

05;10;11;12

Некоторые особенности ионного перемешивания при одновременной ионной имплантации и осаждении покрытий из металлов

© А.Д. Погребняк, В.А. Мартыненко,
А.Д. Михалев, В.Т. Шабля, В.П. Яновский

Сумский институт модификации поверхности, Сумы, Украина

Поступило в Редакцию 20 июня 2000 г.
В окончательной редакции 2 ноября 2000 г.

Представлены результаты по ионной имплантации ионов Ta, Cu в подложку из Al при одновременном осаждении этих ионов в виде покрытия. Обнаружено сложное строение этих покрытий из данных элементов в подложке, а также увеличение микротвердости, адгезии и повышения коррозионной стойкости. На основе результатов энергетического распределения вторичных ионов (EDSI) показано, что в поверхностном слое подложки образуются интерметаллические фазы.

Как известно, основным недостатком ионной имплантации является относительно малая производительность, достигающая скорости набора дозы внедренных ионов $\approx 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ в минуту на площади около 300 cm^2 [1,2], и малая концентрация внедряемой примеси при имплантации ионов с большим массовым числом из-за усиления процесса распыления.

С другой стороны, ионная имплантация ионами отдачи или ионное перемешивание, основанное на внедрении требуемой примеси из поверхностных слоев при передаче им кинетической энергии первичного пучка, имеют большие перспективы для получения новых структур и соединений с заданными свойствами [2-4].

Поэтому одним из путей устранения этих недостатков является совмещение в одной вакуумной камере плазменного дугового источника для осаждения покрытия и другого источника для ионной имплантации, причем этот процесс можно проводить одновременно или последовательно с двух отдельных источников [4]. При таком процессе

происходит взаимная диффузия атомов, наносимого покрытия и подложки, посредством атомного или баллистического перемешивания, при этом исчезает резкая граница раздела материалов, улучшается адгезия, что позволяет целенаправленно изменять служебные характеристики изделий и материалов.

Поэтому целью настоящей работы было исследование процессов ионного перемешивания при одновременной имплантации и осаждении ионов Cu и Ta на подложку из Al.

Для выполнения поставленной цели были использованы образцы из Al толщиной от 200 до 500 μm , поверхность которых предварительно очищали путем распыления пучков ионов Ag^+ , затем осаждали ионы Cu^+ либо Ta^+ , и одновременно имплантировали ионы этих металлов при ускоряющем напряжении 60 kV.

Было реализовано несколько режимов:

- 1) на Al ($\text{Ta}_o^+ + \text{Ta}_i^+ + \text{Ta}_o^+$) — при дозе имплантации $\approx 8 \cdot 10^{15}$, толщина пленки Ta ≈ 40 nm.
- 2) на Al ($\text{Ta}_o^+ + \text{Ta}_i^+ + \text{Ta}_o^+$) + ($\text{Cu}_o^+ + \text{Cu}_i^+ + \text{Cu}_o^+$) — при дозе имплантации $\approx 8 \cdot 10^{15}$, толщина Ta ≈ 25 nm и Cu ≈ 30 nm.
- 3) на Al ($\text{Ta}_o^+ + \text{Ta}_i^+ + \text{Ta}_o^+$) + ($\text{Cu}_o^+ + \text{Cu}_i^+ + \text{Cu}_o^+$) + ($\text{Ta}_o^+ + \text{Ta}_i^+$) — при дозе имплантации $\approx 10^{16}$, толщина Ta ≈ 45 nm, Cu ≈ 55 nm, Ta ≈ 70 nm.
- 4) $+\text{Ta}_o^+$ (дополнительно к третьему режиму), где i — имплантация, o — осаждение.

Имплантацию и осаждение проводили на ускорителе с длительностью импульса имплантации около 200 μs и осаждение с длительностью импульса 0.8 — 1 ms, в вакууме — $\approx 10^{-3}$ Pa, более подробно режим описан в работе [2]. Контролировалась доза имплантации, температура подложки, частота импульсов и скорость осаждения пленки. Для анализа элементного состава использовали Оже-электронную спектроскопию (AES) и вторичную ионную масс-спектрометрию (SIMS) [5,6]. Для распыления использовали пучок Ag^+ , $E = 2$ KeV, $j = 5 \cdot 10^{-5}$ A/cm² — динамический режим распыления и N^+ , $E = 2$ KeV, $j = 1 \cdot 10^{-7}$ A/cm² — статический режим распыления, установка снабжена энергоанализатором и позволяла измерить энергетические спектры (ES) вторичных ионов (EDSI).

Изменение формы энергетического спектра, измеренного только на осажденных пленках, без перемешивания (рис. 1, а), для Cu, Ta, на подложке из Al и измеренного после совместного осаждения и

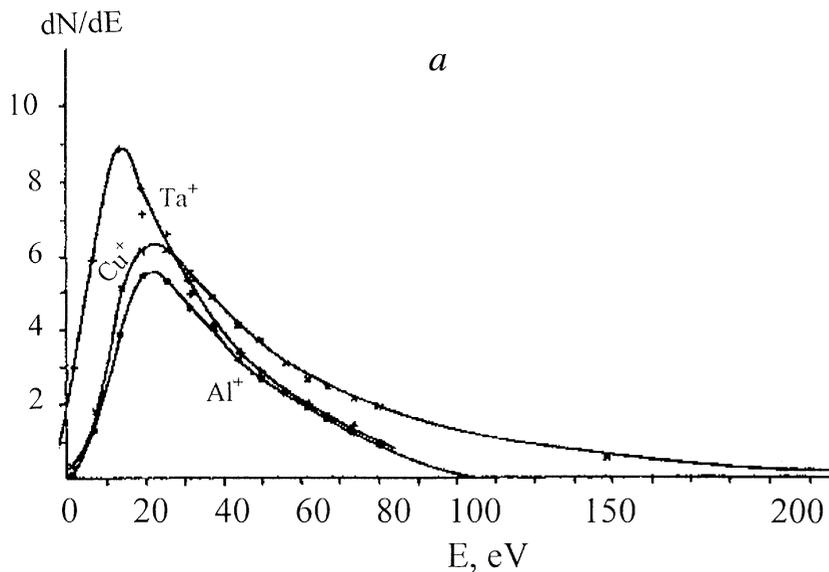


Рис. 1. *a* — энергетическое распределение вторичных ионов, полученное с поверхностного слоя Al после осаждения ионов Cu, Ta. *b* — энергетическое распределение вторичных ионов, полученное с поверхностного слоя образца Al после имплантации и осаждения ионов Ta, Cu соответственно (режим 3), на разных участках покрытия.

имплантации, режим 3 (рис. 1, *b*) свидетельствует об изменении химических связей, происходящих в процессе перемешивания на подложке. Смещение максимума энергетического распределения вторичных ионов (EDSI) невелико и достигает значения 10 eV в сторону увеличения энергии. Более существенное изменение наблюдается для ширины энергетических спектров, которые становятся больше для момента распыления границы пленка–подложка (рис. 1, *b*, см. кривые 1, 4, 7, 9 для Cu; 2, 5, 6, 8 для Ta; 3, 10 для Al). Наиболее значительные изменения в ширине спектров обнаружены для ионов Cu, Al. Кроме того, обращают на себя внимание кривые 8, 10 появлением нескольких максимумов на кривых, что свидетельствует о дополнительном взаимодействии компонентов остаточной атмосферы, например, кислорода, с образо-

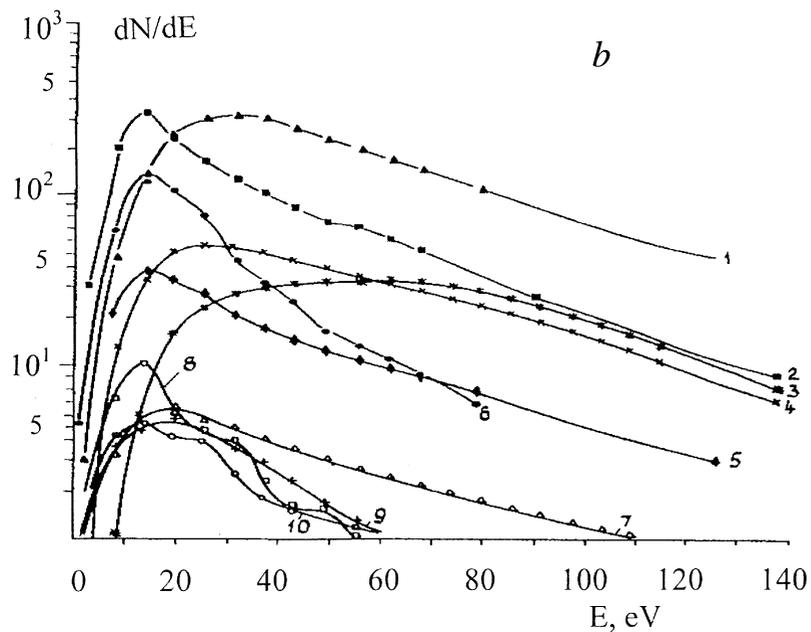


Рис. 1 (продолжение).

ванием $Ta_2O_5-Al_2O_3$ окислов на межфазной границе. Все изменения в форме кривых EDSI (ширины, смещения максимума и появления максимумов "многогорбость") свидетельствуют об увеличении энергии связи и об увеличении работы выхода, что в свою очередь свидетельствует о взаимодействии компонентов мишени на границе пленка-подложка (в результате баллистического перемешивания и имплантации ионами отдачи), с образованием сложного состава интерметаллических фаз [5,7-9].

Результаты анализа профилей элементов, полученные для двух режимов (рис. 2, *a, b*) показывают, что наряду со сложной формой профиля Ta и меди ("многогорбовая" структура) наблюдается высокая концентрация углерода на поверхности и вблизи границы раздела пленка-подложка. Кислород также имеет сложный профиль, и его концентрация также увеличивается на межфазной границе пленка-подложка. Форма

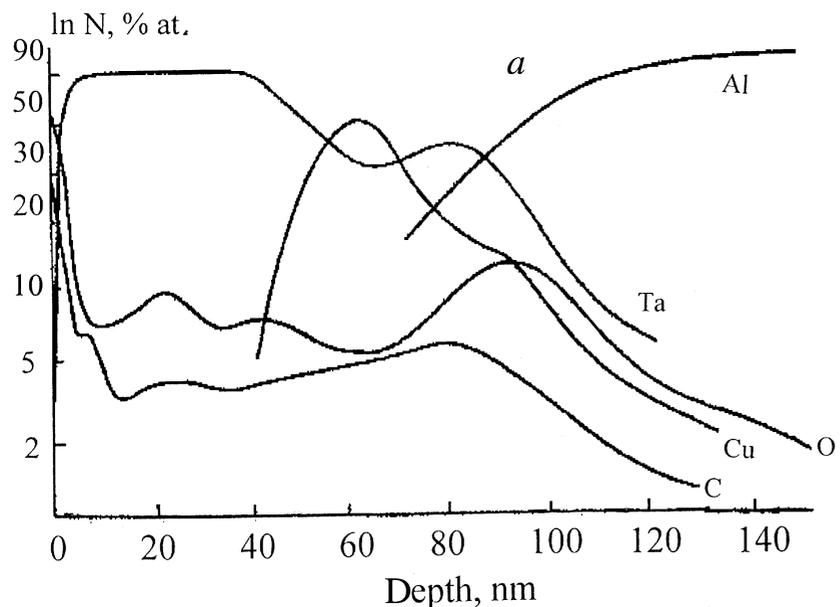


Рис. 2. *a* — профили элементов, измеренные с помощью ВИМС с поверхностного слоя Al после имплантации ионов Cu, осаждения и имплантации ионов Ta. Время имплантации ионов Cu около 20 min, время имплантации и осаждения ионов Ta около 10 min (режим 2). *b* — профили элементов, полученные в поверхностном слое Al после ионной имплантации ионов Ta, Cu (режим 3) с помощью Оже-электронной спектроскопии. Время имплантации и осаждения 15 min.

Оже-спектров O и C показывает, что они могут быть в составе окиси или в виде карбидов, так же как и в свободном состоянии.

Измерения микротвердости, проведенные с помощью пирамидки Кнупа, в зависимости от нагрузки показали, что в результате перемешивания величина микротвердости достигает $153 \pm 6 \text{ kg/mm}^2$, это заметно больше, чем в случае только имплантации (Cu и Ta), где эта величина составляет всего $96 \pm 4 \text{ kg/mm}^2$. Кроме того, необходимо заметить, что глубина упрочненного слоя в случае совместной ионной имплантации и осаждения больше, чем у имплантированного алюминия.

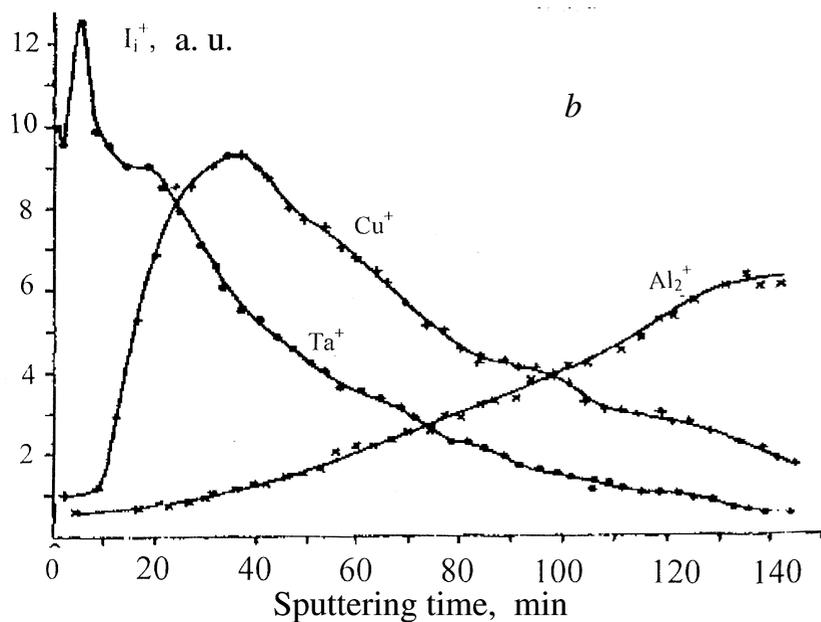


Рис. 2 (продолжение).

Испытания, проведенные для измерения адгезии, показали, что адгезия пленки к подложке из алюминия также значительно возросла и стала достигать значений, превышающих $120 \pm 8 \text{ kg/mm}^2$. Стойкость к коррозии также значительно возросла по сравнению с исходным материалом, почти на 2 порядка.

Таким образом, осаждение ионов Ta и Cu при одновременной имплантации этих же ионов на подложку из Al приводит к формированию сложных профилей этих элементов, проникновению элементов пленки в подложку и наоборот. Все это позволяет считать, что в данном случае этот процесс более эффективный, чем ионная имплантация, что также выражается в большем значении микротвердости, адгезии и повышении коррозионной стойкости почти на 2 порядка.

Работа была частично финансирована по проекту УНТЦ № 1472, а также в рамках научного сотрудничества между Украиной и Германией.

Авторы признательны А.М. Толопа за помощь в проведении экспериментов по осаждению и имплантации, О.Г. Бахареву за обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] *Аксенов А.И., Бугаев С.П., Панковец Н.Т., Толопа А.М.* // ПТЭ. 1987. № 3. С. 139–140.
- [2] *Pogrebnyak A.D., Tolopa A.M.* // Nucl. Instrum. and Meth. 1990. В 52. Р. 25–43.
- [3] *Pogrebnyak A.D., Kobzev A.P., Gritsenko V.P.* et al. // Jour. of Appl. Phys. 2000. V. 87. N 3. P. 2142–2148.
- [4] *Pogrebnyak A.D., Bakharev O.G., Pogrebnyak N.A.* et al. // Phys. Lett. 2000. A 265. P. 225–231.
- [5] *Косицин Л.Г., Никитенков Н.Н., Пучкарева Л.Н., Яновский В.П.* Ядерно-физические методы анализа и их применение для анализа состава вещества. М.: Атомиздат, 1983. С. 67.
- [6] *Кожевников А.В., Кравцов В.И., Пирогов В.А.* // ПТЭ. 1986. № 3. С. 67–69.
- [7] *Никитенков Н.Н.* Автореф. дис. на соис. учен. степ. к.ф.-м.н. Томск, 1987. С. 18.
- [8] *Быковский Ю.А., Неволин В.Н., Фоминский В.А.* Ионная и лазерная имплантация металлических материалов. М.: Энергоатомиздат, 1991. 198 с.
- [9] *Didenko A.N., Ligachov A.E., Pogrebnyak A.D.* // Nucl. Instrum and Meth. 1986. В 17. Р. 165–169.