

Объяснить поведение кривых можно тем, что суммарным эффектом влияния теплового расширения решетки и фононных процессов рассеяния является сдвиг уровней термов  ${}^4F_{3/2}$  и  ${}^4I_{11/2}$  (см. рис.2) при повышении температуры в сторону малых энергий, причем верхние компоненты уровней смещаются сильнее нижних. Из анализа работ [4,5], в которых рассмотрены спектры поглощения и люминесценции, соответствующие переходам  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ , видно, что при низких температурах все уровни смещаются почти синхронно, т.е. зазор между уровнями уменьшается очень слабо, этим и объясняется малый наклон кривых в нашем случае. Вероятно, аналогично поведению уровней  ${}^4F_{3/2}$ ,  ${}^4I_{9/2}$ , начиная с 300 К штарковские компоненты уровней  ${}^4F_{3/2}$  и  ${}^4I_{11/2}$ , между которыми осуществляется переход, соответствующий той или иной полосе люминесценции, могут смещаться неодинаково: верхняя — сильнее, нижняя — слабее. Соответственно на графиках наблюдается увеличение наклона кривой, а линии люминесценции смещаются в длинноволновую область. Для некоторых расщеплений есть свой порог температур (500–800 К), когда оба уровня вообще перестают смещаться. В этом случае наблюдается процесс насыщения, когда при больших температурах смещения линий не происходит. Эффект насыщения в нашем случае проявляется только для ГСГГ, поэтому его и лучше описывать сигмоидальной функцией (рис.3, кривая 4).

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод, что по полуширине и смещению полос люминесценции кристаллов АИГ:Nd<sup>3+</sup> и ГСГГ: Sr<sup>3+</sup>:Nd<sup>3+</sup> возможно определить температуру с точностью 1–3°C в интервале от 293 до 563 К. Причем точность определения температуры по спектрам люминесценции ГСГГ: Sr<sup>3+</sup>:Nd<sup>3+</sup> выше (1°C), т.е. этот кристалл в дальнейшем можно использовать для определения температуры при изучении физико-химических свойств вещества при высоких давлениях и температурах, когда другой метод невозможен.

1. Iwasaki H., Sueho S., Shimomura O. New modification of the high-temperature x-ray diamond anvil press and an accurate method of pressure-temperature determination. Tokyo, 1986.

2. Павловский А.И., Таценко О.М. Письма в ЖТФ. 1986. 12. №22.

3. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М. 1976.

4. Koningstein J. A., Geusic J. E. Phys. Rev. 1964. 136. A 711.

5. Корневский Л.М., Островская А.К., Сазонова С.Н., Скоробогатов К.В. // Спектроскопия кристаллов. М. 1970.

Поступила в редакцию 24.06.96.

УДК 539.12.04

В.В.УТЛОВ, Ю.А.ФЕДОТОВА, В.В.ХОДАСЕВИЧ

## ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ БОРА И АЗОТА В ТОНКИЕ ПЛЕНКИ ЖЕЛЕЗА

Thin iron films were subjected to monoelemental and successive nitrogen and boron implantation and investigated using Mössbauer and Auger spectroscopy. In-bulk redistribution of implanted elements after successive implantation in comparison with monoelemental one was observed.

### Введение

Для улучшения твердости и износостойкости железа и сталей широко (однако сравнительно недавно) используется моноэлементная имплантация азота и бора [1–5]. Исследование происходящих при этом процессов свидетельствует о формировании боридов и нитридов различного состава в имплантированных материалах. Установлено также, что формирование новых фаз и распределение имплантированных элементов по глубине определяется дозой, плотностью тока, энергией и температурой образца. Последовательная имплантация указанных элементов улучшает механические характеристики материалов по сравнению с моноэлементной имплантацией. Однако, в отличие от моноэлементной имплантации, процессы, происходящие при последовательной имплантации, носят более сложный характер и

изучены значительно меньше. Обычно с целью модификации свойств железа и сталей используются дозы имплантации  $\geq 1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> для достижения концентраций бора и азота более 10 ат.%, что приводит к формированию нитридных, боридных и боронитридных фаз в имплантированных слоях [1,5–7]. Влияние малых концентраций бора (<10 ат.%) на фазовый состав при последовательной имплантации изучено мало. Задачей исследований, представленных в данной работе, является изучение влияния малых концентраций бора на распределение азота и формирование нитридов в железе при последовательной имплантации бора и азота.

### Материал и методика

Тонкие пленки железа (80 нм), нанесенные методом электронно-лучевого осаждения на подложки кремния, были имплантированы ионами бора и азота дозами  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> соответственно с энергией 40 кэВ при средней плотности тока  $< 4 \mu\text{А/см}^2$ . Проведена как последовательная, так и моноэлементная имплантация ионов бора и азота.

Фазовый состав исследовался методом конверсионной электронной мессбауэровской спектроскопии (КЭМС). Метод позволяет анализировать область глубиной до 100 нм, что определило толщину пленок железа (80 нм), используемую в данном эксперименте. Полученные спектры обрабатывались на основе сверхтонких параметров (изомерный сдвиг, квадратное расщепление и магнитное поле) по методу наименьших квадратов в приближении лоренцевой формы линии.

Распределение имплантированных элементов по глубине контролировалось методом электронной Оже-спектроскопии (ОЭС).

### Результаты и их обсуждение

**Фазовый состав.** Мессбауэровские спектры исходного и облученного бором образцов представлены на рис.1. Как следует из рис.1б, имплантация бора дозой  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> не приводит к заметным изменениям фазового состава имплантированного образца по сравнению с исходным. Мессбауэровский спектр образца, облученного азотом (рис.1в), свидетельствует о существенном изменении его фазового состава в результате имплантации. Указанный спектр представляет собой суперпозицию отдельных спектров, соответствующих магнитным фазам  $\alpha$ -Fe ( $H=330$  кГс [8]),  $\alpha'$ -мартенсита ( $H=304$  кГс [1]),  $\epsilon$ -Fe<sub>3-x</sub> ( $x=0,3$ ,  $H=273$  кГс,  $205$  кГс  $70$  кГс [9]) и парамагнитной фазе  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N [9], образующимся при имплантации азота. Парциальные вклады каждой из указанных фаз в рассматриваемый спектр представлены в таблице.

Спектр образца, последовательно имплантированного бором и азотом, приведен на рис.1г. Данный спектр может быть также разложен на компоненты, соответствующие фазам  $\alpha$ -Fe,  $\alpha'$ -мартенсита,  $\epsilon$ -Fe<sub>3-x</sub> ( $x=0,3$ ) и  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N. Из рисунка видно, что спектр данного образца существенно отличается от спектра, полученного в случае моноэлементной имплантации азота (см. рис.1в). Это различие объясняется значительным уменьшением парциального вклада образующихся нитридных фаз и исчезновением мартенситной фазы в результате последовательной имплантации (см. таблицу).

Относительное содержание фаз, образующихся при моноэлементной и последовательной имплантации бора и азота дозами соответственно  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>

Фазовый состав	Режим облучения	
	$2 \cdot 10^{16}$ ион/см <sup>2</sup>	$1 \cdot 10^{16}$ ион/см <sup>2</sup> + $2 \cdot 10^{17}$ ион/см <sup>2</sup>
$\alpha$ -Fe	24	40
$\alpha'$ -мартенсит	5	—
$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> N	11	6
$\epsilon$ Fe <sub>3-x</sub> N ( $x=0,3$ )	64	54

**Распределение бора и азота.** Концентрационные профили распределения элементов по глубине в исходном и имплантированных образцах представ-

лены на рис.2. Как следует из рис.2а, исходный образец представляет собой пленку железа толщиной 80 нм на подложке кремния. В поверхностном слое исходного образца (<5 нм) зафиксировано высокое содержание углерода (~15 ат.%), которое на глубине ~5 нм уменьшается до 1,5 ат.%. Концентрационный профиль бора после моноэлементной имплантации представлен на рис.2б. Максимальная концентрация бора (~7 ат.%) отмечена на глубине ~65 нм, что практически совпадает со средним проективным пробегом  $R_p$ , равным 60 нм и рассчитанным с использованием программы TRIM [10]. При этом теоретически рассчитанное значение среднеквадратичного разброса пробегов  $\Delta R_p$  составило 36 нм. Распределение азота в пленке железа после моноэлементной имплантации представлено на рис.2в. Максимум концентрационного пика, составляющий 13 ат.%, расположен на глубине ~40 нм, что совпадает с теоретически рассчитанными данными ( $R_p=42$  нм,  $\Delta R_p=26$  нм). Однако близкая к гауссовой форма распределения азота нарушается в поверхностной области ~10 нм, где наблюдается резкое увеличение концентрации азота до 10 ат.%. Следует отметить, что после моноэлементной имплантации бора и азота наблюдалось увеличение толщины слоя с высоким содержанием углерода до ~15 нм и ~10 нм соответственно по сравнению с исходным образцом (рис.2а-в).

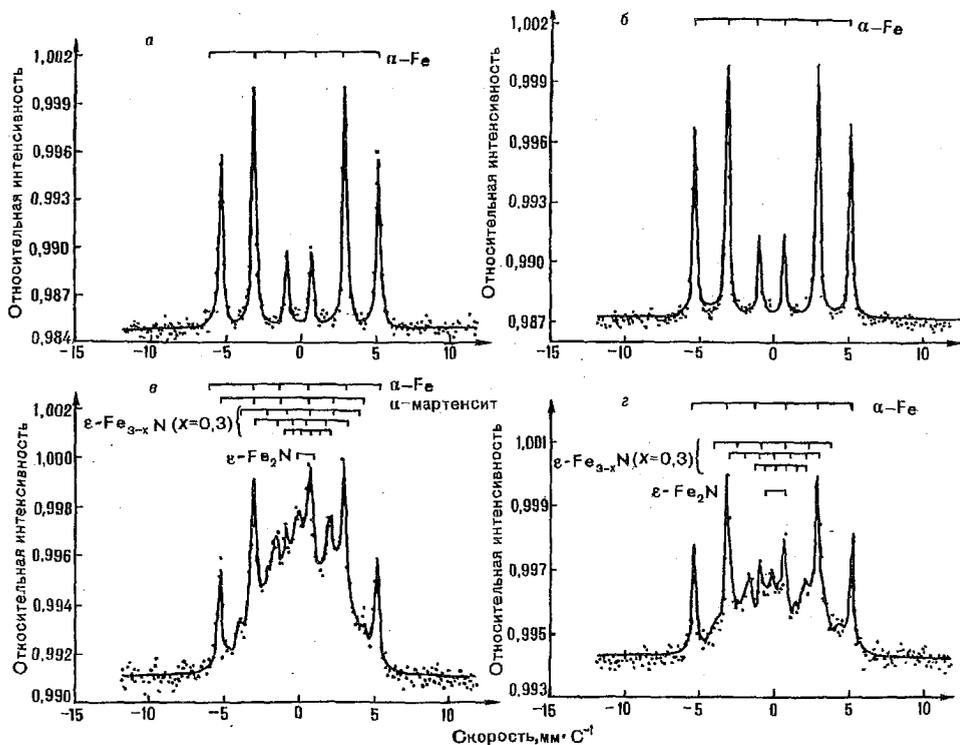


Рис.1. Мессбауэровские спектры исходной пленки железа (а) и пленок, облученных бором и азотом дозами  $1 \cdot 10^{16} \text{ B}^+/\text{см}^2$  (б),  $2 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{см}^2$  (в) и  $1 \cdot 10^{16} \text{ B}^+/\text{см}^2 + 2 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{см}^2$  (г)

Распределение бора и азота в случае последовательной имплантации представлено на рис.2г. Как следует из рисунка, при последовательной имплантации значения концентраций и распределения бора и азота существенно отличаются от случая моноэлементной имплантации (см. рис.2б и в). Максимум концентрации имплантированного азота в этом случае смещается в направлении границы Fe/Si на глубину 80 нм и составляет 9 ат.%. Внедренный азот расположен в поверхностном слое толщиной ~140 нм в отличие от ~90 нм, наблюдаемом при его моноэлементной имплантации. Наблюдается также перераспределение бора в глубь образца и уменьшение его концентрации с 7 ат.% при моноэлементной имплантации до 1,5 ат.%.

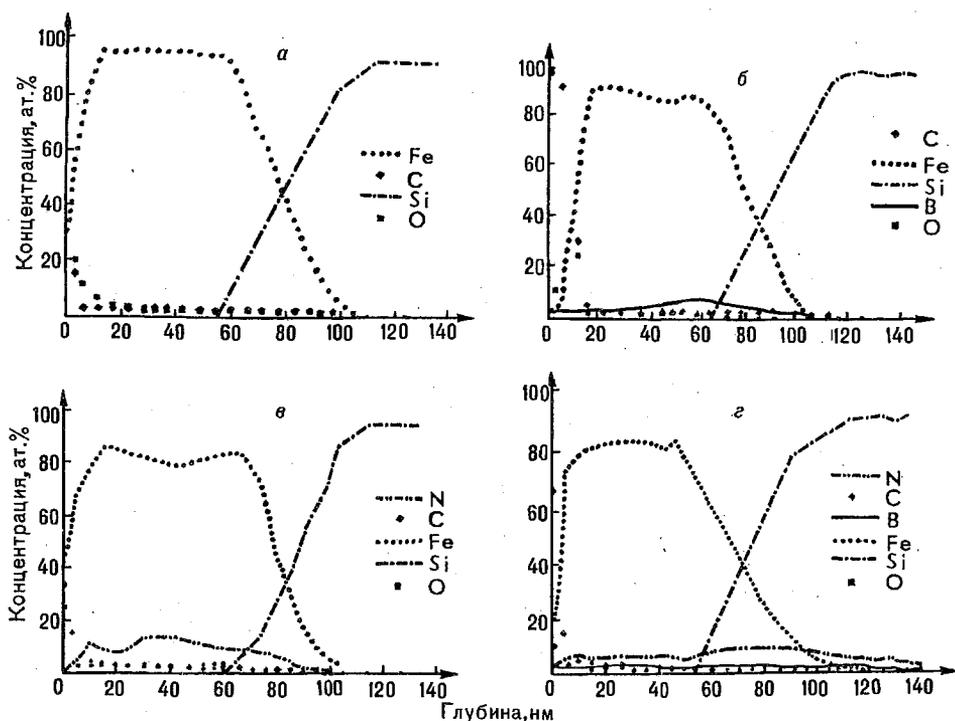


Рис.2. Профили распределения элементов по глубине в исходной пленке железа (а) и пленках, облученных бором и азотом дозами  $1 \cdot 10^{16} \text{ B}^+/\text{cm}^2$  (б),  $2 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  (в) и  $1 \cdot 10^{16} \text{ B}^+/\text{cm}^2 + 2 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  (г)

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что распределение бора и азота по глубине, а также формирование нитридов железа имеют существенные различия в зависимости от последовательной и моноэлементной имплантации указанных элементов. В случае моноэлементной имплантации концентрационные профили бора и азота имеют форму, близкую к гауссовой. Однако в случае моноэлементной имплантации азота наблюдалось увеличение концентрации азота в приповерхностной области ( $\sim 10 \text{ nm}$ ). В литературе обсуждается три возможных причины диффузии имплантированного азота к поверхности: повышенные температуры в процессе имплантации [8], внедрение имплантируемых атомов азота в поверхностный углеродный слой, который осаждается в процессе имплантации из остаточной атмосферы на поверхности образца, и образование карбонитридов [11], а также создание приповерхностной области с высокой концентрацией радиационных дефектов, являющихся стоками для имплантируемых ионов азота [8,11]. В данном эксперименте имплантация проводилась при комнатной температуре, не было обнаружено и формирования карбонитридных фаз типа  $\text{Fe}(\text{C},\text{N})$  [1], несмотря на присутствие поверхностного слоя с высокой концентрацией углерода. Таким образом, можно предположить, что именно радиационно-стимулированная сегрегация азота является причиной увеличения его концентрации вблизи поверхности в случае моноэлементной имплантации. Следует отметить, что высокое содержание углерода и кислорода, наблюдаемое как в исходном, так и в облученных образцах, является результатом их осаждения из остаточной атмосферы в процессе приготовления пленок и их имплантации. Уменьшение толщины слоя с высокой концентрацией углерода при моноэлементной имплантации азота и последовательной имплантации бора и азота ( $\sim 10 \text{ nm}$ ), по сравнению с моноэлементной имплантацией бора ( $\sim 15 \text{ nm}$ ), связано, вероятно, с процессами распыления, происходящими более интенсивно при облучении ионами азота.

Установлено, что моноэлементная имплантация азота приводит к формированию  $\alpha'$ -мартенсита,  $\epsilon\text{-Fe}_{3-x}(\text{x}=0,3)$  и  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ . При этом моноэлементная имплантация бора не приводит к изменениям фазового состава имплан-

тированных пленок. Можно предположить, что внедренная концентрация бора (~7 ат.%) является недостаточной для формирования боридов либо аморфизации пленок железа. Как считают авторы работ [5,6], оба процесса начинаются при концентрации бора не менее 10 ат.%, причем фазовый состав железа зависит от энергии и плотности тока в процессе имплантации.

Наиболее интересные результаты были получены для случая последовательной имплантации ионов бора и азота. Предварительная имплантация бора уменьшает количество образовавшихся нитридных фаз. Исследования концентрационных профилей имплантированных элементов показали, что подобное различие в фазовом составе связано с распределением бора и азота в пленках после моноэлементной и последовательной имплантации. Показано, что имплантация бора инициирует диффузию азота в глубь образца к границе Fe/Si. Максимум концентрации азота в отличие от случая его моноэлементной имплантации зафиксирован на границе Fe/Si. Снижение концентрации азота в пленке железа и приводит к уменьшению количества образующихся нитридных фаз.

Как указывалось ранее, толщина пленок, используемых в данных экспериментах, была подобрана с учетом глубины, зондируемой методом КЭМС. Существование границы Fe/Si усложняет интерпретацию полученных результатов. Сама по себе граница раздела является областью высокой концентрации дефектов и может служить стоком для имплантированного бора и азота, одновременно стимулируя проникновение примеси на глубину, большую теоретически рассчитанной. В этом случае, однако, диффузия бора и азота в направлении границы раздела Fe/Si должна наблюдаться и при моноэлементной имплантации. Поскольку в данном эксперименте подобной диффузии не наблюдалось, то можно предположить, что перераспределение азота и бора происходит в результате радиационно-стимулированных процессов. В частности, диффузия азота может быть связана с наличием радиационных дефектов, созданных предварительной имплантацией бора, в то время как существование границы раздела Fe/Si может усиливать радиационно-стимулированную диффузию азота в глубь образца.

Следует отметить, что природа увеличения глубины проникновения бора в пленку в результате последующей имплантации азота ясна недостаточно и требует дополнительных исследований.

\*\*\*

Результаты данной работы можно обобщить следующим образом:

1. Предварительная имплантация бора дозой  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> приводит к уменьшению количества формирующихся фаз  $\alpha'$ -мартенсита,  $\epsilon$ -Fe<sub>3-x</sub> ( $x=0,3$ ) и  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N по сравнению с моноэлементной имплантацией азота.

2. Предварительное внедрение малых концентраций бора (~7 ат.%) в пленку железа инициирует диффузию азота в глубь образца. Перераспределение азота, вероятнее всего, связано с наличием области высокой концентрации дефектов, образованной предварительной имплантацией бора.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (грант № Ф95-231).

1. Marest G. // Defect Diffusion. Paris, 1988.
2. Nakajima K., Okamoto S., Okada T. // J. Appl. Phys. 1989. V.65. №11. P.3711.
3. Terwagne G., Riette M., Bertrand P., Bodart F. // Mater. Sci. Eng. B2. 1989. V.195. P.253.
4. Faussemagne A., Marest G., Benyagoub A., Moncoffre N. // Conference Proceeding ICAME-95. Bologna, 1996. P.691.
5. Millard N.M., Marest G., Moncoffre N., Tousset J. // Surf. & Coat. Tech. 1992. V.51. P.446.
6. Jagielski J., Kopcewicz M., Thome L. // J. Appl. Phys. 1993. V.73. №10. P.4820.
7. Ohtani S., Mizutani Y., Takagi T. // Nucl. Instr. Meth. 1993. B80/81. P336.
8. Kopcewicz M., Jagielski J., Williamson D.L. // J. Appl. Phys. 1992. V.71. №09. P.2647.
9. Chen Q.M., Jaggi N.K., Butt J.B., Yeh E.B. et al. // J. Phys. Chem. 1983. V.87. P.5326.
10. Biersack J.P., Yaggmark L.G. // Nucl. Instr. Meth. 1980. V.174. P.257.
11. Moncoffre N., Jagielski J. // Surf. Coat. Tech. 1994. V.65. P.30.

Поступила в редакцию 21.01.97.