Transformation de phase dans l'aluminium induite par implantation ionique de nickel à haute énergie

R. Schäublin, R. Gotthardt

► To cite this version:

R. Schäublin, R. Gotthardt. Transformation de phase dans l'aluminium induite par implantation ionique de nickel à haute énergie. Journal de Physique IV Proceedings, 1994, 04 (C3), pp.C3-297-C3-303. 10.1051/jp4:1994341 . jpa-00252538

HAL Id: jpa-00252538

<https://hal.science/jpa-00252538>

Submitted on 1 Jan 1994

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Transformation de phase dans l'aluminium induite par implantation ionique de nickel à haute énergie

R. SCHÄUBLIN et R. GOTTHARDT

Institut de Génie Atomique, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1015 Lausanne, Switzerland

Résumé: Implantation of Ni into a pure Al target leads to the formation of amorphous zones. Their formation is studied by transmission electron microscopy (TEM). The present results were obtained in samples implanted with ions having energies between 22 and 40 MeV and fluences between 1.68×10^{15} and 2.5×10^{17} ions/cm². In order to observe the profile of the ion implantation in the TEM, cross-sectional samples were thinned with a specially modified ion bombardement. Measurements of the atomic concentration have been carried out with energy dispersive spectroscopy (EDS). In spite of the Ni concentration (up to 3 at. %) in the implanted layer, there is no observable nuclei of the Al₃Ni phase after implantation at 120 K and room temperature. In contrary, amorphous zones with a diameter of about 10 nm are present together with a high density of dislocation loops and dislocations. The Ni concentration in the amorphous zones is about 25 at. %. An implantation conducted at 520 K shows only crystalline precipitates of Al₃Ni. We conclude that the Ni implanted in Al agglomerates in zones having composition identical to that of the Al₃Ni phase.

1. Introduction

L'implantation est un processus de modification des propriétés physiques et chimiques du matériau par l'introduction d'éléments appropriés sous la forme d'un faisceau de particules ionisées. Cette modification peut avoir lieu par la formation de nouvelles phases, la mise en ordre ou le désordre d'une phase ordonnée, la modification du diagramme de phase vers des solutions solides étendues ou l'amorphisation. Ce dernier aspect est l'objet de la présente étude. En général, les métaux purs et les solutions solides sont difficiles à amorphiser [1]. Toutefois l'amorphisation de solutions solides a été observée dans le cas d'implantations ioniques. A cause de son importance technologique, le système Al-Ni a été l'objet de nombreuses études [2,3]. L'étude de l'implantation du système Al-Ni bénéficie donc d'une large quantité de données pour

l'interprétation des résultats. L'emploi d'énergies relativement élevées permet de s'affranchir des effets de surfaces.

Différentes explications ont été proposées dans la littérature mais pour autant que l'on sache aucune n'est fondée sur des résultats expérimentaux rapportant à l'échelle nanométrique les débuts du processus. Ce travail présente les résultats d'une étude en microscopie électronique à transmission (MET) des débuts de la transformation cristal-amorphe dans l'Al par implantation de Ni, c'est-à-dire pour une fraction amorphisée faible. L'observation en MET et en coupe transverse de la couche implantée a montré la présence de contrastes qui ont deux origines [4]. La première est la présence de défauts cristallins (boucles de dislocations et dislocations) et la deuxième est la présence de zones amorphes approximativement sphériques d'environ 10 nm de diamètre. Afin de déterminer les paramètres importants pour l'amorphisation, les observations ont été poursuivies sur des échantillons implantés à différentes doses et à différentes températures.

2. Procédure expérimentale

Les implantations ont été effectuées sur un accélérateur TANDEM situé à l'école polytechnique fédérale de Zürich (ETHZ). Les détails concernant la préparation des échantillons d'Al 5N polycristallins pour l'implantation et la MET ayant été précisés dans une publication antérieure [4], seules les conditions d'implantations sont données ici. La première partie de ce travail concerne l'influence de la dose et de la température d'implantation sur l'amorphisation. Le tableau 1 donne les doses de Ni implanté, les énergies et les températures. La partie supérieure et inférieure du tableau donne les conditions pour l'étude de l'influence de la dose à température ambiante (TA) et de la température d'implantation à dose constante, respectivement. La dose donnée en pourcent atomique a été calculée au pic du profil d'implantation simulé par le programme TRIM [5]. La largeur du pic considérée – sur laquelle la concentration atomique est à peu près constante – est de 200 nm. La profondeur et la largeur du pic d'implantation à mi-hauteur ont été mesurés sur les profils simulés par TRIM.

Pour étudier l'influence des cascades de déplacements induites par les ions sur les zones amorphes, un échantillon implanté à TA à la dose de 2.2 % at. a été aminci pour la MET et post-implantés à TA à des doses croissantes. Les doses, en % at., de post-implantation données dans le tableau 2 correspondent respectivement à 2, 20 et 300 fois la densité numérique de zones amorphes exprimée en concentration atomique. De plus, la concentration en Ni n'est pas fortement modifiée; l'augmentation est de 5 % au maximum. L'énergie est relativement faible (1.16 MeV) pour éviter la perte des ions traversants l'épaisseur (inférieure à 200 nm) des zones transparentes aux électrons. De surcroît, un film d'Al de 740 nm d'épaisseur a été placé avant l'échantillon pour ralentir les ions. Une observation détaillée des micrographies prises dans une même région à des doses différentes a été faite pour suivre l'évolution des zones amorphes.

Tableau 1: Conditions d'implantation à haute énergie du Ni dans l'Al (TA : température ambiante).

Dose: [ions/cm ²]	[% at]	Prof.-larg. [μm]	Energie [MeV]	Température [K]
2.50x10 ¹⁷	*6.1±0.5	7.14-0.55	27.7	TA
8.38x10 ¹⁶	2.2±0.1	7.12-0.55	27.5	TA
2.57x10 ¹⁶	0.68±0.03	7.12-0.55	27.5	TA
2.50x10 ¹⁶	0.59±0.03	6.26-0.50	22	120
2.50x10 ¹⁶	0.59±0.03	6.26-0.50	22	530

*Elargissement du pic du à une contamination accidentelle de surface; dose réelle: 3.05±0.50 % at.

Tableau 2: Conditions d'implantation à TA des échantillons amincis pour la MET.

Dose: [ions/cm ²]	[% at]
1.6x10 ¹³	7.0x10 ⁻⁴ ±0.7x10 ⁻⁴
1.6x10 ¹⁴	7.0x10 ⁻³ ±0.7x10 ⁻³
2.5x10 ¹⁵	0.10±0.01

Afin de mesurer la concentration atomique de Ni dans les zones amorphes par rapport à la concentration atomique de Ni de la matrice Al pour l'échantillon implanté à la dose maximale, la méthode EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) a été utilisée. La mesure EDS est effectuée dans un MET et consiste à analyser les rayons X émis lors de la désexcitation des atomes de l'échantillon qui ont été excités par les électrons. Cette analyse permet de déterminer la nature des éléments présents dans l'échantillon ainsi que la quantité relative d'un élément donné. Les zones amorphes observées ont un diamètre maximal d'environ 10 nm à la dose maximale. Il est donc nécessaire de faire la mesure avec un faisceau d'électrons dont le diamètre est inférieur à 10 nm. La mesure a été effectuée à l'aide d'un MET HITACHI HF 2000 à canon à émission de champ car il permet de travailler avec une sonde de 5 nm de diamètre.

3. Résultats

La figure 1 présente les micrographies en MET de l'évolution de la phase amorphe en fonction de la dose. Il apparaît que les zones amorphes sont approximativement sphériques, et que leur taille augmente lorsque la dose augmente.

La fraction volumique rendue amorphe (α) par l'implantation est calculée à partir de la mesure sur les micrographies de la densité numérique par unité de surface et du diamètre moyen des zones amorphes. Les zones amorphes sont supposées sphériques. La densité numérique par unité de volume de zones amorphes est égale à la densité par unité de surface divisée par l'épaisseur de la région de mesure. L'épaisseur est mesurée par stéréoscopie. La fraction amorphisée (α) est alors donnée par le produit de la densité numérique et du volume moyen des zones amorphes.

Le tableau 3 présente les résultats des mesures en fonction de la dose. Il apparaît que la densité ne manifeste pas une dépendance monotone avec la dose. La taille des zones amorphes ainsi que la fraction amorphe augmentent lorsque la dose augmente.

Figure 1: Micrographies en MET de la couche implantée dans l'Al à TA montrant les zones amorphes (disques sombres) à une dose d'implantation de a) 0.68 b) 2.2 et c) 3.05 % at. de Ni. Epaisseurs respectives des lames minces: 38, 36 et 26 nm.

Tableau 3: Densité numérique, diamètre moyen des zones amorphes et fraction amorphe α en fonction de la dose.

Dose [% at.]	Densité [m^{-3}]	$\varnothing$ moy. [nm]	α
0.68	1.17×10^{23}	4.9	0.007
2.2	2.1×10^{23}	6.64	0.032
3.05	1.47×10^{23}	8.14	0.042

La figure 2 présente des micrographies de MET d'échantillons implantés à une dose de 0.6 % at. et à différentes températures. L'amorphisation a lieu à 120 K et à TA. A basse température cependant, il apparaît que la taille et la densité numérique des zones amorphes est plus faible qu'à TA.

Figure 2: Micrographies en MET d'échantillons d'Al implantés à environ 0.6 % at. de Ni et à une température de a) 120 K, b) TA et c) 520 K. Epaisseurs respectives: 43, 38 et 79 nm.

A 520 K l'amorphisation n'a pas lieu, mais par contre, il apparaît des précipités cristallins en forme soit de disque d'en moyenne 50 nm de diamètre et d'environ 4 nm d'épaisseur et parallèles aux plans cubiques de l'Al, soit de sphère ou de

cube d'une taille d'environ 13 nm. Le tableau 4 montre les valeurs de la densité, de la taille des zones amorphes et de la fraction amorphe en fonction de la température d'implantation. La fraction amorphe à basse température est d'un ordre de grandeur inférieur à la fraction amorphe à TA.

Tableau 4: Densité, taille des zones amorphes et fraction amorphe en fonction de la température d'implantation pour une dose de 0.6 % at.

	120 K	TA
Densité [za/m^3]	1.4×10^{23}	2.1×10^{23}
ϕ moy. [nm]	3.0	6.6
α	0.002	0.032

La figure 3 présente des micrographies de zones amorphes présentes dans l'échantillon implanté à 2.2 % at. et post-implanté aux 2 doses les plus élevées. Certaines petites zones amorphes disparaissent (voir cercle p. ex.). Toutefois la majorité des zones amorphes (voir flèches p. ex.) ne disparaît pas et ne change pas significativement de taille, alors qu'en moyenne il arrive 300 cascades par zone pour la dose la plus élevée. Une cascade seule ne peut donc pas recristalliser une zone amorphe, car sinon la configuration des zones amorphes sur les micrographies serait drastiquement modifiée après post-implantation.

figure 3: Micrographies en MET d'un échantillon d'Al implanté à TA à une dose de a) 2.2 % at. et post-implanté à une dose de b) 0.007 et c) 0.1 % at. de Ni.

Les mesures EDS ont été faites sur des zones amorphes et entre les zones amorphes de l'échantillon implanté à 3.05 % at. La zone amorphe considérée a un diamètre de 10 à 12 nm et l'épaisseur de la région la contenant est de 30 à 20 nm respectivement. Il apparaît que le taux de comptage du signal Ni est 5 fois plus élevé lors de la mesure sur les zones amorphes que lors de la mesure dans la matrice. Un nombre de total de 12 mesures, dont 8 sur les zones amorphes, a été effectué. Les concentrations atomiques de Ni dans les zones amorphes et dans la matrice sont en moyenne de 25 et 2.1 % at., respectivement. La composition des zones amorphes est donc celle d'un composé $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$.

4. Discussion

Deux processus ont été proposés pour décrire l'amorphisation des systèmes amorphisables. Le premier invoque la cascade de déplacements d'atomes induite par le ion incident. Cette cascade donne lieu à un pic thermique. La région est alors considérée comme une gouttelette liquide [6]. Le refroidissement rapide de la zone en fusion pourrait alors induire l'amorphisation [7]. Le deuxième mécanisme est l'accumulation de défauts ponctuels introduits par l'implantation. Ces défauts ponctuels peuvent augmenter l'énergie élastique du cristal suffisamment pour rendre la phase amorphe favorable [8].

Nos résultats indiquent que la fraction amorphe augmente avec la dose. Cela est dû d'une part à l'augmentation du nombre de déplacements par atome et d'autre part à l'augmentation du nombre de Ni introduits qui stabilisent la phase amorphe [3]. Ce dernier effet semble prédominant sur le précédent au vu des résultats à basse température et de post-implantation. A basse température la densité et la taille des zones amorphes sont plus faibles qu'à TA pour une dose équivalente. La diffusion de Ni étant réduite à basse température, le nombre et la taille de zones riches en Ni sont diminués et le nombre de zones amorphes aussi. De plus les résultats de l'expérience de post-implantation nous indiquent qu'une cascade seule ne peut modifier une zone amorphe. Ainsi la formation des germes d'amorphisation dépend essentiellement de la concentration locale de Ni.

Les résultats de la mesure EDS indiquent que le contenu des zones amorphes a la composition de la phase Al_3Ni . Il y a donc une force motrice qui tend à diminuer l'énergie du cristal cible en formant des zones localement riche en Ni. Le diagramme de phase du système Ni-Al indique que thermodynamiquement, dans le cas d'une solution solide d'Al, il tend à former une phase Al_3Ni . Les observations en MET montrent que la phase cristalline n'est pas formée à 120 K et à TA. La cible étant constamment irradiée pendant le processus d'agglomération du Ni, les déplacements atomiques induits empêchent la cristallisation de Al_3Ni . Cependant, à 520 K on observe la phase cristalline. A cette température, la diffusion est suffisante pour établir un ordre à courte distance durant l'irradiation, c'est-à-dire que la mise en ordre par diffusion thermique est plus rapide que la mise en désordre balistique.

Pour comprendre l'amorphisation, par implantation, de zones dont la composition est Al_3Ni quelques résultats de la littérature sont reportés ici. Les systèmes ion-cible qui ont tendance à former des composés stoechiométriques cristallins sont plus à même d'être rendus amorphes [9]. Ainsi le système immiscible Pb-Ni, qui ne présente pas de composé cristallin, n'est pas amorphisable, alors que les systèmes B-Ni, Ni-Al, Fe-Al, qui ont des composés cristallins, le sont [9]. Dans le cas du système Ni-Al, il apparaît que la phase Al_3Ni est facilement amorphisable autant avec des ions qu'avec des électrons [10]. De plus, il a été montré que l'amorphisation de Al_3Ni par les ions pourrait être induite directement par les cascades [10]. Cela signifie que l' Al_3Ni désordonné a une énergie libre supérieure à un amorphe $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$.

5. Conclusion

Les implantations à haute énergie permettent d'atteindre des profondeurs inhabituelles. A l'aide de techniques de préparation appropriées [4], les échantillons sont préparés en coupe transverse pour la MET. Les observations conduites en MET permettent de caractériser les germes d'amorphes présents à des doses relativement faibles d'implantation.

L'implantation à température ambiante de Ni dans l'Al à haute énergie (27.5 à 27.7 MeV) pour des doses comprises entre 0.68 et 3.05 % at. conduit à la formation d'une phase amorphe sous la forme de zones approximativement sphériques d'un diamètre maximal d'environ 10 nm. La mesure de concentration atomique de Ni, effectuée sur l'échantillon implanté à une dose de 3.05 % at., montre que les zones amorphes contiennent un mélange Ni-Al dont la composition est $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$. La matrice est appauvrie et contient 2.1 % at. de Ni. L'implantation à 120 K montre une fraction amorphe diminuée par rapport à l'implantation à température ambiante, et une implantation à 520 K crée la phase cristalline Al_3Ni .

Il semble donc que le Ni implanté dans l'Al n'est pas distribué homogènement mais est concentré dans des zones dont la composition est celle de la phase Al_3Ni . Ces zones sont amorphes à 120 et 300 K, et cristallines à 520 K.

6. Remerciements

Nous sommes très reconnaissants aux docteurs M. Suter et M. Döbeli de l'ETH de Zürich pour la direction des implantations.

7. Références

- [1] E. M. Schulson, J. of Nuclear Mater. **83** (1979) 239-264.
- [2] C. Jaouen, J.P. Rivière and J. Delafond, Nuclear Instrum. and Methods in Phys. Res. B **19/20** (1987) 549-553.
- [3] A. Benyagoub, L. Thomé, Phys. Rev. B **38** 15 (1988) 10205-10216.
- [4] R. Schaublin and R. Gotthardt, Radiation Effects and Defects in Solids **126** (1993) 185-188.
- [5] Ziegler J. F., Biersack J. P. and Littmark U., "The Stopping and Ranges of Ions in Matter", Pergamon press, (1985).
- [6] M. Alurralde, A. Caro, M. Victoria, J. of Nucl. Mater. **183** 1-2 (1991) 33-39.
- [7] W. L. Johnson, in "Materials Modification by High-fluence Ion Beams", R. Kelly and M. Fernanda (eds.) (1989) 405-419.
- [8] G. Martin and A. Barbu, in "Decomposition of Alloys: The Early Stages", Pergamon Press (1984) 70-76.
- [9] A. Ali, W. A. Grant, P.J. Grady, Phil. Mag. B **37** 3 (1978) 353-376.
- [10] M. Nastasi, J.M. Williams, E.A. Kenik, J.W. Mayer, Nuclear Instrum. and Methods in Phys. Res. B **19/20** (1987) 543-548.