

## ФОРМИРОВАНИЕ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПРИ НИЗКО-ЭНЕРГЕТИЧНОМ ВЫСОКОДОЗНОМ ИОННО-ПЛАЗМЕННОМ ОБЛУЧЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ

*В.И.Сафонов, И.Г. Марченко, Г.Н. Картмазов, Н.И.Дикий*

*Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт",  
Украина, г.Харьков, ул.Академическая,1; Научный физико-технологический  
центр, Украина, г.Харьков, ул.Новгородская.1*

Исследовался процесс низкоэнергетического ( $E < 3$  кэВ) облучения поверхности меди ионами Ti и Al из сепарированного потока плазмы вакуумной дуги. Представлены результаты измерения концентрационных профилей титана и алюминия в зависимости от дозы облучения и температуры подложки. Установлено, что глубина залегания бомбардируемых ионов существенно превышает проекционный пробег ионов и зависит от температуры подложки и вида ионов. Процесс накопления внедренных примесей Ti и Al является термоактивируемым, с характерной энергией  $7 \dots 15$  кДж/г.моль. Одним из объяснений полученных результатов является радиационно-стимулированная диффузия внедренной примеси по междоузельному механизму. Данные, полученные методом ядерных реакций, коррелируют с измерениями внедренной дозы, полученными рентгенофлюоресцентным методом.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время ионно-плазменная обработка интенсивно применяется для модификации приповерхностных слоев металлических материалов с целью улучшения эксплуатационных характеристик деталей машин и инструмента. Несмотря на то, что при энергиях, обычно используемых для очистки поверхности и создания переходных слоев, толщина легируемого слоя мишени не превышает долей микрометра, именно эта приповерхностная область играет определяющую роль в технологическом использовании полученных изделий. В то же время экспериментально установлено, что влияние ионной имплантации не ограничивается легируемым слоем и может распространяться на приповерхностные слои существенно большей толщины. Аномальное распространение деформаций в глубь материала на толщину, превышающие на порядки проекционный пробег имплантированных ионов, наблюдалось в работах [1-5]. Вопрос о физических механизмах такого явления и связи деформаций с ионной имплантацией остается до настоящего времени открытым. В данной работе исследовался массоперенос внедряемых примесей при различных температурах. Целью работы являлось экспериментальное исследование проникновения имплантированных ионов Al и Ti в медь при высокодозном низкоэнергетическом плазменном облучении.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Облучение образцов из чистой меди ионами Ti и Al осуществлялось в сепарированном от микрокапель потоке плазмы вакуумной дуги. Потенциал подложки был равен 1,5 кэВ. Распределение ионов по зарядовым состояниям соответствовало типичному распределению для дуговых установок [6]. Средняя энергия ионов с учетом распределения их по зарядности составляла 2,7 кэВ. При такой энергии на-

ряду с имплантацией происходит травление приповерхностного слоя меди. Алюминий и титан были выбраны в качестве имплантируемых ионов, так как эти материалы являются основными при нанесении износостойких покрытий. Плотность ионного тока Ti и Al составляла 2,4 и 2,1 мА/см<sup>2</sup> соответственно. Процесс облучения проводился в вакууме  $4 \cdot 10^{-4} \dots 5 \cdot 10^{-3}$  мм. рт. ст. Концентрационные зависимости определялись методом ядерных реакций по резонанс-реакциям  $^{49}\text{Ti} (p, \gamma) \text{V}^{50}$  и  $^{27}\text{Al} (p, \gamma) \text{Si}^{28}$  при энергии 1007 и 992 кэВ соответственно. Ошибка измерения содержания Ti и Al не превышала 5%. Интегральное содержание внедренных элементов определялось рентгенофлюоресцентным методом с чувствительностью  $< 10^{15}$  част./см<sup>2</sup>.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе эксперимента были получены концентрационные профили Ti и Al в зависимости от дозы облучения при постоянной температуре охлаждаемой подложки равной 293 К. На рис.1 приведены концентрационные профили Ti после различного времени облучения меди. На этом же рисунке приведен профиль внедрения ионов Ti с энергией 3 кэВ в Cu, рассчитанный по программе SPURT [7].

Как видно из графиков, глубина залегания Ti значительно превышает величину проекционного пробега и достигает 250...300 А. С увеличением дозы облучения поверхностная концентрация титана уменьшается, пока не выходит на насыщение  $\approx 30\%$ . Определение величины внедренной дозы в интервале значений доз облучения  $10^{17} \dots 10^{19}$  см<sup>-2</sup> показало, что предельная доза Ti в Cu достигает значения  $Q_{\text{пр}} = 2,0 \dots 4,1 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>.

В отличие от Ti ионы алюминия глубже проникают в матрицу меди (рис. 2). Однако поверхност-

ная концентрация Al ниже, чем Ti и в установившемся режиме составляет 13%. Как видно из рисун-

ка, с увеличением дозы облучения наблюдается более глубокое проникновение атомов Al в образец.

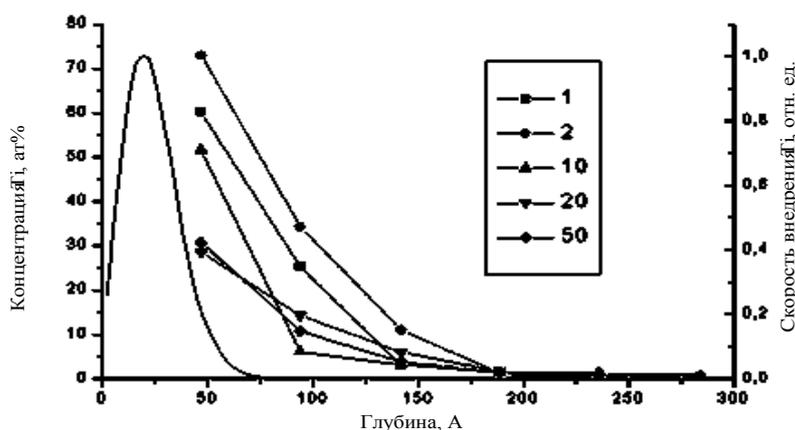


Рис.1. Профили залегания Ti в Cu в зависимости от времени облучения в минутах

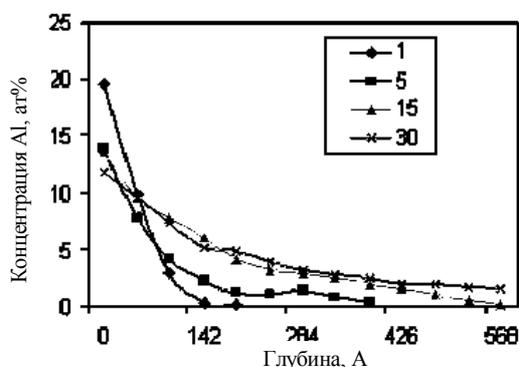


Рис.2. Профили залегания Al в Cu от времени облучения: в минутах

Эффект низкоэнергетичного ионного легирования существенно зависит от температуры облучения.

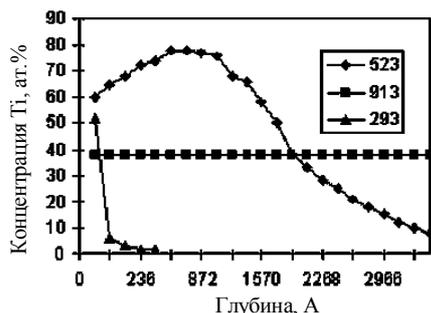


Рис.3. Профили залегания Ti в Cu от температуры. Время облучения 15 мин

На рис. 3 приведены профили залегания титана в меди при различных температурах облучения. Видно, что с увеличением температуры, титан интенсивнее проникает в матрицу меди, а при температуре 913 K происходит образование слоя интерметаллида  $TiCu_2$  толщиной более 4000 А. На рис.4 приведены подобные зависимости для алюминия при постоянной дозе облучения равной  $7,3 \cdot 10^{18}$  ион·см<sup>-2</sup> и температурах подложки 293 K, 523 K и 913 K. Так же как для Ti наблюдается усиление проникновения

имплантированных ионов в глубь матрицы с повышением температуры облучения.

Предельная растворимость алюминия в меди равна 9,5% ( $\alpha$ -твердый раствор), а при большей концентрации сплав состоит из смеси фаз  $\alpha + \gamma$  (электронное соединение  $Cu_{32}Al_{19}$ ) [8].

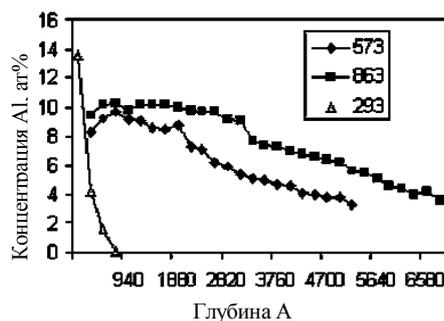


Рис.4. Профили залегания Al в Cu от температуры облучения, K. Время облучения 15 мин

Как видно из профилей на рис.4, при повышении температуры облучения вблизи поверхности формируется слой  $\alpha$  твердого раствора с предельной концентрацией алюминия.

Состав поверхности на стабильной стадии распыления (т.е. после распыления около 100 А) [9] определяется соотношением:

$$N_1/N_2 = \gamma (S-1)^{-1},$$

где  $N_1$  и  $N_2$  - концентрации имплантируемых ионов и атомов мишени;  $\gamma$  - отношение вероятностей распыления атомов мишени и бомбардируемых с поверхности материала;  $S$  - коэффициент распыления поверхности. При низких энергиях, вследствие малых величин коэффициента распыления, поверхностная концентрация имплантируемых ионов может достигать больших значений. Это подтверждается данными на рис.1 и 2. В начальный период поверхностная концентрация достигает 75% для титана и 20% для алюминия, что обусловлено низким коэффициентом распыления мишени вследствие наличия на поверхности окисных пленок. Затем, после страв-

ливания этих слоев, поверхностная концентрация титана и алюминия уменьшается до стабильных значений в 30 и 13% соответственно. Более низкие значения для алюминия свидетельствуют о его преимущественном распылении, а также о более интенсивной миграции в глубь мишени (см. рис.2). При повышенных температурах облучения (больших 0,3 Тпл ) концентрация легируемых элементов контролируется диффузионными процессами и определяется равновесными диаграммами состояния.

Оценка энергии активации процесса накопления Al и Ti в меди производилась путем обработки зависимости интегрального количества внедренной примеси от обратной температуры. По полученным данным энергия активации составляет 7...15 кДж/г.моль. Такие низкие значения энергии активации процесса характерны для энергии миграции междоузельных атомов.

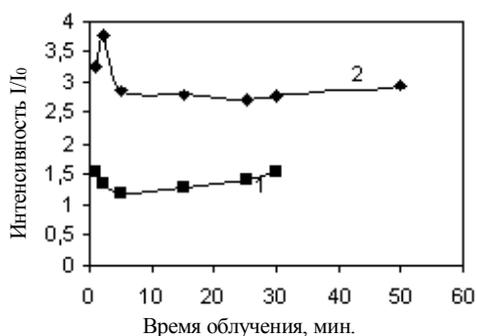


Рис. 5. Зависимость внедренной дозы Al(1) и Ti(2) от времени облучения

Зависимость внедренной дозы ионов титана и алюминия от времени облучения при температуре 293 К приведена на рис.5. Данные получены рентенофлуоресцентным методом на образцах диаметром 40 мм. Предельная доза внедренных ионов в зависимости от времени облучения составляет для алюминия  $1,25...1,6 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>, а для титана  $2...4,1 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>. Результаты по определению внедренной дозы, полученные из концентрационных профилей, соответствуют данным рентгенофлуоресцентного метода.

## ВЫВОДЫ.

В работе исследованы особенности формирования переходного приповерхностного слоя в Cu при высокодозном низкоэнергетическом облучении ионами Ti и Al. Установлено, что внедренные ионы проникают в глубь образца на расстояния, значительно превышающие проекционный пробег ионов. Процесс проникновения сильно зависит от температуры образца. Обработка экспериментальных данных свидетельствует о том, что процесс накопления внедренных примесей является термоактивируемым, с характерной энергией 7...15 кДж/г.моль. Одним из объяснений полученных результатов является радиационно-стимулированная диффузия внедренной примеси по междоузельному механизму.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.Н.Диденко, А.Е.Лигачев, И.Б.Куракин. *Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов*. М.: "Энергоатомиздат", 1987, 184 с.
2. Y. Sharkeev, A. Didenko High dislocation density structures and hardening produced by high fluency pulsed – ion beam implantation // *Surface and Coating Technology*. 1994. v. 65, p. 112-120.
3. Ю.П. Шаркеев, А.Н. Диденко, Э.В. Козлов Дислокационные структуры и упрочнение ионно-имплантированных металлов и сплавов // *Изв. вузов. Физика*, 1994, № 5, с. 92-108.
4. Ю.В. Мартыненко Эффекты дальнего действия при ионной имплантации // *Итоги науки и техники. Пучки заряженных частиц и твердое тело*. 1993, № 7, с. 82-112.
5. В.А. Шулое Влияние ионной имплантации на химический состав и структуру поверхностных слоев жаропрочных сплавов // *Изв. вузов. Физика*. 1994, № 5, с. 72-91.
6. Б.С.Данилин *Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок*. М.: "Энергоатомиздат", 1989, 328 с.
7. И.Г. Марченко, С.Н. Слепцов, И.В. Хирнов Моделирование ионно индуцированной десорбции газа методом Монте-Карло // "Радиационная физика твердого тела" II Межотраслевое совещание, Севастополь 1 - 6 июля 1992 г. Севастополь, 1992, с. 42-43
8. Ю.М. Лахтин *Металловедение и термическая обработка*. М.: "Металлургия", 1964, 471 с.
9. Дж. Хирвонен. Ионная имплантация. М.: "Металлургия", 1985, 390 с.