

# ФАЗОВО-СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ (Zr-W)/Al СТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННО-АССИСТИРОВАННОГО НАНЕСЕНИЯ

В.В.Тульев, И.С.Ташлыкы

Белорусский государственный технологический университет

220630 Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13а, тел. (017) 2271091, факс. (017) 2276217, 2261075, e-mail: physics@bstu.unibel.by

В данной работе с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии был проведен анализ химических связей в покрытиях, полученных на алюминии одновременным ионно-ассистированным нанесением Zr и W в условиях саморадиации. Плотность ионного тока составляла  $\sim 4-5$  мкА/см<sup>2</sup>, интегральный поток облучающих ионов -  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, энергия ионов 20 кэВ. Проведенные исследования позволили установить, что создаваемые покрытия содержат помимо преципитатов Zr и W, оксидные и карбидные фазы типа WC, ZrC, ZrO<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub>, а также углерод в виде графита.

## Введение

При ионно-ассистированном осаждении покрытий на основе металлов формируются структуры, имеющие сложный композиционный состав. Ранее было установлено, что полученные структуры содержат помимо металла-основы покрытий, кислород, углерод и атомы материала подложки [1,2]. Поэтому целью данной работы являлось исследование структурно-фазового состава таких структур.

## Методика эксперимента

Объектом исследования являлись (Zr-W)/Al структуры, которые были получены одновременным ионно-ассистированным нанесением покрытий на основе Zr и W на алюминий. Плотность ионного тока составляла  $\sim 4-5$  мкА/см<sup>2</sup>, интегральный поток облучающих ионов -  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, энергия ионов - 20 кэВ. Осаждение происходило при вакууме в мишенной камере  $\sim 10^{-3}$  Торр.

Исследования проводились методом РФС на электронном спектрометре "Leuybold" WG с использованием MgK $\alpha$ -излучения. Послойный анализ образцов проводился с помощью травления ионами Ag<sup>+</sup>. В качестве маркера для определения точного значения энергетической линии на спектре использовался сигнал Au<sub>4f</sub>. Для анализа химических связей с участием атомов-компонентов формируемых покрытий осуществлена обработка фотоэлектронных спектров по участкам, соответствующим определенной спектральной линии. Проводились вычитание фона и последующее разложение спектральной линии на составляющие с помощью функций Гаусса. Обработаны спектральные линии фотоэлектронов, эмитированных из соответствующих электронных состояний атомов C1s<sub>1/2</sub>, O1s<sub>1/2</sub>, Zr3d<sub>5/2</sub> и W4f<sub>7/2</sub>, по спектрам, снятым от поверхности образца и на глубинах 10, 20, 30 нм, соответствующих различным временам ионного травления.

## Результаты и обсуждение

Композиционный состав (Zr-W)/Al структур, определенный на основе РОР и РФС обсуждался в [2].

На рис.1 представлены спектры C1s и O1s фотоэлектронов, снятые на поверхности и на различной глубине покрытия, сформированного

осаждением металлов на алюминии. Спектр C1s фотоэлектронов может быть разложен на три составляющие. Для поверхностных атомов углерода (рис.1а) максимумы составляющих спектральных линий расположены соответственно в интервалах энергий связи: 284.4–284.6 эВ, 282.7–282.9 эВ и 281.2–281.3 эВ. Первая из них относится к C–C связи – т.е. к графитоподобному углероду (в [3] даются для него значения 284.6 эВ, 284.25 эВ). Вторую и третью составляющие можно интерпретировать как карбид вольфрама WC и карбид циркония ZrC (для них в [3] даются соответственно следующие значения 282.9 эВ и 281.3 эВ). Наличие этих составляющих характерно и для спектров, полученных при анализе более глубоких слоев покрытия. С увеличением глубины имеет место изменение суммарной интенсивности сигнала, которая определяется концентрацией углерода в анализируемом слое, и интенсивностей отдельных составляющих спектра C1s. Графитоподобный углерод в анализируемом слое составляет 35–45 %, остальное количество углерода в покрытии приходится на карбиды WC и ZrC (рис.1 б, в, г). Спектр O1s на поверхности (рис. 1д) и на глубине образца, может быть разложен на две составляющие с энергиями связи: 531.9–532.1 эВ и 529.9–530.1 эВ. Первая из них может относиться к кислороду или оксиду алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в [3] для кислорода - 532 эВ, для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 531.8 эВ). Вторая составляющая к оксиду циркония ZrO<sub>2</sub> и вольфрама WO<sub>3</sub> (для которых даны значения энергий связи соответственно 529.9 эВ и 530.2 эВ [3]). Причем на оксиды циркония и вольфрама приходится  $\sim 50$  % атомов кислорода (рис.1 е, ж, з).

На рис.2 представлены фотоэлектронные спектры Zr3d и W4f, снятые на поверхности и на различной глубине того же покрытия, сформированного на алюминии. Спектр Zr3d на поверхности (рис.2а) может быть разложен на две составляющие с энергиями связи  $E_B$ , равными 180 эВ и 182.6 эВ. Первая составляющая относится к металлческому цирконию (180 эВ в [3]), о преципитатах которого сообщается в [4], вторая к оксиду циркония ZrO<sub>2</sub> ( $E_B=182.6$  эВ [3]). По мере увеличения глубины происходит изменение суммарной интенсивности спектра, которая определяется концентрацией циркония в анализируемом слое,

и интенсивностей отдельных составляющих. Так, на металлический цирконий приходится от 50 до 90 %, и с ростом глубины анализа его содержание возрастает по отношению к оксиду (рис.2 б, в, г). Спектр W4f на поверхности (рис.2д) может быть разложен на две составляющие: 30.4–30.6 эВ и 32.6 эВ. Первая составляющая относится к металлическому вольфраму ( $E_b=30.7$  эВ [3]), вторая к оксиду вольфрама  $WO_2$  и карбиду вольфрама WC (для которых в [3] даны соответственно значения  $E_b$ : 32.5 эВ, 32.7 эВ и 32.3 эВ, 32.4 эВ).

С увеличением глубины также происходит суммарное изменение интенсивности сигнала, которая определяется концентрацией вольфрама в анализируемом слое, и интенсивностей отдельных составляющих. Причем на поверхности 50 % вольфрама находится в металлическом состоянии, и с возрастанием глубины его содержание несколько увеличивается. Металлическое состояние атомов Zr и W свидетельствует о наличии в составе формируемых покрытий преципитатов этих металлов.

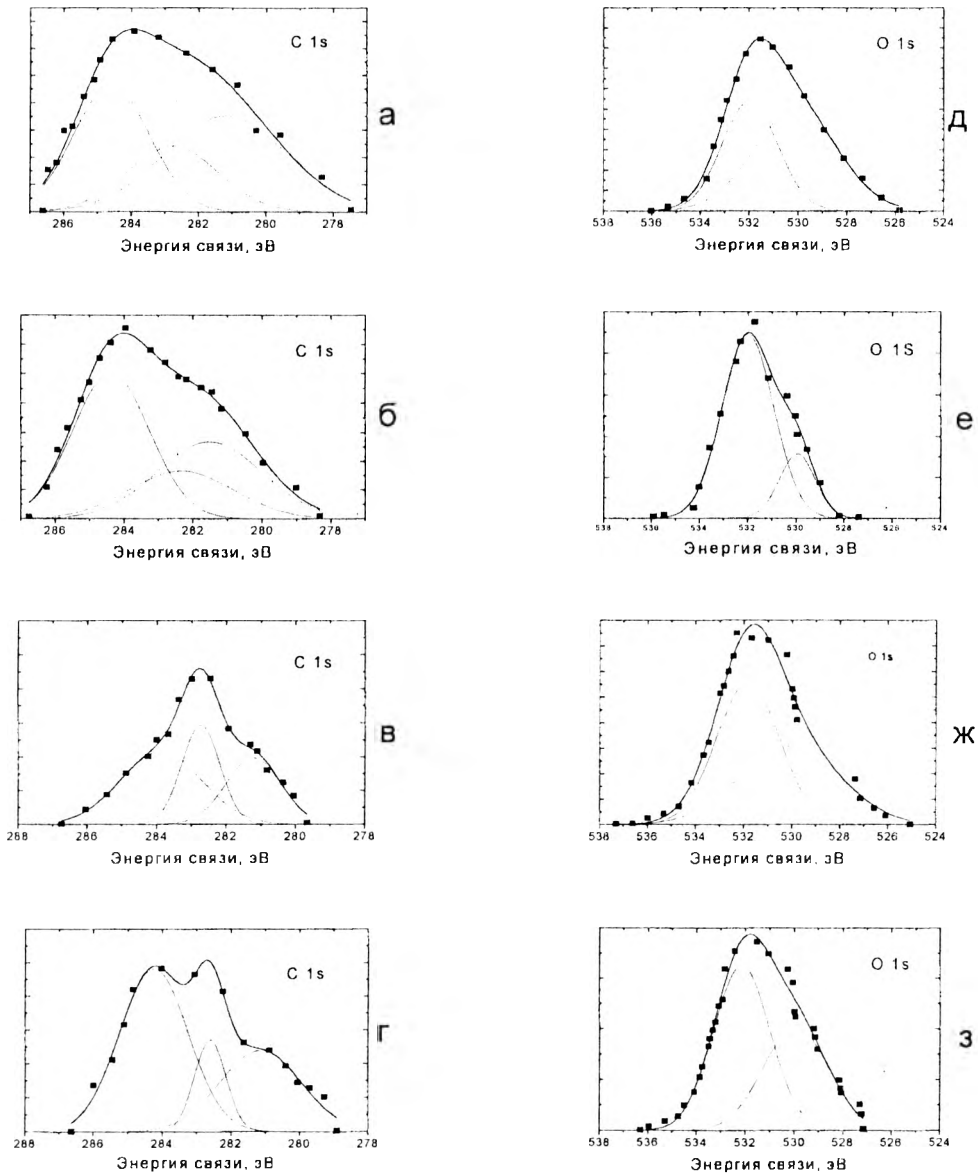


Рис.1. РФС линии C 1s (а, б, в, г) и O 1s (д, е, ж, з) в образце Al после ионно-ассистированного осаждения покрытий на основе Zr и W с энергией ионов 20 кэВ, на поверхности образца (а, д) и на глубинах 10 нм (б, е), 20 нм (в, ж), 30 нм (г, з)

## Заключение

Исследования поверхностных структур, полученных одновременным ионно-ассистированным осаждением покрытий на основе Zr и W на алюминий в условиях саморадиации с энергией асси-стирующих ионов 20 кэВ и интегральным потоком

$2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, показали, что (Zr-W)/Al структуры содержат атомы основы покрытия Zr и W, атомы подложки Al и атомы сопутствующих примесей C и O. При этом установлено, что создаваемые покрытия содержат помимо преципитатов Zr и W,

оксидные и карбидные фазы типа WC, ZrC, ZrO<sub>2</sub> и WO<sub>2</sub>, а также углерод в виде графита.

### Список литературы

1. Тульев В.В., Куликаускас В.С., Ташлыков И.С. // Поверхность. – 1995. – № 9. – С. 45.

2. Тульев В.В., Куликаускас В.С., Алов, Н.В., Ташлыков И.С. // ФХОМ. – 1998. – № 4. – С. 33.
3. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия. – М.: Химия, 1984. – 256 с.
4. Бобрович О.Г., Ташлыков И.С. // ФХОМ. – 2002. – № 5. – С.40.

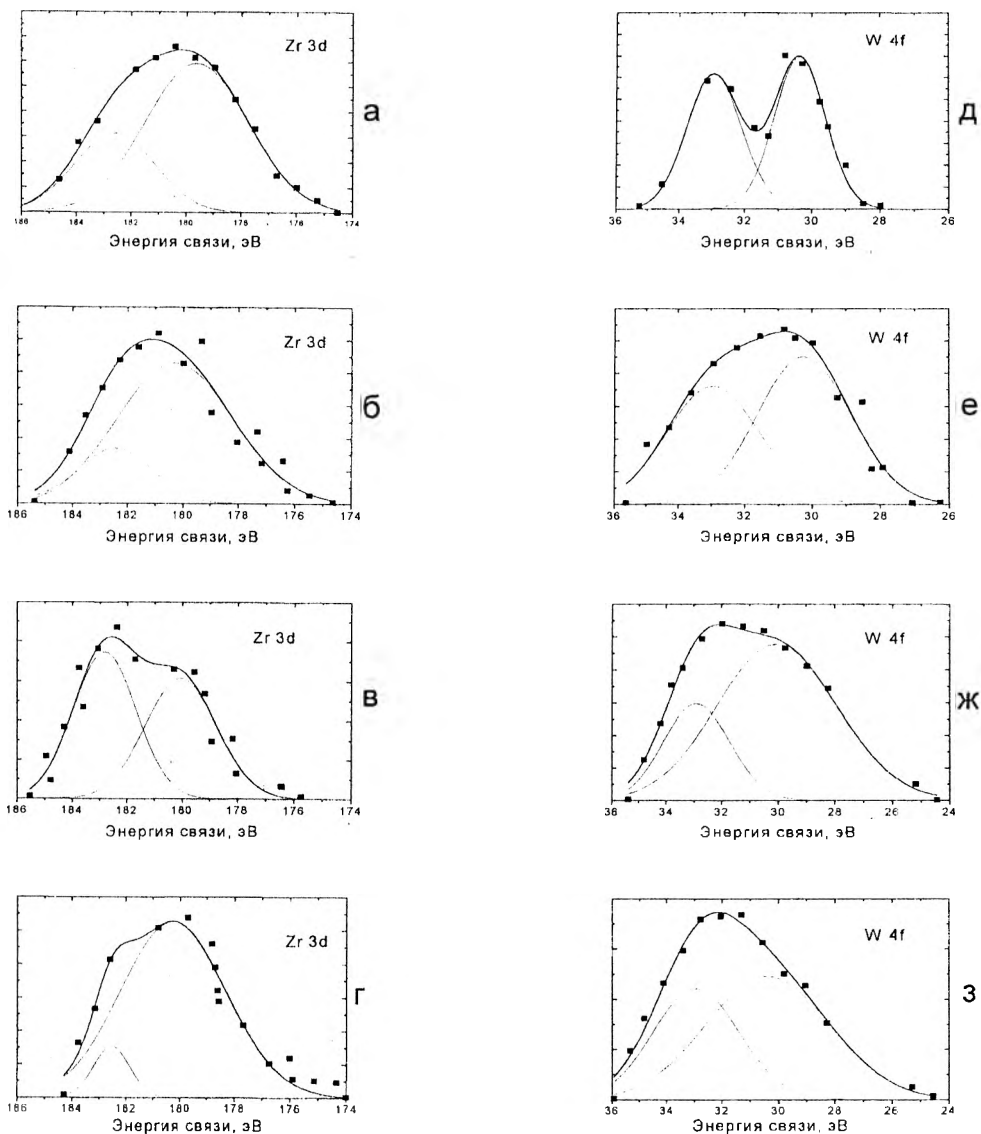


Рис.2. РФЭС линии Zr 3d (а, б, в, г) и W 4f (д, е, ж, з) в образце Al после ионно-ассистированного осаждения покрытий на основе Zr и W с энергией ионов 20 кэВ, на поверхности образца (а, д) и на глубинах 10 нм (б, е), 20 нм (в, ж), 30 нм (г, з).

## PHASE AND STRUCTURAL ANALYSIS OF (Zr-W)/Al STRUCTURES CONSTRUCTED BY MEANS OF ION BEAM ASSISTED DEPOSITED

V.V.Tuliev, I.S.Tashlykov

Belorussian State Technological University, 13-a Sverdlova str., 220630 Minsk, Belarus,  
tel. 2271091, fax: 2276217, 2261075, e-mail: physics@bstu.unibel.by

Analysis of chemical bonds and depth distribution of component in the thin films-aluminum structures constructed by means of self ion assisted deposition were carried out using the X-ray photoelectron spectroscopy in conjunction with Ar<sup>+</sup>-beam sputtering technique. (Zr-W)/Al structures were prepared using 20 keV (Zr-W)<sup>+</sup> ions irradiation during deposition on aluminum (Zr-W) neutral fraction generated from vacuum arc plasma. The findings have allowed to determine the presence of metal (Zr, W, Al), Zr and W carbide and oxide fractions and structures based on C-C bond.