

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ВЫСОКОДОЗНОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ТИТАНА В МОНОКРИСТАЛЛЫ Cu

А. Д. Погребняк, Аид Куссей Джаруллах
*Сумской государственной университет,
Сумы, Украина*

Поступила в редакцию 11. 02. 2016

Приведены результаты экспериментальных исследований профилей раздела концентрации внедренных ионов и попутных примесей по глубине поверхности монокристаллов меди в результате высокодозной имплантации ионами титана. Установлено, что в результате воздействия ионами титана вблизи поверхности формируются тонкие аморфные углеродные и окисленные пленки, а также карбид титана.

Ключевые слова: ионная имплантация, ионы титана, аморфные пленки, карбид титана.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ПОВЕРХНІ ПРИ ВИСОКОДОЗНІЙ ІОННІЙ ІМПЛАНТАЦІЇ ТИТАНУ В МОНОКРИСТАЛИ Cu

О. Д. Погребняк, Аид Куссей Джаруллах

Наведені результати експериментальних досліджень профілів розділу концентрації впроваджених іонів і попутних домішок за глибиною поверхні монокристалів міді в результаті високодозної імплантації іонами титану. Встановлено, що в результаті впливу іонами титану поблизу поверхні формуються тонкі аморфні вуглецеві і окислені плівки, а також карбід титану.

Ключові слова: іонна імплантація, іони титану, аморфні плівки, карбід титану.

STRUCTURAL AND PHASE SURFACE STATE AT HIGH ION IMPLANTATION OF Ti IN Cu SINGLE CRYSTALS

A. D. Pogrebjak, Ayd Kussey Jarullah

The results of experimental research of the concentration interface profiles of the implanted ions and the co product impurities over the depth of the surface of copper single crystals as a result of high-dose implantation of titanium ions are shown. It is found that thin amorphous carbon and oxidized films and titanium carbide are formed close to the surface as a result of titanium ions impact.

Keywords: ion implantation, titanium ions, amorphous films, titanium carbide.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной техники приводит к необходимости создания материалов, работающих в экстремальных условиях высоких температур и больших механических нагрузок. Одним из методов модификации внутренней структуры и, как следствие, эксплуатационных свойств защитных покрытий является воздействие на них ионизирующего излучения (бомбардировка заряженными частицами) [1–5]. При таких воздействиях происходит быстрый разогрев поверхности металлов и сплавов, обладающей различной внутренней архитектурой, что приводит к существенным структурно-фазовым изменениям поверхностного слоя, а именно формированию нанодисперсных

выделений, метастабильных фаз, образованию областей с повышенной концентрацией дефектов и прочее. [6]. В отличие от традиционных методов ионная имплантация позволяет легировать материал различными химическими элементами в различных концентрациях, что позволяет получить материал, обладающий комплексом улучшенных служебных характеристик.

Не обращая внимания на значительный прогресс в использовании высокодозной ионной имплантации для модификации поверхности и улучшения служебных характеристик металлов и сплавов, остается достаточно много вопросов, связанных с интенсивной имплантацией монокристаллов многозарядными ионами. Необходимость

изучения процессов высокодозной имплантации в монокристаллы представляет на данный момент фундаментальный и прикладной научный интерес. В первую очередь это связано, с изучением максимального проникновения ионов в матрицу при высокодозной имплантации. Это связано с интенсивным обсуждением в последнее время вопроса о, так называемом, «эффекте дальнего действия» (ЭД) при высокодозном облучении металлов и сплавов. Использование монокристаллов металлов для высокодозной имплантации, особенно при создании условий каналирования, позволяет ждать максимального пробега внедренных ионов в матрицы и оценить возможность аномального массопереноса [7–12].

Целью работы является исследование профилей раздела концентрации внедренных ионов и попутных примесей по глубине поверхности монокристаллов меди в результате высокодозной имплантации ионами титана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Материалом для исследования влияния высокодозированной ионной имплантации на процессы модификации поверхностных особенностей были выбраны монокристаллы Cu. Исследовались образцы монокристаллов Cu, вырезанные параллельно плоскостям (111) и (100), с электрохимически

отполированными поверхностями, размерами $14 \times 14 \times 3$ мм. Полирование выполнялось в растворе 15 мл H_2CrO_4 , 90 мл H_2O и 3 капли HCl .

Ионная имплантация образцов Cu производилась на источнике «Радуга» с ускорительным напряжением 40 кВ, частота следования импульсов 50 Гц. Во время имплантации ионов Ti в Cu, контролировались такие параметры: доза облучения, температура мишени, ускоряющее напряжение и частота следования импульсов. После имплантации для некоторых образцов проводились измерения жесткости поверхности. Параметры и условия облучения образцов сведены в табл. 1.

Анализ концентрационных профилей титана проводился методом резерфордовского обратного рассеяния ионов $^4He^+$ с начальной энергией 2 МеВ. Для получения профиля атомов кислорода в приповерхностных слоях образцов использовался упругий резонанс реакции $^{16}(^4He, ^4He)^{16}O$ в районе 3,045 МеВ. Спектры регистрировались при угле $\varphi = 60^\circ$ и углом рассеивания $\theta = 170^\circ$. Концентрационные глубинные профили элементов были получены при обработке спектров с использованием программы Simnra.

Для изучения фазового состава и дефектной структуры образцов монокристаллов Cu проводились электронно-микроскопические исследования с использованием микродифракции.

Таблица 1

Параметры и условия облучения

№ п/п	Тип иона	Доза, ион/см ⁻²	Температура во время облучения, °С	Ток пучка, мА	Материал	Неординарность поверхности, мкм
1	Ti	5×10^{16}	50	1,5–2	Cu (111), (100)	0,1 + 0,05
2	Ti	8×10^{16}	50	2–2,2	Cu (111), (100)	–
3	Ti	1×10^{17}	80	2–2,2	Cu (111), (100)	–
4	Ti	5×10^{16}	1000	4,2	Cu (111), (100)	–
5	Ti	8×10^{16}	150	4,5	Cu (111), (100)	–

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 изображен один из серии энергетических спектров обратного рассеяния ионов ${}^4\text{He}^+$, измеренный для образца Cu (111) имплантированного Ti дозой 8×10^{17} ион/см². В высокоэнергетической части спектра наблюдается характерное «выедание», обусловленное наличием внедренных ионов Ti в матрице Cu. В спектре наблюдается два пика, а именно, первый пик (в районе 660 канала) относится к выходу ионов гелия, рассеянных на атомах имплантированного титана. Второй пик (в районе 320 канала) — к резонансному выходу ионов гелия, рассеянных на кислороде, который находится в слое имплантированных атомов титана.

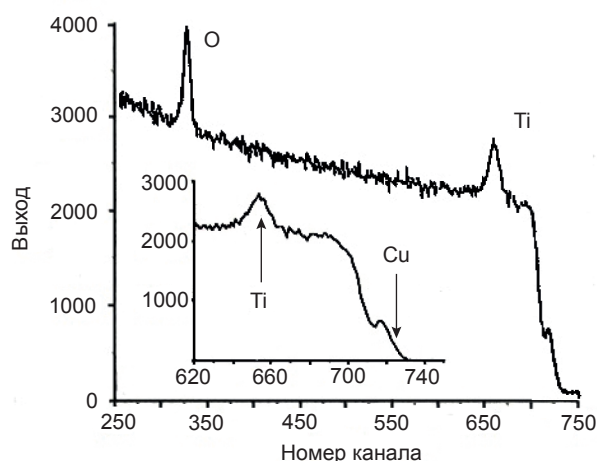


Рис. 1. Энергетический спектр обратного рассеяния ионов гелия с начальной энергией 3,052 MeV, измеренный для образцов Cu (111), имплантированных Ti дозой 8×10^{17} ион/см². На вставке обозначено высокоэнергетическую часть спектра. Стрелками обозначены кинематические границы спектров для разных элементов

Наличие кислорода в приповерхностных областях меди облученной титаном, очевидно, является суперпозицией двух процессов. Первый — внедрение кислорода за счет диссоциации и следующей ионизации кислородо-содержащих молекул вакуумной атмосферы камеры ускорителя. Второй процесс — ионно-лучевое перемешивание начальной кислородной пленки (которая присутствует на необлученных образцах Cu) с медной матрицей при имплантации титаном. При этом, процесс проникновения кислорода в поверхность меди в результате ее высокого окисления является преобладающим.

На рис. 2 приведены профили распределения концентрации атомов Ti по глубине в монокристалле Cu(111) для разных доз облучения. Видно, что увеличение дозы облучения приводит к увеличению концентрации титана в поверхности меди. При этом наблюдается смещение пика концентрации титана в глубину от облученной поверхности по мере увеличения дозы имплантации. Смещение пика концентрации Ti в глубину от имплантированной поверхности монокристалла меди, очевидно, связано с экранированием эффекта распыления матрицы за счет создания на поверхности меди окисленной и аморфной углеродной пленок, которые исполняют защитную роль. Очевидно, это связано с тем, что тонкая окисленная и аморфная углеродная пленка, которая создается в процессе ионной имплантации на поверхности Cu за счет наличия углерода и кислорода в остаточной атмосфере камеры ускорителя, играет роль буфера и исполняет защитные функции от эффекта распыления подложки.

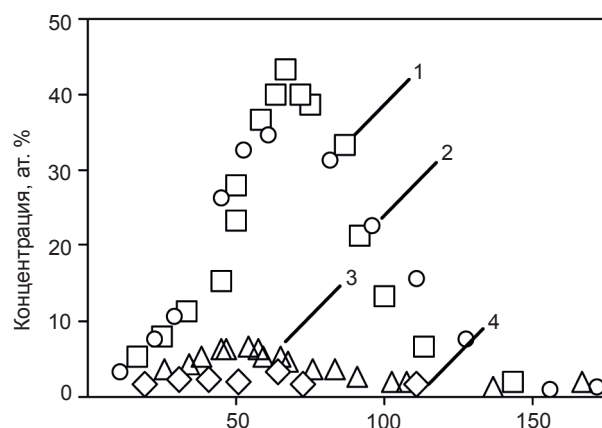


Рис. 2. Концентрационные глубинные профили титана в монокристалле меди при разных дозах имплантации по направлению оси Cu(111): 1 — доза 8×10^{17} ион/см²; 2 — 5×10^{17} ион/см²; 3 — 8×10^{16} ион/см²; 4 — 5×10^{16} ион/см²

Стоит отметить, что характер профилей распределения внедренных ионов Ti в поверхность Cu(100) для разных доз облучения практически не отличаются от случая имплантации в поверхность Cu(111) при тех же дозах облучения (рис. 2). Это свидетельствует о том, что ориентация монокристаллов Cu в случае имплантации титаном (который является тяжелой примесью) практически не влияет на процессы формирования

глубинных профилей распределения имплантированной примеси.

В отличие от случая внедрения Ti при имплантации монокристаллов меди, профили распределения внедренного кислорода значительно зависят от кристаллографической ориентации поверхности. Так, например, профили концентрации кислорода имеют разные максимумы для разных ориентаций при разных дозах имплантации монокристаллов меди титаном. В случае облучения Cu(100) максимальная концентрация кислорода наблюдается при дозе имплантации 5×10^{17} ион/см², а в случае имплантации Cu(111) — при дозе 8×10^{17} ион/см² (см. рис. 3). Этот факт, возможно, обусловлен разным составом кислорода в окисленной пленке и разной толщиной этой пленки в начальных образцах монокристаллов меди с разной ориентацией поверхности.

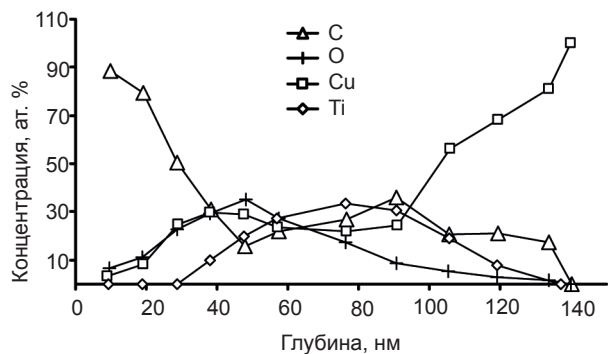


Рис. 3. Концентрационные глубинные профили O, Ti, C в поверхностном слое после имплантации Ti в Cu (111) дозой 8×10^{17} ион/см²

На рис. 3 и рис. 4 приведены профили распределения концентрации титана, кислорода и углерода по глубине поверхности монокристаллов Cu с ориентацией (111) после высокодозной ионной имплантации Ti с дозой 8×10^{17} и 5×10^{17} ион/см², относительно.

Экспериментальные результаты однозначно свидетельствуют о том, что имплантация Ti с плазмы ионного источника сопровождается внедрением углерода и кислорода с остаточной атмосферы камеры ускорителя. Пик с концентрацией кислорода 25–30 ат. % на глубинах до 50 нм и высокое его содержание в слое толщиной до 100 нм для обеих доз имплантации

(рис. 3 и рис. 4), очевидно связан с его внедрением и перемешиванием в процессе имплантации меди титаном начальной окисленной пленки на поверхности с подложкой.

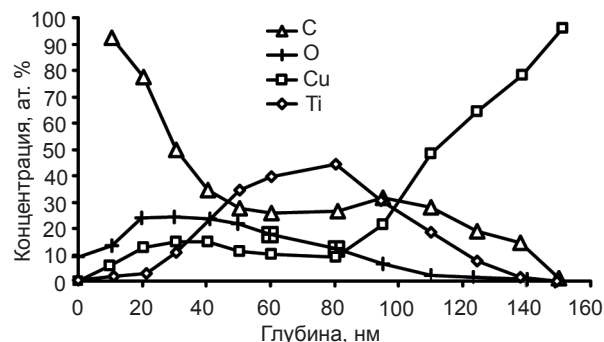


Рис. 4. Концентрационные глубинные профили O, Ti, C в поверхностном слое после имплантации Ti в Cu (111) дозой 5×10^{17} ион/см²

С приведенных выше рисунков также следует, что концентрация углерода на поверхности облученной меди может составлять величину до 100 ат. %, что, по-видимому, свидетельствует об образовании на имплантированной поверхности меди тонкой аморфной углеродной пленки. При этом пленка присутствует при обеих дозах облучения. Другими словами процесс распыления углеродной пленки в процессе облучения сопровождается непрерывающимся процессом создания ее новых слоев. При этом при имплантации титаном распыляется не столько сама медная подложка, а главным образом снова нарастающая аморфная прослойка углеродной пленки.

Следует обозначить (см. рис. 3 и рис. 4), что в облученной титаном поверхности Cu наблюдаются значительные концентрации углерода (до 10 ат. %) до глубины около 150 нм. Это, очевидно, связано с имплантацией углерода с остаточной атмосферы и с перемешиванием (частично, которая остается после распыления) углеродной пленки с медной матрицей. Факт внедрения углерода на большие глубины, особенно при имплантации карбидосоздающими элементами или в матрице с карбидосоздающих элементов играет важную роль в формировании структуры, фазового и элементного состава и, относительно, свойств облученной поверхности.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что высокодозная ионная имплантация монокристаллов меди ионами титана, кроме внедрения Ti сопровождается имплантацией углерода и кислорода с остаточной вакуумной атмосферы ускорителя, что приводит к созданию тонкой аморфной углеродной и окисленной пленок вблизи поверхности и карбидов титана в приповерхностных слоях.
2. Показано, что тонкие окисленная и аморфная углеродная пленки, которые постоянно создаются на поверхности в процессе имплантации титаном образцов меди, снижают эффект распыления медной матрицы, обуславливая, тем самым, смещения профиля распределения имплантированного титана на глубину от имплантированной поверхности по мере повышения дозы имплантации. При этом максимальная глубина проникновения имплантированного титана в медную матрицу даже при высоких дозах имплантации (8×10^{17} ион/см²) не превышает 1,3 мкм.

REFERENCES

1. Nikitin A. A., Travina N. T., Guseva M. I. et al. Structural and phase transitions and B⁺ and C⁺ distribution profiles in implanted steels // *Surface. Physics, chemistry, mechanics.* — 1989. — Vol. 3. — 21 p.
2. Pout G. M., Foti G., Jacobson D. K. Surface modification and alloying by laser, ion, and electron beams. — M.: Mashinostroenie, 1987. — 443 p.
3. Guseva M. I. Ion implantation in metals // *Surface. Physics, chemistry, mechanics.* — 1986. — Vol. 2. — P. 27–50.
4. Vladimirov B. G., Guseva M. I., Fedorov A. V. et al. Investigation of properties of ion-implanted steels // *Surface. Physics, chemistry, mechanics.* — 1983. — Vol. 7. — P. 123–128.
5. Komarov F. F. Ion implantation in metals. — M.: Metallurgy, 1990. — 216 p.
6. Bely A. V., Kukareko V. A., Lobodaeva O. V. Phase and structural transitions in iron and its alloys at ion implantation // *The physics of metals and metallography.* — 1995. — Vol. 80. — P. 82–95.
7. Buryankov A. F., Komarov F. F., Fedotov S. A. Deep distribution of impurity at ion implantation with formation of stable phases // *Surface.* — 1990. — No. 5. — P. 75–80.
8. Aymakov M. Sh., Zhetbayev A. K., Kardyzhanov K. K. Phase formation in iron, implanted with ions of nitrogen and carbon // *Surface.* — 1988. — No. 10. — P. 134–137.
9. Pogrebnjak A. D., Sharkeev Yu. P., Lychaghin D. V. et al. Relation of mechanical and frictional properties to defects in high power ion beam irradiated α -Fe // *Phys. Letters A.* — 1989. — Vol. 141, No. 3–4. — P. 204–206.
10. Pogrebnjak A. D., Duvanov S. M., Mikhailov A. D. et al. Surface and near surface structure and composition of high-dose implanted and electron beam annealed single crystal copper // *Surf. Coat. Technol.* — 1997. — Vol. 89. — P. 90–96.
11. Shulov V. A., Remnev G. Ye., Kascheev V. N. et al. Influence of ion and beam processing by high power pulse beams on physical and chemical state of the surface layers and on fatigue strength of EP718I alloy // *Physics and Chemistry of Materials Treatment.* — 1992. — No. 6. — P. 28–35.
12. Pogrebnjak A. D., Shantyr R. I., Kul'ment'eva O. P. Modification and mixing multilayer systems by means of a high-power ion beam // *Vacuum.* — 2002. — Vol. 67. — P. 243–248.