

В. В. Тульев, доцент

**ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И МИКРОТВЕРДОСТЬ СТРУКТУР Mo – W/Al,
Ti – Mo – W/Al, СФОРМИРОВАННЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫМ
ОСАЖДЕНИЕМ ПОКРЫТИЙ**

Mo – W- and Ti – Mo – W-based films were deposited on aluminum using ion assisted deposition technique in conjunction with self irradiation. Rutherford back scattering and computer simulation RUMP code were applied to investigate the composition of the modified aluminum surface. It is determined that coatings include base-metal, oxygen, carbon and aluminum. Reasons of the complex coating composition creation and of change in microhardness on aluminum are discussed.

Введение. В данной работе приведены экспериментальные результаты изучения элементного состава и микротвердости структур Me/Al, где в качестве материалов основы покрытий были выбраны Ti, Mo и W. Многокомпонентные структуры Mo – W/Al и Ti – Mo – W/Al получали последовательным нанесением покрытий на основе Ti, Mo, W. Покрытия наносились методом ионно-ассистированного осаждения [1–3]. Ускоряющая разность потенциалов при осаждении покрытий составляла 7 кВ. Причем на образцы сначала осаждалось покрытие, содержащее вольфрам, потом покрытие, содержащее молибден, и последним осаждалось покрытие на основе титана. Осаждение покрытий проводилось в таком порядке, чтобы минимизировать распыление уже модифицированной поверхности образца, так как коэффициенты распыления алюминия при облучении ионами Ti^+ , Mo^+ , W^+ при ускоряющей разности потенциалов 7 кВ составляют 1,8; 3; 4 соответственно [4]. Плотность ионного тока достигала 2–3 $\mu A/cm^2$. Интегральный поток ассистирующих ионов для каждого слоя составлял $\sim 7 \cdot 10^{15}$ ион/ cm^2 , чтобы суммарный интегральный поток был $\sim 2 \cdot 10^{16}$ ион/ cm^2 . Осаждение покрытий происходило при вакууме в мишленной камере ($\sim 10^{-2}$ Па). Измерение микротвердости образцов осуществлялось на приборе ПМТ-3. Испытание производилось путем вдавливания в поверхность образца алмазной четырехгранной пирамиды с углами при вершине 136° . Нагрузка на индентор менялась в интервале от 0,1 до 0,5 Н, что соответствовало изменению глубины проникновения индентора от $(1,8 \pm 0,2)$ до $(8,9 \pm 0,5)$ мкм.

Основная часть. Изучение элементного состава модифицированных структур проводилось методом резерфордовского обратного рассеяния

(POP) ионов гелия. Параметры метода POP при исследовании структур Mo – W/Al и Ti – Mo – W/Al представлены в табл. 1. На основе данного метода был определен композиционный состав покрытий, рассчитаны слоевые концентрации элементов покрытий. Распределение компонентов по глубине в анализируемых приповерхностных слоях строились на основе данных POP с использованием компьютерного моделирования [5].

Анализ спектров POP ионов гелия от сформированных структур (рис. 1) свидетельствует о наличии сопутствующих технологических примесей углерода и кислорода в формируемых структурах. Источником их являются остаточные газы в мишленной камере и летучая фракция углеводорода вакуумного масла паромасляного насоса [6, 7].

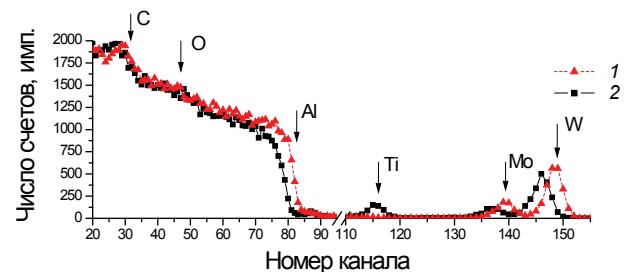


Рис. 1. Спектры POP ионов гелия от алюминия после последовательного ионно-ассистированного осаждения покрытий:
1 – на основе W и Mo; 2 – на основе W, Mo и Ti

Также следует отметить образование ступеньки в сигнале от алюминия в области 80–90 каналов (рис. 1). Этот факт говорит о наличии атомов алюминия в осажденном покрытии, т. е. о существовании встречной диффузии атомов подложки алюминия в осаждаемое покрытие.

Таблица 1

Энергия ионов гелия E_0 , геометрия рассеяния (угол рассеяния θ , угол влета θ_1 , угол вылета θ_2 рассеянных ионов), энергетическое разрешение детектирующей системы $\Delta E_{\text{дет}}$, глубинное разрешение $\Delta t_{\text{дет}}$, максимальная глубина анализа t_{max} и относительная погрешность при определении содержания рассеивающих атомов ε

Исследуемая структура	Геометрия рассеяния, град			E_0 , МэВ	$\Delta E_{\text{дет}}$, кэВ	$\Delta t_{\text{дет}}$, нм	t_{max} , нм	ε , %
	θ	θ_1	θ_2					
Mo – W/Al, Ti – Mo – W/Al	160	50	70	1,5	15	14,0	400	5

Одной из причин встречной диффузии может быть радиационно-индукционная сегрегация, так как для небольших глубин внешняя поверхность образца служит основным стоком для дефектов и атомов [8]. Многокомпонентные структуры Ti – Mo – W/Al и Mo – W/Al (рис. 2) характеризуются концентрациями атомов Ti, Mo, W ~5 ат. % в слое порядка ~50 нм, углерода – 60–70 ат. % и кислорода – 15–20 ат. %, а также алюминия – 6–8 ат. %. Анализируя распределения компонентов по глубине, приведенные на рис. 2, отметим образование в приповерхностных слоях модифицированного образца (~50–70 нм) многокомпонентной структуры на основе Mo, W (рис. 2, *a*) и Ti, Mo и W (рис. 2, *б*), несмотря на то, что слои наносились последовательно. Формирование многокомпонентной структуры свидетельствует о протекании во время осаждения тонких пленок процессов перемешивания компонентов покрытий, процессов диффузии компонентов в глубь подложки и процессов встречной диффузии не только алюминия из подложки, но и атомов из ранее нанесенных покрытий. Наибольшая глубина проникновения в алюминиевую подложку характерна для вольфрама и уменьшается для молибдена и далее для титана. Это соответствует очередности нанесения слоев на алюминий.

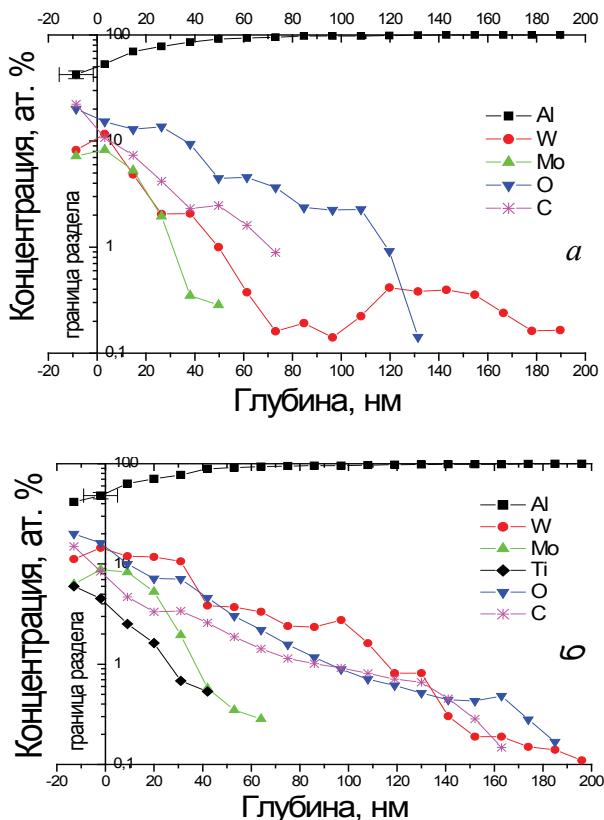


Рис. 2. Профили распределения компонентов по глубине в алюминии после последовательного ионно-ассистированного осаждения покрытий:
а – на основе W и Mo; *б* – на основе W, Mo и Ti

Данный характер распределения атомов основы покрытия может быть обусловлен следующими причинами. Во-первых, ионы металлов основы следующего покрытия испытывают дополнительное торможение в ранее нанесенном покрытии, что приводит к смещению профиля распределения данного металла ближе к поверхности формируемой структуры [6]. Во-вторых, вследствие возбуждения системы при ассистировании осаждающегося покрытия происходит радиационно-стимулированная диффузия в глубь образца не только атомов основы наносимого покрытия, но и атомов уже нанесенного покрытия [6].

На основе экспериментально установленных значений микротвердости поверхности для различных глубин проникновения индентора для структур Al, W – Mo/Al, W – Mo – Ti/Al были построены графики изменения микротвердости приповерхностных слоев в зависимости от глубины проникновения индентора (рис. 3).

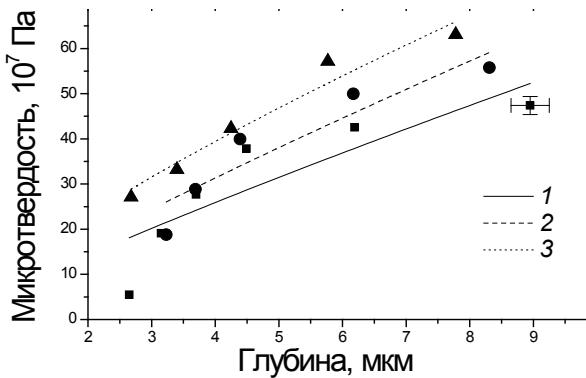


Рис. 3. Зависимость микротвердости от глубины внедрения индентора:
1 – исходный алюминий;
2 – структура W – Mo/Al; 3 – W – Mo – Ti/Al

Как следует из хода кривых на рис. 3, микротвердость модифицированных алюминиевых образцов увеличилась по сравнению с микротвердостью исходных образцов. При этом микротвердость образцов, на которые последовательно осаждались слои на основе W, Mo, Ti, оказалась выше микротвердости образцов с осажденными слоями W, Mo. Из приведенных экспериментальных данных следует, что осаждение пленок на алюминий существенно влияет на микротвердость поверхности модифицированных образцов, хотя их толщина мала (от 5 до 40 нм) по сравнению с глубиной проникновения индентора (2–9 мкм). По графикам на рис. 3 были определены значения относительного изменения микротвердости модифицированного образца по сравнению с микротвердостью исходного образца $\Delta H / H_{\text{исх}}$ при одинаковой глубине проникновения индентора. Для иллюстрации обнаруженных эффектов изменения микротвердости поверхности модифицированных образцов

при различном составе осажденных покрытий и подложки в табл. 2 приведены данные относительного изменения микротвердости исследованных образцов на глубине внедрения ($5,0 \pm 0,3$) мкм.

Таблица 2
Относительное изменение микротвердости
для структур W – Mo/Al и W – Mo – Ti/Al

Образец	W – Mo/Al	W – Mo – Ti/Al
$\Delta H / H_{исх}$	+0,10	+0,25

Эффект упрочнения поверхности алюминиевых образцов при ионно-ассистированном осаждении покрытий на основе W, Mo и Ti мы связываем с упрочнением, аналогичным упрочнению при пластических деформациях [9]. Введение в приповерхностные слои алюминия легирующей примеси W, Mo и Ti, которые в нем нерастворимы [10], их дальнейшая радиационно-стимулированная диффузия в глубь образца, а также формирование в приповерхностных слоях структурных радиационных дефектов и включений силицидов, карбидов и оксидов в процессе осаждения покрытий приводят к возникновению упругих напряжений в приповерхностных областях образцов. Эти напряжения инициируют скольжение дислокаций, что вызывает возрастание плотности дислокаций, а это в свою очередь приводит к упрочнению образца [9].

Заключение. При последовательном нанесении тонких пленок на основе Ti, Mo и W на алюминий методом ИАНПУС при энергии ассистирующих ионов 7 кэВ и суммарном интегральном потоке $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² формируются многокомпонентные структуры, в состав которых входят атомы основы покрытия Ti, Mo и W, атомы сопутствующих примесей С и O, а также атомы подложки Al. При этом экспериментально установлено, что существует встречная диффузия атомов алюминия, молибдена и вольфрама в покрытие. Причиной встречной диффузии может быть радиационно-индуцированная сегрегация в сочетании с атомным перемешиванием при ассистировании осаждающегося покрытия. Так же существуют процессы радиационно-стимулированной диффузии Ti, Mo, W и сопутствующих примесей С и O в глубь образца.

Для структур, полученных осаждением тонких слоев W – Mo, W – Mo – Ti на алюминий, наблюдается увеличение микротвердости. При-

чинами наблюдаемого упрочнения являются введение в алюминий нерастворимых элементов, формирование в приповерхностных слоях структурных радиационных дефектов и включений силицидов, карбидов и оксидов. При этом в формируемый структурах возникают упругие напряжения, которые обусловливают упрочнение, аналогичное упрочнению при пластических деформациях.

Литература

1. Metal vapour arc source in implantation as a surface treatment technique for industrial tool bits / W. L. Lin [et al.] // Surf. Coat. Technol. – 1992. – Vol. 51. – P. 534–539.
2. Esinger, W. Low energy ion assisted deposition – an effective tool for controlling thin film microstructure / W. Esinger // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. – 1997. – Vol. B127–128. – P. 796–808.
3. Тульев, В. В. Изучение состава приповерхностных слоев алюминия при ионно-ассистированном нанесении Mo, W покрытий / В. В. Тульев, В. С. Куликаускас, И. С. Ташлыков // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1995. – № 9. – С. 45–49.
4. Energy dependence of yields of ion-induced sputtering of monatomic solids / N. Matsunami [et al.] // Japan: Institute of Plasma Physic – AM. – 1983. – № 32. – P. 1–284.
5. Saarilahti, J. Interactive personal-computer data analysis of ion backscattering spectra / J. Saarilahti, E. Rauhala // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. – 1992. – Vol. B 64. – P. 734–738.
6. Структурно-фазовые изменения в алюминии при последовательной имплантации ионов углерода и азота / В. В. Углов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2000. – № 2. – С. 12–16.
7. Ohira, S. Formation of AlN by nitrogen molecule ion implantation / S. Ohira, M. Iwaki // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. – 1987. – Vol. B 19–20. – P. 162–166.
8. Комаров, Ф. Ф. Ионная имплантация в металлы / Ф. Ф. Комаров. – М.: Металлургия, 1990. – 216 с.
9. Гуляев, А. П. Металловедение: учеб. для вузов / А. П. Гуляев. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
10. Шанк, Ф. А. Структуры двойных сплавов / Ф. А. Шанк. – М.: Металлургия, 1973. – 760 с.