

# ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ФАЗ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫМИ ПУЧКАМИ ИОНОВ.

В.И. Реутов<sup>1</sup>, П.В. Горшков<sup>1</sup>, Г.Г. Бондаренко<sup>1,2</sup>, В.Ф. Реутов<sup>3</sup>, В.Н. Логинов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Московский государственный институт электроники и математики (технический университет)*; <sup>2</sup> *Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий МИЭМ(ТУ)*; <sup>3</sup> *Объединенный институт ядерных исследований, Дубна.*

E-mail: [bondarenko\\_gg@rambler.ru](mailto:bondarenko_gg@rambler.ru)

On the base of the developed method for irradiation of solids with multi-element ion beam it has been studied the process of forming (syntheses) of nanosize carbon-nitride boron clusters in a number of materials, such as aluminium alloys, carbon steel. Ion beam consisted of phase-formed atoms of carbon, nitrogen and boron. Irradiation has been performed in low-dose and low-temperature conditions

Известно широкое применение ионных пучков для легирования твердых тел различными элементами с целью формирования в облучаемых материалах заданных по размеру и плотности выделений вторичных фаз, определяющих их физические, химические и механические характеристики[1].

Отличительная особенность ионного легирования – это возможность легирования объекта любыми (без ограничений) атомами, в том числе, не растворимыми в материале данного объекта. Именно это обстоятельство и способствовало широкому применению принципов ионной модификации структуры с целью управления химическими, физическими и механическими свойствами различных материалов. Так, например, с целью упрочнения материалов используют ионно-индуцированное формирование как скоплений радиационных дефектов, так и мелкодисперсных выделений вторичных фаз. В последнем случае удается получать наибольший эффект как по величине упрочнения, так и по его термической устойчивости, что и определяет его успешное применение при решении многих практических задач. Обычно для этих целей используют облучение заданного объекта ионами такого химического элемента, который имеет способность образовывать с атомами облучаемого объекта химические соединения.

Наибольший же эффект в изменении физико-механических свойств твердых тел наблюдается, когда они облучаются двумя-тремя ионами различных химических элементов, которые при определенных температурах облучения или послерадиационного отжига, взаимодействуя друг с другом, образуют новые сложные по химическому составу (многокомпонентные) фазы выделений в матрице облучаемого объекта [2]. При этом для реализации формирования многокомпонентной фазы используют последовательное облучение объекта соответствующими ионами. Например, для формирования фазы типа BN (нитрид бора) объект последовательно облучают ионами бора и азота [3,4]. Естественно, для формирования, например, карбонитрида бора необходимо последовательное облучение ионами углерода, азота и бора.

Установлено, что для обеспечения условий формирования фаз (в том числе и многокомпонентных) из легирующих атомов необходимо, чтобы их концентрация превышала предел растворимости в решетке облучаемого материала. В этой связи флюенс данных частиц должен составлять по меньшей мере  $10^{17} \text{ см}^{-2}$ , что обычно и реализуется на практике. В этой связи требуется соответствующее время для облучения каждым из компонентов необходимых ионов. Т.е., например, для синтезирования трехкомпонентной фазы требуется трехкратное облучение объекта ионами каждого компонента при строго определенных энергиях для ионов каждого компонента. При этом важнейшим условием является точный подбор энергий для каждого из бомбардирующих ионов с целью формирования пространственно подобных профилей ионного легирования в облучаемом объеме образца.

Это обстоятельство требует наличия возможности контролируемо изменять энергию ускоряемых ионов в имплантере. В противном случае, как это реализовано в работе [5], когда используются ионы с нескоррелированными энергиями, пространственные профили легирования, например при двухэлементном облучении, сильно отличаются. В этом случае возникают физико-технические проблемы, как с подбором доз облучения, так и с неопределенностью роли области в конце пробега, легированной только одним видом ионов, на характеристики конечного продукта.

В работе [6] описан способ ионной имплантации, в котором формируют плазму многозарядных ионов в одном источнике, после чего экстрагируют из него пучок ионов, из которых затем выделяют необходимые ионы со строго одинаковым отношением масс к их заряду с помощью высокоразрешающего магнитного сепаратора с последующим направлением их на облучаемый объект. Однако в большинстве научных и практических случаев синтезирования в облучаемом объекте многоэлементных фаз требуется одновременная многоэлементная имплантация в него различных изотопов или ионов с различающимися величинами отношения массы к их зарядам. Это обстоятельство часто встречается в практике формирования многоэлементного пучка из многозарядных ионов, когда невозможно выбрать из них ионы со строго одинаковой величиной отношения их масс к их зарядам. Использование вышеописанного способа в работе [6] не позволяет реализовать возможность формировать многоэлементный пучок из ионов с различающимися (по крайней мере на 10%) величинами отношений их массы к их зарядам. Например, при синтезировании предельно твердой фазы карбонитрида бора (BNC) нельзя реализовать условия получения из многозарядной смеси ионов  $^{11}\text{B}^{4+}$  ( $11/4=2,75$ ),  $^{12}\text{C}^{4+}$  ( $12/4=3$ ) и  $^{14}\text{N}^{5+}$  ( $14/5=2,8$ ) ионы с одинаковыми величинами отношения их массы к их зарядам. Более того, эти трудности возникают и при многоэлементной имплантации ионов, полученных из изотопных элементов, например,  $^{11}\text{B}^{n+}$ ,  $^{16}\text{O}^{3,5,6+}$ ,  $^{19}\text{F}^{n+}$ ,  $^{57}\text{Fe}^{n+}$  и т.п., когда невозможно получить целые или одинаковые величины отношений их масс к их зарядам.

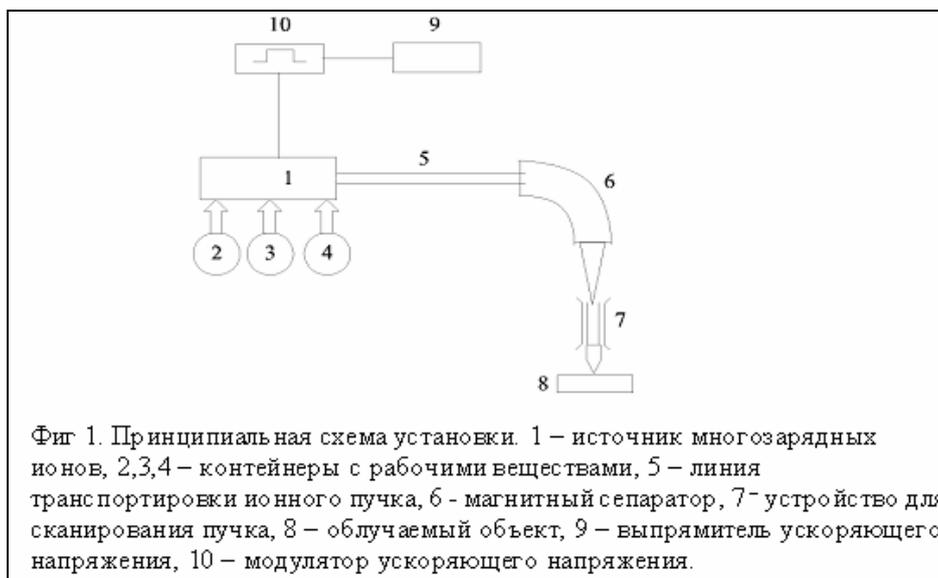
Основные недостатки используемых способов ионного легирования:

- необходимость большого времени при последовательном облучении объекта соответствующими ионами для достижения заданных их

концентраций при номинальных (не приводящих к чрезмерному радиационному разогреву облучаемого объекта) потоках ионов,

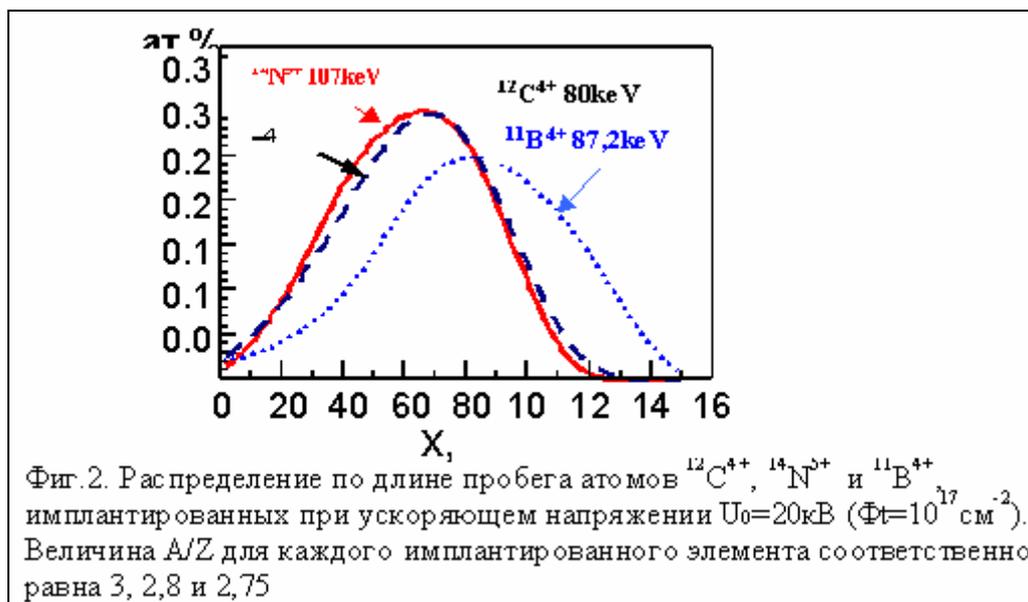
- невозможность из экстрагированной многоэлементной плазмы выделить и направить на облучаемый объект ионы с различающимся (по крайней мере до 10%) величинами отношения их массы к их зарядам.
- высокие температуры ( $>0,5T_{пл}$ ) облучения или послерадиационного отжига, необходимые для формирования заданных по размеру и плотности выделений, а также для обеспечения условий синтеза многокомпонентной вторичной фазы,
- большая дисперсия (разброс) выделений по размерам из-за флуктуационного механизма их зарождения,
- невозможность обеспечить условия формирования строго заданного наномикронного размера и высокой объемной плотности выделений,
- трудности получения некогерентных (с резкой межфазной границей) выделений нанометрического размера в кристаллической решетке облучаемого объекта.

Сущность используемого (предложенного в ОИЯИ) метода формирования и облучения многоэлементным пучком заключается в том, что в объеме камеры одного источника, соединенного по меньшей мере с двумя-тремя автономными дозаторами фазообразующих атомов, формируют из них многоэлементную плазму высокозарядных (вплоть до «голового» ядра) ионов. С помощью электрического поля, сформированного постоянным по величине ускоряющим напряжением, экстрагируют из плазмы многоэлементный пучок многозарядных ионов и направляют его в магнитный масс-сепаратор. Магнитный сепаратор с относительным разрешением не более 10% выделяет ионные компоненты фазообразующих атомов с различающимися не более чем на 10% относительно друг друга значениями величины отношения массы иона к их заряду. Поскольку магнитный сепаратор с пониженной разрешающей способностью формирует пучки каждого из выделенных ионов пространственно сдвинутыми относительно друг друга в фокальной плоскости магнитного сепаратора на величину, определяемую величиной его разрешения, то необходимо использовать систему пространственного сканирования сформированного многоэлементного пучка по бомбардируемой поверхности объекта. Сканирование пучка является необходимым условием для обеспечения формирования на облучаемой поверхности образца равномерного потока многоэлементных ионов, а, следовательно, равномерного и единовременного ввода в облучаемый объект требуемых легирующих элементов.



Рабочие вещества в необходимой пропорции из контейнеров (2), (3) и (4) подают в камеру источника многозарядных ионов (1). В камере формируется многоэлементная плазма многозарядных ионов. Пучок многозарядных ионов экстрагируют из ионного источника с энергией, которая задается выпрямителем ускоряющего напряжения (9). В соответствии с первым способом, после прохождения линии транспортировки (5) и магнитного сепаратора (6), из многоэлементного пучка выделяются ионы с величинами отношения их массы к их заряду, отличающимися не более чем на 10%. При этом фокусы каждого из ионов пространственно смещены в фокальной плоскости сепаратора, перпендикулярной к пучку. В этой связи необходимо обеспечить условия сканирования выделенного магнитным сепаратором многоэлементного пучка с помощью сканирующего устройства (7) вдоль поверхности облучаемого объекта (9).

Ионы с различной величиной отношения их массы ( $A$ ) к их заряду ( $Z$ ), например,  $^{11}\text{B}^{4+}$  ( $A_{\text{B}}/Z_{\text{B}}=2,75$ ),  $^{12}\text{C}^{4+}$  ( $A_{\text{C}}/Z_{\text{C}}=3$ ),  $^{14}\text{N}^{5+}$  ( $A_{\text{N}}/Z_{\text{N}}=2,8$ ) могут быть одновременно направлены на объект при постоянном ускоряющем напряжении ( $U_0$ ) и использовании магнитного сепаратора с величиной относительной разрешающей способностью ниже 10%. При этом, в условиях сканирования многоэлементного пучка по облучаемой поверхности объекта, обеспечиваются условия формирования в нем пространственно подобных профилей ионного легирования (Фиг.2)]



Известно, что для зарождения, роста и синтезирования аналогичных выделений необходимы достаточно высокие температуры облучения или послерадиационного отжига. При этом из-за флуктуационного механизма зарождения фаз из пересыщенного твердого раствора практически невозможно обеспечить очень важное условие – формирование монодисперсных (одномерных) нановыделений высокой объемной плотности. Именно монодисперсные выделения высокой объемной плотности (около  $10^{19}\text{см}^{-3}$ ) могут вызвать максимальное упрочнение твердого тела, а также быть «удобными» для формирования магнитных наноэлементов в ячейках памяти. Для решения данной сложнейшей проблемы необходимо тем или иным способом решить задачу разделения этапа зарождения нановыделений от этапа их роста.

Поставленная цель будет достигнута с помощью совместного использования разработанной в ОИЯИ, г.Дубна методики формирования многоэлементного пучка в ионном источнике типа ЭЦР (электронно-циклотронный резонанс), состоящего из атомов фазообразующих элементов (углерода, азота и бора). Это **необходимое условие** для накопления и последующего синтезирования карбонитридной фазы бора в облучаемых материалах (модельного, например, алюминия и малоуглеродистой стали). **Достаточным условием** является одновременное накопление атомов фазообразующих элементов в исследуемых объектах с предварительно сформированной в них упорядоченной сверхрешеткой гелиевых пор.

Введение в процесс ионного легирования дополнительного облучения ионами инертного газа позволяет формировать в облучаемом объеме материала нанометрические комплексы «атомы газа+вакансии», например, в виде газовых нанопор. Эти газовые нанопоры являются местом накопления легирующих атомов при одновременном или последующем облучении объекта ионами фазообразующих элементов как в процессе их динамического заполнения легирующими атомами в процессе облучения, так и за счет эффективного их геттерирования поверхностью нанопор. Т.е. поверхность нанопор является центром одновременного зарождения выделений, а объем нанопор

представляется для их роста. При этом размер и плотность выделений контролируются соответствующими параметрами газовых нанопор, которые в свою очередь определяются условиями облучения (доза, интенсивность, температура). Более того, чрезвычайно высокое давление газа в нанопоре (сотни тысяч атмосфер) может также способствовать синтезированию в них новых фаз при более низких температурах облучения или послерадиационного отжига.

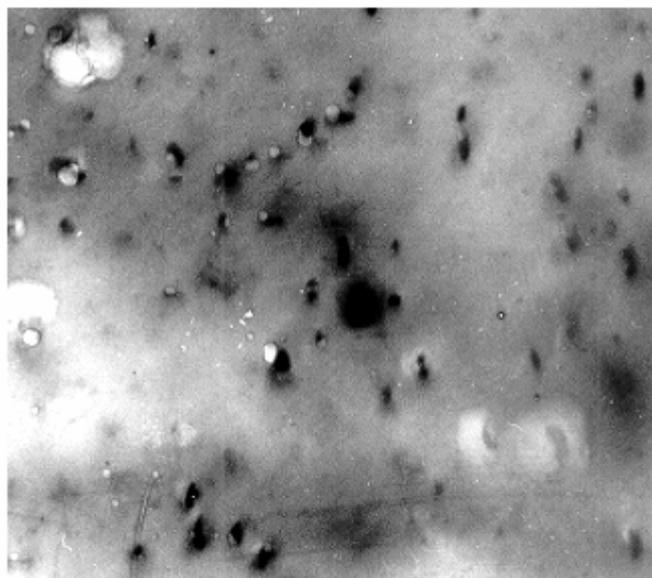
Наиболее удобными с практической точки зрения реализации предлагаемого способа являются атомы гелия. Источники  $He^+$  обладают высоким уровнем потока частиц, что позволяет эффективно за короткие времена достигать требуемых высоких (1-10 ат.%) концентраций атомов гелия в облучаемом объеме объекта. Более того, ионы He обладают большим проективным пробегом, что обеспечивает его внедрение в облучаемый объект на большие глубины, стимулируя диффузию туда фазообразующих элементов.

Известно [3], что гелиевые поры в твердых телах могут зарождаться и расти даже при комнатной температуре облучения. При этом они формируют ансамбль пор с высокой ( $>10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) плотностью и размерами в интервале 1-2 нм. При определенных условиях облучения они формируют в облучаемой матрице материала упорядоченную сверхрешетку нанопор, что обеспечивает их максимально возможную объемную плотность при минимальных размерах.

Было показано, что, атомы He стимулируют перераспределение легирующих элементов в решетке материала [4], инициируют образование выделений [5], способствуют синтезу фаз, например, нитрида бора [6], а их скопления в виде гелиевых пор эффективно геттерируют легирующие элементы, например, углерод [7]. Особо отметим, последнее неожиданное обстоятельство - в настоящее время оно эффективно используется для очистки кремния от примесей переходных металлов [8].

Таким образом, имеет место необходимый и достаточный комплекс достоверных экспериментальных фактов, свидетельствующих о стимулированной диффузии примесей и инициировании зарождения и роста выделений вторичных фаз как в присутствии подвижных комплексов атом «гелия+вакансия», так и в их скоплениях в виде гелиевых нанопор. Именно эти обстоятельства и дают полное основание утверждать о возможной практической реализации предлагаемого способа для ускоренного и контролируемого процесса фазообразования в ионно-облучаемых материалах в присутствии газонаполненных нанопор. Использование эффективной геттерирующей способности гелиевых нанопор, приводящей к «очистке» решетки материала от примесей (легирующих элементов) (на наш взгляд, это должно быть исследовано) не требует выполнения одного из условий образования фаз – создания пересыщенного твердого раствора. Поэтому для заполнения объема гелиевых нанопор (объем которых не превышает 0,01-0,1%) требуется значительно меньшая концентрация легирующих элементов. Это в свою очередь требует соответственно меньшего количества легирующих элементов в объеме материала, а, следовательно, меньшего флюенса частиц, т.е. меньшего времени облучения. Например, чтобы заполнить фазообразующим

элементом объем газовых нанопор диаметром 1 нм и плотностью  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  в облучаемом объеме объекта порядка  $10^{-5} \text{ см}^{-3}$  необходимо облучение ионами фазообразующего элемента до флюенса около  $3 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Это на три-четыре порядка меньше, чем в случае облучения объекта ионами фазообразующих элементов в отсутствие газовых нанопор. Размер, плотность и распределение газовых нанопор в облучаемом объеме объекта задаются и контролируются параметрами облучения ионами инертных газов (поток ионов и дозой облучения), а также температурой облучения или послерадиационного отжига.



Образование выделений карбида железа на гелиевых порах в углеродистой стали типа У6

На фиг.3 приведен пример зарождения и роста карбидной фазы на гелиевых порах в углеродистой стали, легированной гелием, показывающий способность гелиевых пор служить центром зарождения новых фаз..

Таким образом, имеющиеся результаты прямо свидетельствуют о значительном стимулировании диффузии легирующих атомов в присутствии атомов гелия, о геттерирующей способности гелиевых нанопор и о преимущественном зарождении на них вторичных фаз. Кроме того, есть основания полагать о возможности синтеза новых фаз в гелиевых нанопорах в условиях высокого газового давления в них (что также будет предметом исследования).

Предлагаемый способ обеспечивает по сравнению с существующими способами следующие преимущества:

- контролируемый и воспроизводимый процесс формирования выделений вторичных фаз с заданной дисперсностью, размерами и плотностью, поскольку они контролируются известными аналогичными параметрами газовой пористости,
- значительное уменьшение флюенса ионов фазообразующих элементов, т.е. уменьшение времени облучения,

- уменьшение температуры облучения или послерадиационного отжига за счет обеспечения условий радиационно-стимулированной диффузии фазообразующих элементов,

- возможность формирования наноразмерных некогерентных фаз, что важно для модификации свойств полупроводников и сверхпроводников.

1. R.S.Nelson. Improvements in or relating to semiconductors and methods of doping semiconductors. Patent UK 1 269 359, 1968.
  2. K.Farrell. Experimental effects of helium on cavity formation during irradiation-a review. Radiation Effects. 1980, v.53,3/4, (175-194).
  3. А.Г.Залужный, Ю.Н.Сокурский, В.Н.Тебус. Гелий в реакторных материалах. М., Энергоатомиздат, 1988, 224с.
  4. Ш.Ш.Ибрагимов, В.Ф.Реутов, А.М.Ильин, В.В.Зашквара. Оже-спектроскопия поверхности разрушения стали X18H10T, легированной гелием и водородом. Radiation Effects Letters, 1983, 76(5), (173-178).
  5. В.Ф.Реутов, Ш.Ш. Ибрагимов, С.П. Вагин, Б.Д. Уткелбаев. Влияние гелия на образование выделений в стали 0X16H15M3B. Rad.Effects. 1986, 97, N 1-2, (149-154).
  6. В.Ф.Реутов, Ш.Ш.Ибрагимов, А.М.Ильин. Оже-спектроскопия поверхности разрушения стали 09X16H15M3B, облученной альфа-частицами. Rad.Effects Express. 1987, N1, (9-14).
  7. В.Ф.Реутов, В.К.Семина, А.С.Сохацкий. Электронномикро-скопическое исследование углеродистой стали, насыщенной гелием и подвергнутой послерадиационной фазовой перекристаллизации. Металлы. №1, 2000, (124-126).
- V.Raineri, P.G.Fallica, G.Percolla and et.al. Gettering of metals by voids in silicon. J.Appl. Phys. 78 (6), 1995, (3727-3735)