

УДК 539.23.234:621.793

Механизмы взаимного проникновения компонентов в композиции подложка-тонкая пленка, формируемой при ионно-ассистированном осаждении покрытия

© 2006 И.С.Ташлыков, М.А.Андреев*

*Белорусский государственный педагогический университет, Минск, Беларусь
E-mail: tashl@bspu.unibel.by*

** ГНУ "Институт порошковой металлургии", Минск, Беларусь
Поступила в редакцию 17 ноября 2005 г.*

Рассмотрены механизмы формирования покрытия при его осаждении на подложку в условиях ассистирующей ионной бомбардировки, в том числе и собственными ионами. Показано, что механизмы баллистического перемешивания, так же как и перемешивания в каскадах атомных столкновений в термических пиках, не способны объяснить экспериментально наблюдаемый эффект диффузии атомов подложки в покрытие. Предполагается, что этот эффект может быть связан с радиационно-стимулированной встречной диффузией дефектов, создаваемых ионной бомбардировкой.

Mechanisms of the coatings formation with the use of ion-beam assisted bombardment have been considered. It is shown that experimentally observed effect of the substrate atoms migration into the coating does not be explained by the mechanism of ballistic mixing as well as by mixing in atomic collision cascades or in thermal peaks. This effect can be connected with a radiation-induced back diffusion of defects produced by ion bombardment.

Введение

Известно, что при использовании ионно-лучевых технологий нередко получают пространственное распределение внедряемых в подложку элементов, существенно отличающееся от теоретически рассчитанного в рамках "баллистического" механизма [1,2]. Среди причин, приводящих к расхождению экспериментальных и теоретических профилей распределения элементов, можно назвать взаимодействие ускоренных ионов с атомами мишени [3,4], процессы распыления и радиационно-стимулированной диффузии атомов, внедренных в облученную мишень [5,6].

В работах [7-9] и в независимых экспериментах по элементному анализу покрытий, полученных методом ионно-ассистированного осаждения на различные подложки (железо, кремний, эластомер) [10,11], было установлено, что концентрация компонентов подложки по всей толщине тонкой пленки может составлять до нескольких атомных процентов. В данной работе обсуждаются возможные механизмы проникновения атомов подложки в пленку, осажденную методами ионно-ассистированного нанесения покрытий (ИАНП) и ионно-ассистированного нанесения покрытий в условиях самооблучения (ИАНПУС), когда для ионного ассистирования (бомбардировки) осаждаемого материала используются собственные ионы.

Физические процессы при ионно-ассистированном формировании структуры подложка-покрытие

ИАНП

Процесс ионно-ассистированного нанесения покрытия заключается в одновременном направлении на подложку потока осаждаемых атомов плотностью J_a и ее бомбардировке ионным потоком с плотностью J_i (ионном ассистировании), что приводит к перемешиванию компонентов подложки и осаждаемой пленки. Время τ_0 , необходимое для гарантированного перекрытия каскадов атомных столкновений с поперечным сечением $\sigma = \pi R^2$ в формируемой системе покрытие-подложка, должно быть меньше времени τ_g роста слоя покрытия толщиной, равной диаметру каскада $2R$ (рис.1).

При таком условии можно определить, что

$$\tau_0 = \frac{1}{J_i \sigma}, \quad (1)$$

и тогда скорость роста пленки из атомов сорта А будет равна

$$V_A = \frac{J_a \eta_a - J_i Y_a}{N_a}, \quad (2)$$

где η_a — коэффициент прилипания атомов А; Y_a — коэффициент распыления атомов А; N_a — атомная плотность атомов А; $N_a = V_a^{-1}$; V_a — объем атома А.

Таким образом, время роста пленки толщиной $2R$ будет равно

$$\tau_g = \frac{2R}{(J_a \eta_a - J_i Y_a) V_a}. \quad (3)$$

При перекрытии каскадов, когда выполняется условие $\tau_0 < \tau_g$, можно записать

$$\frac{1}{J_i \sigma} < \frac{2R}{(J_a \eta_a - J_i Y_a) V_a}, \quad (4)$$

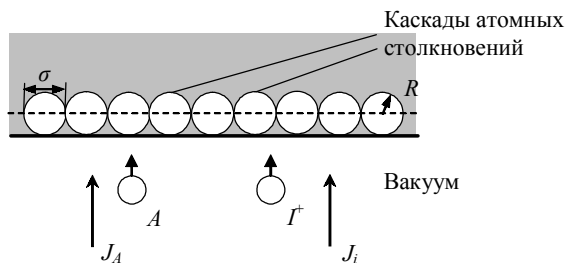


Рис.1. Схема формирования каскада атомных столкновений в подложке в начальный период ионно-ассистированного нанесения покрытия.

или

$$\frac{J_i}{J_a \eta_a - J_i Y_a} > \frac{V_a}{2\pi R^3}, \quad (5)$$

или

$$\frac{J_i}{J_a \eta_a - J_i Y_a} > \frac{V_a}{\frac{6}{4} V_c}, \quad (6)$$

где V_c — объем каскада, равный $(4/3)\pi R^3$.

Выражение (6) можно переписать в виде

$$\frac{J_a}{J_i} \eta_a - Y_a < \frac{3}{2} \frac{V_c}{V_a}, \quad (7)$$

или

$$\frac{J_a}{J_i} < \frac{\left(Y_a + \frac{3}{2} \frac{V_c}{V_a} \right)}{\eta_a}. \quad (8)$$

Здесь V_c не физический объем каскада, а объем, в котором за время жизни каскада происходит атомное перемешивание. Если предположить, что перемешивание контролируется процессами термической или радиационно-усиленной диффузии, или процессами в термическом пике, или же имеет баллистическую природу, то за время жизни каскада τ_c атомы преодолевают расстояние x , равное

$$x^2 = 4D_e \tau_c, \quad (9)$$

где D_e — эффективный коэффициент диффузии при перемешивании.

Таким образом, $x = 2\sqrt{D_e \tau_c}$, а эффективный объем каскада

$$V_c = \frac{4}{3} \pi (2\sqrt{D_e \tau_c})^3 \quad (10)$$

или

$$V_c = 10,7\pi (D_e \tau_c)^{3/2} = 33,6 (D_e \tau_c)^{3/2}. \quad (11)$$

Отсюда следует, что

$$\frac{J_a}{J_i} \leq \frac{1}{\eta_a} \left[Y_a + 50 \frac{(D_e \tau_c)^{3/2}}{V_a} \right] \quad (12)$$

или

$$\frac{J_i}{J_a} \geq \frac{\eta_a}{\left[Y_a + 50 \frac{(D_e \tau_c)^{3/2}}{V_a} \right]}. \quad (13)$$

Анализ выражения (13) показывает, что при увеличении коэффициента Y_a , коэффициента эффек-

тивной диффузии D_e и времени жизни каскада перемешивания τ_c отношение J_i/J_a будет уменьшаться.

При облучении низкоэнергетическими ионами коэффициент распыления Y_a будет расти с увеличением энергии ионов E , однако учитывая, что основной вклад в усиление перемешивания дают термические пики, одновременно будет происходить уменьшение коэффициента диффузии D_e из-за уменьшения плотности выделенной энергии (энергии на атом) при увеличении энергии бомбардирующих ионов, что приводит к снижению эффективной температуры.

Осаждаемая пленка будет расти, если выполняется условие $J_a \eta_a > J_i Y_a$ или, иначе,

$$\frac{J_i}{J_a} < \frac{\eta_a}{Y_a}. \quad (14)$$

Отсюда можно определить условия, когда при ионно-ассистированном осаждении возможно перемешивание атомов покрытия и подложки

$$\frac{\eta_a}{Y_a} > \frac{J_i}{J_a} \geq \frac{\eta_a}{Y_a \left[1 + \frac{50}{V_a Y_a} (D_e \tau_c)^{3/2} \right]} \quad (15)$$

или

$$\frac{\eta_a}{Y_a} > \frac{J_i}{J_a} > \frac{\eta_a}{Y_a \left[1 + \frac{50}{V_a Y_a} (D_e \tau_c)^{3/2} \right]} \quad (16)$$

Так как все величины, входящие в скобку, положительны, то выражения (15) и (16) выполняются практически всегда.

ИАНПУС

Данный процесс отличается тем, что ассистирующее облучение производится ионами того же сорта, что и осаждаемые атомы. Скорость роста осаждаемой пленки в этом случае равна

$$J_a \eta_a + J_i \eta_i - J_i Y_a = J_a \eta_a - (Y_a - \eta_i) J_i, \quad (17)$$

где η_i — коэффициент прилипания ионов.

Для процесса ИАНПУС ур-е (13) следует переписать

$$\frac{J_i}{J_a} > \frac{\eta_a}{\left[(Y_a - \eta_i) + \frac{50}{V_a} (D_e \tau_c)^{3/2} \right]}, \quad (18)$$

а ур-е (14) принимает вид

$$\frac{J_i}{J_a} < \frac{\eta_a}{Y_a - \eta_i}. \quad (19)$$

Соответственно изменяется ур-е (16):

$$\frac{\eta_a}{Y_a - \eta_i} > \frac{J_i}{J_a} > \frac{\eta_a}{Y_a - \eta_i} \times \left\{ \frac{1}{\left[1 + \frac{50}{V_a (Y_a - \eta_i)} (D_e \tau_c)^{3/2} \right]} \right\}. \quad (20)$$

При условии $Y_a \gg \eta_i$, что выполняться практически всегда за исключением случая очень низкой энергии ионов, знаменатель дроби в фигурных скобках в правой части неравенства (20) будет больше единицы и, соответственно, левый член неравенства всегда будет больше правого. Однако необходимо, чтобы неравенство (20) выполнялось и для средней части, и при этом отношение J_i/J_a должно быть таким, чтобы во время роста покрытия происходило перемешивание атомов.

Для баллистического механизма перемешивания среднее расстояние r_c , проходимое атомом за время жизни каскада, составляет несколько межатомных расстояний, то есть $V_c \cong 10 V_a$, и поэтому из ур-й (8) или (13), игнорируя распыление, получаем

$$\frac{J_i}{J_a} > \frac{1}{15}. \quad (21)$$

Для перемешивания в термическом пика среднее расстояние перемещения атома может быть гораздо больше (например, порядка размера баллистического каскада ~ 100 межатомных расстояний), и тогда

$$\frac{J_i}{J_a} > \frac{1}{10^6}. \quad (22)$$

Однако, даже в случае, когда возможно полное перемешивание атомов подложки и покрытия по баллистическому механизму при малых значениях J_i/J_a , концентрация атомов подложки на растущей поверхности осаждаемой пленки будет постоянно уменьшаться, так как по мере роста пленки, то есть увеличения ее толщины, концентрация атомов подложки в каждом вновь осажденном слое будет меньше, чем в предыдущем. Таким образом, концентрация атомов подложки в покрытии, полученном методом ионно-ассистированного осаждения, будет непрерывно и достаточно быстро уменьшаться с увеличением толщины покрытия.

Все это справедливо как для баллистического механизма перемешивания, так и для перемешивания в термических пиках в обеих модификациях метода осаждения — ИАНП и ИАНПУС. Однако, если в процессе ассистирующей ионной бомбардировки в пленке покрытия создаются дефекты, которые способны мигрировать через пленку в подложку, то тем самым инициируется обратный поток атомов подложки в пленку (так называемая радиационно-стимулированная встречная диффузия), что приводит к существенному увеличению эффективного объема каскада V_c . Обычная термическая диффузия также способна внести заметный вклад в увеличение концентрации атомов подложки в материале покрытия.

Выводы

На основании рассмотрения процесса ионного перемешивания материалов подложки и осаждаемого покрытия при ассистирующей осаждение ионной бомбардировке сформулированы условия, необходимые для роста пленки покрытия. Показано, что обогащение покрытия атомами материала подложки возможно не только за счет атомного перемешивания по баллистическому механизму или в термических пиках, но также и вследствие миграции атомов подложки в покрытие, инициируемой обычной термической диффузией или радиационно-стимулированной встречной диффузией.

Один из авторов (И.С.Ташлыков) выражает признательность Дж. Картеру за полезные дискуссии и обсуждения экспериментальных результатов по композиционному составу покрытий, полученных на разных подложках методами ИАНП и ИАНПУС.

Литература

1. Petrov A.V., Ryabchikov A.I., Stepanov I.B., et al. Research on materials surface layers element structure formation under combined treatment with pulsed ion beams of different powers. *Surf.Coat.Technol.*, 2002, v.158-159, p.170-173.
2. Stepanov A.L., Zhikharev V.A., Hole D.E., et al. Depth distribution of Cu, Ag and Au ions implanted at low energy into insulators. *Nucl.Instrum.Meth.Phys.Res.*, 2000, v.B166-167, p.26-30.
3. Nelson R.S. The theory of recoil implantation. *Rad.Eff.*, 1969, v.2, p.47-50.
4. Sigmund P. Mechanisms of ion beam induced mixing of layered solids. *Appl.Phys.*, 1983, v.A30, p.43-46.
5. Dearneley G. Bombardment-diffused coating and ion beam mixing. *Rad.Eff.*, 1982, v.63, p.25-37.
6. Bourdelle K.K., Boerma D.O. Evolution of profiles of implanted nitrogen in metal bilayers. *Nucl.Instrum. Meth.Phys.Res.*, 1993, v.B80/81, p.496-500.
7. Шпилевский Э.М., Горбачевский Д.А., Андреев М.А., Максименко В.Н. Перераспределение химических элементов в поверхностных слоях при ионной имплантации пленки титана на армо железе. *Весті Акадэміі навук БССР, сер. фізіка-тэхн. навук*, 1991, №3, с.69-73.
8. Бобрович О.Г., Ташлыков И.С. Структура и состав покрытий на основе Zr, осажденных на кремний при ионном ассистировании в условиях саморадиации. *ФХОМ*, 2002, №5, с.40-43.
9. Tashlykov I.S., Kasperovich A.V., Wolf G. Elastomer surface modification by means of SIAD of metal-based layers. *Surf.Coat.Technol.*, 2002, v.158-159, p.498-502.
10. Стогний А.И., Свиринов В.Т., Тушина С.Д. и др. Ионно-лучевая установка для получения оксидных пленок. *ПТЭ*, 2001, №3, с.151-154.
11. Ig-Hyeon Kim, Seon-Hyo Kim. Effect of N_2^+ ion bombardment on the compositional change and residual stress of AlN film synthesized by ion beam assisted deposition. *J.Vac.Sci.Techol.*, 1995, A13(6), p.2814-2818.