

06;10;11;12

**ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ В ВЯЗКИЕ СРЕДЫ**

© Р.И.Хайбуллин, С.Н.Абдуллин,  
А.Л.Степанов, Ю.Н.Осин, И.Б.Хайбуллин

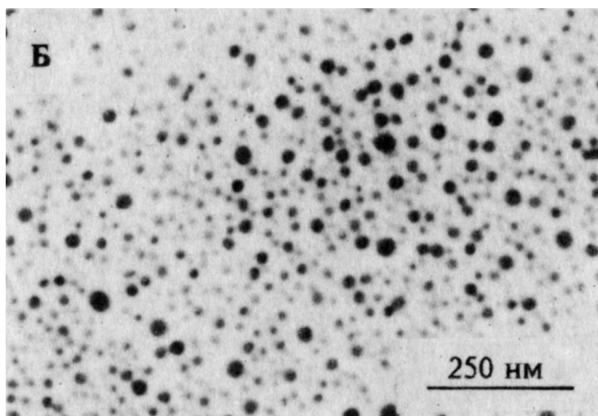
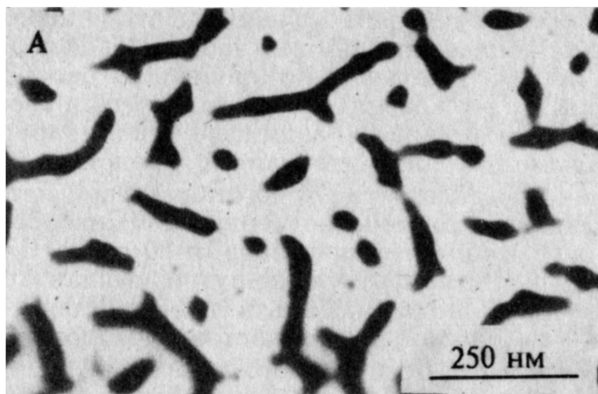
Хорошо известно [1-3], что методом высокодозной ионной имплантации (режим ионного синтеза) можно формировать "захороненные", т. е. заглубленные в облучаемой матрице, тонкие мелкодисперсные пленки примеси. Однако низкие значения коэффициентов диффузии имплантированных атомов в твердотельных матрицах являются частую фактором, ограничивающим процессы зарождения и роста преципитатов (наночастиц) примеси. Для более эффективного собирания (коагуляции) примесных атомов в наночастицы и повышения степени их кристалличности обычно либо используют послеимплантационный высокоэнергетический отжиг облученной матрицы, либо процесс ионного синтеза осуществляют в подложке, нагретой до достаточно высоких температур. Применение указанных технологических приемов позволяет увеличить диффузионную подвижность имплантированных атомов примеси, являющуюся основным механизмом переноса массы в процессе зарождения и роста пленок. В настоящей работе для достижения этих целей предложен и апробирован новый принцип — ионный синтез осуществляется путем высокодозной имплантации примесных ионов в вязкотекучие среды, где, как показали наши оценочные расчеты, коэффициенты диффузии примесных атомов могут на 5-6 порядков величины превышать их значения в твердой матрице. Причем с целью предотвращения неконтролируемого послеимплантационного диффузионного перераспределения имплантированной примеси по всему объему матрицы ионную имплантацию предлагается осуществлять в материал, который во время облучения находится в вязкотекучем состоянии, а затем претерпевает переход в твердое (стеклообразное) состояние. При этом предполагается, что, варьируя в широких пределах значение величины вязкости облучаемой матрицы, а следовательно и коэффициент диффузии имплантируемой в нее примеси, можно эффективно влиять на процессы зарождения и роста новой фазы. Первые предварительные результаты исследования некоторых особенностей и закономерностей этих процессов представлены в настоящем сообщении.

В качестве модельного материала были использованы эпоксидные композитные смолы (эпоксиды), вследствие достаточно продолжительного по времени их релаксационного перехода (отверждения) из вязкотекучего в твердое стеклообразное состояние. Различные стадии процесса отверждения смол характеризовались посредством измерения их динамической вязкости ( $\eta$ ) по стандартной методике [4]. Вязкость эпоксиды в течение первых 180 мин процесса отверждения изменялась в диапазоне от 20 до 120 Па·с.

Образцы были приготовлены путем имплантации однозарядных 40 кэВ ионов кобальта в эпоксидные композиты с различной начальной вязкостью, при дозах  $1.2-1.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  и плотности ионного тока  $4 \text{ мкА/см}^2$  на ускорителе ИЛУ-3. Имплантация была выполнена при комнатной температуре и значении остаточного вакуума  $10^{-6} \text{ Тор}$ . Для сравнения облучение было выполнено как в вязкие, так и в полностью отвердевшие эпоксидные матрицы. Кристаллографическая структура синтезированных кобальтовых пленок была определена посредством электронной дифракции, а морфология — с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Установлено, что в результате высокодозной имплантации ионов кобальта в приповерхностном объеме эпоксидной матрицы формируется заглубленная композитная пленка, состоящая из диспергированных в матрице кобальтовых частиц нанометрического размера. Электронно-микроскопические исследования поперечных срезов облученных образцов показали, что синтезированные композитные пленки имеют толщину около  $300 \text{ \AA}$  и залегают на глубине  $150-200 \text{ \AA}$  от поверхности облученной матрицы.

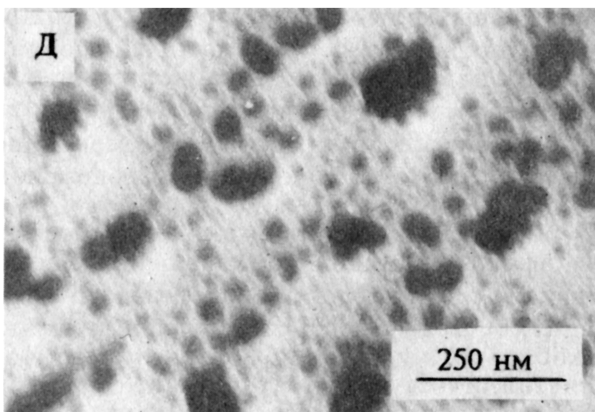
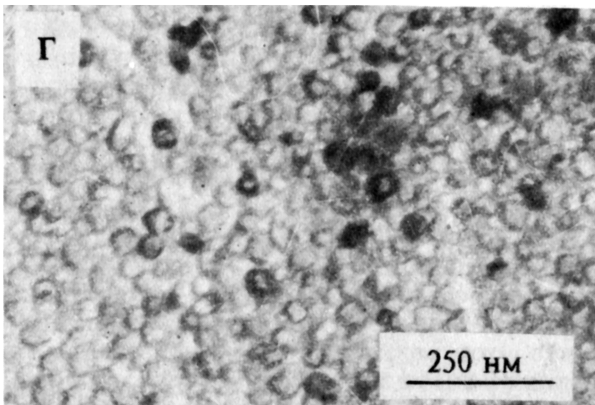
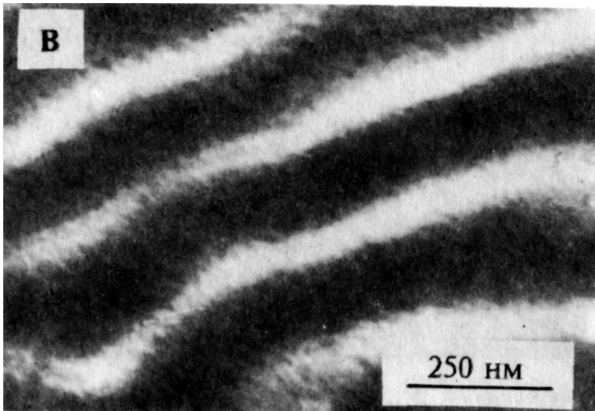
На рисунке приведены электронно-микроскопические снимки для серии пленок, сформированных в результате имплантации ионов кобальта в вязкие (*a-g*, *e*) и твердую (*d*) эпоксидные матрицы. Видно, что форма и размеры преципитатов кобальта существенно зависят от вязкости облучаемого эпоксиды. Образование частиц игольчатой (нитевидной) и сферической формы наблюдается в низковязкостных ( $\eta = 20-30 \text{ Па} \cdot \text{с}$ ) матрицах (*a* и *b*). Полосы ультрамелких кобальтовых частичек (*e*) и совокупность частиц правильной (близкой к кубической) формы (*g*) формируются при имплантации в эпоксидные матрицы, находящиеся на последовательных стадиях процесса отверждения и характеризующиеся начальным значением вязкости  $\eta = 50$  и  $90 \text{ Па} \cdot \text{с}$  соответственно. В случае имплантации кобальта в полностью отвердевший эпоксид наблюдается образование аморфных агрегатов неправильной каплевидной формы (*d*). Особо интересные, на наш взгляд, результаты были получены в



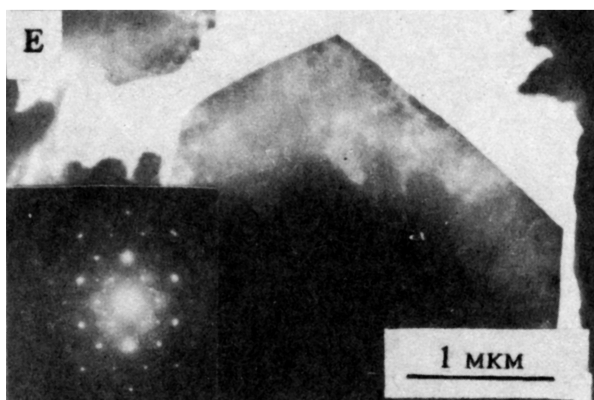
Электронно-микроскопические снимки субмикронных кобальтовых пленок, полученных в процессе высокодозной имплантации в эпоксидные матрицы при различной вязкости: а —  $\eta = 20 \text{ Па} \cdot \text{с}$ , б —  $\eta = 30 \text{ Па} \cdot \text{с}$ , в —  $\eta = 50 \text{ Па} \cdot \text{с}$ , г —  $\eta = 90 \text{ Па} \cdot \text{с}$ , д — твердый эпоксид, е —  $\eta = 70 \text{ Па} \cdot \text{с}$  + повышенное значение дозы и плотности ионного тока. На вставке к рисунку е показана дифрактограмма синтезированной кобальтовой пленки.

экспериментах при имплантации в вязкую ( $\eta = 70 \text{ Па} \cdot \text{с}$ ) матрицу ионов кобальта при повышенных значениях дозы ( $1.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) и плотности ионного тока ( $10 \text{ мкА/см}^2$ ), демонстрирующих формирование частиц (размером около  $4 \text{ мкм}$ ) в форме пластинок правильной шестигранной формы с кристаллической структурой, соответствующей монокристаллической фазе  $\alpha\text{-Co}$ .

Электронно-дифракционные измерения позволили установить, что кристаллическая структура формируемых пленок существенным образом зависит от релаксационного состояния эпоксидной матрицы в момент облучения: она аморфна у образцов, полученных имплантацией в твердо-



*Продолжение рисунка.*



Продолжение рисунка.

тельную матрицу ( $\delta$ ), и поликристаллическая ( $a-z$ ) или даже монокристаллическая ( $e$ ) при имплантации в вязкотекучую матрицу. Установлено, что наночастицы, приведенные на рисунке,  $a-e$ , характеризуются гексагональной компактной структурой чистого  $\alpha$ -Co, которая, как известно, является термодинамически стабильной фазой кобальта в области комнатных температур. Для частиц с правильной формой ( $z$ ) наблюдается смесь двух фаз  $\alpha$ -Co и  $\beta$ -Co. Последний факт неординарен, если учесть, что гранецентрированная кубическая структура  $\beta$ -Co в объемных образцах стабильна только при температурах выше  $450^\circ\text{C}$ . Мы считаем, что этот результат обусловлен малыми размерами кобальтовых частиц и он согласуется с данными работы [5], где также наблюдалась метастабильная  $\beta$ -фаза кобальта в мелкодисперсных пленках, полученных методом напыления в среде инертного газа [5]. И наконец, особое внимание привлекает дифракционная картина, полученная для образца ( $z$ ), которая состоит из точечных рефлексов, свидетельствующих о формировании совершенной монокристаллической структуры, соответствующей гексагональной решетке  $\alpha$ -Co.

Таким образом, предсказан и экспериментально подтвержден эффект влияния вязкости облучаемой среды (эпоксидного композита) на процесс ионного синтеза и параметры тонких мелкодисперсных пленок имплантируемой примеси кобальта, а именно на форму, размер, фазовый состав и кристаллическую структуру синтезируемых частиц.

Установление природы обнаруженного эффекта и детальных механизмов его проявления требует дополнительных комплексных экспериментов, что является предметом

наших последующих исследований. На данном этапе нашей работы хотелось бы высказать два соображения, важных для понимания полученных результатов. Во-первых, тип доминирующего механизма зародышеобразования новых фаз определяется вязкостью материала матрицы: он гомогенный при низких значениях вязкости и гетерогенный при высоких. Во-вторых, эффекты роста пленок различного типа, вплоть до монокристалла, в процессе ионной имплантации в вязкие эпоксидные композиты связаны отчасти с формированием надмолекулярной структуры полимера. Это, в свою очередь, приводит к генерации в приповерхностном слое мишени пространственно ориентированных упругих механических напряжений, которые в условиях высокой подвижности атомов примеси могут способствовать ориентированной кристаллизации синтезируемых пленок.

Данная работа была поддержана РФФИ, грант № 95-02-05845.

#### Список литературы

- [1] Koon N.C., Weber D., Pehrsson P., Schindler A.I. // Mat. Res. Soc. Proc. 1984. V. 27. P. 445-448.
- [2] Бухареев А.А., Казакое А.Е., Манапов Р.А., Хайбуллин И.Б. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 4. С. 1018-1026.
- [3] Nistor L.C., J. van Landuyt, Barton J.D. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 1993. N 162. P. 217-224.
- [4] Малкин А.Я., Чалыт А.Е. // Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979. 303 с.
- [5] Grangvist C.G., Buhrman R.A. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. N 5. P. 2200-2219.

Поступило в Редакцию  
13 декабря 1995 г.