

Авторы выражают благодарность Ю.К. Братухину за ряд полезных замечаний, а также критическое и доброжелательное отношение к работе.

### Список литературы

- [1] Братухин Ю.К., Семенов В.А. // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. С. 2170.
- [2] Семенов В.А. // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 10. С. 2060–2064.
- [3] Семенов В.А. // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 10. С. 2056–2058.
- [4] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.
- [5] Ван-Дайк М. Методы возмущений в механике жидкости. М.: Мир, 1967. 480 с.
- [6] Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Наука, 1959. 560 с.

02;10;11

*Журнал технической физики, т. 65, в. 9, 1995*

© 1995 г.

## ИОННО-АССИСТИРУЕМОЕ ОСАЖДЕНИЕ СЛОЕВ НА МЕТАЛЛАХ

*А.Ф. Комаров, А.А. Комаров, П. Тарковский*

Белорусский государственный университет  
Научно-исследовательский институт  
прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко  
220064, Минск, Беларусь  
(Поступило в Редакцию 14 октября 1994 г.)

### Введение

Полученные в ряде ведущих научно-исследовательских центров мира результаты по ионно-лучевому легированию металлов свидетельствуют о больших возможностях метода радиационной обработки для модификации механических, трибологических, коррозионных, каталитических и сверхпроводящих свойств материалов. Целенаправленно выбирая атомы легирующей примеси и режимы облучения с помощью метода ионной имплантации, можно обеспечить широкую гамму полезных свойств поверхностных слоев материалов. В частности, внедрением ионов азота в железо и различного сорта стали можно эффективно модифицировать полезные для практики свойства материалов, такие как прочность, износостойкость, коррозионная стойкость.

В последнее время одним из перспективных методов формирования износостойких тонкопленочных покрытий является метод ионно-плазменного осаждения с одновременной ионной имплантацией. Экспериментальные публикации последних лет свидетельствуют о том, что структура, трибологические и механические свойства пленок, создаваемых при ионном осаждении, в значительной степени зависят от характеристик сопровождающего ионного облучения (плотности тока, энергии, набранной дозы и т. д.). В частности, при увеличении плотности

тока наблюдаются существенные улучшения механических свойств покрытий и снижение дефектности структуры. Одним из важнейших преимуществ метода ионной имплантации перед другими методами введения примесей в материалы является возможность получения воспроизводимых и точно дозированных профилей легирования. Профили легирования при низких дозах имплантации в случае отсутствия диффузионного и химически управляемого перераспределения примеси достаточно хорошо изучены экспериментально и теоретически [1]. Для стехиометрических доз, когда концентрация внедренной примеси сравнима с атомной плотностью мишени, формирование профилей примеси определяется не только кинетикой атомных столкновений, но и процессами, связанными с накоплением примеси в мишени, распылением поверхности мишени, диффузией примеси, атомным перемешиванием, образованием новых фаз во время имплантации и радиационным распуханием. Известно, что в зависимости от характера экспериментальных условий и физико-химических свойств атомов мишени и примеси названные процессы могут проявляться в различной мере, что приводит к необходимости корректировки существующих моделей и используемых диффузионно-кинетических параметров. В последнее время приобретают актуальность проблемы, связанные с синтезом нитридных фаз при имплантации в металлы. В частности, в настоящей работе теоретически исследованы процессы ионно-ассистированного осаждения слоев титана на железную подложку.

### Моделирование процесса ионно-ассистированного осаждения слоев на металлах

Из экспериментов известно, что атомы азота при образовании нитридной фазы в металлах не разрушают решетку, а занимают положения в ее междоузлиях, что приводит к отсутствию резких границ между нитридной и металлической фазами [2]. Вследствие этого нами принято предположение об описании формирования нитридной фазы на основе закона действующих масс.

Моделирование осуществлялось на основе решения следующих диффузионно-кинетических уравнений, описывающих процесс имплантации и образования новой фазы [3],

$$\frac{\partial N(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ G(z, t)N(z, t) + D(z, t) \frac{\partial N(z, t)}{\partial z} \right] + f_i(z, t) - f_r(z, t), \quad (1)$$

$$\frac{\partial n(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} [G(z, t)n(z, t)] + f_r(z, t), \quad (2)$$

где  $N(z, t)$  — концентрация несвязанных атомов примеси на глубине  $z$ ;  $D(z, t)$  — коэффициент диффузии этих атомов, зависящий от глубины и времени вследствие изменений свойств облучаемого слоя при внедрении высоких доз примеси;  $n(z, t)$  — концентрация атомов примеси в связанном состоянии в зависимости от времени  $t$  и глубины  $z$ .

Не вступившие в химическую связь атомы примеси наряду с перемещением, обусловленным процессами распыления и распухания, могут также участвовать в диффузионном перераспределении концентрации примеси и в их поток входит диффузионный член.  $G(z, t)$  — локальная скорость перемещения связанной примеси в момент времени  $t$  на

глубине  $z$  относительно поверхности мишени, обусловленная процессами распыления и набухания мишени. Здесь функция  $f_r(z, t)$  численно равна количеству атомов примеси, вступивших в соединение с атомами мишени в единице объема за единицу времени;  $f_i(z, t)$  — функция источника. Для однородной мишени ее обычно рассчитывают на основе распределения Пирсона IV [1]. В модели радиационно-ускоренной диффузии нами реализован учет зависимости коэффициента диффузии от концентрации дефектов по глубине (функции распределения “дефектов”  $F_D(z)$ ) [4].

Рассмотрим модель, которая позволяет рассчитывать профиль имплантированных ионов с энергиями 10–100 кэВ в режиме одновременного процесса осаждения ионов с энергиями 100–1000 эВ на подложку. Данная задача сводится к моделированию процесса имплантации в двухслойную структуру с перемещающийся навстречу ионному пучку границей. Учет фактора непрерывного перемещения поверхности мишени навстречу ионному пучку осуществляется по следующему алгоритму. Пусть однородный поток ионов с плотностью  $J_0$  и энергией  $E$  падает перпендикулярно поверхности в направлении  $z$  на многослойную мишень. Тогда функция распределения по глубине  $z$  остановившихся ионов для мишени с неподвижной поверхностью к моменту времени  $t$  после имплантации  $\Phi = \int J_0 dt$  ионов есть  $F_0(z, t)$ . Однако вследствие непрерывного осаждения атомов на мишень поверхность мишени непрерывно перемещается навстречу ионному источнику со скоростью  $v$  (где  $v$  — заведомо известная скорость осаждения пленки) и, таким образом, концентрационный профиль распределения имплантированной примеси монотонно убывает с глубиной, или, другими словами, непрерывно “растягивается” с глубины мишени к поверхности по сравнению с мишенью с неподвижной поверхностью. Таким образом, за интервал времени  $\Delta t$  функция распределения имплантированных ионов из состояния  $F_i(z, t)$  для случая отсутствия режима осаждения переходит в состояние  $F_j(z, t)$  для случая ионно-ассистированного осаждения и концентрационный профиль “растянется” с глубины мишени к поверхности на величину  $\Delta z = v \cdot \Delta t$ .

В силу закона баланса частиц площади под кривыми  $F_i(z, t)$  и  $F_j(z, t)$  должны быть равны. Таким образом, учет фактора непрерывного перемещения поверхности мишени навстречу ионному пучку можно в хорошем приближении свести к аппроксимации функции распределения  $F_j(z, t)$  известной функцией распределения  $F_i(z, t)$ . Аппроксимация в нашей модели осуществлялась подгонкой спектра значений функции  $F_j(z)$  таким образом, чтобы площади под кривыми  $F_j(z)$  и  $F_i(z)$  были близки к равновеликим. В качестве начальных данных в подгоночной процедуре используются интерполированные значения функции распределения  $F_i$  в точках  $z_i - v \cdot \Delta t$ . Выполнение процедуры заканчивается при минимизации различий между площадями под кривыми  $F_j(z)$  и  $F_i(z)$ . В частности, минимизация заканчивалась при различии этих площадей менее 0.01%. Данная процедура подгонки выполняется на каждом шаге по времени при реализации разностной схемы, аппроксимирующей систему дифференциальных уравнений (1), (2). При накоплении примеси в процессе облучения тормозные свойства мишени могут существенно изменяться и соответственно необходимо вносить

коррективы в распределении остановившихся ионов. Для учета данного фактора мы воспользовались подходами, изложенными в работе [5],

$$P(x) = Q[Z(x)] \sum_{k=1}^n \varepsilon_k N_k(x) / N_{std},$$

$$Z(x) = (1/N_{std}) \int_{x'_0}^x \sum_k \varepsilon_k N_k(x') dx',$$

$$\varepsilon_k = N_{std}(R_{pstd} + R_{std}) / (R_{pk} + R_k), \quad (3)$$

где  $P(x)$  — распределение остановившихся ионов в многослойной мишени;  $Q(x)$  — распределение в стандартной мишени, соответствующей концентрации атомов мишени  $N_{std}$ ;  $N_k(x)$  — концентрация  $k$ -й составляющей атомов мишени;  $R_{pstd}$ ,  $R_{std}$  — проективный и полный пробеги в мишени с  $N_{std}$ ;  $R_{pk}$ ,  $R_k$  — проективный и полный пробеги в мишени из  $k$ -й примеси с концентрацией  $N_k$ .

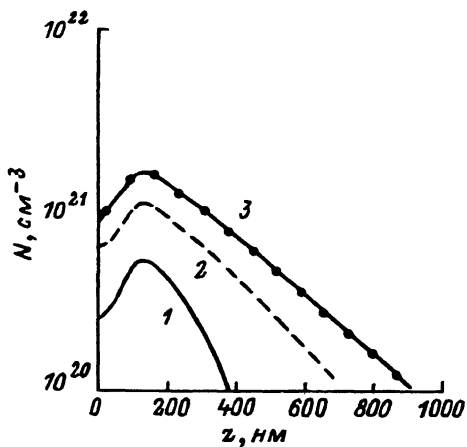
Из того что толщина осаждаемой пленки является функцией времени  $d = vt$ , где  $v$  — скорость осаждения пленки, следует, что и пространственные моменты распределения имплантированных ионов ( $R_p$ ,  $\Delta R_p$  и  $S_k$ ) в систему пленка/мишень также являются функциями времени (толщины осаждаемой пленки) из-за различия тормозных свойств пленки и мишени. Данная зависимость пространственных моментов, распределения имплантированных ионов в системе пленка/металл от толщины пленки будет выполняться до тех пор, пока пробеги примеси не станут сравнимы с толщиной пленки.

Учет непрерывно изменяющихся пространственных моментов ( $R_p$ ,  $\Delta R_p$  и  $S_k$ ) распределения имплантированных ионов в системе пленка/металл осуществлен следующим образом: на основании программы TRIM [6] рассчитывались значения  $R_p$ ,  $\Delta R_p$  и  $S_k$  для данной системы и формировался массив их значений как функции времени (толщины пленки); при расчете функции источника (функции распределения остановившихся ионов) в уравнении (1) используются интерполированные значения  $R_p$ ,  $\Delta R_p$  и  $S_k$  из данного массива.

## Результаты и обсуждение

На рисунке представлен расчет профилей имплантированных ионов азота в железо с энергией 90 кэВ, плотностью ионного тока 5 мка/см<sup>2</sup> и дозами  $1 \cdot 10^{16}$  (кривая 1),  $3 \cdot 10^{16}$  (кривая 2) и  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> (кривая 3) в режиме одновременного процесса осаждения титана со скоростью роста толщины титановой пленки  $5 \cdot 10^{-8}$  см/с.

При решении уравнений (1)–(3) получено, что среднее значение коэффициента диффузии составляет  $2.8 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>/с. Коэффициент  $K_r$ , характеризующий скорость образования нитридных фаз, нами выбирался равным  $10^{-25}$  см<sup>3</sup>/с. В силу относительно высокой скорости осаждения атомов титана на мишень пробеги примеси уже через 3 мин имплантации будут сравнимы с толщиной титановой пленки. Таким образом,



в основном весь имплантированный азот будет находиться в титановой пленке и для случая имплантации в мишень с неподвижной поверхностной границей, формируемой фазой, могла бы быть  $\text{TiN}_x$  [7], где  $x$  — стехиометрический фактор  $0.5 < x < 1$ . Однако в конкретном случае объемная концентрация внедренной примеси  $N_{\max}(z, t) = 1.7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  (для дозы  $5 \cdot 10^{16} \text{ ион/см}^2$ ) относительно мала для формирования стабильных соединений [2]. Соответственно можно сделать вывод, что для формирования соединений типа  $\text{TiN}_x$  ( $x \rightarrow 1$ ) с целью увеличения микротвердости системы пленка/металл необходимо использовать ионно-ассистируемый режим имплантации с малой скоростью осаждения пленки и (или) достаточно высокой плотностью ионного тока.

Полученный концентрационный профиль в приграничной области пленка-металл  $600 < z < 1000 \text{ нм}$  (так как за время набора дозы  $5 \cdot 10^{16} \text{ ион/см}^2$  толщина осажденной пленки равна  $\approx 800 \text{ нм}$ ) имеет пологую форму, т.е. не имеет больших градиентов распределения концентрации примеси по глубине (см. рисунок); следует ожидать, что и профиль дефектов, как точечных, так и протяженных, также будет иметь малые градиенты и соответственно данная система пленка/металл должна обладать хорошей адгезионной характеристикой.

Предложенная модель, а также разработанная программа Implmet может использоваться для выбора оптимальных характеристик легирования (энергии, плотности тока и времени имплантации), скорости осаждения в случае ионно-ассистируемого осаждения, для прогнозирования структурно-фазовых превращений в металлах, а также с целью улучшения механических и трибологических свойств приповерхностных областей металла при высокодозной ионной имплантации.

### Список литературы

- [1] Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Куматов М.Ф., Темкин М.М. Пространственное распределение энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах. М.: Энергоатомиздат, 1985. 248 с.
  - [2] Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы. М.: Metallurgia, 1990. 216 с.
  - [3] Бойко Е.Б., Комаров А.Ф., Комаров Ф.Ф. и др. // Вакуумная техника и технология. 1993. Т. 3. № 2. С. 19-24.
  - [4] Бойко Е.Б., Комаров А.Ф., Комаров Ф.Ф. и др. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 6. С. 106-112.
  - [5] Brice D.K. // Nucl. Instr. and Meth. 1986. Vol. 17. P. 289-299.
  - [6] Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions Solids. New York: Pergamon Press, 1985. 321 p.
  - [7] Rauschenbach B., Hochmuth K. // Phys. Stat. Sol. (a). 1986. Vol. 94. P. 833-837.
-