Письма в ЖЭТФ, том 94, вып. 2, с. 116 – 119 © 2011 г. 25 июля

Ионная имплантация в металлы с одновременным электронным облучением

С. Н. Звонков, С. Н. Коршунов, Ю. В. Мартыненко[1], И. Д. Скорлупкин

НИЦ "Курчатовский институт", 123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 20 мая 2011 г.

Обнаружено изменение распределений атомов азота и углерода, имплантированных с энергиями 10 и 30 кэВ, по глубине образцов из никеля и нержавеющей стали в результате сопутствующего облучения электронами с энергией 1 кэВ. Вместо одного максимума распределения появляются два максимума, один ближе к поверхности, а второй на большей глубине, чем при имплантации без электронного облучения. Влияние электронного облучения объясняется образованием в системе атомов примеси зоны, находящейся выше уровня Ферми, в которую электроны металла переходят в результате возбуждения бомбардирующими электронами. Электроны в этой зоне имеют достаточно большое время жизни и увеличивают подвижность атомов примесей.

Введение. Традиционно считалось [1], что облучение электронами может создавать дефекты в металлах, только если их энергия достаточна для смещения атомов в решетке металла. Таким образом, энергия электрона должна превышать ~ 0.5 МэВ. Электроны с меньшей энергией возбуждают только электроны. В металлах электронные возбуждения релаксируют в результате Оже-переходов из зоны проводимости за времена $\sim 10^{-15}$ с [2] значительно меньшие, чем период колебаний атомов в решетке ($\sim 10^{-13}$ с). Действительно, время Оже-перехода $\tau_A = 1/n_e\sigma v$, где $n_\mathrm{e} \sim 3\cdot 10^{23}\,\text{см}^{-3}$ – плотность электронов проводимости, $v \sim 10^8$ см/с – скорость электронов в зоне проводимости, $\sigma \sim r_\mathrm{D}^2 \sim 10^{-16}\,\text{см}^{-2}$ – сечение взаимодействия двух электронов с Оже-переходом, r_D – дебаевский радиус экранирования. Тогда $\tau_A \sim 10^{-15}\,\text{с} \ll \nu^{-1} \sim 10^{-13}$ с. Поэтому полагалось, что облучение электронами малых энергий не может повлиять на поведение атомов, в частности на диффузию легирующих атомов в металлах и, следовательно, на распределение по глубине внедряемых атомов при ионной имплантации в металлы. В то же время в полупроводниках, где плотность электронов в зоне проводимости значительно меньше и время релаксации возбуждений больше $\sim 10^{-8}$ с, электронные возбуждения ускоряют диффузию дефектов и легирующих примесей [3, 4]. Это объясняется меньшими энергиями активации диффузии и связи легирующих атомов в ловушках для заряженных дефектов и примесей. В работе [5] было показано, что при одновременном облучении графита электронами с энергией 0.05–3 кэВ и ионами H^+ с энергией 10–20 кэВ коэффициент распыления в несколько раз больше, чем при облучении только ионами H^+, причем при облучении одними электронами распыление отсутствует. Плотность электронов проводимости в графите составляет в среднем $\sim 10^{19}\,\text{см}^{-3}$. Однако в базисных плоскостях она почти достигает величин, близких к значениям в металлах [6]. Поэтому в графите можно также ожидать быстрой Оже-релаксации электронных возбуждений. Обнаруженное влияние облучения электронами малых энергий на распыление графита побудило провести исследования влияния одновременного облучения электронами и ионами на распределение по глубине внедренных атомов в металлах.

В работе представлены результаты исследования распределения внедренных атомов азота и углерода по глубине образцов из никеля и нержавеющей стали при одновременном облучении образцов высокоэнергетическими (10 и 30 кэВ) ионами N^+, C^+ и электронами с энергией 1 кэВ.

Методика эксперимента. Для исследования использованы плоские образцы ($15\times 15\times 1.5\,\text{мм}^3$) из технического никеля марки НП-1 и аустенитной стали 12Х18Н10Т, отожженные ($T = 1170$ К, $t = 1$ ч) в вакууме (10^{-3} Па). Поверхность образцов подготавливалась стандартными методами механической и электролитической полировки.

Ионно-электронное облучение мишеней проводилось на ускорителе ИЛУ [7], в приемной камере которого была размещена электронная пушка. Образцы-мишени устанавливались на медной изолированной платформе, охлаждаемой водой (рис. 1). Электронная пушка крепилась к фланцу приемника ионов под углом 30° к оси ионного пучка, перпендикулярной поверхности образца. Температура измерялась платиново-родиевой термопарой,

[1]e-mail: martyn@nfi.kiae.ru

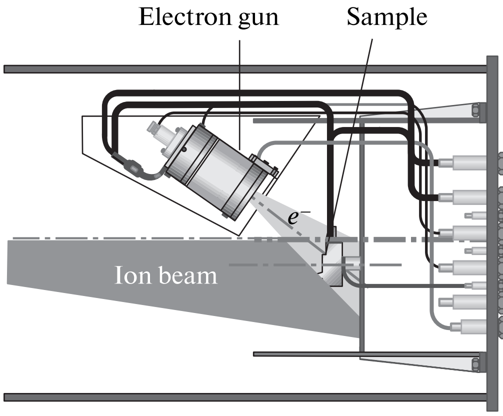

Рис. 1. Схема эксперимента по одновременному облучению образцов ионным и электронным пучками

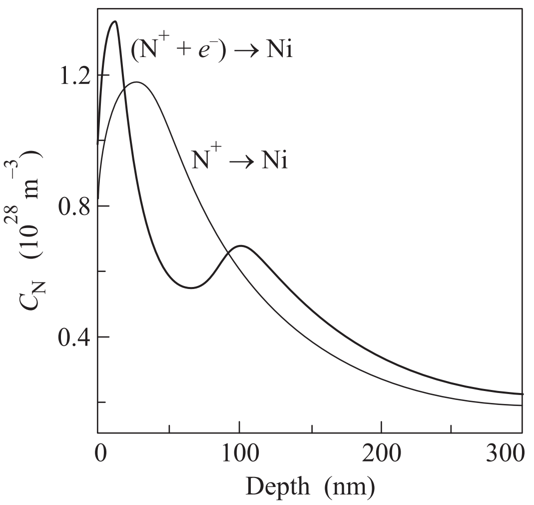

Рис. 2. Профили распределения азота в Ni после облучения ионами N^+ (10 кэВ, $4 \cdot 10^{21}$ м$^{-2}$, 300 К) и электронами (1 кэВ, 150 мкА/см^2)

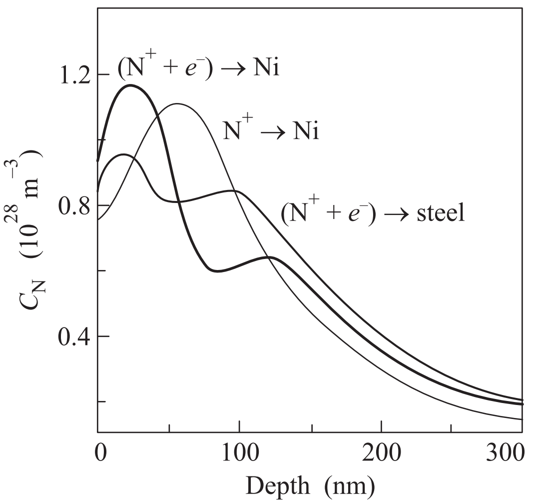

Рис. 3. Профили распределения азота в Ni и стали 18–10 после облучения ионами N^+ (30 кэВ, $4 \cdot 10^{21}$ м$^{-2}$, 300 К) и электронами (1 кэВ, 150 мкА/см^2)

прикрепленной к образцу. Плотности электронного и ионного токов регистрировались с помощью специальных реперных пластин, расположенных на платформе и диафрагме перед образцом соответственно. В экспериментах были использованы следующие комбинации ионно-электронного облучения: ионы N^+ (10 кэВ, $4 \cdot 10^{21}$ м$^{-2}$, 50 мкА/см^2) + e^- (1 кэВ, 150 мкА/см^2); ионы N^+ (30 кэВ, $4 \cdot 10^{21}$ м$^{-2}$, 50 мкА/см^2) + e^- (1 кэВ, 150 мкА/см^2); ионы C^+ (10 кэВ, $4 \cdot 10^{21}$ м$^{-2}$, 50 мкА/см^2) + e^- (1 кэВ, 150 мкА/см^2); ионы C^+ (30 кэВ, $4 \cdot 10^{21}$ м$^{-2}$, 50 мкА/см^2) + e^- (1 кэВ, 150 мкА/см^2). Температура образцов в процессе ионно-электронного облучения не превышала 300 К. Профили распределения атомов углерода и азота по глубине получены методом Оже-анализа на спектрометре PHI 548 с послойным распылением поверхности анализируемого материала ионами Ar^+ (3 кэВ).

Экспериментальные результаты. Трансформация профилей распределения имплантированного азота и углерода в никеле под действием электронного пучка наглядно продемонстрирована на рис. 2–5.

Воздействие электронного пучка приводит к появлению двух максимумов в распределении имплантированных атомов по глубине независимо от энергии ионного облучения (рис. 2, 3), вида ионов (рис. 3, 5) и материала мишени (рис. 3). Первый пик, расположенный вблизи поверхности материала на глубинах от 10 до 40 нм в зависимости от энергии и вида ионов, является наиболее ярко выраженным максимумом с концентрацией атомов азота и углерода в диапазоне $(1.15-1.35) \cdot 10^{28}$ м$^{-3}$.

Второй, менее выраженный пик, находится на глубине 100–150 нм и имеет величину максимальной концентрации атомов азота и углерода около $(0.6-0.7) \cdot 10^{28}$ м$^{-3}$. Для стали различие концентраций внедренных атомов в максимумах незначительно (не превышает величины $0.15 \cdot 10^{28}$ м$^{-3}$).

Обсуждение результатов. Для объяснения полученных результатов мы полагаем, что, как и в полупроводниках, увеличение подвижности атомов примеси связано с электронными возбуждениями, возникающими при электронном облучении. При этом для заметного эффекта необходимо, чтобы плотность электронных возбуждений на атомах примеси была достаточно велика. Это невозможно при тех временах жизни, оценки которых приведены во введении для индивидуальных возбуждений. Однако ес-

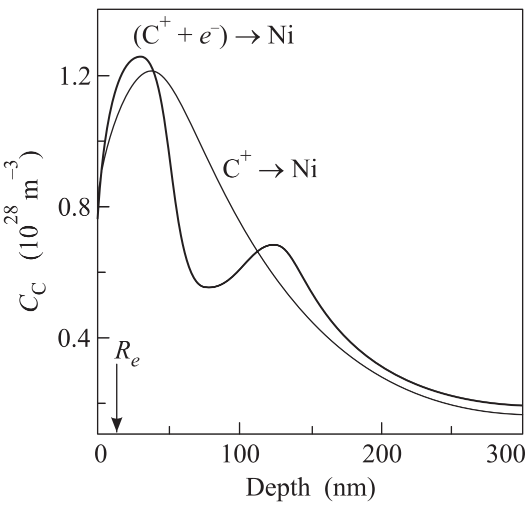

Рис. 4. Профили распределения углерода в Ni после облучения ионами C^+ (10 кэВ, $4 \cdot 10^{21}$ м$^{-2}$, 300 К) и электронами (1 кэВ, 150 мкА/см^2). Стрелка указывает глубину проникновения электронов

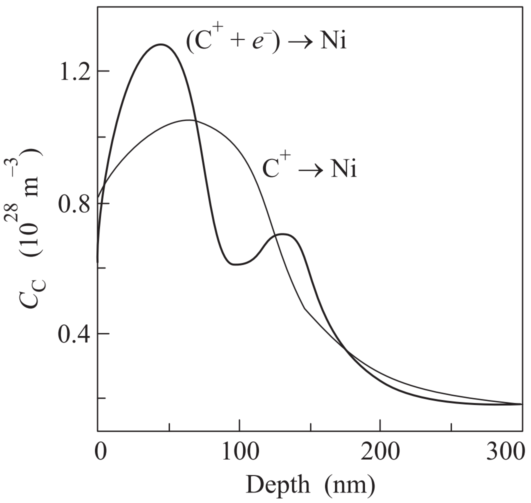

Рис. 5. Профили распределения углерода в Ni после облучения ионами C^+ (30 кэВ, $4 \cdot 10^{21}$ м$^{-2}$, 300 К) и электронами (1 кэВ, 150 мкА/см^2)

ли концентрация примесей N достаточно велика, то в подсистеме примесей возникают электронные зоны. Критерием возникновения зон в системе атомов примеси можно считать условие, когда время Оже-релаксации τ_A больше времени жизни возбуждения τ_l на одном атоме примеси, которое определяется тунелированием на соседний атом примеси. Используя для оценок проницаемость барьера, получим условие

$$\tau_A > \tau_e \exp\{2N^{-1/3}h^{-1}[2m(U-E)]^{1/2}\}, \qquad (1)$$

где τ_e – период движения электрона в потенциальной яме у атома примеси, h – постоянная Планка. При высоте барьера $U - E \approx 1$ эВ условие (1) дает минимальную оценку концентрации примеси, необходимой для обобществления возбуждения, $N > 10^{21}$ см$^{-3}$. Подтверждением появления зоны электронов, обусловленной атомами примеси, является то, что действие электронной бомбардировки наблюдается значительно глубже проникновения первичных электронов (фактически на глубине слоя, где концентрация примеси удовлетворяет условию (1)).

Наиболее вероятно тунелирование на соседний атом примеси. Обмен электронами между соседними атомами приводит к появлению ковалентной составляющей в зарядовой плотности. В работах [8, 9] квантовомеханическими расчетами было обнаружено такое распределение плотности заряда в системе металл–водород. При этом было показано, что образуются зоны со связывающими и антисвязывающими состояниями. Зона антисвязывающих состояний лежит выше уровня Ферми E_F, а зона связывающих состояний ниже уровня Ферми. Полагаем, что такая же электронная структура возникает и в системах других атомов примеси, в частности в системах атомов азота и углерода в никеле и в нержавеющей стали. Зона состояний ниже поверхности Ферми быстро заполняется электронами проводимости металла. Электроны, возбужденные в зону над поверхностью Ферми, могут релаксировать только в результате Оже-перехода на поверхность Ферми при столкновениях друг с другом. Релаксация Оже-переходом на поверхность Ферми происходит со скоростью

$$w = (n^2\sigma v)f(1-f), \qquad (2)$$

где n – плотность электронов в зоне над поверхностью Ферми, f – функция Ферми, $f(1-f) = T/E_F$, σ – сечение Оже-перехода на поверхность Ферми при столкновениях возбужденных электронов. Бомбардирующие электроны возбуждают электроны в зону над уровнем Ферми со скоростью

$$q = j\nu/R, \qquad (3)$$

где j – плотность тока, ν – число возбуждений, производимых одним бомбардирующим электроном, R – пробег ионов. Хотя пробег бомбардирующих электронов, ~ 10 нм, много меньше пробега ионов, $R \sim 100$ нм, после накопления концентрации примесей, достаточной для образования зон в подсистеме атомов примеси возбужденные электроны вследствие большой подвижности заполняют всю область, где существует достаточная концентрация примесей. Приравнивая скорость образования возбуждений $\bar{q}$ и скорость девозбуждения $\bar{w}$, получим концентрацию электронов, возбужденных в зону подсистемы примесей над поверхностью Ферми:

$$n = \{q\mathrm{E_F}/T\sigma v\}^{1/2} \sim 10^{16}\,\text{см}^{-3}. \quad (4)$$

В предположении, что увеличение подвижности атомов примеси связано с электронными возбуждениями, эффективный коэффициент диффузии атомов примеси равен

$$D_{\text{ef}} = (1 - n/N)D_0 + n/ND_{\text{exc}}, \quad (5)$$

где D_0 – коэффициент диффузии атома примеси без возбужденного электрона, D_{exc} – коэффициент диффузии атома примеси, около которого находится возбужденный электрон. Очевидно, что заметный эффект изменения распределения атомов примеси при облучении электронами означает, что $D_{\text{ef}} > D_0$, то есть $n/N_i > D_0/D_{\text{ex}} = \exp(-\Delta E_D/T)$, где ΔE_D – изменение энергии активации диффузии атома примеси при нахождении около него возбужденного электрона. При концентрации возбужденных электронов $n \sim 10^{16}\,\text{см}^{-3}$ необходима величина $\Delta E_D \approx 0.4$ эВ. Эта величина меньше, чем характерные энергии активации атомов примеси, например энергия активации диффузии азота в железе ($E_D \approx 2$ эВ).

Отсюда следует, что облучение электронами увеличивает подвижность имплантируемых атомов примеси. При этом, по аналогии с системой водород–металл [6], зона, в которую возбуждены электроны, может соответствовать антисвязанному состоянию. Это приводит к отталкиванию атомов примеси и их диффузии из области максимума распределения. Образование максимума у поверхности обусловлено взаимодействием с поверхностью. Максимум распределения на большей глубине при облучении электронами, возможно, свидетельствует об отсутствии зоны электронов над поверхностью Ферми при малых концентрациях примеси.

Заключение. Обнаружено изменение распределения имплантированных атомов азота и углерода по глубине образцов из никеля и нержавеющей стали в результате их облучения электронами. Появляются два максимума распределения, один ближе к поверхности, а второй на большей глубине, чем при имплантации без электронного облучения. Влияние электронного облучения объясняется образованием в системе примесных атомов зоны, находящейся выше уровня Ферми, в которую электроны металла переходят в результате возбуждения бомбардирующими электронами. Электроны в этой зоне имеют достаточно большое время жизни и обусловливают увеличение подвижности атомов примесей.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 09-08-01220-а).

1. Г. А. Бете, Ю. Ашкин, *Прохождение излучения через вещество. Экспериментальная ядерная физика.* Пер. с англ., под ред. Э. Сегре, ч. 2, М.: Изд. Иностр. лит., 1955.
2. Э. С. Парилис, *Эффект Оже*, Ташкент: Фан, 1969.
3. S. T. Pickraux and F. L. Vook, Radiation Effects **11**, 179 (1971).
4. В. С. Вавилов, Н. П. Кекелидзе, Л. С. Смирнов, *Действие излучений на долупроводники*, М.: Физматлит, 1988.
5. М. И. Гусева, С. М. Иванов, А. Н. Мансурова, Физика плазмы **4**, 97 (1986).
6. M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, Advances in Physics **30**(2), 139 (1981).
7. В. М. Гусев, Н. П. Бушаров, С. М. Нафтулин, Приборы и техника эксперимента **4**, 19 (1969).
8. V. M. Silkin, I. P. Chernov, and P. M. Echenique, Phys. Rev. B **76**, 245105 (2007).
9. И. П. Чернов, Ю. М. Коротеев, В. М. Силкин, Ю. И. Тюрин, ДАН **420**(6), 758 (2008).