

УДК 539.1.06:539.23.234

## **Состав и распределение компонентов по глубине в Cu-Al структурах, формируемых методом ионного перемешивания**

© 2000 В.В.Тульев, И.С.Ташлыков

*Белорусский государственный технологический университет, Беларусь, Минск*  
*Поступила в редакцию 24 февраля 2000 г.*

Слоистые структуры Cu-Al были получены методом термического напыления меди на алюминиевую матрицу. Ионное перемешивание осуществлялось ускоренными ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 20 кэВ и  $\text{Kr}^+$ ,  $\text{Xe}^+$  с энергией 30 кэВ дозами от  $2 \cdot 10^{15}$  до  $3 \cdot 10^{16}$  ион/ $\text{cm}^2$ . Анализ состава и распределения компонентов по глубине выполнялся методом резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия с применением компьютерного моделирования. Определено, что дозы  $\sim 1.5 \cdot 10^{16}$   $\text{Ar}^+/\text{cm}^2$  являются оптимальными для наиболее глубокого проникновения Cu в Al и незначительного распыления медной пленки на алюминии. Наблюдается обогащение кислородом поверхности Cu-Al структуры при ее облучении ионами Ar, Kr, Xe, однако глубина распределения O и Cu в Al значительно различаются, что обусловлено, по-видимому, разным типом химической связи O и Cu, вводимых в алюминий.

Ion-beam mixing Cu-Al interface using Ar, Kr, Xe ions accelerated up to 20 and 30 keV was investigated by means of Rutherford backscattering of He ions. Doses of mixing ions were from  $2 \cdot 10^{15}$  to  $3 \cdot 10^{16}$   $\text{cm}^{-2}$ . From the analysis of mixing efficiencies, it was found that dose value  $\sim 1.5 \cdot 10^{16}$   $\text{Ar}^+/\text{cm}^2$  is optimal for deep penetration of Cu into Al and insignificant sputtering of Cu films. Effect of relative oxygen enrichment of modified samples was observed. Depth distributions of oxygen and cooper atoms in aluminum are different. It is supposed that type of chemical bonds of these elements is responsible for observed behavior of O and Cu in Al.

### **Введение**

Перемешивание ионным пучком является наиболее приемлемым процессом для высокодозовой ионно-лучевой модификации материалов с целью повышения их коррозионной и износостойкости и усталостной прочности. Существует два основных метода модификации. Первый заключается в осаждении слоя материала на подложку с последующим перемешиванием атомов бомбарди-

ровкой ионов [1-3], второй — в ионно-ассистированном нанесении покрытий, где в качестве ионов, перемешивающих осаждаемое покрытие, используются ионы инертных газов [4,5] или ионы материала покрытия [6]. Интерес представляет вопрос о взаимопроникновении компонентов покрытий на границе раздела подложка-пленка при облучении ускоренными ионами формируемых структур, а также эффективность атомного перемешивания в условиях, когда в каскадах столкновений выделяется разная плотность энергии. При ионном облучении формируемых структур наряду с эффектами перемешивания атомов и структурно-

фазовой перестройки, также чувствительных к плотности выделенной энергии [7], происходит дополнительно распыление поверхности мишени, что может накладывать ограничения на практическое применение атомного перемешивания.

### Методика эксперимента

В работе изучалось перемешивание атомов Al и Cu на границе раздела алюминиевой подложки с нанесенным на нее медным покрытием при облучении подготовленных структур ионами  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Kr}^+$  и  $\text{Xe}^+$ . Для нанесения на алюминий пленки меди толщиной  $(10\pm1)$  мм использовали метод электронно-лучевого разогрева и испарения материала в вакууме  $2\cdot10^6$  Торр. Подготовленные Cu-Al структуры облучали ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 20 кэВ, ионами  $\text{Kr}^+$  и  $\text{Xe}^+$  с энергией 30 кэВ дозами  $D$  от  $2,0\cdot10^{15}$  до  $3,0\cdot10^{16}$  см $^{-2}$ . Плотность ионного тока составляла  $\sim 2$  мкА/см $^2$  ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Xe}^+$ ) и  $\sim 5$  мкА/см $^2$  ( $\text{Ar}^+$ ). Энергия ионов выбиралась из условия максимума выделения энергии на границе раздела пленка-подложка.

Композиционный состав на границе подложка-пленка исходных и облученных ионами  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Kr}^+$ ,  $\text{Xe}^+$  структур Cu-Al с его профилированием по глубине исследовали методом резерфордовского обратного рассеяния (POP) ионов гелия с  $E_0=2,0$  МэВ. Спектры POP снимались в условиях оптимизации элементного анализа ( $\theta=165^\circ$ ,  $\theta_1=0^\circ$ ,  $\theta_2=15^\circ$ ).

### Результаты и обсуждение

Экспериментальные спектры POP от структур Cu-Al, облученных ионами Kr, показаны на рис.1. После облучения ионами криптона дозами от  $2,0\cdot10^{15}$  до  $1,5\cdot10^{16}$  см $^{-2}$  происходит уменьшение интегрального выхода обратного рассеяния от меди, а сигнал от алюминия сдвигается в сторону больших номеров каналов. Оба эффекта отражают процесс

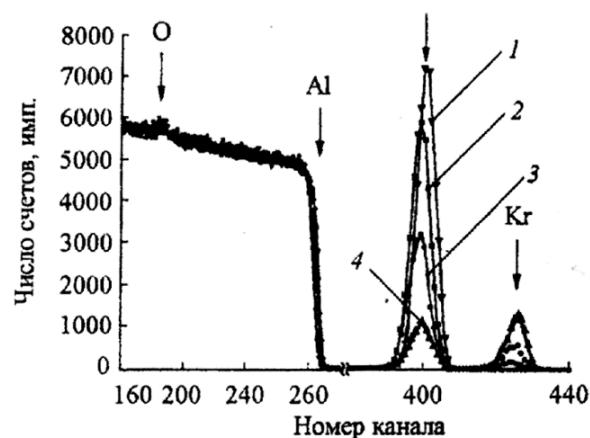


Рис.1. Спектры обратного рассеяния ионов гелия для системы Cu-Al до (1) и после (2-4) облучения ионами криптона с энергией 30 кэВ дозами: 2 —  $2\cdot10^{15}$  см $^{-2}$ ; 3 —  $6\cdot10^{15}$  см $^{-2}$ ; 4 —  $1,5\cdot10^{16}$  см $^{-2}$

распыления поверхности облучаемой структуры. На спектрах POP структур Cu-Al, облученных ионами Ar и Xe, также наблюдается смещение сигнала от атомов матрицы и уменьшение выхода обратного рассеяния от атомов меди. Заметнее это проявляется при облучении ионами ксенона, для которого коэффициенты распыления максимальны. Теоретически рассчитанные коэффициенты распыления меди и алюминия ионами ксенона с энергией 30 кэВ составляют  $\sim 10,8$  ат/ион, а для алюминия  $\sim 7$  ат/ион [8] (таблица).

Используя компьютерное моделирование [9], были построены концентрационные профили композиционного состава структур Cu-Al после облучения (рис.2-4). При облучении ионами Kr (рис.2) наблюдается наиболее глубокое проникновение атомов Cu в алюминиевую матрицу при минимальных дозах  $2,0\cdot10^{15}$  см $^{-2}$ . Подобный характер распределения меди наблюдается и при облучении структур Cu-Al ионами Xe. В случае имплантации ионов Ar максимальное проникно-

Таблица

Количественные характеристики состава структуры Cu-Al, полученные до и после облучения ионами  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Kr}^+$ ,  $\text{Xe}^+$ , коэффициенты распыления и плотность выделенной энергии при торможении ионов в Al и Cu.

Структура	Cu-Al	(Cu-Al)+Ar <sup>+</sup>				(Cu-Al)+Kr <sup>+</sup>				(Cu-Al)+Xe <sup>+</sup>							
		$D, 10^{15} \text{ см}^{-2}$	$(Nt)_{\text{Cu}}, 10^{16} \text{ см}^{-2}$	$(Nt)_p, 10^{15} \text{ см}^{-2}$	$(Nt)_O, 10^{15} \text{ см}^{-2}$	$(Nt)_O/(Nt)_{\text{Cu}}$	$S_{\text{Cu}}^{\text{teop}}, \text{атом/ион}$	$S_{\text{Al}}^{\text{teop}}, \text{атом/ион}$	$\Theta_{\text{Cu}}, \text{эВ/атом}$	$D, 10^{15} \text{ см}^{-2}$	$(Nt)_{\text{Cu}}, 10^{16} \text{ см}^{-2}$	$(Nt)_p, 10^{15} \text{ см}^{-2}$	$(Nt)_O, 10^{15} \text{ см}^{-2}$	$(Nt)_O/(Nt)_{\text{Cu}}$	$S_{\text{Cu}}^{\text{teop}}, \text{атом/ион}$	$S_{\text{Al}}^{\text{teop}}, \text{атом/ион}$	$\Theta_{\text{Cu}}, \text{эВ/атом}$
	—	3,0	6,0	15,0	30,0	2,0	6,0	15,0	2,0	6,0	15,0	2,0	6,0	15,0	2,0	6,0	15,0
$(Nt)_{\text{Cu}}, 10^{16} \text{ см}^{-2}$	9,5	8,5	6,5	4,0	1,9	7,9	4,6	1,7	7,4	3,1	0,8	—	—	—	—	—	—
$(Nt)_p, 10^{15} \text{ см}^{-2}$	—	2,4	4,7	11,4	20,8	1,6	5,2	11,8	1,5	5,0	8,1	—	—	—	—	—	—
$(Nt)_O, 10^{15} \text{ см}^{-2}$	7,1	5,9	7,7	5,7	3,3	6,3	8,5	4,2	3,8	8,1	2,8	—	—	—	—	—	—
$(Nt)_O/(Nt)_{\text{Cu}}$	0,75	0,7	1,2	1,4	1,7	0,8	1,85	2,5	0,5	2,6	3,5	—	—	—	—	—	—
$S_{\text{Cu}}^{\text{teop}}, \text{атом/ион}$	7,0		10,4				10,8					—	—	—	—	—	—
$S_{\text{Al}}^{\text{teop}}, \text{атом/ион}$	—		3,5				6,2					7,0					
$\Theta_{\text{Cu}}, \text{эВ/атом}$	—		0,2				2,9					3,8					
$\Theta_{\text{Al}}, \text{эВ/атом}$	—		0,03				0,2					0,51					

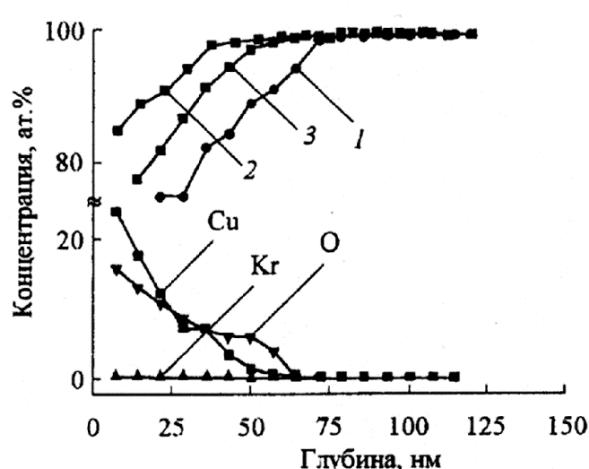


Рис.2. Профили распределения алюминия по глубине в структурах Cu-Al после облучения ионами криптона с энергией 30 кэВ дозами: 1 — 2·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup>; 2 — 6·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup>; 3 — 1,5·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>. (Кривые распределения Cu, O, Kr представлены для дозы облучения 2·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup>).

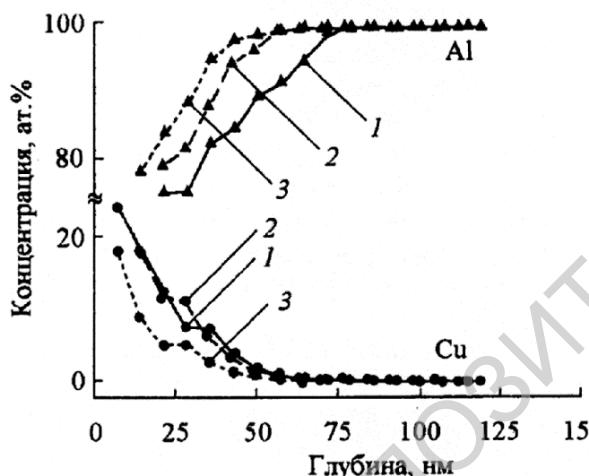


Рис.3. Профили распределения алюминия и меди по глубине в структурах Cu-Al после облучения: 1 — ионами аргона; 2 — криптона; 3 — ксенона. Доза облучения 1,5·10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>.

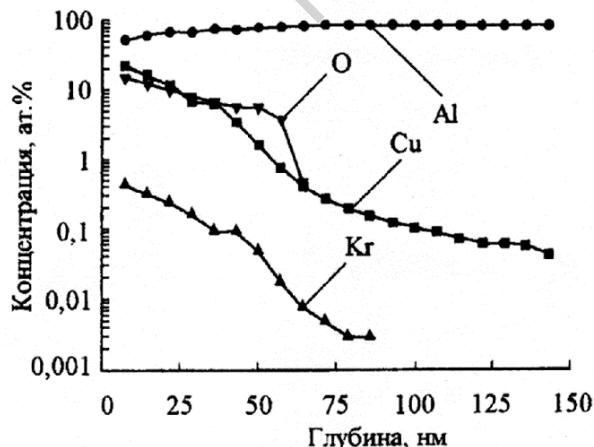


Рис.4. Профили распределения компонентов по глубине в структуре Cu-Al после облучения ионами криптона с энергией 30 кэВ дозой 3·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup>.

вение атомов меди из пленки в алюминиевую матрицу наблюдается при дозе облучения  $1,5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>.

На рис.3 представлены концентрационные профили элементов в структурах Cu-Al, облученных ионами Ar<sup>+</sup>, Kr<sup>+</sup>, Xe<sup>+</sup> дозами  $\sim 1,5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Анализируя полученные зависимости, следует отметить, что более глубокое проникновение меди в алюминиевую матрицу достигается в случае облучения ионами Ar и Kr, однако при облучении ионами Ar содержание Cu в алюминии выше. При облучении структур Cu-Al дозами ионов  $\sim 6 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> наиболее глубокое проникновение атомов меди в матрицу также наблюдается при использовании ионов Ar, однако при дозе облучения  $(2-3) \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> наибольшая глубина распространения Cu в алюминиевую матрицу достигается при облучении ионами Kr. Достаточно сложное поведение атомов меди в облучаемых разными ионами структурах объясняется, по-видимому, тем, что увеличение плотности выделенной энергии, способствующее активации миграционных процессов, то есть диффузии атомов Cu вглубь, сопровождается увеличением коэффициента распыления. Поэтому при возрастании дозы облучения, особенно тяжелыми ионами Kr и Xe, превалирует эффект распыления (таблица).

При атомном перемешивании структур Cu-Al ионами аргона, криптона, ксенона в анализируемых слоях этих структур наблюдается появление достаточно высокой концентрации кислорода (таблица). Несмотря на явное распыление поверхности, относительная концентрация кислорода  $(Nt)_O / (Nt)_{Cu}$  в облученных образцах возрастает от 0,5-0,7 до 1,7-3,5 по мере увеличения дозы облучения любыми ионами (таблица). Вместе с тем, установлено, что глубина проникновения меди в алюминиевую матрицу в 2-3 раза превышает глубину проникновения детектируемого количества кислорода (рис.4). Обнаруженный эффект, по-видимому, можно связать с влиянием типа химической связи (ионной у кислорода и металлической — у меди) на диффузию атомов O и Cu в алюминии.

## Выходы

При облучении структур Cu-Al ионами Ar с энергией 20 кэВ, Kr и Xe с энергией 30 кэВ дозами  $2 \cdot 10^{15}-3 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> одновременно с перемешиванием атомов пленки и подложки происходит интенсивное распыление пленки. При перемешивании системы Cu-Al оптимальным представляется режим с использованием ионов Ar, обеспечивающий при этих дозах достаточно глубокое проникновение

атомов меди в алюминиевую матрицу и сравнительно малое распыление материала пленки.

При перемешивании структур Cu-Al ускоренными ионами Ar, Kr, Xe происходит 2-3-кратное возрастание относительной концентрации кислорода. При этом в соответствии с концентрационными профилями глубина его проникновения меньше, чем у меди. Различная глубина распространения атомов О и Cu в алюминии, по-видимому, обусловлена влиянием типа химической связи атомов кислорода и меди на эффективность ионно-индукционных процессов диффузии при атомном перемешивании.

### Литература

1. Alexandre I.L., Vassconcellos M.A.Z., Hubler R. Ion beam mixing of Fe/Al multilayers: a CEMS study. Nucl. Instrum.Meth.Res., 1993, v.80/81, p.436-441.
2. Cheng Y-T., Auner G.W., Alkaisi M.H., et.al. Thermodynamic and ballistic aspects of ion mixing. Nucl. Instrum.Meth.Res., 1991, v.59/60, p.509-516.
3. Demaree J.D., Was G.S., Sorensen N.R. Oxide formation and anodic polarization behavior of thin films of amorphous and crystalline Fe-Cr-P alloys prepared by ion beam mixing. Nucl.Instrum.Meth.Res., 1991, v.59/60, p.757-761.
4. Wolf G.K. Modification of mechanical and chemical properties of thin films by ion bombardment. Surf.Coat. Technol., 1990, v.43/44, p.920-935.
5. Вольф Г., Ташлыков И.С., Эндерс Б. Изучение состава в области межфазной границы систем Al-Cu, Fe-Pd, получаемых с применением технологии IBAD, методом РОР ионов гелия. Тез. докл. XXII совещания по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. М.: Изд. МГУ, 1992, с.98.
6. Тульев В.В., Куликаускас В.С., Ташлыков И.С. Изучение состава приповерхностных слоев алюминия при онно-ассистированном нанесении Mo, W покрытий. Поверхность. Физика, химия, механика, 1995, №9, с.45.
7. Tashlykov I.S., Belyi I.M., Bobrovich O.G., et al. On the efficiency of deposited energy density for ion beam mixing processes with ions implanted during and after thin metall film deposition. Nucl.Instrum. Meth.Res., 1993, v.80/81, p.98-101.
8. Matsunami N., Yamamura Y., Itikawa Y. et al. Energy dependence of the yields of ion-induced sputtering of monatomic solids. IPPJ-AM, 1984, No.32, p.1-284.
9. Doolittle L.N. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis. Nucl.Instrum.Meth.Res.B, 1986, v.B15, p.227-234.