

УДК 539.1.06:539.23.234

**В. В. Тульев**

Белорусский государственный технологический университет

**ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ПОТОКА АССИСТИРУЮЩИХ ИОНОВ  
НА ТОЛЩИНУ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ  
ДИНАМИЧЕСКОГО АТОМНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ**

В данной работе обсуждаются экспериментальные результаты по изучению распределения элементов в приповерхностных слоях Cu/Al- и Pd/Fe-структур, сформированных методом динамического атомного перемешивания (ДАП). Метод ДАП заключается в осаждении покрытия на подложку при одновременном облучении формируемой структуры ускоренными ионами инертных газов. Осаждение покрытий происходило в вакууме ( $0,2-2,0 \cdot 10^{-6}$  торр). В качестве ассистирующих ионов использовались ионы аргона.

Состав и распределение элементов по глубине в сформированных покрытиях изучались методом Резерфордского обратного рассеяния ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием.

При осаждении Cu-покрытия на алюминий и Pd-покрытия на железо методом динамического атомного перемешивания, в котором в качестве ассистирующих ионов использовались ионы  $Ar^+$  с энергией 6 кэВ, и интегральными потоками  $(0,7-1,6) \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> формируется покрытие толщиной  $\sim(10-25)$  нм. В состав покрытия входят атомы осаждаемого металла (Cu, Pd), атомы из подложки (Al, Fe), атомы аргона и в случае Cu/Al-структур – атомы сопутствующей примеси кислорода.

Установлено, что толщина сформированного покрытия зависит от параметра  $J_i / J_a$  (отношение плотности потока  $J_i$  ассистирующих ионов к плотности потока  $J_a$  атомов осаждаемого покрытия). Следует отметить, что при расчете толщины покрытия необходимо учитывать не только процессы распыления атомов осаждаемой пленки, но и процессы распыления атомов подложки.

**Ключевые слова:** динамическое атомное перемешивание, плотность потока, ассистирующие ионы, палладий, железо, медь, алюминий.

**V. V. Tul'ev**

Belarusian State Technological University

**EFFECT OF THE DENSITY OF THE FLOW OF ASSISTANT IONS  
ON THE COATING THICKNESS OBTAINED  
BY THE DYNAMIC ATOMIC MIXING METHOD**

In this paper, we discuss experimental results on the study of the distribution of elements in the surface layers of Cu/Al and Pd/Fe structures formed by the method of dynamic atomic mixing. The method of dynamic atomic mixing consists in the deposition of a coating on a substrate while simultaneously irradiating the structure formed with accelerated ions of inert gases. The deposition of coatings has taken place in a vacuum ( $0.2-2.0 \cdot 10^{-6}$  Torr). Argon ions have been used as assisting ions.

Rutherford back scattering and computer simulation RUMP code have been applied to investigate the composition of the modified surface.

In the deposition of Cu coatings on aluminum and Pd coatings on iron by the dynamic atomic mixing method, in which  $Ar^+$  ions with an energy of 6 keV have been used as assisting ions, and integrated fluxes  $(0.7-1.6) \cdot 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup>, a coating with a thickness of  $\sim(10-25)$  nm is formed. The composition of the penetration includes atoms of the deposited metal (Cu, Pd), atoms from the substrate (Al, Fe), argon atoms, and in the case of Cu/Al structures, atoms of the accompanying impurity O.

It is established that the thickness of the formed coating depends on the parameter  $J_i / J_a$  (the ratio of the flux density  $J_i$  of the assisting ions to the flux density  $J_a$  of the atoms of the deposited coating). It should be noted that when calculating the thickness of the coating, it is necessary to take into account not only the sputtering of atoms of the deposited film, but also the sputtering of atoms of the substrate.

**Key words:** dynamic atomic mixing, flux density, assisting ions, palladium, iron, copper, aluminum.

**Введение.** Ионно-лучевые методы модифицирования структуры и свойств приповерхностных слоев материалов и изделий достаточно широко исследуются и применяются в последние десятилетия. Эти методы позволяют изменять структуру и состав поверхно-

сти материалов; формировать слой с повышенными физико-механическими, физико-химическими и другими свойствами; получать сплавы и соединения, состав которых невозможно получить традиционными способами, и т. д. [1–4].

На структуру и свойства приповерхностных слоев материалов, модифицированных ионно-лучевыми методами, влияют разнообразные факторы: природа атомов подложки, покрытия и сопутствующих примесей, плотность ионного тока, скорость и время осаждения покрытий, энергия и интегральный поток ассистирующих ионов, коэффициенты распыления покрытия и подложки и др. [1–4]. В данной работе изучалось влияние плотности потока  $J_i$  ассистирующих ионов на распределение элементов по глубине и на толщину покрытия, сформированного методом динамического атомного перемешивания (ДАП). Суть метода ДАП состоит в том, что процесс осаждения покрытий на подложку сопровождается облучением ионами инертных газов. Применение этого метода также обеспечивает хорошее сцепление осаждаемого покрытия с подложкой, при этом размеры по толщине и состав наносимых слоев не ограничиваются [5].

**Основная часть.** В качестве подложек использовалось железо чистотой 99,5% и алюминий чистотой 99,995%. На железную подложку наносилось палладиевое покрытие, а на алюминиевую – медное покрытие. Осаждение покрытий происходило в вакууме ( $0,2\text{--}2,0 \cdot 10^{-6}$  торр). Параметры осаждения покрытий представлены в таблице.

#### Параметры осаждения покрытий методом ДАП

Подложка	Fe	Al
Покрытие	Pd	Cu
Скорость $r$ осаждения покрытия, нм/с	$0,120 \pm 0,005$	$0,150 \pm 0,005$
Время осаждения покрытия, с	$130 \pm 2$	$130 \pm 2$
Максимальная толщина покрытия $d_0$ , нм	$15,6 \pm 0,3$	$19,8 \pm 1,1$

В качестве ассистирующих ионов использовались ионы аргона с энергией 6 кэВ. Диаметр ионного пучка составлял  $\sim 10$  см. Плотность тока  $j$  в центре ионного пучка была равна  $(20,2 \pm 0,2)$  мкА/см<sup>2</sup>. По мере удаления от центра пучка плотность ионного тока уменьшалась. Зависимость плотности  $j$  ионного тока от расстояния до центра ионного пучка представлена на рис. 1.

Изменение плотности тока в ионном пучке приводит к тому, что интегральный поток ассистирующих ионов аргона в пределах ионного пучка изменяется от  $0,7 \cdot 10^{16}$  до  $1,6 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Используя плотность ионного тока и скорость осаждения покрытия, можно рассчитать параметр  $J_i/J_a$  (отношение плотности потока ассистирующих ионов к плотности потока атомов осаждающегося покрытия):

$$\frac{J_i}{J_a} = \frac{1}{F} \frac{j}{r} \frac{M}{\rho},$$

где  $F$  – постоянная Фарадея;  $j$  – плотность ионного тока;  $r$  – скорость осаждения покрытия;  $M$  – молярная масса;  $\rho$  – плотность.

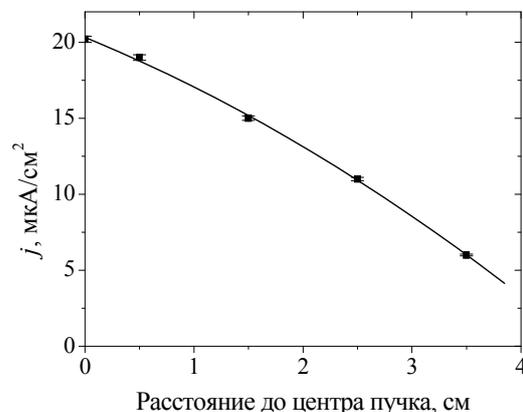


Рис. 1. Зависимость плотности ионного тока от расстояния до центра ионного пучка

Расчеты показали, что используемый ионный пучок позволяет изменять параметр  $J_i/J_a$  в интервале от 0,04 до 0,12 (рис. 2).

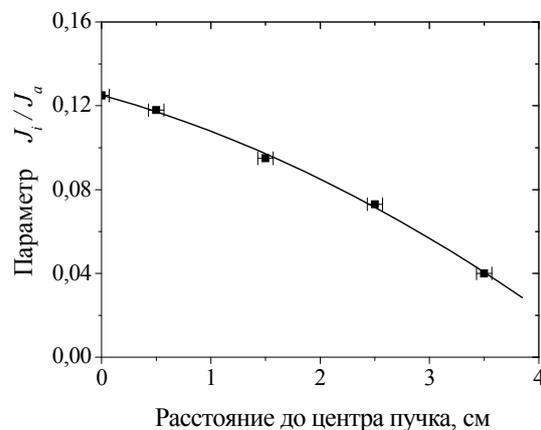


Рис. 2. Зависимость параметра  $J_i/J_a$  от расстояния до центра ионного пучка

Толщина осаждаемого покрытия была рассчитана на основе  $d_0$ , параметра  $J_i/J_a$ , с учетом процесса распыления формирующегося покрытия ассистирующими ионами [6].

Элементный состав, распределение компонентов покрытия по глубине и толщина покрытия определялись методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием. Энергия ионов гелия составляла 2 МэВ, угол влета  $0^\circ$ , угол вылета  $15^\circ$ , угол рассеяния  $165^\circ$ . Энергетическое разрешение анализирующей системы было 15 кэВ. Моделирование

экспериментальных спектров резерфордского обратного рассеяния выполнялось с использованием программы RUMP [7]. Исследуемый образец представлял собой пластину длиной 4 см. Спектры POP снимались в четырех различных точках образца: на расстоянии 0,5, 1,5, 2,5 и 3,5 см от края пластины (при осаждении покрытия один край образца располагался под центром ионного пучка). Это позволило анализировать распределение элементов по глубине в покрытии, полученном при различных потоках ассистирующих ионов  $J_i$ .

Экспериментальные спектры POP ионов гелия от структур Cu/Al и Pd/Fe, сформированных при интегральном потоке ассистирующих ионов  $\Phi = 0,7 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> ( $J_i / J_a = 0,04$ ), показаны на рис. 3.

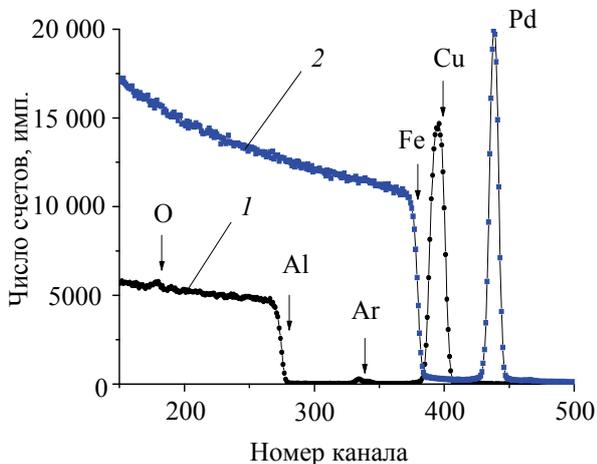


Рис. 3. Спектр POP ионов гелия от структур Cu/Al (1) и Pd/Fe (2), полученных при  $J_i / J_a = 0,04$

На спектрах POP полученных от образцов с осажденным покрытием (рис. 3), наблюдаются сигналы от атомов подложки (Al, Fe), атомов осаждаемого покрытия (Cu, Pd) и атомов аргона. Отличительной особенностью является наличие атомов кислорода в структуре Cu/Al. Этот эффект характерен при осаждении покрытий на алюминий [8]. В структурах Pd/Fe атомы кислорода отсутствуют, или их содержание меньше чувствительности метода.

На основе данных POP с помощью компьютерного моделирования RUMP [7] были построены концентрационные профили элементов структур (рис. 4).

Используя методику [4], по концентрационным профилям экспериментально определили толщину покрытия, сформированную при различных значениях  $J_i / J_a$ . Сравнительные данные приведены на рис. 5, 6.

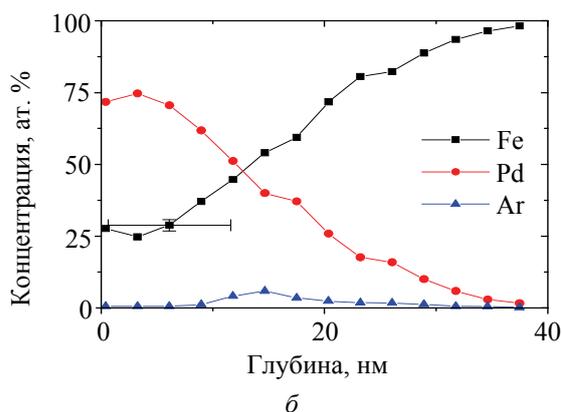
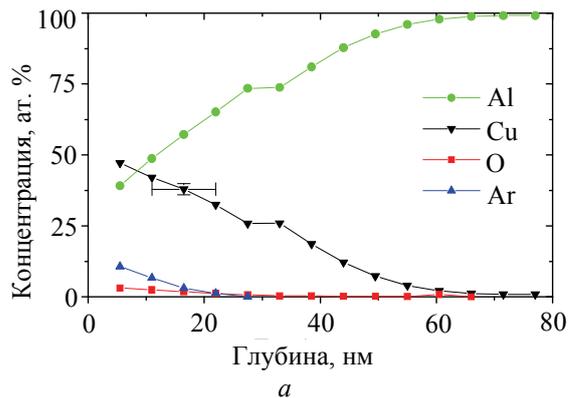


Рис. 4. Профили распределения элементов по глубине в Cu/Al- (а) и Pd/Fe-структуре (б) при  $J_i / J_a = 0,12$

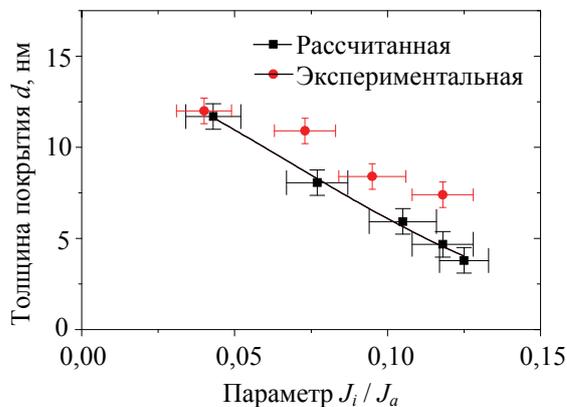


Рис. 5. Толщина покрытия в Cu/Al-структуре в зависимости от параметра  $J_i / J_a$

Из рис. 5, 6 видно, что для структур Cu/Al при значениях параметра  $J_i / J_a = 0,07-0,13$ , а для структур Pd/Fe при значениях  $J_i / J_a = 0,04-0,10$  экспериментально определенная толщина покрытия выше теоретически рассчитанной толщины. Так как при расчете толщины покрытия мы учитывали только распыление атомов подложки ассистирующими ионами аргона, то наблюдаемое различие, по нашему мнению, связано с тем, что, помимо распыления атомов покрытия (Cu, Pd), происходит также распыление атомов из подложки. Атомы

подложки (Al, Fe) в покрытии присутствуют вследствие атомного перемешивания в каскадах атомных столкновений на границе раздела покрытие – подложка при ионном ассистировании процесса осаждения и встречной диффузии атомов подложки в покрытие [1, 4, 6, 8].

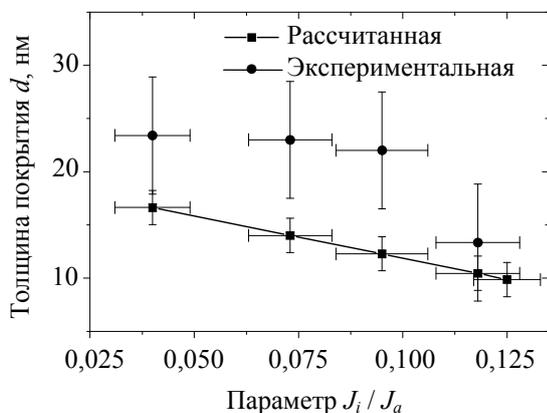


Рис. 6. Толщина покрытия в Fe/Pd-структуре в зависимости от параметра  $J_i/J_a$

Для структур Cu/Al (рис. 5) при уменьшении плотности потока  $J_i$  ассистирующих ионов ( $J_i/J_a < 0,07$ ) толщина осажденного покрытия приближается к теоретически рассчитанной. При уменьшении  $J_i$  происходит преимущественно процесс распыления атомов покрытия Cu, вследствие этого толщина осажденного слоя приближается к теоретически рассчитанной.

Для структур Pd/Fe (рис. 6) при увеличении плотности потока  $J_i$  ассистирующих ионов ( $J_i/J_a > 0,10$ ) толщина осажденного покрытия сравнима с рассчитанной в пределах погрешности измерений метода. При увеличении плотности потока  $J_i$  ассистирующих ионов усиливаются процессы распыления как атомов покрытия, так и атомов подложки, поэтому коэффициент распыления атомов палладия приближается к теоретически ожидаемому. Вследствие этого

толщина осажденного покрытия соответствует рассчитанной.

Различное влияние плотности потока  $J_i$  ассистирующих ионов на толщину формируемого покрытия для Cu/Al- и Pd/Fe-структур мы связываем также с различием в коэффициентах распыления атомов Cu и Pd ионами аргона, которые при энергии ионов  $Ag^+$  6 кэВ равны соответственно 4 и 6 ат./ион.

**Заключение.** Методом резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием определено, что при осаждении Pd-покрытия на Fe и Cu-покрытия на Al методом динамического атомного перемешивания, в котором в качестве ассистирующих ионов использовались ионы  $Ag^+$  с энергией 6 кэВ, и интегральными потоками  $(0,7-1,6) \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> формируются покрытия толщиной  $\sim(10-25)$  нм. В состав покрытия входят атомы осаждаемого металла (Cu, Pd), атомы из подложки (Al, Fe), атомы аргона и в случае Cu/Al-структур – атомы сопутствующей примеси кислорода.

Установлено, что толщина сформированного покрытия зависит от параметра  $J_i/J_a$  (отношение плотности потока  $I$  ассистирующих ионов к плотности потока  $A$  атомов осаждаемого покрытия), а при фиксированной скорости осаждения покрытий – от плотности потока  $J_i$  ассистирующих ионов. Следует отметить, что при расчете толщины покрытия необходимо учитывать не только процессы распыления атомов осаждаемой пленки, но и процессы распыления атомов подложки и сопутствующих примесей.

Различное влияние плотности потока  $J_i$  ассистирующих ионов на толщину формируемого покрытия для Cu/Al- и Pd/Fe-структур обусловлено различием в коэффициентах распыления атомов покрытия ионами аргона.

## Литература

1. Тульев В. В., Касперович А. В. Элементный состав, структура и фрикционные характеристики поверхности резины, модифицированной ионно-ассистируемым осаждением покрытий на основе Mo, W // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. 2009. Вып. XVII. С. 54–56.
2. Структура, термостойкость и микротвердость покрытий  $ZrO_2$ , полученных разными методами / С. Г. Валюхов [и др.] // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 4. С. 457–463.
3. Трегубов И. М., Смолякова М. Ю., Каширин М. А. Адгезионная прочность композитных покрытий на основе железа // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2017. Т. 13, № 2. С. 92–96.
4. Изучение металлсодержащих (Ti, Co) покрытий, осажденных на кремний при ионном ассистировании, ядерно-физическими методами / О. Г. Бобрович [и др.] // Физика и химия обработки материалов. 2006. № 1. С. 54–58.
5. Gailliard J. P. Recoil implantation and mixing // Surface Engineering. Surface Modification of Materials / ed. R. Kossowsky, S. C. Singhal. Pittsburg: Westinghouse R&D Center Materials Science Division, 1984. P. 32–47.

6. Тульев В. В., Ташлыков И. С., Литвинов Д. А. Влияние параметров осаждения на толщину модифицированного слоя при динамическом атомном перемешивании Cu/Al-структур // Труды БГТУ. 2013. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 66–68.

7. Doolittle L. R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1986. Vol. B15. P. 227–234.

8. Тульев В. В., Ташлыков И. С. Состав и распределение компонентов по глубине в Cu-Al структурах, формируемых методом ионного перемешивания // Физика и химия обработки материалов. 2000. № 3. С. 14–17.

### References

1. Tul'ev V. V., Kasperovich A. V. Element composition, structure and friction characteristics of rubber surface modified by ion-assisted deposition of coatings based on Mo, W. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series VI, Physics and Mathematics. Informatics, 2009, issue XVII, pp. 54–56 (In Russian).

2. Valyukhov S. G., Stogney O. V., Filatov M. S., Kashirin M. A. Structure, thermal resistance and microhardness of ZrO<sub>2</sub> coatings obtained by different methods. *Neorganicheskiye materialy* [Inorganic Materials], 2016, vol. 52, no. 4, pp. 457–463 (In Russian).

3. Tregubov I. M., Smolyakova M. Yu., Kashirin M. A. The adhesion strength of the composite coatings based iron. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Voronezh State Technical University], 2017, vol. 13, no. 2, pp. 92–96 (In Russian).

4. Bobrovich O. G., Tul'ev V. V., Tashlykov I. S., Barayshuk C. M. The study of metal-containing (Ti, Co) coatings deposited on silicon with ion-assisted nuclear-physical methods. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* [Physics and Chemistry of Materials Treatment], 2006, no. 1, pp. 54–58 (In Russian).

5. Gailliard J. P. Recoil implantation and mixing. Surface Engineering. *Surface Modification of Materials*; ed. R. Kossowsky, S. C. Singhal. Pittsburg, Westinghouse R&D Center Materials Science Division, 1984. P. 32–47.

6. Tul'ev V. V., Tashlykov I. S., Litvinov D. A. Effect of deposition parameters on the thickness of the modified layer with dynamic atomic mixing of Cu/Al structures. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2013, no. 6: Physics and Mathematics. Informatics, pp. 66–68 (In Russian).

7. Doolittle L. R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, 1986, vol. B15, pp. 227–234.

8. Tul'ev V. V., Tashlykov I. S. Composition and distribution of components by depth in Cu-Al structures formed by ion mixing. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* [Physics and Chemistry of Materials Treatment], 2000, no. 3, pp. 14–17 (In Russian).

### Информация об авторе

**Тульев Валентин Валентинович** – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tvv69@mail.ru

### Information about the author

**Tul'ev Valentin Valentinovich** – PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tvv69@mail.ru

Поступила 15.05.2019