

Mgr inż. Aleksander CAPECKI  
Mgr Tomasz CZEPPE  
Dr Jerzy STOCH  
IKiFP PAN  
Mgr inż. Waldemar SIEJKOWSKI  
Politechnika Krakowska

WSTĘPNA ANALIZA - METODĄ ESCA - ROZKŁADU GĘSTOŚCI JONÓW Ba<sup>+</sup>  
PO PROCESIE IMPLANTACJI DO UTLENIONEJ WARSTWY WIERZCHNIEJ  
STOPU TYTANU WT3-1

W pracy porównano rozkład gęstości atomów baru pochodzenia implantacyjnego z rozkładem gęstości atomów tlenu obecnych już w warstwie wierzchniej próbki WT3-1 po utlenieniu, w otoczeniu powietrza atmosferycznego.

#### Przygotowanie preparatu

Próbkę wykonano ze stopu tytanu WT3-1 o składzie chemicznym: Ti, Al-5.85, Mo-2.62, Cr-1.50, Si-0.29, Fe-0.48, C-0.10, O-0.06, N-0.05, H-0.003 i obrobiono cieplnie z dostępem powietrza atmosferycznego / 1173 K - 2 h oraz 923 K - 2 h/. Po ochłodzeniu próbki, z powierzchni przeznaczonej pod implantację zeszlifowano zgorzelinę i wypolerowano odsłoniętą metaliczną powierzchnię. Zabieg implantacji jonów Ba<sup>+</sup> o energii 50 keV i dawce  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  / po uprzednim trawieniu oczyszczającym/ został wykonany w Pracowni Technik Jonowych ITME w Warszawie.

#### Opis eksperymentu

Pomiary zostały przeprowadzone na spektrometrze elektrycznym VG ESCA 3 firmy Vacuum Generators /1/. Spektrometr był wyposażony w lampę rentgenowską z podwójną anodą Mg/Al

z 1.5  $\mu\text{m}$  okienkiem Al. Lampa rentgenowska pracowała przy napięciu 13 kV i prądzie emisji 10 mA. Użyto promieniowania Al K $\alpha_{1,2}$  niemonochromatyzowanego.

Zastosowany analizator hemisferyczny, o szczelinie 2 mm, pracował w systemie stałej zdolności rozdzielczej. Energia analizatora 50 eV odpowiadała zdolności rozdzielczej około 0.8 eV. Pomiary odbywały się przy ciśnieniu  $< 10^{-8}$  Tr.

Trawienia powierzchni przeprowadzono przy użyciu działa jonowego typu Ag2, w które wyposażony jest spektrometr. Energia wiązki jonów Ar $^{+}$  wynosiła 4 keV, a gęstość prądu jonowego 0.1 A/m $^2$  przy kącie padania 45 $^{\circ}$ . Ciśnienie argonu utrzymywano na poziomie 10 $^{-6}$  Tr. Szacowana na podstawie literatury szybkość trawienia /2/ wynosiła ok. 1 nm/min.

Na badanej próbce przeprowadzono 12 trawień powierzchni. Rejestrowano pasma: Ti2p, Ba3d, O1s, C1s na zakresie 30 eV, umożliwiającym określenie energii wiązania  $E_B$  oraz ocenę zawartości pierwiastków.

#### Dyskusja wyników analizy w powierzchniowej warstwie próbki

Pasmo tytanu Ti2p jest złożone przynajmniej z dwu dupleatów. Dominujący jest pik Ti2p $_{3/2}$  z  $E_B = 458.2$  eV. Ta wartość  $E_B$  bardzo dobrze odpowiada wartości znalezionej w BaTiO $_4$  /3/. Znalaziono stosunek Ti:Ba = 1,5, ale należy pamiętać, że w tym jest część tytanu w postaci metalicznej / lub połączenia z węglem/.

Pasmo O1s składa się z dwu pojedynczych pików. Jeden z nich, od strony wyższych energii, tworzy maksimum nierozdzielonego pasma O1s z energią  $E_B$  ok. 531.8 eV. Ponieważ w TiO $_2$  tlen ma  $E_B$  ok. 530.5 eV /4/ zaś w BaO ok. 528.0 eV /5/, przeto należy liczyć się z obecnością zhydratyzowanego tytanianu baru.

Pasmo węgla jest podwójne z położeniami maksimum około 285.0 eV / odpowiada ono węglowi z węglowodorów/ oraz około 281.7 eV, co stanowi pik mniejszościowy, odpowiadający TiC /6,7/.

Można więc przyjąć, że powierzchnia próbki pokryta jest BaTiO $_4$ . Na powierzchni, a zwłaszcza w obszarze tuż podpo-



wierzchniowym obecny jest Ti oraz TiC.

Określenie stanu zanieczyszczeń poza węglem nie jest możliwe.

### Dyskusja wyników analizy w następnych, odsłanianych warstwach próbki

W miarę postępów trawienia zmniejszał się pik  $Ti2p_{3/2}$  458.2 eV odpowiadający tytanianowi baru, rósł natomiast pik  $Ti2p_{3/2}$  454 eV odpowiadający metalicznemu tytanowi. Obserwowano również obniżanie się zawartości tlenu. Stosunek O:Ti spadał z ok. 4.1 dla warstwy wyjściowej / powierzchniowej / do ok. 0.57 dla warstwy najgłębszej. Przeważająca część z tego tlenu pozostawała zapewne w związku z Ti, lecz nie można wykluczyć, że mała część mogła być w połączeniu z innymi pierwiastkami metalicznymi, wchodzącymi w skład stopu WT3-1. W miarę postępów trawienia zmniejszał się aż do zupełnego zaniku węgiel węglowodorowy, natomiast zawartość węgla w fazie TiC pozostawała praktycznie bez zmian do ok. 700 Å i zaczęła spadać od około 800 Å.

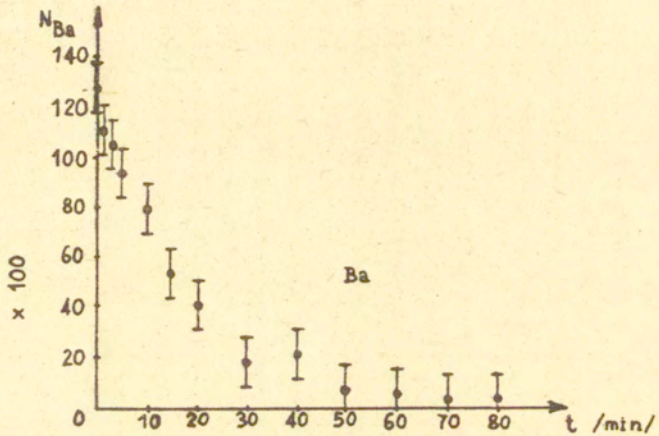
W całym badanym obszarze bar znajdował się w takim samym stanie elektronowym, typowym dla połączenia z tlenem.

Rozkład zawartości baru w głąb próbki wskazuje, że zawartość baru stopniowo zmniejszała się i przeważająca jego część znajdowała się pod powierzchnią do głębokości ok. 400 Å.

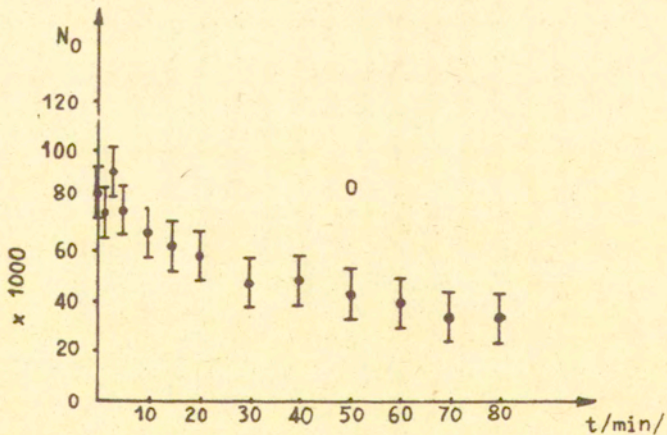
Stopniowe, monotomiczne zmniejszanie się zawartości baru i jego obecność w postaci utlenionej zdaje się wskazywać na istotną rolę tlenu w opisywanym procesie implantacji.

Oddziaływanie jonów  $Ba^{2+}$  z objętymi atomami metalicznego tytanu różni się zapewne od analogicznego oddziaływania  $Ba^{2+}$  z jonami  $O^{2-}$  i można oczekiwać silnego hamowania implantowanych jonów przez te ostatnie. Bar nie występuje w postaci metalicznej, tylko znajduje się w postaci jonu barowego, ponieważ położenie linii barowej jest stałe, wynoszące  $780.7 \pm 0.1$ . A zatem bar nie tworzy połączenia z tytanem lecz z tlenem. Można przyjąć, że implantowany bar pociągnął za sobą jony tlenu, przechodząc przez warstwę powierzchniowego tlenku.

Sumaryczne udziały Ba i O w analizowanych warstwach przedsta-



Rys.1. Sumaryczne udziały Ba w analizowanych warstwach:  
 $N_{Ba}$  - względna ilość obserwowanych atomów baru,  
 $t$  - czas trawienia.



Rys.2. Sumaryczne udziały O w analizowanych warstwach:  
 $N_O$  - względna ilość obserwowanych atomów tlenu,  
 $t$  - czas trawienia



wiono na rys.1 i rys.2, a zmiany relacji O:Ba przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Zmiany relacji O:Ba w analizowanych warstwach stopu tytanu WT3-1, powierzchniowo utlenionego i następnie implantowanego Ba<sup>+</sup>, 50 keV,  $2 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>.

Nr warstwy	O:Ba	Uwagi
1	6.41	
2	6.77	
3	8.72	
4	7.90	
5	8.38	
6	10.55	
7	14.25	wzrost zawartości atomów
8	25.91	tlenu można tłumaczyć
9	22.24	między innymi wtórną
10	64.30	reakcją jonów O uwolnionych
11	77.17	w trakcie trawienia, z odszła-
12	108.43	nianymi powierzchniami
13	111.89	

#### Uwaga końcowa

W następnym etapie pracy przewiduje się wykonanie analizy rozkładu jonów baru dla tego samego stopu tytanu poddanego wpieryw implantacji jonami Ba<sup>+</sup>, a potem procesowi utleniania powierzchniowego.

#### Wykaz literatury

1. C.R. Brundle, M.W. Roberts, D. Latham, K. Yates: J.Elektron Spectr.Relat.Phenom, 3/1974/ 241
2. L. Köver, I. Kadar, I. Cserny, J. Toth: Vacuum, Vol 33/ 1983/99
3. M. Murata, K. Wakino, S. Ikeda: J.Elektron Spectr.Relat. Phenom 6/1975/ 459
4. K.S. Kim, N. Winograd: Chem.Phys. Lett. 31/1975/ 312

5. J.A. Verhoeven, H. van Doveren: Appl.Surf. Sci. 5/1980/ 36
6. J. Stoch, T. Czeppe: ESCA Rep. 66/1979 IKFP-PAN
7. D.R. Wheeler, W.A. Brainard: J.Vac.Sci.Technol. 15/1978/ 24