

УДК 537.622.4

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АМОРФНОЙ ФАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СПЛАВА $Ti_2NiCu$ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ ТРАВЛЕНИИ ИОНАМИ ГАЛЛИЯ

В. С. Афонина<sup>1</sup>, А. В. Иржак<sup>2,3</sup>, В. В. Коледов<sup>1</sup>, В. Г. Шавров<sup>1</sup>, В. А. Дикан<sup>2</sup>,  
Д. А. Подгорный<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова РАН

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

<sup>3</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН

Статья поступила в редакцию 1 декабря 2015 г.

**Аннотация.** Экспериментально изучен процесс формирования аморфной фазы на поверхности быстрозакленного функционального сплава  $Ti_2NiCu$  с ЭПФ при обработке в установке селективного ионного травления (ФИП). Исследовано воздействие фокусированного пучка ионов галлия на поверхность сплава в различных режимах и геометрии. При помощи метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показано, что ионный пучок формирует на поверхности кристаллического сплава аморфный слой с четкой границей. Отмечается, что аморфный слой может как оказывать негативное воздействие на качество субмикронных образцов сплава  $Ti_2NiCu$ , которые находят применение в качестве активного материала в микросистемной технике, так и расширить функциональные возможности наноструктур на его основе.

**Ключевые слова:** эффект памяти формы, метод селективного ионного травления, микросистемная техника, аморфная фаза сплава,  $Ti_2NiCu$ .

**Abstract.** The process of formation of an amorphous phase on the surface of the functional alloy  $Ti_2NiCu$  with shape memory effect (SME) is studied experimentally, under action of gallium ion beam in the device for selective ion etching (FIB). The influence of a focused beam of gallium ions up on the properties of the surface of the alloy in the different conditions and geometry is investigated. By the method of TEM it is shown that the ion beam produces the amorphous layer on the surface of

crystalline alloy with a sharp boundary. It is noted that the amorphous layer can both adversely affect the quality of samples of submicron Ti<sub>2</sub>NiCu alloy, which are used as active materials in microsystems technology, and expand the functionality of nanostructures on its basis.

**Keywords:** shape memory effect, the method of selective ion etching, microsystem technology, the amorphous phase of the alloy, Ti<sub>2</sub>NiCu.

## Введение

Исследования в области обработки поверхности твердых тел при помощи фокусированных ионных пучков (ФИП) проводятся с 1970-х годов. При помощи ФИП показана возможность создания микронных, субмикронных и наноразмерных структур из различных материалов без применения оптической или электронной литографии. Проблемам аморфизации, переосаждения и имплантации в приповерхностной области при локальном ионном травлении посвящен ряд работ [1-4]. Однако, практически все работы рассматривают поврежденную, аморфизованную часть материала вблизи поверхности как негативный фактор, который необходимо свести к минимуму. Намеренное повреждение поверхности и разработка способов контролируемой получения аморфизованных приповерхностных слоев с заданными толщинами – является новым применением ФИП. В последнее время появились работы [5] по намеренной аморфизации поверхности сплавов с ЭПФ с целью создания аморфно-кристаллических композитов для микромеханических устройств, предназначенных для манипулирования нанообъектами [6, 7]. Основным препятствием созданию микро- и наногабаритных механических устройств являются малые относительные деформации функциональных материалов, например, до  $10^{-4}$  у пьезоэлектриков. Рекордными среди функциональных материалов являются термо- или магнитоуправляемые деформации сплавов с ЭПФ, которые составляют до 10%. В работе [8, 9] предложена композитная схема материала с «односторонним» ЭПФ, обеспечивающая обратимую изгибную деформацию. Принцип действия простейшего инструмента -

нанопинцета с ЭПФ основан на использовании биметаллического композита, состоящего из сплава с ЭПФ в виде предварительно псевдопластически деформированной ленты, пленки или пластинки и упругого слоя обычного металла, жестко соединенных между собой. Цель настоящей работы – экспериментальное исследование процессов, происходящих на поверхности сплава  $Ti_2NiCu$  с ЭПФ при ионном облучении и обсудить возможность использования эффектов аморфизации в технологии микросистемной техники при производстве наноинструментов на основе этих сплавов.

### 1. Методика эксперимента

Было экспериментально и теоритически исследовано влияние условий ионного облучения (энергия ионов, сила ионного тока и угол между пучком и облучаемой поверхностью) на изменение структуры и состава поверхности быстрозакаленного из расплава (БЗР) сплава  $Ti_2NiCu$ . Для этого были исследованы толщины аморфизованных слоев, полученных при различных углах падения пучка, плотности ионного тока и энергии. Начальный образец представляет собой отрезок БЗР ленты  $Ti_2NiCu$  размером  $1,5 \text{ мм} \times 15 \text{ мм}$  и толщиной  $40 \text{ мкм}$ .

Для исследования влияния угла падения пучка, на поверхности образца фокусированным пучком вытравливали области в растре  $10 \text{ мкм} \times 20 \text{ мкм}$ , с глубиной  $0,5 \text{ мкм}$  при ионном токе  $1000 \text{ пА}$ , энергии пучка  $30 \text{ кэВ}$  и углах падения относительно нормали к поверхности  $0^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $30^\circ$  и  $45^\circ$ .

Для исследования влияния плотности ионного тока были изготовлены две серии образцов: на поверхности вытравливали области при значениях ионного тока:  $70 \text{ пА}$ ,  $150 \text{ пА}$ ,  $350 \text{ пА}$ ,  $1000 \text{ пА}$ ,  $2700 \text{ пА}$ : Серия № 1 предусматривала одинаковую глубину травления ( $1,5 \text{ мкм}$ ) для различных плотностей тока. Серия № 2 предусматривала одинаковое время травления ( $2 \text{ мин}$ ) для различных плотностей тока.

В результате травления были получены кратеры травления одинакового размера, размещенные по краю образца. Рассматриваемые области травления размерами  $5 \text{ мкм} \times 5 \text{ мкм}$  располагались на расстоянии  $3000 \text{ мкм}$  друг от друга.

В табл. 1 сведены параметры первой серии экспериментов по травлению образцов ФИП, где время травления рассчитано исходя из заданной глубины протравливаемых областей и силы ионного тока, а также второй серии экспериментов по травлению, где время травления для всех режимов было одинаковое и составляло 2 мин.

Таблица 1 – Описание образцов серии № 1 и № 2 для ЭОС

	Сила ионного тока, пА	Время облучения, мин	Глубина травления, мкм
1	2700	1,01	1,5
2	1000	2,46	1,5
3	350	7,55	1,5
4	150	18,27	1,5
5	70	32,54	1,5
6	2700	2,00	-
7	1000	2,00	-
8	350	2,00	-
9	150	2,00	-
10	70	2,00	-

При экспериментальном исследовании структуры и состава приповерхностных областей сплавов подвергнутых облучению, был применен комплекс наиболее эффективных методов структурного анализа и прецизионного измерения физических свойств, в частности, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), и Электронной Оже Спектроскопии (ЭОС).

Образцы для ПЭМ изготавливали при помощи ФИП по стандартной методике [11, 12]. После облучения фокусированным пучком ионов галлия, на образец при помощи метода магнетронного осаждения был нанесен слой золота толщиной ~ 20 нм. Этот слой необходим для защиты при последующем приготовлении образцов для ПЭМ. В результате были получены ламели, состоящие из слоев платины, золота, аморфизированного слоя и кристаллической подложки. Исследования структуры проводили на

просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100, Jeol, Япония. Исследование изменения состава по глубине проводили при помощи электронного оже-спектрометра PHI-680 фирмы Physical electronics, США. Для послойного анализа состава в исследуемых областях методом ЭОС использовался режим ионного травления ( $Ar^+$ ): энергия ионного пучка 1 кэВ, плотность тока 0,5 мкА, растр ионного пучка 1 мм  $\times$  1 мм, угол падения  $60^\circ$ . Расчеты глубины проникновения ионов первичного пучка проводились при помощи программы Crystal Trimm. Создание композитов при помощи намеренной аморфизации и переосаждения проводили в касательном к поверхности направлении падения пучка (рис. 1).

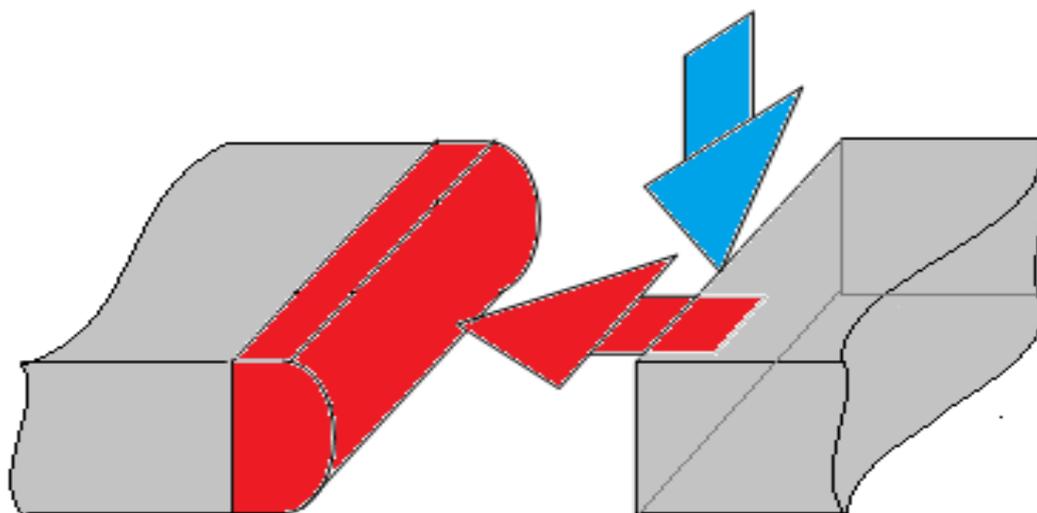


Рис.1. Схема облучения образца фокусированным пучком ионов для создания аморфно-кристаллического композита при касательном падении пучка. Синей стрелкой показано направление ионного пучка, красной – направление переноса распыленного материала.

## 2. Методика моделирования

Моделирование воздействия ионного пучка на приповерхностные области сплава проводили при помощи программы SRIM. При расчете варьировались энергия пучка ионов галлия. Облучение проводили в направлении, нормальном к поверхности. Исходной матрицей был выбран сплав  $Ti_2NiCu$  с однородно перемешанными атомами, плотностью  $6,71333 \text{ г/см}^3$ . В результате расчётов получены значения глубины имплантации латеральный разброс ионов галлия в глубине приповерхностного слоя. Исходные данные и

результаты расчета приведены в табл. 2. Из расчетов видно, что глубина имплантации ионов галлия увеличивается при увеличении энергии имплантации.

### 3. Результаты и обсуждение

Изображение образца в ионном микроскопе после локального травления при различных углах падения пучка представлено на рис. 2. Так как облучение проводилось под разными углами наклона фокусированного ионного пучка относительно нормали к поверхности, размеры кратеров отличаются друг от друга:  $0^\circ$  - (10 мкм×20 мкм) ,  $15^\circ$  - (10,3 мкм×20 мкм),  $30^\circ$  - (10,9 мкм×20 мкм) ,  $45^\circ$  - (14,1 мкм×20 мкм). Во всех образцах присутствует слой Pt, Au и аморфизованный слой. На изображении, полученном при помощи ПЭМ, (рис. 3) видны слои, снизу вверх: кристаллический слой  $Ti_2NiCu$ , аморфизованный слой  $Ti_2NiCu$ , слой золота, слой платины.

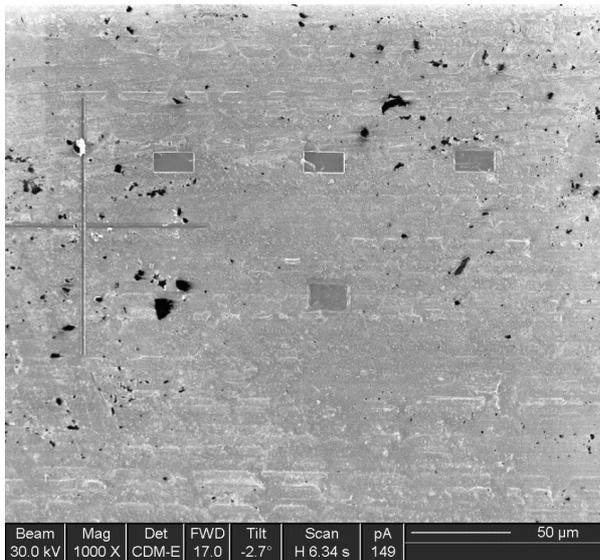


Рис. 2. Изображение образца после воздействия ФИП. Слева реперная метка в виде креста. Слева на право кратеры травления, полученные при углах падения пучка относительно нормали к поверхности:  $0^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $30^\circ$ . Внизу кратер под углом  $45^\circ$ .



Рис. 3. ПЭМ- изображение образца при угле наклона фокусированного ионного пучка  $0^\circ$  относительно нормали к поверхности.

На основе результатов, полученных при помощи метода ПЭМ, была построена зависимость толщины аморфизированного слоя от угла наклона пучка ионов (рис. 4). Из анализа полученной зависимости видно, что при касательном, параллельном к поверхности направлении, аморфизация будет составлять 5...7 нм, что хорошо соответствует данным расчетов  $\Delta R_p$ .

Как мы видим, толщина аморфизированного слоя сплава лучом ионов в установке ФИП может приближаться к 100 нм. Как следствие, в наноактюаторах с ЭПФ возможно снижение и полное исчезновение активации, так как ЭПФ связан с мартенситным превращением в кристаллической решетке сплава и не возможен в аморфном сплаве. С другой стороны, в достаточно тонких наноактюаторах аморфный слой сплава с успехом выполнит роль упругого металла в двуслойном композите с ЭПФ.

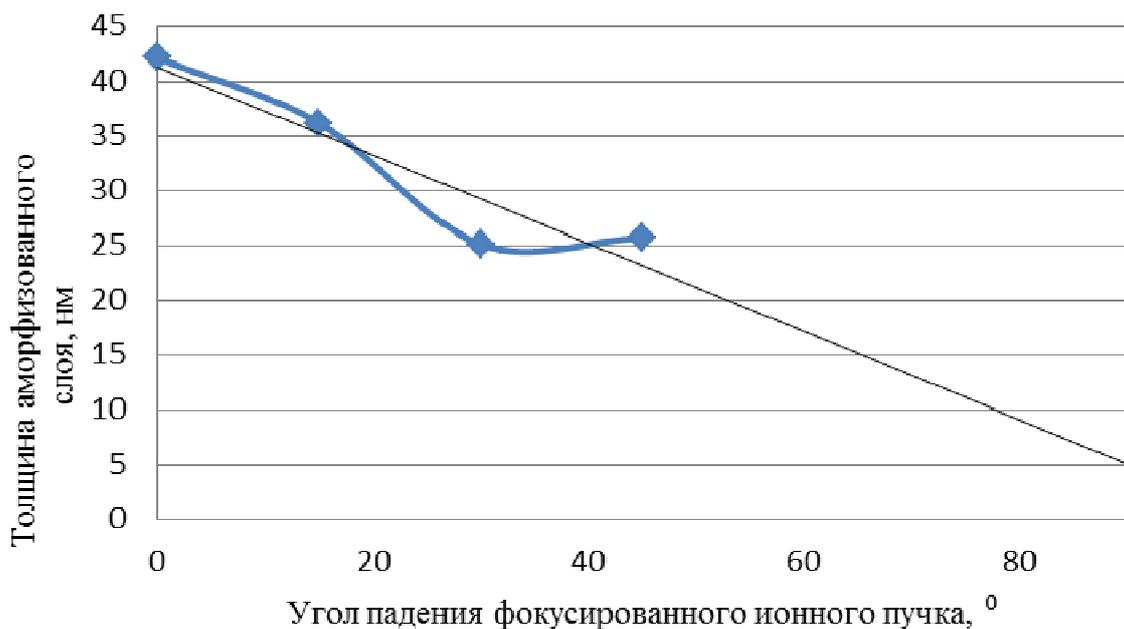


Рис. 4. График зависимости толщины аморфизированного слоя от угла падения фокусированного ионного пучка относительно нормали к поверхности.

#### 4. Заключение

В результате проведенных исследований показано, что при помощи облучения поверхности сфокусированным ионным пучком возможно получать слои аморфизированного материала контролируемой толщины. Показано

влияние угла падения пучка, энергии и ионного тока на толщину аморфизированного слоя.

При помощи метода ПЭМ на поверхности образца сплава  $Ti_2NiCu$  после воздействия ФИП наблюдался аморфизованный слой сплава с резкой границей. При изменении ускоряющего напряжения (HV) от 30 кВ до 20 кВ и ионном токе 1000 пА, толщина аморфного слоя изменяется от ~ 35 нм до ~ 30 нм. При изменении силы тока от 1000 пА до 350 пА и ускоряющем напряжении 20 кэВ, толщина аморфного слоя изменяется от ~ 30 нм до ~ 20 нм. Толщина аморфизованного слоя уменьшается при увеличении угла падения фокусированного ионного пучка (относительно нормали к поверхности). При ионном токе 1000 пА и ускоряющем напряжении 30 кВ, толщина аморфизованного слоя изменяется от 35 нм для  $0^\circ$  до 20 при  $45^\circ$ .

При помощи метода ЭОС изучено изменение состава сплава и толщина нарушенного слоя при облучении фокусированным ионным пучком (энергия пучка 30 кэВ, угол отклонения от нормали  $0^\circ$ ). Показано, что толщина слоя, в котором наблюдается отклонение концентраций основных элементов составляет 40 нм, что хорошо соответствует данным, полученным при помощи метода ПЭМ.

Сравнивая данные, полученные экспериментально и при помощи моделирования, можно отметить хорошее совпадение значений проникновения ионов галлия в приповерхностную область с данными ЭОС.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №14-19-01644).

### Литература

1. Cerva H., Hobler G. Depth of amorphized ion implanted silicon zones predicted from point defect density calculations and TEM cross sections //CONFERENCE SERIES-INSTITUTE OF PHYSICS. – IOP PUBLISHING LTD, 1993, v. 134, pp. 133-133.

2. Rajsiri, S., Kempshall, B., Schwarz, S., Giannuzzi, L. FIB damage in silicon: Amorphization or redeposition?. // *Microscopy and Microanalysis*, 2002, v. 8(S02), pp. 50-51.
3. Abramo M. Hahn L., Moszkowits. // *Int. Symp. For Testing and Failure Analysis*. 1994, v. 20. p. 439.
4. Prenitzer, B. I., Urbanik-Shannon, C. A., Giannuzzi, L. A., Brown, S. R., Irwin, R. B., Shofner, T. L., Stevie, F. A. The correlation between ion beam/material interactions and practical FIB specimen preparation. // *Microscopy and Microanalysis*, 2003, v. 9(03), pp. 216-236.
5. Shelyakov, A. V., Sitnikov, N. N., Menushenkov, A. P., Koledov, V. V., & Irjak, A. I. Nanostructured thin ribbons of a shape memory TiNiCu alloy. // *Thin Solid Films*, 2011, v. 519(15), pp. 5314-5317.
6. Cagliani, A., Wierzbicki, R., Occhipinti, L., Petersen, D. H., Dyvelkov, K. N., Sukas, Ö. S., Bøggild, P. Manipulation and in situ transmission electron microscope characterization of sub-100 nm nanostructures using a microfabricated nanogripper. // *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2010, v. 20(3), 035009.
7. Park, D. S. W., Nallani, A. K., Cha, D., Lee, G. S., Kim, M. J., Skidmore, G., Lee, J. S. A sub-micron metallic electrothermal gripper. // *Microsystem technologies*, 2010, v. 16(3), pp. 367-373.
8. Shelyakov, A. V., Sitnikov, N. N., Koledov, V. V., Kuchin, D. S., Irzhak, A. I., Tabachkova, N. Y. Melt-spun thin ribbons of shape memory TiNiCu alloy for micromechanical applications. // *International Journal of Smart and Nano Materials*, 2011, v. 2(2), pp. 68-77.
9. Zakharov, D., Lebedev, G., Koledov, V., Lega, P., Kuchin, D., Irzhak, A., Shavrov, V. An enhanced composite scheme of shape memory actuator for smart systems. // *Physics Procedia*, 2010, v. 10, pp. 58-64.
10. Афонина, В. С., Коледов, В. В., Шавров, В. Г., Дикан, В. А., Иржак, А. В., Каманцев, А. П. Двуслойный композит на основе материала с эффектом памяти формы, полученный при помощи направленной аморфизации ионным пучком.//

Журнал радиоэлектроники: электронный ресурс, 2015, N 1. URL <http://jre.cplire.ru/jre/jan15/20/text.html> .

11. Anderson R. M. Comparison of FIB TEM specimen preparation Methods//Microscopy and Microanalysis, 2002, v. N. S02, pp. 44-45.

12. Stevie, F. A., Vartuli, C. B., Giannuzzi, L. A., Shofner, T. L., Brown, S. R., Rossie, B., Purcell, B. M. Application of focused ion beam lift-out specimen preparation to TEM, SEM, STEM, AES and SIMS analysis. // Surface and interface analysis, 2001. V. 31(5), pp. 345-351.

13. Akatyeva, K., Afonina, V., Albertini, F., Krasnoperov, E., Shavrov, V. Shape memory effect in microsized samples of rapidly quenched ferromagnetic alloy Ni-Mn-Ga. //Solid State Phenomena. 2012, v. 90, pp. 295-298.