

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ФИЗИКА И ХИМИЯ
ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

1

МОСКВА · 1991

УДК 539.1.06:539.211

© 1991 г.

ТАШЛЫКОВ И. С.

ИОННОЕ ПЕРЕМЕШИВАНИЕ БИКОМПОНЕНТНЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

В рамках представлений о процессах в каскадах столкновений обсуждаются механизмы перемешивания атомов никеля с атомами платины, серебра, титана при облучении ионами аргона с энергией от 10 до 90 кэВ потоком от 10^{15} до $3 \cdot 10^{16}$ см⁻². Установлено, что особенностью атомного перемешивания титана с никелем является дополнительное к механизмам каскадного перемешивания включение механизма радиационно-стимулированной перестройки фазового состава с образованием химических соединений.

Mechanisms of mixing nickel atoms with atoms of Pt, Ag, Ti under irradiation by Ar ions with 10–90 KeV energy and fluences from 10^{15} to $3 \cdot 10^{16}$ sm⁻² were discussed in the framework of cascade collision process. It is found that Ti-Ni atoms mixing is characterized not only by cascade mixing but also by radiation-induced restructuring of phase state accompanied by chemical compound formation.

В рамках представлений о процессах в каскадах столкновений, создаваемых в твердом теле ускоренным ионом при торможении, обсуждаются механизмы перемешивания атомов никеля с атомами платины, серебра, титана пучками ионов аргона, ускоренных до энергии в десятки электрон-вольт. С использованием резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия изучены дозовые и глубинные зависимости композиционного состава многослойных структур, облученных ионами. Установлено, что особенностью перемешивания атомов титана и никеля является дополнительное к механизмам перемешивания атомов отдачи и в каскадах столкновений атомных ядер (основным для Ni/Ag- и Ni/Pt-композиций) включение механизма радиационно-стимулированной перестройки фазового состава с образованием химических соединений.

Перемешивание атомов различных материалов с применением ионных пучков является эффективным средством введения добавок в поверхность твердых тел; при этом отсутствуют ограничения по концентрации имплантата, характерные для метода непосредственной имплантации ионов [1]. Для объяснения явления перемешивания атомов в многослойных структурах привлекают несколько механизмов: внедрения атомов отдачи [2], эффективность которого, однако, достаточно низка; каскадного перемешивания, использующего теоретические модели кинематических столкновений и пиковых эффектов в индивидуальных каскадах столкновений [3–5]; рассматриваются также механизмы радиационно-стимулированной диффузии атомов, активно разрабатываемые и в настоящее время [6, 7]. Опубликованы результаты экспериментов, показывающие важную в определенных условиях роль термохимических эффектов в атомном перемешивании при ионной бомбардировке [8, 9]. Однако, несмотря на сравнительно обширный экспериментальный материал, систематизацию и его обобщение [10, 11], общих закономерностей атомного перемешивания различных материалов к настоящему времени не выработано. Из-за неопределенностей, в частности, в последних двух из упомянутых выше механизмов разработка способов получения требуемых структур с исполь-

зованием атомного перемешивания ионными пучками требует конкретных исследований эффективности перемешивания компонентов и сопутствующих физических процессов, например распыления поверхности и др.

В работе изучалось атомное перемешивание никеля с Pt, Ag, Ti, которые способны эффективно влиять на его электрохимические свойства. Из-за различия термодинамических свойств структур Ni/Pt, Ni/Ag, Ni/Ti, компоненты которых образуют соответственно непрерывный ряд твердых растворов, нерастворимы и способны формировать интерметаллиды [12], при их атомном перемешивании можно ожидать определенных особенностей, на установление которых также направлялось настоящее исследование.

Методика и материалы. Исследуемые структуры Ni—Pt (10 нм) — Ni (10 нм), Ni—Pt (10 нм) — Ni (10 нм) — Pt (10 нм), также структуры Ni—Ag (10 нм), Ni—NiO—Ag (35 нм) подготавливались с использованием техники электронно-лучевого испарения. Для нанесения на титан слоев Ni (5—15 нм) применяли гальваническое осаждение и ионно-плазменное напыление. При этом контролировался состав сопутствующих примесей, количество которых в мишенях не превышало 2—3 ат.%. Атомное перемешивание структур в зависимости от их толщины осуществляли в условиях комнатных температур ионами Ag^+ с $E=10, 50, 60$ и 90 кэВ. Дозы ионов варьировали от 10^{15} до $3 \cdot 10^{18}$ см⁻². Для исключения температурного фактора в радиационно-усиленной диффузии атомов плотность тока ионов Ag^+ составляла $0,2-0,5$ мкА/см² (Ni—Ag), $0,5-1$ (Ni—Pt), $4-5$ мкА/см² (Ti—Ni).

Композиционный состав исходных и облученных мишеней с его профилированием по глубине исследовали методом резерфордского обратного рассеяния (ROP) ионов He^+ с $E_0=1$ и 2 МэВ преимущественно непосредственно в условиях перемешивания. Энергетическое разрешение анализирующей системы составляло в разных опытах 15 или 20 кэВ. Спектры ROP снимались в условиях оптимизации элементного анализа ($\theta=150-170^\circ$, $\theta_1=0^\circ$, $\theta_2=30-10^\circ$), глубинного разрешения ($\theta=99^\circ$, $\theta_1=0^\circ$, $\theta_2=81^\circ$) и в сочетании этих условий ($\theta=170^\circ$, $\theta_1=70^\circ$, $\theta_2=60^\circ$). В результате достигалось разрешение по глубине до $\sim 1,8$ нм/канал (для никеля). Используя данные из [13], рассчитывали значения плотности энергии [5], выделяемой в соответствующих каскадах столкновений, которые представлены в таблице.

Результаты, их обсуждение. Экспериментальные спектры ROP от трехслойной Ni/Pt-структуры, облученной ионами Ag^+ , показаны на рис. 1. Сигнал от Pt на исходной мишени (каналы 400—440) состоит из двух не полностью разделившихся пиков, которые формируются при рассеянии анализирующих ионов от атомов Pt из внешнего и внутреннего слоев. На спектре также разрешим пик от атомов Ni из захороненного слоя (каналы 345—355). После облучения структуры ионами с $\Phi=1 \cdot 10^{18}$ Ag^+ /см² сигнал от Pt (кривая 2 на рис. 1) трансформируется в один широкий пик и появляется плато в области сигнала от Ni, что свидетельствует о прошедшем перемешивании атомов Pt из внешнего и внутреннего слоев с атомами Ni из захороненного между ними слоя. Одновременно сигнал от

Плотность энергии, выделяющаяся в каскадах столкновений, в облучаемых ионами аргона материалах

Параметр	Ni			Ag		Pt	
	10	60	90	60	90	60	90
E_{Ag} , кэВ							
Φ , эВ/ат	3,34	0,14	0,06	0,10	0,05	0,24	0,11

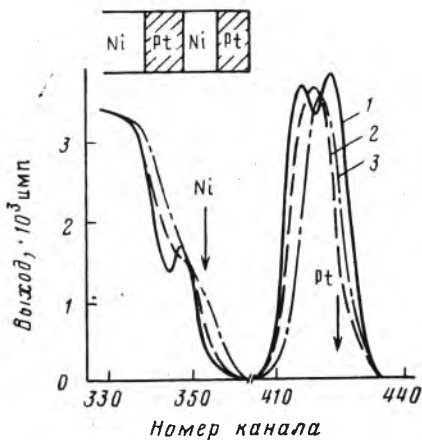


Рис. 1

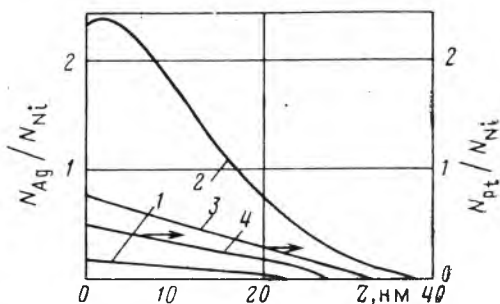


Рис. 2

Рис. 1. Энергетические спектры РОР ионов He^+ ($E_0=2$ МэВ) для мишени $\text{Ni}-(\text{Pt}-\text{Ni}-\text{Pt})$: 1 – исходное состояние; 2 – после облучения ионами Ag^+ с $E=90$ кэВ и Φ дозой $1 \cdot 10^{16}$ (2) и $1,5 \cdot 10^{16}$ см^{-2} (3)

Рис. 2. Относительная концентрация примеси в приповерхностном слое никеля при перемешивании ионами Ag^+ структур: 1 – $\text{Ni}-\text{Ag}$ ($E_{\text{Ag}}=60$ кэВ, $\Phi=1,3 \cdot 10^{16}$ см^{-2}), 2 – $\text{Ni}-(\text{NiO}-\text{Ag})$ ($E_{\text{Ag}}=90$ кэВ, $\Phi=1,5 \cdot 10^{16}$ см^{-2}), 3 – $\text{Ni}-(\text{Pt}-\text{Ni}-\text{Pt})$ ($E_{\text{Ag}}=90$ кэВ, $\Phi=1,5 \cdot 10^{16}$ см^{-2}), 4 – $\text{Ni}-(\text{Pt}-\text{Ni})$ ($E_{\text{Ag}}=60$ кэВ, $\Phi=1,25 \cdot 10^{16}$ см^{-2})

Ni сдвигается в сторону больших номеров каналов, происходит уменьшение интегрального выхода рассеяния от Pt . Оба эффекта отражают распыление поверхности облучаемой структуры. С увеличением дозы ионов Ag^+ продолжается распыление Pt , более заметно изменение наклона от Pt и Ni в области взаимной границы. Качественно подобные изменения наблюдались на спектрах РОР для других облучаемых Ni/Pt - и Ni/Ag -структур.

Используя известную методику [14], путем анализа соотношения выходов на разной глубине в структурах обоих типов

$$\frac{H_{\text{Pt}}}{H_{\text{Ni}}} = \frac{\sigma_{\text{Pt}} [\varepsilon]_{\text{Pt}}^{\text{NiPt}}}{\sigma_{\text{Ni}} [\varepsilon]_{\text{Ni}}^{\text{NiPt}}} \left(\frac{N_{\text{Pt}}^{\text{NiPt}}}{N_{\text{Ni}}^{\text{NiPt}}} \right),$$

где σ – сечения рассеяния, $[\varepsilon]$ – сечения торможения ионов He^+ в материалах пленок и композитов, находили относительное содержание Pt и Ag в перемешанных ионным облучением слоях никеля. При конвертировании шкалы энергий в шкалу глубин использовали линейное приближение в расчетах среднего параметра решетки, справедливое для бикомпонентных твердых растворов $\text{Ni}-\text{Pt}$ [15], а также не образующих новой фазы компонентов $\text{Ni}-\text{Ag}$.

Полученные зависимости относительного состава модифицированных слоев с глубиной в облученных структурах представлены на рис. 2. Характер изменения профилей относительных концентраций Ag с глубиной и корреляция значений глубины проникновения серебра в подложку с пробегом ионов Ag^+ с $E=90$ и 60 кэВ в Ag и NiO (37 и 38 нм), Ag и Ni (26 и 25 нм) (кривые 1 и 2 на рис. 2) позволяют предположить преобладание механизма перемешивания атомов серебра и никеля в баллистических процессах каскадов столкновений. Количество Ag , введенного в никель, оказывается сравнительно невысоким. Также незначительное перемешивание несмешиваемых в жидкой и твердой фазах компонентов

структуры Sn—Cr, облучаемых ускоренными ионами, отмечалось в [17]. Почти 10-кратное увеличение относительной концентрации Ag, введенного атомным перемешиванием в оксид никеля (кривая 2 на рис. 2), объясняется, во-первых, меньшим содержанием никеля в оксиде, чем в монолите, и, во-вторых, возможностью занятия атомами Ag позиций кислорода в NiO. Изменение концентрации смешанных компонентов никеля и платины (содержание Ni от 20 до 50% на поверхности и монотонное повышение его до 95% на глубине 27—30 нм) подтверждает факт образования твердых растворов Ni—Pt при ионно-лучевом перемешивании слоев этих материалов. Экспериментально установленная толщина модифицированных слоев точно согласуется с проекцией пробега ионов Ag^+ в платине и никеле ($R_p=27$ и 31,5 нм, если $E_{Ag}=90$ кэВ). Оба аргумента свидетельст-

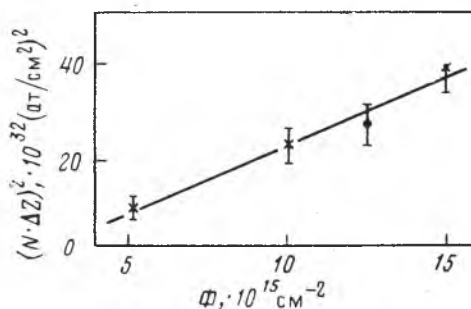


Рис. 3. Дозовая зависимость квадрата слоевого количества платины, смешанной с никелем при облучении структуры Ni—(Pt—Ni—Pt) ионами Ag^+ с $E=90$ кэВ (кресты); при перемешивании структуры Ni—(Pt—Ni), $E_{Ag}=60$ кэВ (темный кружок)

вуют в пользу того, что при образовании Ni—Pt-композиции основным механизмом является перемешивание атомов компонентов в каскадах столкновений. Радиационно-стимулированная диффузия атомов в этих условиях не проявляется. Данный вывод согласуется с результатами работы [8], в которой изучался механизм перемешивания системы Ni/Pt ионами He^{++} с $E=600$ кэВ. Независимым подтверждением предложенного механизма служит также линейная от дозы ионов Ag^+ зависимость роста $(Nz)^2$ — квадрата количества перемешанных компонентов (рис. 3), характерная по Зигмунду [4] для изотропного каскадного перемешивания. Для определения $(Nz)^2$ по экспериментальным спектрам РОР определяли параметр

$$\xi^2 = \xi_{\text{обл}}^2 - \xi_{\text{посл}}^2$$

где $\xi_{\text{посл}}$ и $\xi_{\text{обл}}$ — стандартные отклонения (в единицах энергии) сигнала от Pt на ее границе с никелем до и после облучения ионами Ag^+ , который далее переводился в единицы $(Nz)^2$, используя известную методику [14] $Nz = \xi / [\epsilon]$. Завершая обсуждение перемешивания ионными пучками атомов никеля с атомами серебра и платины, заметим, что плотность выделенной в упругих процессах энергии в изученных системах соизмерима и составляет от 0,1 до 0,25 эВ/ат.

Следует отметить особенности перемешивания атомов никеля и титана при облучении Ti/Ni-структур ионами Ag^+ с $E=10$ кэВ. Как отмечалось в [16], наблюдаются существенные изменения на границе компонентов, хотя $R_p + \Delta R_p$ приблизительно в 2 раза меньше, чем толщина поверхностного слоя Ni. Образование ступенек на соответствующих сигналах выходов РОР от никеля и титана связывается с возможностью образования интерметаллидов разного состава [12]. Данные об эффективном изменении состава приграничной Ti—Ni-области, представленные ниже, а также высокие значения плотности выделенной в каскадах столкновений энергии ($\theta=3,34$ эВ/ат, см. таблицу) позволяют полагать,

что в перемешивании атомов Ti и Ni дополнительно к известным для никеля с платиной и серебром включаются механизмы радиационно- и химически-стимулированной диффузии.

$\Delta z_{Ni} \cdot 10^{-7}$, см	15,0	15,3	14,1
$\Phi_{Ar} \cdot 10^{16}$, см ⁻²	0,5	1,0	1,3
$N_{NiZ} \cdot 10^{16}$, см ⁻²	7,8	12,7	14,8

Эти результаты согласуются с предположением авторов [18] об активной роли радиационно-стимулированной диффузии в миграции атомов титана и никеля при облучении структур Ti/Ni, а также данными [8, 9] о важности термохимических эффектов в перемешивании компонентов в условиях облучения, когда $\phi \geq 1$ эВ/ат.

Выводы. Изучение механизмов атомного перемешивания никеля с платиной, серебром и титаном при облучении пучками ионов аргона позволило установить особенности перемешивания атомов в системах с разными термодинамическими свойствами. В системах из никеля и платины формируются композиции, состав которых в зависимости от условий опытов может варьироваться в широком интервале концентраций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gailliard J. P. Recoil implantation and ion mixing // Surface Engineering/Eds R. Kosowsky, S. C. Singhal. Dordrecht: Martinus Nijhoff Publ., 1984. P. 32-47.
2. Nelson R. S. The theory of recoil implantation // Rad. Eff. 1969. V. 2. P. 47-50.
3. Andersen H. H. The depth resolution of sputter profiling // Appl. Phys. 1979. V. 18. № 2. P. 131-140.
4. Sigmund P. Mechanisms of ion induced mixing of layers solids // Appl. Phys. 1983. V. A30. P. 43-46.
5. Davies J. A. Collision cascades and spike effects // Surface modification and alloying/Eds J. M. Poate, G. Foti, D. C. Jacobson. N. Y.: Plen. Publ. Corp., 1983. P. 189-209.
6. Бабаев В. П., Вальднер В. О., Заболотный В. Т. и др. Ионное перемешивание вольфрама и меди // Физика и химия обраб. материалов. 1989. № 3. С. 5-8.
7. Dearneley G. Bombardment-diffused coating and ion beam mixing // Rad. Eff. 1982. V. 63. P. 25-37.
8. Cheng Y.-T., Van Rossum M., Nicolet M.-A. et al. Influence of chemical driving forces in ion mixing of metallic bilayers // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 45. P. 185-187.
9. Bhattacharya R. S., Rai A. K. Ion-beam mixing of Ni-Mo and Ni-Ti binary systems // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. № 1. P. 248-252.
10. Paine B. M., Averbach R. S. Ion beam mixing: basic experiments // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. 1985. V. B7/8. P. 666-675.
11. Wang Z., Li Y., Zhang J. A description of the atomic processes for ion beam mixing // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. 1986. V. B13. P. 453-456.
12. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных систем. М.: Металлургия. 1966. 608 с.
13. Sigmund P. Energy density and time constant of heavy-ion-induced elastic-collision spikes in solids // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 25. P. 169-171.
14. Ion beam handbook for material analysis/Eds J. W. Mayer, E. Rimini. N. Y.: Acad. Press, 1977. 280 p.
15. Сивертсен Д. М., Никольсон М. Е. Структура и свойства твердых растворов. М.: Металлургия, 1964. 92 с.
16. Ташлыклов И. С., Слесаренко О. А., Каллиган Дж. и др. Изучение свойств Ti-Ni-поверхностей, модифицированных динамическим атомным перемешиванием // Тр. XV Всесоюз. совещ. по физике взаимод. заряженных частиц с кристаллами. М.: Изд-во МГУ, 1986. С. 136-138.
17. Быковский Ю. А., Маркеев А. М., Неволин В. Н. и др. Массоперенос и структурообразование в двухкомпонентных металлических покрытиях, формируемых динамическим ионным перемешиванием // Взаимодействие атомных частиц с твердым телом. Т. 2. М., 1989. С. 65-67.
18. Saito K., Iwaki M. Ion mixing and amorphisation in Ti/Ni bilayered thin films // Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. 1985. V. B7/8. P. 626-631.