

СТРУКТУРА МЕТАЛЛОСодержаЩЕГО (Mo, W) ПОКРЫТИЯ, ОсаЖДЕННОГО НА ГРАФИТ В УСЛОВИЯХ ИОННОГО АССИСТИРОВАНИЯ

Analysis of chemical bonds, element composition and depth distribution of component in coating formed by self ion-assisted deposition of metal (Mo, W) onto graphite using a method in which the metal deposition was accompanied by bombardment Mo^+ or W^+ ions is reported. Analysis was carried out using Rutherford back scattering and X-ray photoelectric spectroscopy methods. Elemental analysis of the coatings on graphite shows a high content of carbon, oxygen and of the silicon. The findings have allowed to determine the presence of metal Mo, W, Mo and W oxide fractions.

Введение. Для производства функциональных покрытий в современной технологии широко используются ионно-лучевые методы осаждения тонких покрытий на различные материалы и изделия. Ионное воздействие, сопровождающее осаждение покрытия, на состав и структуру модифицируемого образца обусловлено комплексом физических процессов, включающих взаимодействие налетающих ионов с мишенью, атомное перемешивание, радиационно-стимулированную диффузию элементов покрытия и материала подложки [1, 2].

Основная часть. Целью работы являлось установление элементного состава покрытия, распределения элементов в покрытии и их химической связи при формировании структуры покрытие – подложка в системах Mo – графит и W – графит, создаваемых нанесением металлосодержащего (Mo, W) покрытия в условиях ассистирования ионами Mo^+ или W^+ соответственно.

Для реализации этого метода осаждения покрытия используется ионный источник, создающий плазму вакуумного электродугового разряда, в которой одновременно генерируются положительные ионы и нейтральная фракция из материала электродов источника ионов. Ионно-ассистированное нанесение металлосодержащих покрытий на основе молибдена или вольфрама осуществлялось в разных опытах при ускоряющем напряжении U от 7 до 20 кВ. В рабочей камере в процессе создания покрытий поддерживался вакуум $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ Па.

Элементный состав поверхности образцов графита, модифицированных ионно-ассистированным осаждением металлосодержащего покрытия, распределение элементов в покрытии и их химические связи изучены с применением методов Резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия [3] и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [4]. Спектры РФЭС снимали на электронном спектрометре LHS-10 («Leybold» WG) с использованием MgK_{α} -излучения. Спектры РОР ионов гелия с энергией $E_0 = 1,5$ МэВ снимали в условиях геометрии рассеяния $\theta_1 = 50^\circ$, $\theta_2 = 70^\circ$, $\theta = 160^\circ$. В качестве маркера для определения точного значения энергетической линии на спектре РФЭС использовался сигнал Au_{4f} , а

последний анализ образцов проводился с помощью травления ионами Ag^+ с энергией 3 кэВ со скоростью 0,5–1,0 нм/мин.

Композиционный состав исходного образца графита, полученный компьютерным моделированием спектра РОР, соответствует формуле $C_{97,4}O_{2,0}Si_{0,6}$.

На рис. 1 показаны экспериментальные спектры РОР ионов гелия от образцов графита, модифицированных нанесением W в условиях ассистирования ионами W^+ . Анализ энергетических спектров ионов гелия от модифицированных образцов графита позволяет идентифицировать наличие в них, кроме атомов металла, также атомов кислорода и кремния. Искажение формы спектра РОР ионов гелия в области 50–60 каналов (рис. 1) со стороны поверхности может быть связано как с ростом металлосодержащего покрытия, так и с одновременным осаждением атомов углерода на образец графита.

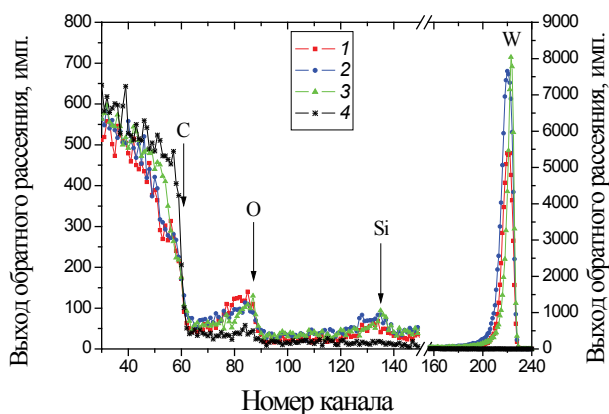


Рис. 1. Спектры РОР ионов гелия с $E_0 = 1,5$ МэВ от образцов графита, модифицированных нанесением W в условиях ассистирования ионами W^+ при ускоряющем напряжении: 1 – 7 кВ; 2 – 15 кВ; 3 – 20 кВ; 4 – спектр от исходного образца графита

Различие в спектрах РОР отражает факт осаждения на образцы графита более толстого металлосодержащего покрытия тогда, когда используется наименьшее (7 кВ) ускоряющее напряжение. Аналогичная зависимость наблюдается на спектрах РОР для системы W – графит.

Толщина покрытия определяется соотношением потока ионов J_n к потоку осажденных атомов J_a (J_n / J_a), которое в наших экспериментах было меньше единицы, что соответствовало режиму роста тонкой пленки [5] и составляло от $J_n / J_a = 0,08$ при $U = 7$ кВ до $J_n / J_a = 0,61$ при $U = 20$ кВ. Рассчитанные скорости осаждения тонких металлсодержащих покрытий составляли от 0,2 до 0,4 нм/мин в разных опытах для систем Мо – графит и W – графит.

Методом РФЭС подтверждены сведения об элементном составе (рис. 2) поверхностных слоев систем Мо – графит и W – графит, полученные с помощью метода РОР. Данные метода РФЭС свидетельствуют о том, что по основным компонентам элементный состав, идентифицируемый этим методом, качественно согласуется с данными, полученными в независимых опытах с применением резерфордского обратного рассеяния ионов гелия.

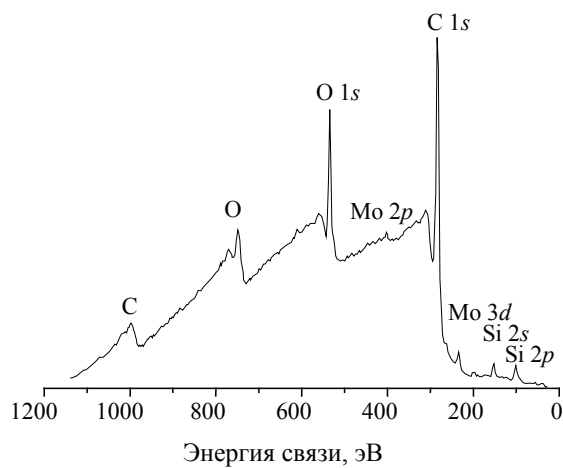


Рис. 2. Спектр (РФЭС) от образца графита, модифицированного нанесением Мо в условиях ассистирования ионами Mo^+ при ускоряющем напряжении 15 кВ

Наличие в покрытии углерода и кислорода обусловлено конструктивными особенностями используемого резонансного ионного источника вакуумной электродуговой плазмы. В плазме присутствуют ионы газов, которые адсорбированы на поверхности электродов, а также в остаточном вакууме паромасляного диффузионного насоса. Наличие атомов кремния в покрытии объясняется встречной диффузией атомов подложки в осаждаемое покрытие в условиях ионного ассистирования. Для подтверждения присутствия атомов кремния в покрытии как результата встречной диффузии на рис. 3 приводятся спектры РОР ионов гелия от образцов бериллия, которые находились в вакуумной камере одновременно с модифицируемыми образцами графита.

Канал и соответствующая ему энергия, где должен находиться сигнал от кремния, отмечен стрелкой. Поскольку сигнал от Si отсутствует,

то это подтверждает, что кремний входит в покрытие в результате встречной диффузии, а не вследствие осаждения при нанесении металлсодержащего покрытия. Подобная встречная диффузия серы на поверхность из объема резины наблюдалась авторами [6] при осаждении металлсодержащих покрытий на эластомер.

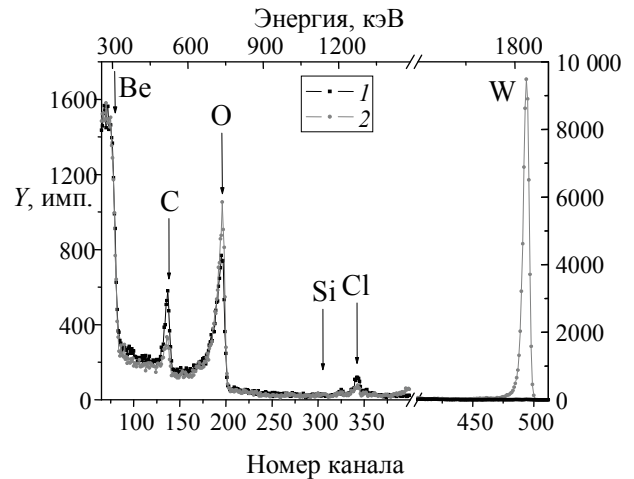


Рис. 3. Энергетические спектры ионов гелия с $E_0 = 2$ МэВ, обратно рассеянных ($\theta_1 = 0^\circ$, $\theta_2 = 15^\circ$, $\theta = 165^\circ$) от исходного образца бериллия (спектр 1) и от образца бериллия, модифицированного нанесением W в условиях ассистирования ионами W^+ при ускоряющем напряжении 20 кВ (спектр 2)

По спектрам РФЭС, снятым на глубинах $\sim 12,5$; $\sim 22,5$; $\sim 42,5$ нм, от модифицированных образцов при послойном их травлении определили элементный состав поверхностных слоев образцов графита, модифицированных нанесением Мо в условиях ассистирования ионами Mo^+ при ускоряющем напряжении 15 кВ. С увеличением времени травления происходит изменение интенсивности сигнала от элементов, который определяется его концентрацией. В таблице представлены результаты элементного состава по глубине модифицированных образцов. По всей толщине исследуемого слоя идентифицируется присутствие наносимого молибдена, технологических примесей углерода и кислорода, а также кремния.

Для идентификации химических связей изучалась тонкая структура спектров РФЭС в области энергетических уровней C_{1s} , O_{1s} , Mo_{3d} , W_{4f} . Тонкая структура спектра C_{1s} свидетельствует о том, что углерод на исследуемых глубинах находится в виде графитоподобного углерода ($E_{св} \sim 284,7$ эВ).

Тонкая структура спектра Mo_{3d} говорит о том, что молибден на тех же глубинах находится как в виде Мо ($E_{св} \sim 2286$ эВ для $Mo_{3d_{5/2}}$ -уровня), так и в виде MoO_x ($x \sim 2$; $E_{св} \sim 229,5$ эВ для MoO_2 $3d_{5/2}$ -уровня). Соотношение Мо : MoO_2 в модифицированном слое графита составляет 60% : 40%.

Элементный состав поверхностных слоев образца графита, модифицированного нанесением Mo в условиях ассистирования ионами Mo⁺ при U = 15 кВ

Глубина, нм	Состав образца, ат. %			
	C	O	Mo	Si
0	81,3	13,1	0,6	5,0
~ 2,5	86,5	9,0	1,3	3,2
~12,5	86,5	8,4	1,9	3,2
~42,5	88,3	7,2	1,3	3,2

В работе [7] авторам удалось установить, что покрытия на основе W, осажденные на эластомер при использовании аналогичного метода, содержат, помимо металлического W, оксидов вольфрама, также карбид вольфрама WC, который нам идентифицировать не удалось.

Анализ спектров в областях O_{1s}, W_{4f} позволяет определить металлический вольфрам ($E_{св} \sim 306$ эВ для W 4f_{7/2}-уровня) и оксиды вольфрама WO₂, WO₃ ($E_{св} \sim 35,5$ эВ, $E_{св} \sim 36,1$ эВ для W 4f_{7/2}-уровня).

Заключение. Независимыми взаимодополняющими методами РОР и РФЭС установлено, что в поверхностном слое исследуемых структур металлсодержащее покрытие – графит, наряду с осаждаемым металлом в условиях ассистирования ионами той же металла, содержатся углерод, кислород и кремний. Наличие этих элементов в покрытии обусловлено спецификой осаждения металлсодержащего покрытия из резонансного источника вакуумной электродуговой плазмы, внедрением элементов остаточных газов в мишенной камере, а также диффузией сопутствующей примеси кремния из графита в поры в результате радиационного ассистирования нанесению тонких пленок на графит.

Результаты анализа тонкой структуры спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что в системе Mo – графит молибден находится как в виде металлического молибдена, так и виде оксида MoO₂, а в системе W – графит анализ спектров дал возможность определить металлический вольфрам и оксиды вольфрама WO₂, WO₃.

Послойное ионное травление модифицированных образцов графита, модифицированных нанесением Mo в условиях ассистирования ионами Mo⁺, позволило на разных глубинах установить элементный состав поверхностных слоев и оценить количественное соотношение

между Mo и MoO₂, которое по всей исследуемой глубине практически не изменяется.

Литература

1. Бобровиц, О. Г. Структура и состав покрытий на основе Zr, осажденных на кремний при ионном ассистировании в условиях саморадиации / О. Г. Бобровиц, И. С. Ташлыков // Физика и химия обработки материалов. – 2002. – № 5. – С. 40–43.
2. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера. – М.: Мир, 1982. – 576 с.
3. Комаров, Ф. Ф. Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками / Ф. Ф. Комаров, М. А. Кумахов, И. С. Ташлыков. – Минск: Университетское, 1987. – 256 с.
4. Нефедов, В. И. Рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия. – М.: Химия, 1984. – 256 с.
5. Бобровиц, О. Г. Формирование на графите металлсодержащих покрытий в условиях ионного ассистирования / О. Г. Бобровиц, И. С. Ташлыков // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 5-й Междунар. конф., Минск, 6–9 окт. 2003 г. / БГУ. – Минск, 2003. – С. 326–328.
6. Ташлыков, И. С. Влияние состава межфазной области на адгезионную устойчивость покрытий, осажденных на резину в условиях радиационного ассистирования / И. С. Ташлыков, А. В. Касперович, А. А. Ситнов // Физика и химия обработки материалов. – 2000. – № 5. – С. 50–53.
7. Тульев, В. В. Исследование структуры и химических связей в покрытиях на основе W, полученных на эластомере методом ионно-ассистированного осаждения / В. В. Тульев, О. Г. Верес, И. С. Ташлыков // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 7-й Междунар. конф., Минск, 26–28 сент. 2007 г. / БГУ. – Минск, 2007. – С. 338–340.