

05:07

## Об особенностях ионно-иницированных процессов при импульсном лазерном осаждении покрытий $\text{MoSe}_2$ в импульсных электрических полях

© В.Ю. Фоминский, С.Н. Григорьев, А.Г. Гнедовец, Р.И. Романов

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва  
Московский государственный технологический университет „Станкин“  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
E-mail: vyfominskij@mephi.ru

Поступило в Редакцию 12 марта 2012 г.

По результатам экспериментов и математического моделирования определены энергетические характеристики ионного пучка при импульсном лазерном осаждении слоев  $\text{MoSe}_2$  в условиях подключения высоковольтных импульсов положительной полярности к лазерной мишени. Показана возможность нанесения покрытий  $\text{MoSe}_2$ , ассистированного имплантацией ионов с энергией до 100 keV, на  $^{57}\text{Fe}$ -содержащую подложку. Анализ глубинного распределения атомов Mo, Se и  $^{57}\text{Fe}$  и фазового состава поверхностного слоя указывал на доминирование массопереноса в термических пиках и существенное влияние „ударного“ воздействия ионов на структуру этого слоя на наноуровне, проявившееся в образовании нанокompозитного слоя с включениями специфической гексагональной фазы FeSe. Полученные результаты демонстрируют принципиально новые возможности усовершенствованной лазерной методики для регулирования процессов получения твердосмазочных покрытий с улучшенными свойствами.

Тонкопленочные покрытия на основе дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ), такие как  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  и  $\text{WSe}_2$ , представляют особый интерес для высокотехнологичных отраслей экономики, так как позволяют существенно снизить коэффициент трения в узлах, исключая возможность применения традиционной жидкой смазки. Для улучшения свойств проводится легирование покрытий ДПМ металлами, азотом или углеродом. При формировании таких покрытий физическим осаждением из паровой фазы особое внимание уделяется режимам ионного облучения. Варьирование дозы бомбардировки позволяет

управлять текстурой покрытия, повышать его плотность, твердость и износостойкость [1–3]. Для реализации низкоэнергетического ( $\sim 1$  keV) ионного облучения, как правило, используется ионная компонента плазменного разряда, ускоряемая напряжением смещения на подложке. Для проведения облучения ионами с энергиями более 10 keV используются автономные ионные источники. Наряду со структурными изменениями в объеме покрытия такое облучение способно изменять структурное и химическое состояние границы раздела покрытия с подложкой, улучшая их сцепление.

В случае импульсного лазерного осаждения (ИЛО) покрытий ДПМ происходит естественная бомбардировка падающими атомами с энергиями более 100 eV [4]. Дозу низкоэнергетической бомбардировки можно изменять, используя схемы осаждения из двух лазерных факелов, в буферном газе или с противокапельной заслонкой [5–7]. Представляет научный и практический интерес вопрос об особенностях импульсного лазерного осаждения покрытий ДПМ с использованием методики [8], обеспечивающей импульсное ускорение ионов лазерного факела до высоких энергий. Важно установить механизмы модифицирования переходного слоя от покрытия ДПМ к подложке под влиянием высокоэнергетического ионного облучения.

В качестве объекта исследования выбраны покрытия  $\text{MoSe}_2$ , наносимые на модельную многослойную структуру  $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}/\text{Si}$ . В экспериментах по осаждению  $\text{MoSe}_2$  подложка устанавливалась на расстоянии 7 см от лазерной мишени, изготовленной из прессованного порошка  $\text{MoSe}_2$ . Покрытия наносились в вакууме по традиционной методике ИЛО, а также по методике ИЛО в импульсных электрических полях. Для этого через определенную временную задержку после лазерного импульса к мишени подключался импульсный потенциал амплитудой 50 kV и длительностью  $\sim 10 \mu\text{s}$ . Для получения многослойной структуры на подложку Si методом ИЛО осаждалась пленка  $^{54}\text{Fe}$ , затем пленка железа, обогащенная изотопом  $^{57}\text{Fe}$ . Толщина пленки  $^{57}\text{Fe}$  составляла  $\sim 40$  nm.

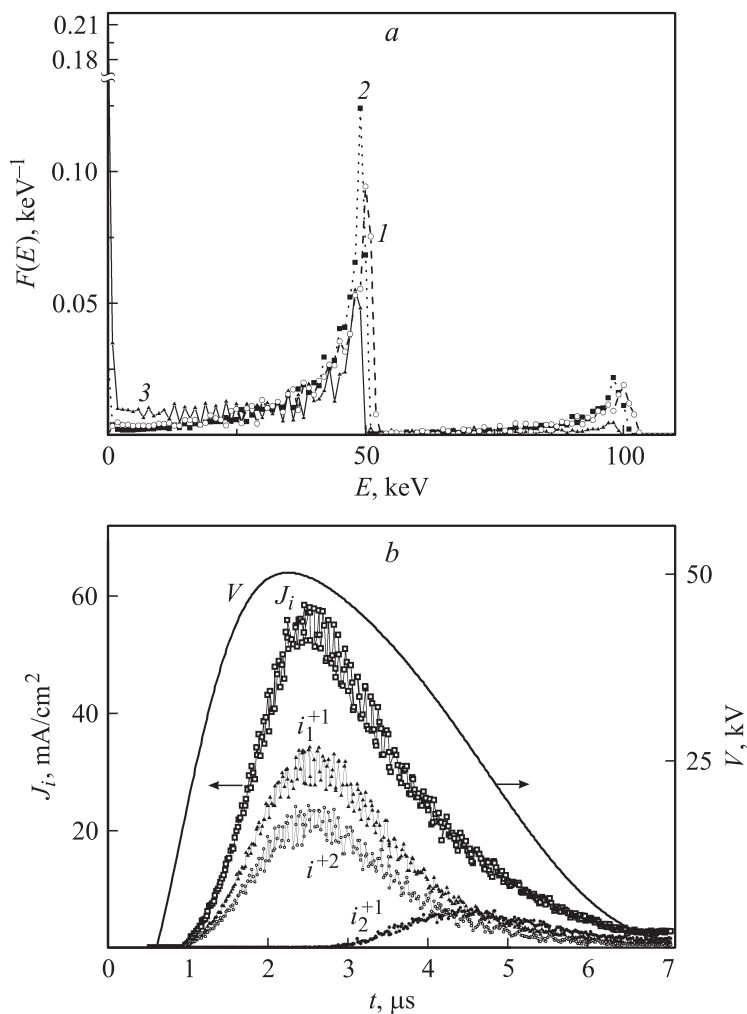
Исследования ионной компоненты лазерного факела из мишени  $\text{MoSe}_2$  показали, что скоростные распределения ионов Mo и Se оказались во многом схожими и они коррелировали с результатами исследования полного атомарного потока [4]. Концентрация ионов в факеле составляла  $\sim 20\%$ . Особенность ионного потока заключалась в том, что в нем преобладали высокоскоростные частицы. В скоростном

распределении однозарядных ионов выделялись две составляющие: низкоскоростная  $i_1^{+1}$  с параметрами „смещенного“ максвелловского распределения  $v \sim 10 \text{ km/s}$ ,  $kT \sim 10 \text{ eV}$  и высокоскоростная  $i_2^{+1}$  с параметрами  $v \sim 20 \text{ km/s}$ ,  $kT \sim 50 \text{ eV}$ . Количественное соотношение ионов в этих компонентах составляло 1:3. Поток двухзарядных ионов  $i^{+2}$  имел следующие параметры:  $v \sim 20 \text{ km/s}$ ,  $kT \sim 50 \text{ eV}$ . Двухзарядные ионы составляли примерно пятую часть в полном ионном потоке.

Моделирование разлета лазерной плазмы в импульсном электрическом поле проведено методом „частиц в ячейках“ [9]. Расчеты проведены для плазмы, содержащей  $\text{Se}^+$  и  $\text{Se}^{+2}$ . При выборе состава модельной плазмы учитывалось относительно небольшое различие атомных масс Mo и Se. Это позволяло предположить, что параметры пучков ионов Mo и Se из лазерной плазмы не должны сильно различаться. В то же время глубина модифицирования определялась внедрением самого легкого элемента — селена. Максимальная плотность плазмы через  $0.5 \mu\text{s}$  после лазерного импульса оценивалась величиной  $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ .

Расчетные энергетические распределения ионов при различных временах задержки показаны на рис. 1, *a*. Видно, что для эффективной имплантации двухзарядных ионов задержка подключения электрического импульса не должна превышать  $1 \mu\text{s}$ . При задержке  $0.5 \mu\text{s}$  модельное электрическое поле формировалось между подложкой и границей плазмы, расположенной в момент включения импульса на расстоянии более  $3 \text{ cm}$  от поверхности подложки. При дальнейшем движении плазмы электрическим полем захватывались практически все двухзарядные и высокоскоростные однозарядные ионы (рис. 1, *b*). Несмотря на рост приложенного напряжения, граница плазмы смещалась к поверхности подложки под влиянием собственной динамики факела, что вызывало рост напряженности поля в области положительного пространственного заряда. Это приводило к некоторому повышению пороговых значений энергии ионов выше „номинальной“, т. е. выше  $50 \text{ keV}$  для однозарядных и выше  $100 \text{ keV}$  для двухзарядных ионов. Уже при задержке, равной  $1 \mu\text{s}$  этот эффект практически отсутствовал.

В экспериментах по осаждению  $\text{MoSe}_2$  измерялись импульсы ионного тока, что позволило контролировать дозу имплантации. Модельные энергетические распределения ионов использовались для построения глубинных распределений атомов Mo и Se в Fe с учетом пробега, рассчитанных по программе SRIM (Stopping and Ranges of Ions in Matter). Ионы внедрялись на глубину до  $50 \text{ nm}$ , а максимум концентрационного



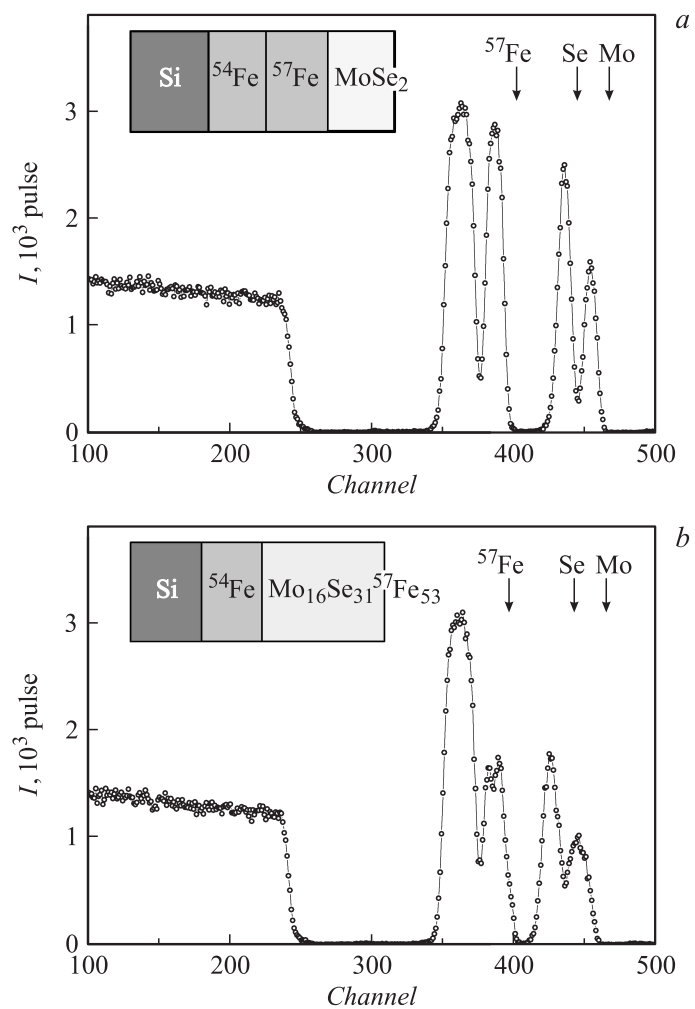
**Рис. 1.** Расчетные энергетические распределения ионов (а) при подключении высоковольтного импульса через 0.5 (1), 1 (2) и 3  $\mu\text{s}$  (3) после лазерного импульса и модельный импульс ионного тока  $J_i$  (b) под воздействием импульса напряжения  $V$ , подключаемого через 0.5  $\mu\text{s}$  после лазерного импульса. Показан вклад двухзарядных ионов ( $i^{+2}$ ) и двух компонент потока однозарядных ионов ( $i_1^{+1}, i_2^{+1}$ ).

распределения располагался на глубине  $\sim 15$  nm. В случае набора дозы  $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  расчетная максимальная концентрация имплантированных ионов Mo не превышала 3 at.%, а Se — 6 at.%. Согласно расчетам, баллистическое смешивание атомов Mo, Se с Fe могло протекать только в приповерхностном слое толщиной до 5 nm.

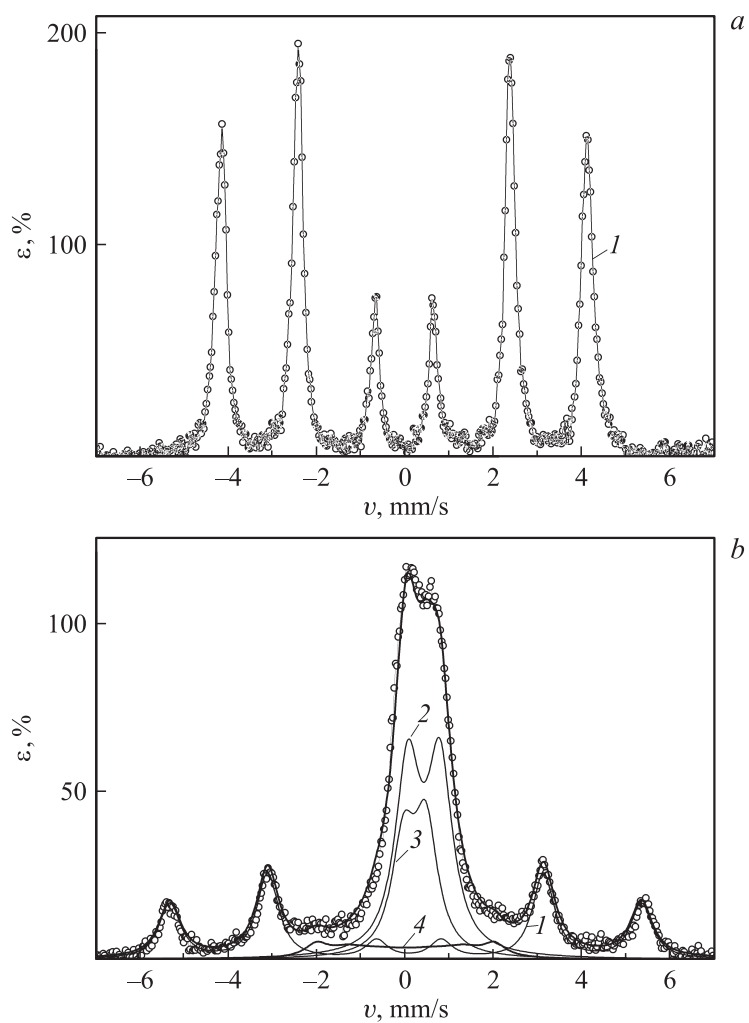
Исследование модельных структур методом обратного резерфордовского рассеяния ионов гелия (ОРПИ) показало, что в случае традиционного ИЛО между покрытием  $\text{MoSe}_2$  и пленкой  $^{57}\text{Fe}$  формировалась резкая граница (рис. 2, *a*). Осаждение в электрическом поле вызывало практически полное смешивание этих пленок. В результате формировалась пленка толщиной  $\sim 40$  nm с химическим составом  $\text{MoSe}_2 : ^{57}\text{Fe} \approx 1 : 1$  (рис. 2, *b*). Некоторое уменьшение количества  $^{57}\text{Fe}$  в пленке обусловлено ионным распылением.

Традиционное ИЛО пленки  $\text{MoSe}_2$  не вызвало заметных изменений и в электронном мессбауэровском (ЭМ) спектре для пленки  $^{57}\text{Fe}$ . На ЭМ-спектре от структуры  $\text{MoSe}_2/^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}/\text{Si}$  сохранялся характерный секстет от  $\alpha\text{-Fe}$  (рис. 3, *a*). Осаждение  $\text{MoSe}_2$  в электрическом поле вызвало существенное снижение интенсивности секстета  $\alpha\text{-Fe}$ , и в спектре появились линии от новых состояний атомов  $^{57}\text{Fe}$  (рис. 3, *b*). При построении модельного мессбауэровского спектра учитывались данные о состояниях атомов  $^{57}\text{Fe}$  в сплавах с Se [10] и в слоях, полученных ионным смешиванием  $^{57}\text{Fe}$  с Mo [11]. Наиболее точное совпадение получено для модели, содержащей селенид железа (изомерный сдвиг  $IS = 0.40$  mm/s, квадрупольное расщепление  $QS = 0.74$  mm/s), молибден, легированный железом (фаза  $\text{Mo}(\text{Fe})$ ,  $IS = 0.21$  mm/s,  $QS = 0.50$  mm/s), и железо, легированное молибденом (фаза  $\text{Fe}(\text{Mo})$ ,  $IS = 0.02$  mm/s, эффективное магнитное поле  $H = 141$  kOe). Данные результаты указывают на возможность разделения фаз и определенное структурное упорядочивание в наноразмерных областях пленки. Значения  $IS$  и  $QS$  для дублета от Se-содержащей фазы хорошо совпадали с величинами, установленными в [10] для оригинальной гексагональной фазы  $\text{FeSe}$  в сплавах, полученных механо-сплавлением. Данная фаза не обнаружена в сплавах Fe–Se, получаемых с помощью традиционных термических процессов.

Значение  $IS$  дублета от фазы  $\text{Mo}(\text{Fe})$  совпадало с  $IS$  линии, возникающей при внедрении атома  $^{57}\text{Fe}$  в объемно-центрированную кубическую решетку Mo [11]. Квадрупольное расщепление могло возникать вследствие искажения совершенной упаковки атомов Mo, вызванного



**Рис. 2.** Спектры ОРРИ структур  $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}/\text{Si}$  с тонкопленочным покрытием  $\text{MoSe}_2$ , полученным: *a* — традиционным ИЛО, *b* — ИЛО под воздействием высоковольтного импульса, включаемого через  $0.5\ \mu\text{s}$  после лазерного импульса.



**Рис. 3.** ЭМ-спектры структур  $^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}/\text{Si}$  с покрытием  $\text{MoSe}_2$ , полученным: *a* — традиционным ИЛО, *b* — ИЛО под воздействием высоковольтного импульса: 1 —  $\alpha\text{-Fe}$ , 2 —  $\text{FeSe}$ , 3 —  $\text{Mo}(\text{Fe})$ , 4 —  $\text{Fe}(\text{Mo})$ .

внедрением Se и, вероятно, превышением порога растворимости Fe в Mo. Магнитная фаза Fe(Mo) формировалась в локальных областях с высокой концентрацией Fe. Внедрение одного атома Mo в ближайшее окружение атома Fe в  $\alpha$ -Fe может вызывать уменьшение эффективного магнитного поля на  $\sim 40$ – $42$  кОе [11]. Увеличение количества атомов Mo в окружении атомов Fe вызывало дальнейшее уменьшение магнитного поля.

Сопоставление результатов расчета глубинных распределений Mo и Se в Fe с экспериментальными результатами анализа полученных структур показывает следующее. Имплантация ионов, а также атомов отдачи при прохождении ионов через границу MoSe<sub>2</sub>/<sup>57</sup>Fe не могла обеспечить эффективного смешивания атомов Mo, Se и <sup>57</sup>Fe практически по всей глубине пленки <sup>57</sup>Fe. Наиболее вероятным механизмом представляется смешивание этих атомов в термических пиках, представляющих собой разогретые до 5000–6000 К наноразмерные области, инициированные плотными каскадами атомных смещений [12]. При этом в локальной области пика реализуются условия высокого энерговыделения, что в некоторой степени воспроизводит картину физических процессов в контакте двух материалов при механическом легировании, когда массоперенос возникает в результате высоких локальных давлений, возникающих при импульсном ударном воздействии. Возможно, этим объясняется определенное совпадение структуры фазы FeSe в ионно-имплантированных слоях и сплавах, формируемых механическим легированием. Химические процессы в термическом пике зависят от термодинамических свойств системы Fe–Se–Mo, в которой при повышенных температурах доминирует реакция селена с железом. Разделение фаз на наноразмерном уровне может способствовать дисперсному упрочнению слоя на границе покрытия с подложкой, а образование новых химических связей атомов покрытия и подложки — усилению их сцепления. Изменение задержки включения электрического импульса или его параметров позволяет, в принципе, гибко варьировать дозу бомбардировки и на стадии осаждения самого покрытия, реализуя оптимальные (например, по параметру „смещение на атом“ [5]) условия роста.

Таким образом, методику ИЛО в импульсных электрических полях следует рассматривать как перспективный способ получения твердосмазочных покрытий ДПМ с требуемым структурным состоянием и улучшенным за счет ионного смешивания сцеплением с различными подложками.



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Госконтракт № 16.552.11.7052).

## Список литературы

- [1] *Wahl K.J., Dunn D.N., Singer I.L.* // *Wear*. 2000. V. 237. P. 1–11.
- [2] *Shtansky D.V., Lobova T.A., Fominski V.Yu., Kulinich S.A., Lyasotsky I.V., Petrzhih M.I., Levashov-E.A., Moore J.J.* // *Surf. Coat. Technol.* 2004. V. 183. Is. 2–3. P. 328–336.
- [3] *Muratore C., Voevodin A.A.* // *Thin Solid Films*. 2009. V. 517. P. 5605–5610.
- [4] *Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Гнедовец А.Г., Неволин В.Н.* // *ЖТФ*. 2010. Т. 80. В. 10. С. 120–128.
- [5] *Фоминский В.Ю., Григорьев С.Н., Романов Р.И., Неволин В.Н.* // *ЖТФ*. 2012. Т. 82. В. 4. С. 96–104.
- [6] *Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г., Романов Р.И.* // *ЖТФ*. 2009. Т. 79. В. 1. С. 118–124.
- [7] *Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г., Романов Р.И.* // *ЖТФ*. 2009. Т. 79. В. 11. С. 120–127.
- [8] *Fominski V.Yu., Nevolin V.N., Smurov I.* // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 96. N 4. P. 2374–2380.
- [9] *Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г., Киселев Г.А.* // *ЖТФ*. 2007. Т. 77. В. 11. С. 88–95.
- [10] *Campos C.E.M., Drago V., Lima J.C., Grandi T.A., Machado K.D., Silva M.R.* // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2004. V. 269. P. 6–14.
- [11] *Joshee R., Phase D.M., Ghaisas S.V., Kanetkar S.M., Ogale S.B., Bhide V.G.* // *J. Appl. Phys.* 1986. V. 59. N 2. P. 388–394.
- [12] *Овчинников В.В., Махинько Ф.Ф., Соломонов В.И., Гущина Н.В., Кайгородова О.А.* // *Письма в ЖТФ*. 2012. Т. 38. В. 1. С. 86–94.