

05

©1994 г.

РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВНЕДРЕННЫХ АТОМОВ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ

Е.Б.Бойко, А.Ф.Комаров, Ф.Ф.Комаров, П.Тарковский, С.А.Федотов

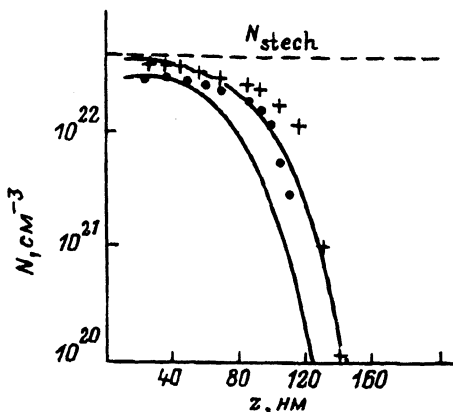
Экспериментально исследовались процессы высокоинтенсивной имплантации ионов азота в массивные образцы стали ХГС с образованием стабильных фаз (Fe_nN). Проведено численное моделирование экспериментов на основе диффузионных уравнений химической кинетики с учетом явлений распыления, радиационно-стимулированной диффузии примеси и образования нитридных фаз. На основе сравнения теоретических и экспериментальных результатов сделаны выводы о характере процессов, сопровождающих интенсивное ионное легирование железа.

Введение

Одним из важнейших преимуществ метода ионной имплантации перед другими методами введения примесей в материалы является возможность получения воспроизводимых и точно дозированных профилей легирования. Профили легирования при низких дозах имплантации в случае отсутствия диффузионного и химически управляемого перераспределения примеси достаточно хорошо изучены экспериментально и теоретически [1]. Для стехиометрических доз, когда концентрация внедренной примеси сравнима с атомной плотностью мишени, формирование профилей примеси определяется не только кинетикой атомных столкновений, но и процессами, связанными с накоплением примеси в мишени [2], распылением поверхности мишени [3], диффузией примеси [4], атомным перемешиванием [5], образованием новых фаз во время имплантации и радиационным распуханием [6]. Известно, что в зависимости от характера экспериментальных условий и физико-химических свойств атомов мишени и примеси названные процессы могут проявляться в различной мере, что приводит к необходимости корректировки существующих моделей и используемых диффузионно-кинетических параметров.

В предшествующих работах авторов рассматривались процессы формирования профилей примеси при высокодозной ионной имплантации в кремний в таких условиях, когда атомы примеси химически взаимодействуют с атомами мишени, образуя стабильный оксид или

Рис. 1. Глубинные распределения нитридной фазы, полученные при имплантации N_2^+ в Fe с энергией 90 кэВ и дозами $3.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (+) и $2.2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (●). Сплошные линии — расчет, значки — эксперимент.



нитрид кремния [7,8]. Однако в последнее время также приобретают актуальность проблемы, связанные с синтезом нитридных фаз при имплантации в металлы. В частности, в настоящей работе исследованы теоретически и экспериментально процессы высокоинтенсивной имплантации с образованием фазы Fe_nN .

Внедрением ионов азота в железо и различного сорта стали можно эффективно модифицировать полезные для практики свойства материалов, такие как прочность, износостойкость, коррозионная стойкость.

Постановка эксперимента

Имплантация ионов N_2^+ с энергией 90 кэВ в сталь марки ХГС дозами 2.2 и $3.8 \cdot 10^{17} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-2}$ проводилась на промышленной установке "Везувий-13". Плотность тока во время имплантации составляла $20 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$. Анализ профилей распределения азота проводился методом резерфордского обратного рассеяния ионов He^+ на электростатическом ускорителе АН-2500 производства фирмы "High Voltage Engineering Europa" (Нидерланды). Энергия анализирующего пучка составляла 1.5 МэВ, угол регистрации обратнорассеянных частиц 170° . Энергетическое разрешение спектрометра в 17 кэВ обеспечивало при этом разрешение по глубине в железе не хуже 13 нм (рис. 1).

Формулировка модели

Из экспериментов известно, что атомы азота при образовании нитридной фазы в металлах не разрушают решетку, а занимают положения в ее междоузлиях, что приводит к отсутствию резких границ между нитридной и металлической фазами [9]. Вследствие этого нами принято предположение об описании формирования нитридной фазы на основе закона действующих масс. Это предположение позволило использовать достаточно простую модель из [7] для описания процессов высокоинтенсивной имплантации с одновременным формированием новой фазы на основе диффузионных уравнений химической кинетики.

В связи с тем, что атомы примеси, вступившие в соединение с атомами мишени, обладают иными свойствами по сравнению с имплан-

тированными, но не вступившими в химическую связь атомами, будем рассматривать потоки этих атомов отдельно. Очевидно, что поток химически связанных атомов относительно поверхности мишени в процессе облучения определяется их перемещением за счет радиационного распыления поверхности из-за продолжающегося внедрения примеси (процессом распухания в данном случае авторы пренебрегли вследствие малого различия атомных плотностей в металлической и нитридной фазах). Если $G(z, t)$ — локальная скорость перемещения связанной примеси в момент времени t на глубине z относительно поверхности мишени, обусловленная процессами распыления, то выражение для потока связанных атомов примеси будет выглядеть следующим образом:

$$j_n(z, t) = -G(z, t)n(z, t), \quad (1)$$

где $n(z, t)$ — концентрация атомов примеси в связанном состоянии в зависимости от времени t и глубины z .

Не вступившие в химическую связь атомы примеси наряду с перемещением, обусловленным процессами распыления и распухания, могут также участвовать в диффузионном перераспределении концентрации примеси, и в их поток входит диффузионный член. В результате имеем следующее выражение:

$$j_N(z, t) = -G(z, t)N(z, t) - D(z, t)\frac{\partial N(z, t)}{\partial z}, \quad (2)$$

где $N(z, t)$ — концентрация несвязанных атомов примеси на глубине z ; $D(z, t)$ — коэффициент диффузии этих атомов, зависящий от глубины и времени вследствие изменений свойств облучаемого слоя при внедрении высоких доз примеси.

Входящую в формулы (1) и (2) локальную скорость перемещения атомов примеси за счет распыления можно записать следующим образом:

$$G(z, t) = JY(t), \quad (3)$$

где J — поток имплантируемых ионов; $Y(t)$ — функция, описывающая распыление и зависящая от поверхностных свойств мишени.

Так как состав мишени вблизи поверхности не слишком существенно меняется в процессе имплантации, то можно считать $Y(t)$ постоянной величиной и использовать выражение из работы [10] для функции распыления однокомпонентной мишени $Y = Sv_t$, где S — коэффициент распыления мишени; v_t — объем, занимаемый атомом мишени в решетке.

Моделирование осуществлялось на основе решения следующих диффузионно-кинетических уравнений, описывающих процесс имплантации и образования новой фазы:

$$\frac{\partial N(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[G(z, t)N(z, t) + D(z, t)\frac{\partial N(z, t)}{\partial z} \right] + f_i(z, t) - f_r(z, t), \quad (4)$$

$$\frac{\partial n(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[G(z, t)n(z, t) \right] + f_r(z, t). \quad (5)$$

Здесь функция $f_r(z, t)$ численно равна количеству атомов примеси, вступивших в соединение с атомами мишени в единице объема за единицу времени. Согласно закону действующих масс для химических реакций, скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, поэтому можно записать

$$f_r(z, t) = K_r N_i^c(z, t) N(z, t), \quad (6)$$

где $N_i^c(z, t)$ — концентрация атомов мишени, не связанных в соединение с примесью; K_r — коэффициент, характеризующий скорость образования нитридной фазы и зависящий от рода веществ примеси и мишени, температуры среды, дефектов, образующихся при имплантации, и т. д.

Выбор функции распределения остановившихся ионов $f_i(z, t)$ имеет важное значение. Для однородной мишени ее обычно рассчитывают на основе распределения Пирсона IV типа $F_p(z)$ [1]

$$f_i(z, t) = J F_p(z).$$

В некоторых случаях при накоплении примеси в процессе облучения тормозные свойства мишени могут существенно изменяться и необходимо вносить коррективы в распределение остановившихся ионов. Однако в рассматриваемом случае изменением тормозных свойств можно пренебречь вследствие примерного равенства для фаз Fe_nN и Fe.

При рассмотрении диффузионного перераспределения примеси следует различать два эффекта. Первый — это уширение концентрационного профиля за счет диффузионных процессов, обусловленных разогревом мишени в результате облучения; второй — уширение профиля за счет радиационно-стимулированной диффузии введенной примеси. Преобладающим эффектом в рассматриваемом эксперименте будет второй [9].

В модели радиационно-ускоренной диффузии нами реализован учет зависимости коэффициента диффузии от концентрации дефектов по глубине (функции распределения “дефектов”) $F_D(z)$,

$$D(z, t) = k F_D(z),$$

где k — коэффициент пропорциональности, выбранный из условия хорошего соответствия экспериментального и расчетного профилей распределения имплантированных ионов в металле.

В данном случае под понятием функции распределения “дефектов” [1] следует понимать среднее значение энергии, выделенной в элементе объема в результате упругих соударений налетающих ионов и всех образовавшихся атомов отдачи с атомами мишени. Интеграл от функции распределения упруго выделенной энергии (или “дефектов”) по пространственной переменной равен общему количеству энергии, выделенной на упругие столкновения.

Профиль распределения выделенной в упругих соударениях энергии (или профиль радиационной поврежденности) $F_D(z)$ можно построить на основе распределения Пирсона [1]

$$F_D(z) = \left[10^3 \nu(E) / \left(\Delta R_p D \sqrt{2\pi} \right) \right] F_p(z),$$

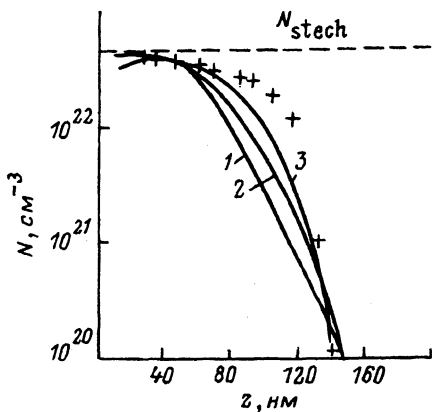


Рис. 2. Глубинные распределения нитридной фазы, полученный при имплантации N_2^+ в Fe с энергией 90 кэВ и дозами $3.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Сплошные линии — расчет, + — эксперимент; $D(z, t)$: 1 — $\text{const} = 1 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$, 2 — $kF_D(z)$, 3 — $kF_D^2(z)$.

где $\nu(E)$ — энергия, выделенная в упругих соударениях (кэВ); ΔR_{pD} — среднеквадратичный разброс по глубине распределения энергии, выделенной в упругих столкновениях (нм); $F_p(z)$ — распределение Пирсона, соответствующее асимметрии профиля выделенной энергии; величина $F_D(z)$ выражена в эВ/нм.

Наилучшее соответствие между экспериментальным и расчетным профилем было нами получено при использовании квадратичной зависимости между коэффициентом диффузии и функцией распределения “дефектов”, т.е. $D(z, t) = kF_D^2(z)$. Это мы объясняем тем, что в силу малых размеров атомов азота наряду с вакансионным механизмом диффузии присущ механизм прямого перемещения атомов по междоузлиям, а также возможно участие вакансионных комплексов в стимулированной диффузии.

Зависимость расчетного профиля распределения азота в железе от выбора коэффициента диффузии в формуле (4) отражена на рис. 2.

Результаты и обсуждение

При количественных расчетах возникает вопрос о выборе величин коэффициента диффузии и скорости реакции, а также задаваемых на поверхности мишени граничных условий. Была проведена оценка этих параметров для экспериментов по высокоинтенсивной имплантации азота в железо, рассмотренных выше.

В соответствии с диаграммой состояний по образованию нитридных и карбонитридных фаз железа в зависимости от дозы облучения и температуры в работе [11] данному режиму имплантации может соответствовать $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x}$ — фаза высокого давления (ГПУ). В работе [12] проведены исследования структурных изменений в чистом железе, имплантированном ионами N_2^+ с $E = 60$ кэВ в диапазоне доз $(1-3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при комнатной температуре с использованием высокоэнергетической ($E = 1$ МэВ) ПЭМ. В данном случае наблюдалась фаза $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$. Авторы работы [13] обнаружили $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ — фазу после внедрения $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ионов азота в сталь. В работах [11, 14] методом ПЭМ исследованы образование нитридных фаз при облучении железа ионами N^+ с $E = 30-60$ кэВ и флюенсах от $1 \cdot 10^{16}$ до $1 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{см}^2$

при комнатной температуре, а также фазовые превращения при последующих отжигах (до 600°C , 20 мин). При дозе ионов азота менее $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ наблюдался только твердый раствор — γ -аустенит, а начиная с $D \geq 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ наряду с рефlekсами α -железа и γ -аустенита появляются отражения, характерные нитридным фазам α' -мартенсита и α'' - Fe_{16}N_2 , а также гексагональной ε - $\text{Fe}_2\text{N}_{1-x}$ фазы. Последний сплав для доз $4 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ имеет химический состав, близкий к Fe_3N , а после внедрения в железо ионов азота в количестве $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ химический состав приближается к Fe_2N . Причем все фазы существуют одновременно.

Для объяснения такого многообразия фаз при комнатной температуре в работе [11] привлечены представления каскада столкновений и ударных волн; последние развиваются в процессе диссипации энергии в пике атомных смещений и движутся со сверхзвуковой скоростью, создавая области с экстремально высокими давлениями и температурами. При этом образуются новые фазы. Авторами работы [15] при облучении пленок железа ионами N_2^+ с $E = 100 \text{ кэВ}$ и дозой до $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ идентифицировано химическое соединение ε - Fe_{2+x}N , близкое по содержанию азота к Fe_2N .

Результаты моделирования свидетельствуют о преимущественном образовании в процессе имплантации фазы Fe_2N , так как хорошего согласия с экспериментами удалось достичь при задании стехиометрической концентрации, соответствующей данному соединению. Однако для более убедительной идентификации полученной нитридной фазы(фаз) необходимо дополнительно провести исследование образца методом ПЭМ.

Анализируя расчетные и экспериментальные распределения, можно также сделать вывод об отсутствии диффузионного потока атомов через поверхность, т.е. отражающих граничных условиях. Это, вероятно, обусловлено сравнительно небольшим значением коэффициента распыления мишени. При расчете коэффициента распыления Fe и Fe_2N азотом с использованием программы TRIM-91 был получен результат $S \approx 0.4 - 0.5$.

Можно также сделать вывод, что для получения соответствия расчетных и экспериментальных глубинных распределений фазы необходимо учитывать изменение коэффициента диффузии по глубине. Получено, что среднее значение коэффициента диффузии в области от поверхности до глубины, равной $2R_p$, примерно составляет $7.46 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$. Столь высокое для данной температуры имплантации значение мы объясняем наличием радиационно-ускоренной диффузии за счет высокой концентрации дефектов. Коэффициент K_T , характеризующий скорость образования нитридных фаз, нами выбирался равным $10^{-25} \text{ см}^3/\text{с}$.

“Боксообразная” форма экспериментальных глубинных распределений (рис. 1) свидетельствует о резком спаде значения коэффициента диффузии примеси на глубине, большей $2R_p$. Это согласуется с нашими предположениями о весьма значительном влиянии генерируемых дефектов структуры на диффузию азота. Их аннигиляция происходит довольно интенсивно, и на рассматриваемой глубине концентрация дефектов намного ниже, чем у поверхности.

Разработана программа IMPLMET, моделирующая процесс имплантации ионов в металлы на основе диффузионных уравнений химической кинетики с учетом явлений распыления, радиационно-стимулированной диффузии примеси и образования фаз.

Выводы

Из рассмотрения результатов можно сделать вывод о хорошем качественном описании процессов высокоинтенсивного легирования на основании рассмотренной модели с учетом явлений распыления, радиационно-стимулированной диффузии примеси и образования нитридных фаз. Предложенная модель может использоваться и для прогнозирования структурно-фазовых превращений в металлах при высокодозной ионной имплантации.

Список литературы

- [1] Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Куматов М.Ф., Темкин М.М. Пространственное распределение энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах. М.: Энергоатомиздат, 1985. 248 с.
- [2] Титов В.В. // ЖТФ. 1979. Т. 49. Вып. 4. С. 884-849.
- [3] Пранявичюс Л., Дудонис Ю. Модификация твердых тел ионными пучками. Вильнюс: Мокслас, 1980. 242 с.
- [4] Макарец Н.В., Фалько Г.Л., Федорченко А.М. // Поверхность, 1984. № 5. С. 29-34.
- [5] Littmark U., Hofer W.O. Theory of Recoil Mixing in Solids. Report JUL-1874. Julich (Germany): Kernforschungsanlage, 1983. 81 p.
- [6] Jager H.U., Hensel E., Kreissig U. et al. // Thin Solid Films. 1985. Vol. 123. N 1-2. P. 159-169.
- [7] Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Федотов С.А. // Поверхность. 1990. № 5. С. 75-80.
- [8] Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Федотов С.А. // Поверхность. 1990. № 8. С. 5-9.
- [9] Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы. М.: Металлургия, 1990. 216 с.
- [10] Берш Р. Распыление твердых тел ионной бамбардировкой. Распыление сплавов и соединений, распыление под действием электронов и нейтронов, эффект поверхности. М.: Мир, 1986. Вып. 2. 484 с.
- [11] Rauschenbach B., Kolitsch A., Hohmuth K. // Phys. Stat. Sol. (b). 1983. Vol. 80. P. 471-482.
- [12] Drako V.M., Gumanskii G.A. // Rad. Eff. 1982. Vol. 66. P. 101-108.
- [13] Hu W.W., Herman H., Clayton C.R. et al. // Proc. Ion Implantation Metallurgy / Ed. C.M. Prece, J.K. Hirvonen. Cambridge. 1979. P. 92-96.
- [14] Rauschenbach B., Kolitsch A. // Phys. Stat. Sol. (a). 1983. Vol. 80. P. 211-222.
- [15] Гольцев В.П., Ходасевич В.В., Углов В.В., Кулешов А.К. // Вестник Белорусского ун-та. Сер. I. 1990. № 3. С. 23-26.

Научно-исследовательский институт
прикладных физических проблем
им. А.Н.Севченко
Минск

Поступило в Редакцию
12 июля 1993 г.