает наибольшего значения при осаждении покрытия на основе Cr и Ti. А содержание углерода в покрытии уменьшается, и достигает своего наименьшего значения при осаждении покрытия на основе W.

Введение

В данном разделе обсуждаются экспериментальные результаты количественного послойного элементного анализа структур покрытие/бериллий, сформированных методом ионно-ассистируемого осаждения. Методом ионно-ассистируемого осаждения можно получать покрытия со сложным композиционным составом, меняющимся по глубине [1, 2]. В состав таких покрытий входят не только атомы осаждаемого металла, но и атомы технологических примесей кислорода и углерода, а также атомы элементов, ассистирующих нанесение покрытий на подложку [2-4]. Для реализации этого метода использовался ионный источник, создающий плазму вакуумного электродугового разряда, в которой одновременно генерируются положительные ионы и нейтральная фракция из материала электродов [4]. 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 проме-

жутка и, в соответствии с направлением напряженности электростатического поля, внедряется в поверхность подложки одновременно с осаждением на нее покрытия. Так происходит перемещение 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.

Методика эксперимента

Ионно-ассистируемое осаждение покрытий осуществлялось при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Плотность ионного тока при этом составляла ~6–20 мкА/см². Время осаждения покрытий при всех режимах было одинаковым и равным ~30 мин. В рабочей камере в процессе осаждения покрытий поддерживался вакуум при давлении ~10⁻² Па.

Изучение элементного состава сформированных структур проводилось методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия. Энергия ионов гелия $E_0 = 2,0$ МэВ, угол рассеяния $\theta = 165^\circ$, угол влёта $\theta_1 = 0^\circ$, угол вылета $\theta_2 = 15^\circ$. Относительная погрешность при определении слоевого содержания рассеивающих атомов $\varepsilon \approx 5\%$. На основе метода РОР был определен композиционный состав покрытий, рассчитаны слоевые концентрации элементов покрытия. Распределение элементов по глубине в анализируемом приповерхностном слое строилось на основе данных РОР с использованием компьютерного моделирования [5].

Среднее зарядовое число Q^* в ионном пучке рассчитывалось по эмпирической формуле, приведенной в работе [6]. Используя измеренные значения ионного тока и среднее зарядовое число, были рассчитаны интегральные потоки Φ ассистирующих ионов. Так же по среднему зарядовому числу определялась энергия E_i ассистирующих ионов, средний проективный пробег R_p и страгглинга пробега ΔR_p ионов в бериллии и углерода, кислорода и металла. Рассчитанные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Рассчитанные данные Q^* , Φ , E_i , $R_p \pm \Delta R_p$, S_{Be} , S_O , S_C и S_{Me}

	Ионы			
	Cr ⁺	Ti ⁺	Cu ⁺	W ⁺
Q^*	1.71	1.95	1.7	2.81
E_i , кэВ	34.2	39	34	56
Φ , см ⁻²	$1.2 \cdot 10^{17}$	$0.5 \cdot 10^{17}$	$1.2 \cdot 10^{17}$	$0.4 \cdot 10^{17}$
$R_p \pm \Delta R_p$, нм	37 ± 7	38 ± 7	31 ± 6	36 ± 5
S_{Be} , ат/ион	0.7	0.7	0.9	1.1
S_C , ат/ион	0.3	0.2	0.3	0.5
S_O , ат/ион	0.8	0.7	0.88	1.6
S_{Me} , ат/ион	4.3	1.7	10.5	8.9

Результаты и их обсуждение

Спектры РОР ионов гелия от исходного и модифицированных образцов представлены на рис. 1.

Обсуждая спектры в целом, отметим, что при всех режимах осаждения покрытий, основой которых являются Cr, Ti, Cu, W, наблюдается сдвиг сигнала от бериллия в сторону меньших номеров каналов. Такой эффект свидетельствует о появлении тонких пленок на поверхности образцов. При осаждении W сдвиг сигнала от подложки наименьший (2-3 канала). 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 Cu⁺, Ti⁺, Cr⁺. Этот эффект представляется вполне вероятным, так как коэффициент распыления поверхности ионами вольфрама наибольший (табл. 1). На всех экспериментальных спектрах РОР наблюдается сигнал от атомов кислорода, а так-

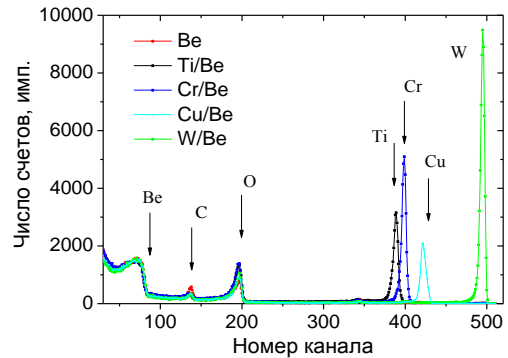


Рис. 1. Спектры РОР ионов гелия от образцов до и после ионно-ассистируемого осаждения покрытий.

же углерода. Следует отметить, что сигнал от атомов углерода уменьшается по сравнению с сигналом от не модифицированного образца, а сигнал от кислорода – увеличивается.

На основе спектров РОР ионов гелия были рассчитаны слоевые концентрации элементов, входящих в состав сформированных покрытий. Данные представлены в табл. 2.

Таблица 2. Слойная концентрация элементов покрытия.

	Слойная концентрация, см ⁻²			
	Be	C	O	Me
Be	$1.04 \cdot 10^{18}$	$2.0 \cdot 10^{16}$	$5.8 \cdot 10^{16}$	–
Cr/Be	$0.86 \cdot 10^{18}$	$1.8 \cdot 10^{16}$	$9.9 \cdot 10^{16}$	$3.3 \cdot 10^{16}$
Ti/Be	$0.90 \cdot 10^{18}$	$1.6 \cdot 10^{16}$	$9.6 \cdot 10^{16}$	$2.2 \cdot 10^{16}$
Cu/Be	$1.03 \cdot 10^{18}$	$1.5 \cdot 10^{16}$	$6.7 \cdot 10^{16}$	$0.9 \cdot 10^{16}$
W/Be	$1.04 \cdot 10^{18}$	$0.9 \cdot 10^{16}$	$6.3 \cdot 10^{16}$	$0.6 \cdot 10^{16}$

Рассчитанные по экспериментальным спектрам РОР данные о слоевых концентрациях элементов покрытия подтверждают выводы об изменении содержания атомов углерода и кислорода в покрытии. Содержание кислорода в покрытии возрастает по сравнению с не модифицированным образцом и достигает наибольшего значения при осаждении покрытия на основе Cr и Ti. А содержание углерода в покрытии уменьшается, и достигает своего наименьшего значения при осаждении покрытия на основе W. Содержание атомов C, O и W в образце W/Be меньше, чем в других образцах, что подтверждает вывод об более интенсивном процессе распыления поверхности формируемой структуры при ионно-ассистируемом осаждении покрытия на основе W (табл. 1).

Источниками дополнительных атомов кислорода и углерода, на наш взгляд, являются остаточные газы в вакуумной камере и летучая фракция вакуумного масла диффузионного паромасляного насоса. Осаждение O и C из остаточного вакуума обусловлено спецификой работы ионных источников вакуумно-электродуговой плазмы [4]. В момент прерывания электрической дуги источника, необходимой для генерации нейтральной и ионизированной фракций, происходит осаждение O и C на образцы из остаточных газов в вакуумной камере. Появление кислорода в покрытии можно также частично объяснить процессами

окисления атомов металлов в электродуговой плазме.

На основе данных POP с использованием компьютерного моделирования [5] были построены концентрационные профили распределения элементов по глубине в бериллии после осаждения покрытия на основе хрома (рис. 2).

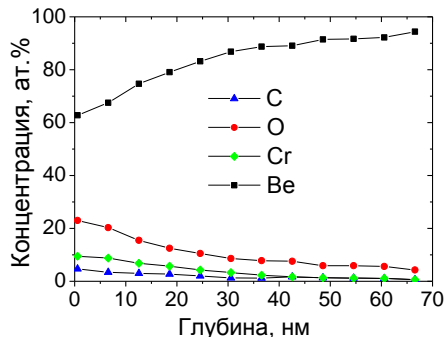


Рис. 2. Профили распределения элементов по глубине в Cr/Be-структура.

Моделирование спектров POP показало, что на поверхности бериллия формируется покрытие толщиной ~50-60 нм, в состав осажденного покрытия входят атомы бериллия из подложки; атомы осажденного металла — хрома; а также атомы технологических примесей — углерода и кислорода.

Проникновение атомов хрома и кислород вглубь образца превышает средний проективный пробег с учетом страгглинга пробега ассистирующих ионов (табл. 1). Причиной проникновения этих элементов вглубь образца может быть перемешивание в каскаде атомных столкновений и радиационно-стимулированной диффузии. Причиной проникновения атомов углерода и бериллия в покрытие является встречная диффузия [4].

Максимум в распределении хрома расположен на поверхности. При этом наблюдается качественно подобное профилю хрома распределение кислорода с концентрацией, которая приблизительно в два с небольшим раза больше, чем концентрация хрома и соответствует соотношению $Me(Cr)O_2$. Для Ti/Be, Cu/Be и W/Be структур характерно распределение атомов металла в покрытии аналогично Cr/Be структуре, но количество металла в покрытиях меньше. Это связано с меньшими интегральными потоками ассистирующих ионов (Ti/Be, W/Be) и более интенсивными процессами распыления (Cu/Be, W/Be) (табл. 1).

Соотношение кислорода с атомами металла для Ti/Be структуры составляет три к одному, а для Cu/Be, W/Be — четыре к одному практически по всей толщине покрытия.

Заключение

Исследования методом POP ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием показали, что при осаждении покрытий на основе Cr, Ti, Cu, W на бериллий методом ионно-ассистируемого осаждения при ускоряющей разности потенциалов 20 кВ и с интегральными потоками $(0.4-1.2) \cdot 10^{17}$ ион/см², формируются тонкопленочные структуры Me/Be толщиной 50-60 нм, содержащие атомы осажденного металла (0.5-3.3 ат. %), атомы технологических примесей C (0.8-1.8 ат. %) и O (6.3-9.9 ат. %), атомы Be из подложки.

Содержание кислорода в покрытии возрастает по сравнению с немодифицированным образцом и достигает наибольшего значения при осаждении покрытия на основе Cr и Ti. А содержание углерода в покрытии уменьшается по сравнению с немодифицированным образцом, и достигает своего наименьшего значения при осаждении покрытия на основе W.

При формировании покрытия наблюдается проникновение атомов осаждаемых металлов и атомов кислорода в бериллий вследствие атомного перемешивания в каскадах атомных столкновений и радиационно-стимулированной диффузии, проникновение атомов бериллия и углерода в пленку вследствие встречной диффузии, а также распыление формирующейся пленки ассистирующими ионами.

Список литературы

1. Поплавский В.В., Стельмах Т.С., Матыс В.Г. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2012. № 9. С. 45-49.
2. Бельгий А.В., Выблый Ю.П., Кукареко В.А. // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2010. Т. 74. № 2. С. 233-226.
3. Фирхова Е. Б. и др. // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2013. Т. 60. № 3. С. 84-89.
4. Бобрович О. Г., Тульев В. В. // Физика. Известия высших учебных заведений. 2011. № 1/3. С. 350-354.
5. Doolittle L. R. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1986. V. B15. P. 227-234.
6. Sasaki J. et. al. // Surf. Coat. Technol. 1992. V. 51. P. 166-175.

ION BEAM ASSISTED DEPOSITION OF METAL-COATINGS ON BERILLIUM

Igor Tashlykov¹, Valentin Tuliev²

¹Belarusian State Pedagogical University, 18 Sovetskaya str., Minsk, 220050, Belarus, tashl@bspu.unibel.by

²Belarusian State Technological University, 13-a Sverdlova str., Minsk, 220006, Belarus, tvv69@mail.ru

Thin films were applied on beryllium substrates on the basis of metals (Cr, Ti, Cu and W) with method of the ion-assisted deposition in vacuum. Me/Be structures were prepared using 20 kV ions irradiation during deposition on beryllium neutral fraction generated from vacuum arc plasma. Rutherford back scattering and computer simulation RUMP code were applied to investigate the composition of the modified beryllium surface. Researches showed that the superficial structure is formed on beryllium by thickness ~ 50-60 nm. The covering composition includes atoms of the deposited metal (0.5-3.3 at. %), atoms of technological impurity carbon (0.8-1.8 at. %) and oxygen (6.3-9.9 at. %), atoms of beryllium from the substrate. Ion assisted deposition of metals on beryllium substrate is accompanied by radiation enhanced diffusion of metals, oxygen atoms in the substrate, out diffusion of beryllium, carbon atoms in the deposited coating and sputtering film-forming ions assists.