

## İYON İMPLANTASYONU PROSESİNİN METALURJİK YAPISI

Nurşen SAKLAKOĞLU\*

İ.Etem SAKLAKOĞLU\*

\*Celal Bayar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Muradiye Kampüsü Manisa/Türkiye

E-mail: nakbas@bayar.edu.tr, ietem@bayar.edu.tr

### ÖZET

İyon implantasyonu malzemelere yeni atomik elementlerin girişinin gerçekleştirildiği bir yöntemdir. Bu yöntemde boyutsal değişime sebep olmadan en dış tabakaların yapısı ve bileşimi değiştirilebilmekte ve bu sayede malzemelerin elektrik-optik-mekanik özellikleri, yarı-iletkenlik davranışı, korozyon ve aşınma direnci artırılabilir. Bu çalışmada iyon implantasyonu prosesi ve malzeme üzerindeki etkileri tanıtılacaktır.

### METALLURGICAL NATURE OF ION IMPLANTATION PROCESS

#### ABSTRACT

Ion Implantation is the process used to introduce new atomic elements into materials. Ion implantation alters the structure and composition of the outer layers of the material without causing any changes to its dimensions. So, it results in an increase in electrical- optic-mechanical properties, semi-conductance behaviour, corrosion and wear resistance of materials. In this paper, ion implantation process and its effects on material will be presented.

#### 1. İYON İMPLANTASYONU

İyon implantasyonu yüksek vakum içerisindeki ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$  Pa veya  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  Torr) enerjistik iyonların bir ışın yoluyla katı içine doğru gömülmesi ve böylece katının yüzeye yakın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin modifiye edilmesi prosesidir.

İyonlar malzemede yavaşladıkça, iyon enerjisine, iyonun gelme açısına ve alttabaka bileşimine bağlı olarak, birkaç nanometre'den birkaç mikrometre'ye kadar değişen aralıktaki derinliklerde dağılırlar. İyonun tipine, kütesine, enerjisine, dozuna ve alttabakanın bileşimine, kimyasal, elektriksel, termal, mikroyapısal ve kristalografik özelliklerine bağlı olarak yakın-yüzey bölgelerinin özellikleri

değiştirilebilir. Malzemenin elektriksel, optik, mekanik özellikleri, yarı-iletkenlik davranışı, korozyon ve aşınma direnci bu yöntemle modifiye edilebilmektedir.

İyon implantasyonu, bir ya da daha çok elemente ait yüksek enerjili iyon ışınlarının, katının yüzeyine girişine izin veren bir prosestir. Diğer yüzey işlemlerindeki gibi, iyon implantasyonu ara yüzey oluşturmaz. Başka bir deyişle, bir kaplama değildir. Termal olarak aktive edilmiş difüzyon prosesleri sırasında atomların enerjileri çok düşüktür, nadiren 1 eV'den fazladır. Kalın oksit filmleri ya da kirliliğin bulunması difüzyonu engeller. Difüzyonun kontrolü güçtür. Tersine, iyon implantasyonunda atomların enerjileri termal difüzyondan milyon kez büyüktür. Penetrasyon bu partiküllerin kinetik enerjilerinden kaynaklanır ve dislokasyonlar, yüzey filmleri ya da tane sınır etkilerinden bağımsızdır.

Modifiye edilen tabakanın kalınlığı son derece incedir (0.01-0.5  $\mu\text{m}$ ). İyon implantasyonu düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir (200  $^{\circ}\text{C}$ 'nin altında). Böylece iyon implantasyonu hassas bir şekilde ve bitmiş yüzeyler distorsiyona uğramadan uygulanabilir.

Dengesiz bir proses olduğundan, çökelti oluşturarak veya oluşturmadan çözünürlük sınırları aşılabilir. Bunun anlamı difüzyon koşullarına gerek kalmadan her iyonun malzeme içine girişinin mümkün olmasıdır. N, C, B gibi hareketli implante elementleri kayma gerilmeleri etkisiyle dislokasyonlar etrafındaki arayere göç ederler. Dislokasyonların hareketi empirüteler tarafından engellenir ve metaller sertleşir. Aşınma ilerledikçe, dislokasyonlar daha derine iner ve beraberinde implante elementlerini taşırlar. Böylece, yeni sert yüzeyler oluşur. İyon implantasyonu, yakın-yüzey bölgesini sertleştirirken, bunun altında kalan alt tabakanın da tokluğunu arttırdığından mekanik özelliklerde büyük bir artış sağlamaktadır [1].

Penetrasyon derinliğinin, termomekanik işlemlerle elde edilen penetrasyon derinliğine (20-3000  $\mu\text{m}$ ) göre çok az olması ve ışık hattı prosesi olması nedeniyle kompleks parçalara uygulanamaması ve yüksek maliyeti, iyon implantasyonunun spesifik yüzeyin son derece önemli olduğu, ya da yüksek güvenilirlik gerektiren parçalara uygulanabilirliği ile sınırlı kalmasına neden olmaktadır [2].

## **2. İYON İMPLANTASYONU PROSESİNİN DOĞASI**

### **2.1. Enerji Kaybı Prosesleri**

Termal difüzyon proseslerinde, yüzeyden içeriye doğru giren elementlerin konsantrasyonu ve dağılım profili proses sıcaklığına bağlıdır. İyon implantasyonunda, implante olan iyonların profili, hızlandırma voltajının bir fonksiyonudur. İmplant edilen iyonların sayısı ise ışın akımıyla ilgilidir. keV

enerjilerde madde boyunca hareket eden yüklü bir partikülün enerji kaybı alt tabaka atomlarıyla Coulomb etkileşimlerinden kaynaklanır. Genelde, enerji kaybı iki farklı mekanizma ile ifade edilir:

- (1) nükleer çarpışmalar, enerjinin hedef atoma yer değiştirme hareketi olarak transfer edilmesi,
- (2) elektronik çarpışmalar, partiküllerin harekete teşvik edilmesi veya atomik elektronların dışarı atılması.

Çarpışmanın ilk tipinde büyük enerji kayıpları ve yörüngede önemli açısal sapmalar meydana gelir. Bu, kafes atomlarının yer değiştirmesinin (kafes düzensizliğinin) ana sebebidir. İkinci tip çarpışma, çok daha az enerji kaybı, ihmal edilebilir yörünge sapması ve ihmal edilebilir kafes zararı meydana getirir. İki enerji kaybı mekanizması da partikülün atom numarası ( $Z_1$ ) ve enerjisi ( $E$ ) ile büyük oranda değişir. Düşük enerji ve yüksek atom numarası için nükleer durdurma ana mekanizma iken, yüksek enerji ve düşük atom numarası için elektronik durdurma ana mekanizmadır.

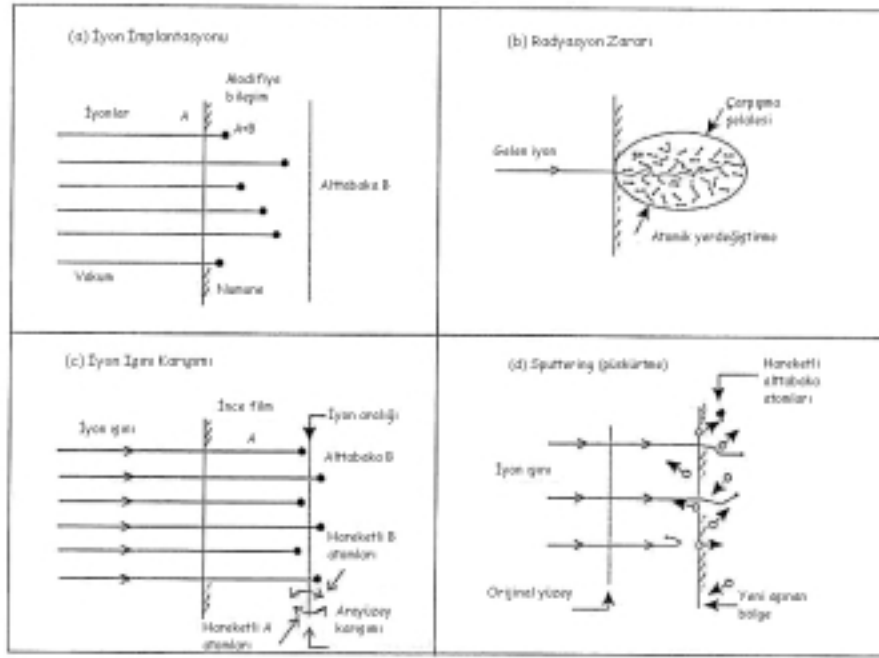
Enerji kaybı mekanizmalarının anlaşılması yalnızca implante olan atomların derinlik profilinin kontrolünde değil, aynı zamanda implantasyon sırasında oluşan kafes düzensizliğinin doğasının tespitinde de önemlidir. Alt tabakada yavaşlama prosesi sırasında, implante olan iyonlar bazı kafes atomlarıyla şiddetli çarpışmalar yaparak onları yerinden çıkartırlar. Kafes düzensizliği, implantasyon prosesinde önemli bir yer tutar. Ancak temel prensipler bakımından, iyon derinlik dağılımı ve kafes düzensizliği aynı enerji kaybı mekanizmasından kaynaklanır. Hedef atomların saçılması (sputtering) ve gelen ışının geri saçılması (back scattering) gibi ikincil etkiler de nükleer ve elektronik durdurmaya büyük oranda bağlıdır [3], [4].

## 2.2. Enerji Transfer Mekanizması

Enerjitik bir iyon, katı bir hedefe girdiği zaman, iyondan hedef atomlara hızlı bir enerji transferi olur. Toplam transfer edilen enerji miktarı, iyon yolu boyunca yaklaşık olarak birkaç keV/mikrometre'dir. Enerji transferi ile şu sonuçlar ortaya çıkar:

- Yeni atomik elementlerin girişi (iyon implantasyonu)
- Orijinal kafes yapısının düzensiz hale gelmesi (radyasyon zararı)
- Atomik elementlerin difüzyonunun ve göç etmesinin teşviki (iyon ışını karışımı)
- Yüzey atomlarının kaybı (sputtering-püskürtme)

Bu dört proses Şekil 1'de gösterilmiştir.

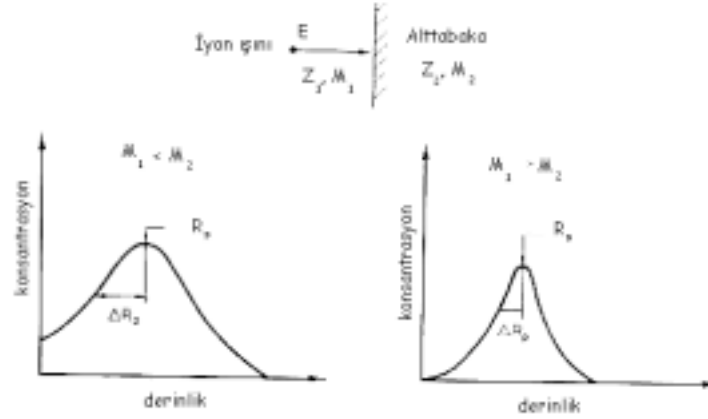


Şekil 1. Bazı önemli iyon ışını modifikasyon prosesleri [5]

### 2.3. İyon Derinlik Dağılımı

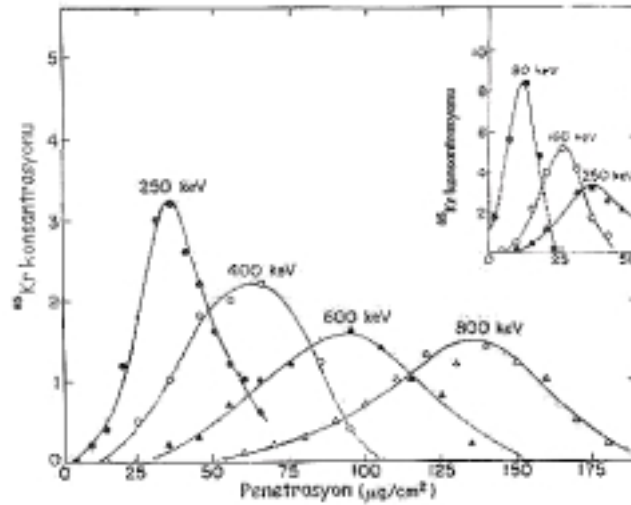
Bir iyonun dağılım mesafesini belirleyen temel parametreler atom sayısı ( $Z_1$ ) ve enerjisi ( $E$ ) ile alt tabakanın atom sayısı ( $Z_2$ )'dir. Bir hedefte, çarpışmalar arasında alınan yol ve her çarpışmada transfer edilen enerji rastgele değerlerdir. Bu nedenle, bütün iyonlar ve onların gelme enerjileri aynı aralıkta olmayacaktır. Aksine, iyonların nüfuz ettiği derinlikte geniş bir dağılım meydana gelecektir. Buna dağılım aralığı denmektedir. Şekil 2'de görüldüğü gibi, dağılım aralığı kabaca Gaussian'dır ve ortalama dağılım aralığı ( $R_p$ ) ve standart sapma terimleriyle karakterize edilmektedir.

$Al_2O_3$  hedefte deneysel olarak elde edilmiş derinlik dağılımı Şekil 3'te verilmiştir Her enerjide,  $Al_2O_3$ 'te  $^{89}Kr$  dağılımı geniş ve oldukça simetrik pik oluşturmuştur. Pikin pozisyonu ve genişliği implantasyon enerjisiyle lineer olarak artmıştır. Gelen iyonun kütlesi hedef atomlarından çok büyük olduğunda, yüzey bölgesinde implante olan atomların konsantrasyonu küçük olacaktır.



Şekil 2. Katı bir hedefe implante olan atomların iyon kütesine göre derinlik dağılımı [3]

Ortalama derinlik dağılımı ( $R_p$ ), iyon kütesi ( $M_1$ ) ve enerjiye ( $E$ ) bağlı iken, dağılımın relatif genişliği ( $\Delta R_p/R_p$ ) iyon kütesi ve hedef atomların kütesi ( $M_2$ ) arasındaki orana bağlıdır. Bu dağılım eğrilerinin her biri ortalama derinlik dağılımı ( $R_p$ ) ve relatif dağılım sapması  $\Delta R_p/R_p$  ile karakterize edilir.



Şekil 3.  $Al_2O_3$  içinde  $^{89}Kr$ 'in derinlik dağılımı [3]

İyon implantasyonunda, bir iyonun katı içinde aldığı mesafe önemlidir. İyonun yüzeyden durduğu noktaya kadar aldığı yola, toplam mesafe ( $R_{toplam}$ ) denir. İyon genelde yön değiştirerek dolambaçlı bir yol izleyeceğinden, hem toplam mesafeyi hem de ortalama dağılıma aralığını tespit etmek mümkündür (Şekil 4). Lindhard, Scharff ve Schiott tarafından ortaya konan LSS teorisine göre toplam ve ortalama dağılım aralığı arasındaki yaklaşık bir ilişki ile toplam aralık şu şekilde ifade edilir:

$$R_{\text{toplaml}} \approx \left(1 + \frac{M_2}{3M_1}\right) R_p \quad (1)$$

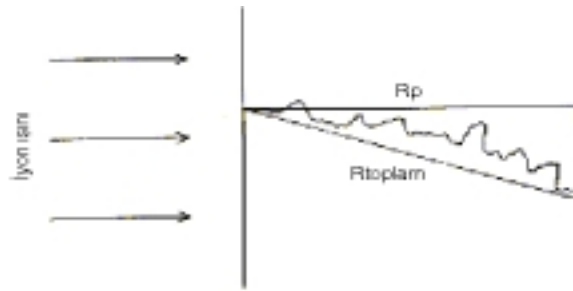
$$R_{\text{toplaml}} = 0.6 \times 10^{-6} \left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right) \frac{(M_1 + M_2) \cdot M_2 \cdot E}{Z_1 \cdot Z_2 \cdot M_1 \cdot \rho} \quad (2)$$

$M_1, M_2$  : Sırasıyla, gelen iyonların ve hedef atomların atomik kütleleri

$Z_1, Z_2$  : Sırasıyla gelen iyonların ve hedef atomların atom sayıları

$E$  : Elektron enerjisi (keV)

$\rho$  : Hedef alt tabaka yoğunluğu,  $\text{gcm}^{-3}$



Şekil 4. Katıya giren iyonun izlediği yol [6]

İmplant edilen iyonların derinlik profili Rutherford Back Scattering (RBS) ve Auger Electron Spectrometry (AES) gibi çeşitli yüzey teknikleriyle tespit edilebilir.

#### 2.4. Kristal Kafes Düzensizliklerinin Oluşumu

İmplant edilen bir iyon yavaşlama ve durma süreci sırasında, kafes atomlarıyla sayısız çarpışmalar yapar. Bu çarpışmalarda (genelde nükleer çarpışmalarda), gelen iyonun enerjisi ve kütlesi ile hedef atomların kütlesine bağlı olarak, iyondan atoma onu yerinden çıkaracak kadar enerji transfer edilebilir. Hareketlenen matriks atomları düzensiz bir iyon yolu boyunca, çarpışma şelalesi şeklinde, ikincil yer değiştirmelere neden olurlar. Bu, iyon yolu boyunca boşlukların ve arayer atomlarının birikmesine (Frenkel kusurları) yada diğer kompleks kusurların oluşumuna sebep olur.

Ağaç şeklinde büyüyen bu düzensiz bölgeler artan dozla üst üste binmeye başlar ve sonuçta belirli bir derinliğe kadar ulaşan amorf tabakalar meydana gelir. Amorf tabakalar uzun mesafeli kristalografik düzenin olmadığı bölgelerdir. Ancak, bu bölgeler kısa mesafeli düzene sahip olabilirler. Toplam düzensizlik miktarı ve derinlikteki dağılımı, iyon türlerine, sıcaklığa, enerjiye ve toplam doza

bağlıdır. Bu olay her bir atomun enerjisi kritik enerjinin altına düşene kadar, yani taşınan atomun ya da iyonun diğer atom ile yer değiştiremeyeceği, tipik olarak 20-50 eV 'ye kadar devam eder. Tek bir ağır iyon, iyonun yörüngesi etrafındaki hacim içinde yüzlerce kristal kafes atomunun yer değiştirmesine sebep olarak yapıda daha fazla hasar oluşturur (Şekil 5) [7].

Belirli koşullar altında, nitür, karbür, oksit ve borürlü ikincil fazlar oluşur. Karbon, oksijen, azot gibi elementlerle ve helyum, argon gibi inert gazlarla implante edilen Ni, Fe, Mo ve Ti metalik tabakalarında faz dönüşümleri gözlenmiştir.

Literatürde hacim merkezli kübik kristal yapıdan yüzey merkezli kübik kristal yapıya, yüzey merkezli kübik kristal yapıdan sıkı paket hegzagonal yapıya ve sıkı paket hegzagonal yapıdan yüzey merkezli kübik kristal yapıya yapısal dönüşümlerin olduğu ifade edilmektedir. Cooney ve Potter, 304L paslanmaz çeliğe P<sup>+</sup> implantasyonunun ymk-hmk dönüşümüne neden olduğunu belirlemişlerdir [2].



Şekil 5. Hafif ve ağır bir iyon tarafından oluşturulan hasar

#### 2.4.1. Boşluklar ve arayer atomları

İşgal edilmemiş kafes köşesine boşluk ve kafeste bazı bölgelere giren ekstra atoma arayer atomu denir. Bunlar orijinal kafeste distorsiyona neden olurlar ve normal katılarda termal etkilerle oluşturulurlar.

Metallerde, katı boyunca iletim band elektronları dağılmıştır. Boşluğun küresel yapıda olduğu kabul edilirse, boşluğun hacmi  $4/3\pi r_v^3$ 'dür ve boşluk oluşumu nedeniyle, malzemenin toplam yüzey alanı  $4/3\pi r_v^2$  kadar artacaktır. Buna göre, yüzey enerjisine (S) bağlı olarak, bir boşluk oluşturmak için gerekli enerji;

$$U_v \approx 4/3\pi r_v^2 S \quad (3)$$

Sayısal olarak bu değer, çoğu metaller için 1 ile 2 eV civarındadır. Boşluk içeren malzemenin serbest enerjisindeki değişim;

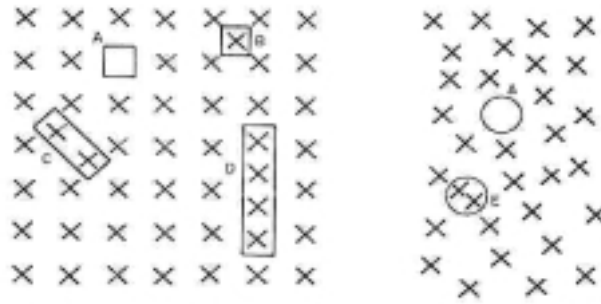
$$F = n_v U_v - TS_v \quad (4)$$

$S_v$  : Boşluk oluşumundan kaynaklanan entropi değişimi

$n_v$  : Boşluk miktarıdır.

Her bir kafeste  $10^{-5}$  kusur konsantrasyonunun anlamı  $\text{cm}^3$ 'te  $10^{18}$  boş yerdir. Şekil 6 düzenli ve amorf bir katıda olan basit kusurları sistematik olarak göstermektedir. A işgal edilmemiş bir boşluk, B hacim merkezli bir site, C tek bir siteyi işgal eden şerit (split) bir arayer ve D ise bir yer alan atomu (crowdion)'dur.

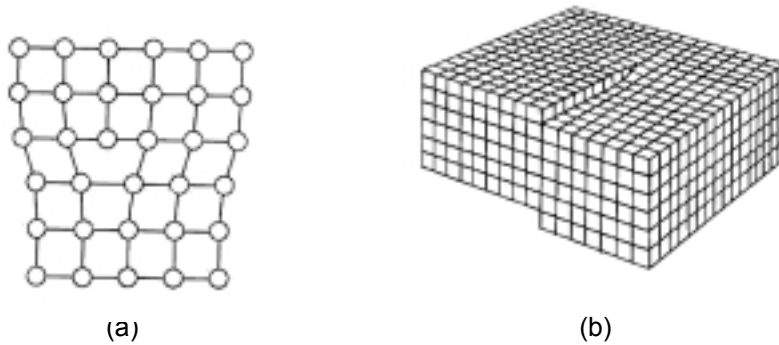
Crowdion normal bir atom sırası içine girmiş bir iyonu tanımlar ve birkaç kafes sitesi üzerinde düzensizlik (pertürbasyon) yaratır. E ise arayer atomuna benzer bir etki gösterir [6].



Şekil 6. Düzenli ve amorf bir katıda varolan kusurlar [6]

## Dislokasyonlar

Kristalin malzemelerde iki tip dislokasyon vardır: (a) Kenar dislokasyonu, (b) Vida dislokasyonu (Şekil 7). Kenar dislokasyonu atomik düzlemler içeren bir kristalin parçalarını ayıran bir çizgidir (genelde  $\pm 1$  ekstra düzlem). Eğer pek çok noktasal kusur oluşursa, bunlar birleşerek bir dislokasyon çizgisi oluşturabilir yada bir dislokasyon çizgisini ortadan kaldırabilir. Örneğin, çok sayıda arayer atomu birleşerek, normal bir atomik düzlem gibi sıralanabilir. Benzer şekilde, çok sayıda boş yer birleşerek merkezde çökmeye neden olarak kenar dislokasyonu oluşturur.



Şekil 7. (a) Kenar dislokasyonu (b) Vida dislokasyonu [6]



### 3. MUKAVEMETLENDİRME MEKANİZMALARI

Dislokasyon yoğunluğunun artması dislokasyon ağlarının (düğümleri) oluşumuna ve bunun sonucunda işlem sertleşmesi meydana gelmesine sebep olacaktır. İyon implantasyonu yoğun dislokasyon düğümleri oluşturduğundan, bir yüzey tabakasında sertleşme oranının kontrolünde önemli rol oynar [6]

Mukavemet kazandıran temel mekanizmalar; soğuk deformasyon, yeralan ve arayer katı çözelti oluşumu, ikinci faz oluşumu ve faz dönüşümlerinin meydana gelmesidir.

Metallerin geleneksel soğuk deformasyonu, dislokasyon yumaklarının oluşumuna neden olur. Böylece dislokasyon hareketleri kısıtlanır ve malzemenin akma mukavemeti artar. İyon implantasyonu da metallerin soğuk deformasyonuna benzer şekilde, dislokasyon yoğunluğunun artmasına ve dislokasyon düğümlerinin oluşumuna sebep olur. Ayrıca, düşük sıcaklıklarda implante edilen malzemede noktasal kusur yoğunluğu da artacaktır. Her iki etki de sürtünme ve aşınma performansı artmış güçlü yakın-yüzey bölgesi oluşturacaktır.

Ana malzeme atomlarına göre daha büyük boyuta sahip yabancı atomların zorla ana malzeme atomlarının yerine geçmesi yeralan katı çözelti oluşumuna yol açar. Akma mukavemeti çözünen (implante olan) atom konsantrasyonu ve atomik boyut farklılığıyla artar. İyon implantasyonu çözünebilirlik sınırlarının ötesinde uyumsuz atomun girişine imkan sağlaması nedeniyle yer alan katı çözelti oluşumunda bir avantaj sağlayabilir.

İyon implantasyonu ile yakın-yüzey bölgesinde mukavemet artışı sağlayan diğer bir mekanizma arayer katı çözelti oluşumudur. Ana malzeme atomlarından daha küçük çaplı atomlar arayerlere yerleşir. Ara yerler hareketlidir ve dislokasyonlara difüze olarak, dislokasyon hareketi için gerekli enerji bariyerini yükseltir. C, N, O, B, H bilinen ara yer elementleridir. Bu etkinin gözlenmesi için, implantasyon işlemi sonrasında düşük sıcaklık yaşlandırma işleminin yapılması gerekir.

İkinci faz oluşumu iyon implantasyonu ile yakın-yüzey bölgesinde mukavemet kazandıran diğer bir mekanizmadır. Bu durumda, ince partiküllerin oluşumu (örneğin, titanyum alaşımlarına karbon implantasyonu TiC partikülleri oluşturur) dislokasyon hareketi için bariyer teşkil eder ve böylece yüzey sertleşir.

Diğer bir mekanizma yakın-yüzey bölgesinin tamamen farklı bir faza, özellikle seramik yapıli fazlara dönüşmesidir (Örneğin krom'a yüksek dozda N<sub>2</sub> implantasyonu CrN, alüminyuma O<sub>2</sub> implantasyonu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluşturur). Bu gelişimin dislokasyon hareketinin kısıtlanmasından kaynaklanması

gerekli değildir. Burada daha çok implante olan bölgede güçlü fazın oluşması bu iyileşmeyi sağlar [1], [8], [9], [10].

#### 4. SONUÇ VE İRDELEME

İyon implantasyonu bir elementin, diğer bir malzemenin yüzey bölgelerinin içine sokulması olup, malzemenin en dış tabakalarının bileşimi ve özelliklerini değiştirmek amacıyla uygulanan bir yöntemdir.

Yüzey bölgelerine zorla girişi sağlanan yani gömülen iyonlar 0.01-0.5  $\mu\text{m}$  derinlere kadar dağılarak bu bölgenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirirler. İmplantasyon sonucunda yaklaşık 50-100  $\mu\text{m}$ 'a kadar olan yakın-yüzey bölgesinin modifikasyonu gerçekleşir. Boşluklar, arayer ve yer alan atomları gibi kristal kafes düzensizliklerinin oluşumu, dislokasyon yoğunluğunun artışı, ikinci faz oluşumu, yapısal faz dönüşümlerinin meydana gelmesi gibi mekanizmalarla malzemenin elektriksel, optik, mekanik özellikleri, yarı-iletkenlik davranışı, korozyon ve aşınma direnci arttırılmaktadır.

İyon implantasyonu prosesi pek çok modern yüzey işlem tekniklerine rakip olmaksızın aşınma, sürtünme, korozyon, yorulma gibi yüzey problemlerine yeni bir yaklaşım ve yeni bir çözüm getirmektedir. Endüstriyel olarak kullanılması onun avantajlarının belirlenmesiyle, bu ise prosesin doğasının ve mekanizmalarının ortaya konmasıyla mümkün olacaktır.

#### KAYNAKLAR

- [1] Fenske, G.R., ASM Handbook, Friction Lubrication and Wear Technology, Volume 18, Pages 850-858, ASM International, The Materials Society U.S.A., 1992
- [2] Bhushan, B., Gupta, B.K., Handbook of Tribology, Materials Coatings and Surface Treatments, Ch 12, McGraw-Hill, Inc., 1991
- [3] Mayer, J.W., Eriksson, L., Davies, J.A., Ion Implantation in Semiconductors, Academic Press, 1970
- [4] Wei, B., Friction and Wear Mechanisms of Carbon-Coated Thin-Film Magnetic Rigid Disks and Application of Ion Beam Technology in Head/Media Tribology, Submitted for The Degree of Doctor of Philosophy, The University of California at Berkeley, 1994

- [5] Can, N., Studies of Ion Implantation into Insulators Using Nuclear Methods, Luminescence and Waveguide Techniques, Submitted for The Degree of Doctor of Philosophy, The University of Sussex, 1995
- [6] Townsend, P.D., Kelly, J.C., Hartley, N.E.W., Ion Implantation Sputtering and Their Application, Academic Press, 1976
- [7] Ryssel, H., Ruge, I., Ion Implantation, John and Wiley Sons. Inc.
- [8] Hirvonen, J.K., Sartwell, B.D., ASM Handbook, Surface Engineering, Volume 5, Pages 605-609, ASM International, The Materials Society U.S.A., 1992
- [9] Granata, R.D., Moore, P.G., ASM Handbook, Corrosion, Volume 13, Pages 498-505, ASM International, The Materials Society U.S.A., 1992
- [10] Iwaki, M., Metal Surface Modification by Ion Implantation, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, Vol. 15, Issue 5, Pages 473-508, 1989