

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ Ne^+ , Ar^+ , Kr^+ , Xe^+ И ИОНАМИ N^+ , O^+ НА СТРУКТУРУ ТОНКИХ ПЛЕНОК Fe И Cr

В.Ф. Рыбалко, А.Н. Морозов, И.С. Мартынов, С.А. Карпов
ННЦ "ХФТИ"

Облучение тонких пленок переходных металлов ионными пучками с энергиями $10 \dots 10^2$ кэВ приводит к изменению их кристаллографической структуры [1-8].

Это явление, получившее название ионно-индуцированных фазовых переходов, лежит в основе интенсивно развиваемых в настоящее время ионно-имплантационных технологий для модификации свойств металлов [9,10]. По своей природе оно тесно связано с эффектами радиационно-индуцированного зарождения и распада выделений вторых фаз в сплавах [11], изучение которых играет важную роль в решении проблемы радиационной стойкости конструкционных материалов [12]. В фундаментальном аспекте изучение этого явления представляет значительный интерес, так как позволяет пролить свет на некоторые еще недостаточно изученные свойства кристаллической решетки металлов. Поэтому ионно-индуцированные фазовые превращения служат объектом интенсивных исследований в течение последних четырех десятилетий.

Однако сейчас уже ясно, что результаты многих экспериментов, выполненных в период с 1956 г. [1] и вплоть до начала восьмидесятых [6], нуждаются в ревизии вследствие обоснованных сомнений в чистоте металлических пленок, использовавшихся в них в качестве объектов для исследования. Дело в том, что в большинстве этих экспериментов использовались пленки, полученные в вакууме $P \sim 10^{-4} \dots 10^{-2}$ Па (см., например, [3]) недостаточном, чтобы предотвратить загрязнение пленок примесями химически активных элементов остаточного газа (С, N, O). Причем, как было показано в [5], а затем в [6,13], уровень концентраций таких примесей в пленках мог достигать десятков атомных процентов. При таком загрязнении пленок структурные преобразования могли быть полностью обусловлены примесями. Этот вывод подтвердили первые же эксперименты, проведенные на металлических пленках высокой чистоты [14].

Эксперименты [15], выполненные нами на пленках Ni, чистота которых контролировалась с помощью оже-анализа и не отличалась от чистоты эталонного монокристалла Ni, показали результаты, разительно отличающиеся от тех, которые были получены различными авторами ранее [1-6]. Во-первых, они показали, что вопреки данным работ [2,4,6] бомбардировка ионами любых инертных газов (He^+ , Ne^+ , Ar^+ , Kr^+ , Xe^+) не вызывает изменения кристаллографической структуры пленок Ni; во-вторых, что облучения ионами N^+ и O^+ , хотя и вызывают фазовые превращения, но структуры, возникающие от ионов N^+ и ионов O^+ , - различны. Эти данные поставили под сомнение правильность ключевого тезиса, подтвержденного ранее многими исследователями, о независимости результата ионно-индуцированного фазового превращения от типа бомбардирующих ионов. Тем самым, под сомнение была поставлена и концепция о чисто радиационной природе ионно-индуцированных фазовых переходов, базирующаяся на этом тезисе [4,6,8,16].

Чтобы разрешить эти сомнения и придти к определенным выводам, необходимо убедиться, что результаты, полученные для никеля в [14,15], являются репрезентативными, т.е. характерными и для других переходных металлов.

С этой целью мы распространили исследование на чистые пленки железа и хрома, которые обладают типичными для переходных металлов характеристиками и исследовались ранее в [4,6]. При выборе железа учитывалось, что оно в отличие от никеля обладает полиморфизмом, который, в принципе, может влиять на склонность к фазовым переходам при ионной бомбардировке.

Мы исследовали зависимость ионно-индуцированных структурных изменений в

чистых пленках железа и хрома от природы бомбардирующих ионов.

Поликристаллические пленки Fe и Cr толщиной 100...120 нм, полученные электронно-лучевым испарением навесок Fe (99,8 вес.%) и Cr (99,9 вес.%) в вакууме $P \sim (2...3) \cdot 10^{-6}$ Па по той же методике, что и пленки Ni в работе [15], подвергались облучению ионами различных инертных газов (Ne^+ , Ar^+ , Kr^+ , Xe^+) и ионами химически активных газов (N^+ , O^+) до доз $\sim (2...3) \cdot 10^{17}$ ион/см². Энергии ионов, до Ar^+ включительно, выбирались так, чтобы максимум профиля залегания имплантированных ионов находился приблизительно на половине толщины пленки. Энергия тяжелых ионов Kr^+ и Xe^+ определялась возможностями поворота пучка ионов масс-анализатором. Детальное описание условий и методики облучения приведено в работе [15].

На рис. 1 показаны электронограммы исходных пленок Fe и Cr, а также пленок Fe и Cr, облученных ионами Ne^+ - 60 кэВ, Ar^+ - 100 кэВ, Kr^+ - 50 кэВ, Xe^+ - 35 кэВ. На рис. 2 показаны электронограммы исходной и облученных ионами N^+ - 60 кэВ и O^+ - 90 кэВ пленок Fe, а на рис. 3 представлена электронограмма пленки Cr, облученной ионами O^+ - 90 кэВ. Из рис. 1 видно, что электронограммы пленок Fe и Cr, облученных различными ионами инертных газов, не отличаются от электронограммы исходной пленки Fe и Cr соответственно, за исключением того, что на электронограммах облученных пленок наблюдается сильное размытие дифракционных колец (особенно в случае облучения ионами Ar^+), которое, как было показано в [15,17], обусловлено измельчением зерен металла. Никаких дополнительных дифракционных колец, свидетельствующих о возникновении новой фазы, не было обнаружено.

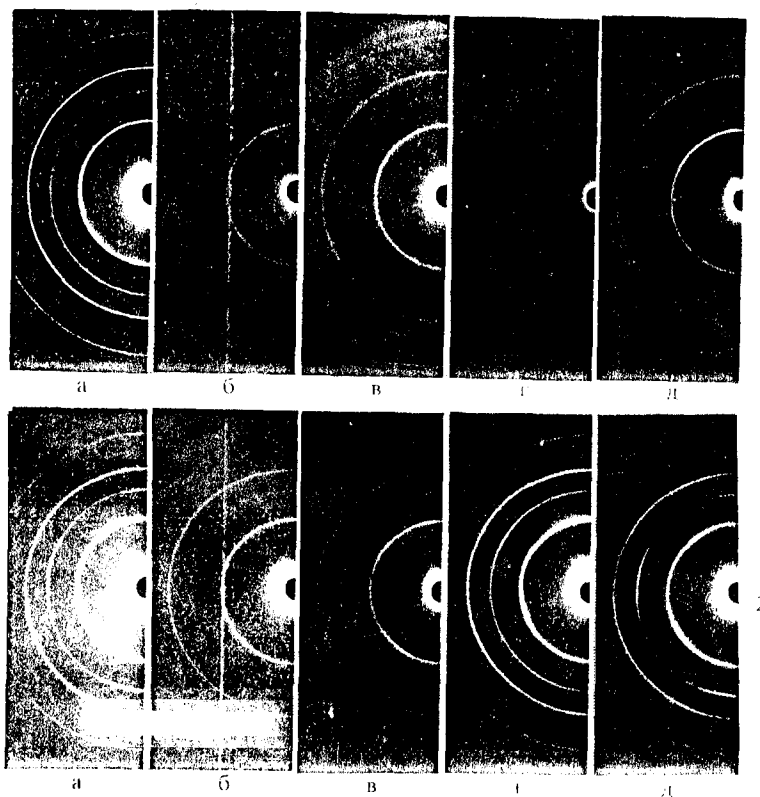


Рис.1. Электронограммы пленок Fe (1) и Cr (2), исходных (а) и облученных различными ионами инертных газов:

б) Ne^+ - 60 кэВ, доза $2 \cdot 10^{17}$ см⁻²; в) Ar^+ - 100 кэВ, доза $1,5 \cdot 10^{17}$ см⁻²;
г) Kr^+ - 50 кэВ, доза $1 \cdot 10^{17}$ см⁻²; д) Xe^+ - 35 кэВ, доза $6 \cdot 10^{16}$ см⁻².

Напомним, что облучение пленок Fe и Cr ионами He⁺ и изучение их структуры было выполнено нами ранее [15] и показало, что такое облучение не вызывает структурных превращений в исследуемых пленках.

Таким образом, полученные нами данные свидетельствуют, что облучение чистых пленок Fe и Cr ионами любых инертных газов не вызывает изменения их кристаллографической структуры.

Наблюдавшийся фазовый переход ОЦК => ГЦК при облучении пленок Fe ионами He⁺ и Ag⁺ в работе [4], так же как и переход ОЦК => ГПУ при облучении пленок Cr ионами Ag⁺ [6] и ионами Ag⁺ [5] можно объяснить только загрязнением исследовавшихся пленок примесями.

Облучение пленок Fe и Cr ионами N⁺ и O⁺ вызывает изменения кристаллографической структуры пленок.

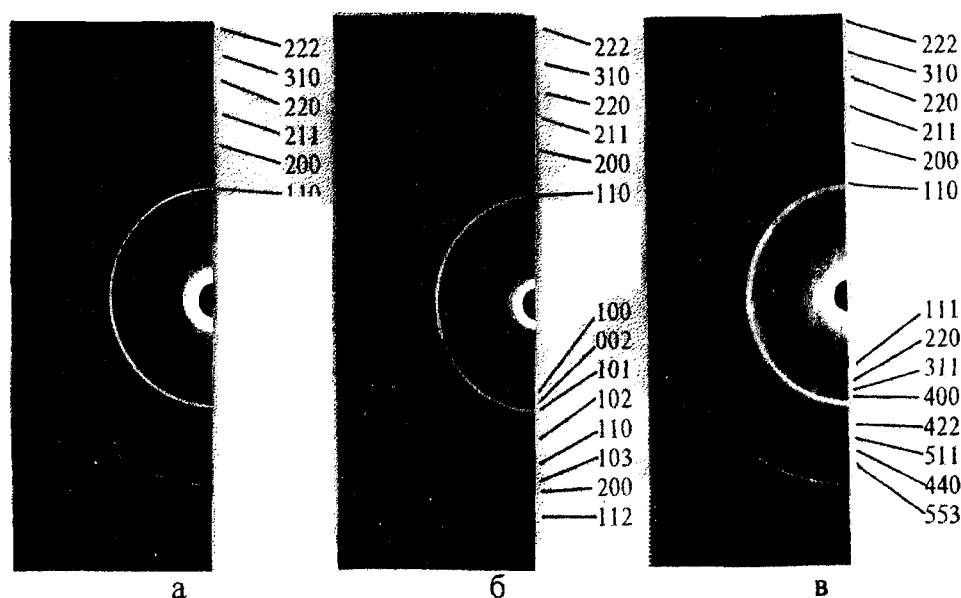


Рис.2. Электронограммы исходной (а) и облученных ионами N⁺(б) и O⁺(в) пленок Fe до доз $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Так, облучение пленок Fe ионами N⁺ приводит к появлению ГПУ фазы с параметрами $a=0,273 \text{ нм}$ и $c=0,440 \text{ нм}$ ($c/a=1,628$) (см. рис. 2,б), соответствующей нитриду железа Fe₃N [18,19]. Расшифровка электронограммы дана в табл. 1.

В случае пленок Cr облучение ионами N⁺ приводит к появлению в электронограмме системы колец ГПУ-фазы с параметрами $a=0,274 \text{ нм}$ и $c=0,446 \text{ нм}$ ($c/a=1,628$), которая в литературе [18,19] интерпретируется как нитрид хрома Cr₂N. Расшифровка электронограммы дана в табл. 2.

На рис. 2в показана электронограмма пленки Fe, облученной ионами O⁺. Она отличается от электронограммы, полученной при облучении ионами N⁺. Дополнительные рефлексы на фоне рефлексов основной матрицы свидетельствуют о том, что возникающая фаза имеет структуру шпинели с параметром решетки $a=0,839 \text{ нм}$, которая по химическому составу соответствует окислу железа Fe₃O₄ [18,19]. Расшифровка электронограммы приведена в табл. 3.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния железа,
облученного ионами N^+
($E \cong 60$ кэВ, доза $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$)

$d_{\text{изм.}}, \text{нм}$	Данные ASTM, [18, 19]			
	Fe		Fe_3N	
	hkl	d, нм	hkl	d, нм
0,237	-	-	100	0,238
0,221	-	-	002	0,219
0,210	-	-	101	0,209
0,203	110	0,2027	-	-
0,162	-	-	102	0,161
0,143	200	0,1433	-	-
0,137	-	-	110	0,137
0,125	-	-	103	0,124
0,116	211	0,117	200	0,116
0,114	-	-	112	0,114
0,101	220	0,1013	-	-
$a_{Fe} = 0,287;$ $a_{Fe_3N} = 0,273;$ $c_{Fe_3N} = 0,440.$	$a_{Fe} = 0,2866;$		$a_{Fe_3N} = 0,2695;$ $c_{Fe_3N} = 0,4362.$	

Таблица 2

Межплоскостные расстояния хрома,
облученного ионами N^+
($E \cong 60$ кэВ, доза $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$).

$d_{\text{изм.}}, \text{нм}$	Данные ASTM, [18, 19]			
	Cr		Cr_2N	
	hkl	d, нм	hkl	d, нм
0,237	-	-	100	0,238
0,223	-	-	002	0,222
0,211	-	-	101	0,210
0,203	110	0,2039	-	-
0,163	-	-	102	0,165
0,143	200	0,1442	-	-
0,138	-	-	110	0,138
0,125	-	-	103	0,1265
0,117	211	0,1117	-	-
0,102	220	0,1019	-	-
0,091	310	0,0912	-	-
$a_{Cr} = 0,287;$ $a_{Cr_2N} = 0,274;$ $c_{Cr_2N} = 0,446.$	$a_{Cr} = 0,2884;$		$a_{Cr_2N} = 0,2756;$ $c_{Cr_2N} = 0,4459.$	

Для пленок Cr, облученных ионами O^+ (рис. 3), в электронограмме наблюдаются рефлексы двух новых фаз: Cr_2O_3 с гексагональной структурой ($a=0,492$ нм, $c=1,359$ нм) и Cr_3O_4 с тетрагональной структурой ($a=0,870$ нм и $c=0,752$ нм). Расшифровка электронограммы дана в табл. 4.

Таким образом, облучение пленок Fe и Cr ионами N^+ , O^+ приводит к изменению кристаллографической структуры этих металлов. Эти изменения возможны только благодаря химической активности имплантируемых ионов. Возникающие при этом структуры идентичны структурам соответствующих химических соединений (нитридов, карбидов) исследованных металлов.

На основании данных, полученных для трех металлов (Fe, Cr и Ni [14,15]), мы можем сделать обобщающее заключение: а) облучение пленок переходных металлов не вызывает изменений их кристаллографической структуры; б) структурные превращения происходят только при облучении ионами химически активных элементов, и возникающие структуры зависят от химической природы имплантируемых ионов.

Из этого следует, что концепция о чисто радиационной природе ионно-индуцированных структурных превращений в металлах и трактовка этих изменений как полиморфных переходов решетки металла являются ошибочными. Полученные результаты свидетельствуют в пользу химической природы ионно-индуцированных структурных превращений.

Исследование, представленное в этой работе, выполнено благодаря частичной поддержке Международного Научного Фонда по гранту №UA5000.

Таблица 3

Межплоскостные расстояния железа,
облученного ионами O^+
($E \cong 60$ кэВ, доза $2 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$)

d изм., нм	Данные ASTM, [18, 19]			
	Fe		Fe $_3$ O $_4$	
	hkl	d, нм	hkl	d, нм
0,483	-	-	111	0,485
0,297	-	-	220	0,297
0,254	-	-	311	0,253
0,210	-	-	400	0,209
0,203	110	0,2027	-	-
0,171	-	-	422	0,171
0,161	-	-	511	0,162
0,148	-	-	440	0,148
0,143	200	0,1433	-	-
0,117	211	0,117	-	-
0,109	-	-	553	0,109
0,101	220	0,1013	-	-
0,091	310	0,0906	-	-
0,083	222	0,0827	-	-
$a_{Fe} = 0,287$; $a_{Fe_3O_4} = 0,839$;	$a_{Fe} = 0,2866$;		$a_{Fe_3O_4} = 0,8396$;	

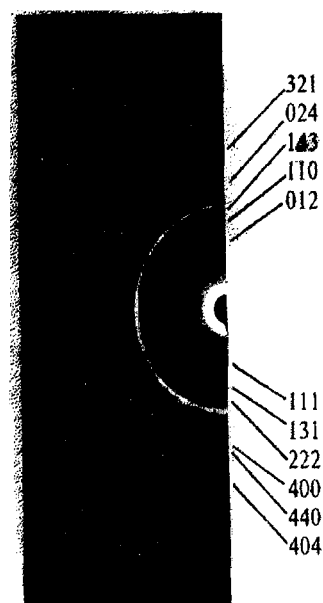


Рис.3. Электрограмма пленки Cr, облученной ионами O^+ с энергией 90 кэВ до дозы $2 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$.

Таблица 4

Межплоскостные расстояния хрома, облученного ионами O^+
($E \cong 60$ кэВ, доза $2 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$)

d изм., нм	Данные ASTM, [18, 19]					
	Cr		Cr $_2$ O $_3$		Cr $_3$ O $_4$	
	hkl	d, нм	hkl	d, нм	hkl	d, нм
0,474	-	-	-	-	111	0,478
0,363	-	-	012	0,3633	-	-
0,250	-	-	110	0,248	131	0,258
0,240	-	-	-	-	222	0,239
0,217	-	-	113	0,2176	400	0,217
0,204	110	0,2039	-	0,203	-	-
0,182	-	-	024	0,1815	-	-
0,152	-	-	-	-	440	0,152
0,146	200	0,1442	-	0,1465	404	0,143
0,118	211	0,1177	321	0,1173	-	-
0,102	220	0,1019	-	0,0945	-	-
0,091	310	0,0912	-	-	-	0,0912

$a_{Cr} = 0,287;$			
$a_{Cr_2O_3} = 0,495;$		$a_{Cr_2O_3} = 0,4954;$	$a_{Cr_3O_4} = 0,871;$
$c_{Cr_2O_3} = 1,359;$	$a_{Cr} = 0,2884$	$c_{Cr_2O_3} = 1,3514.$	$c_{Cr_3O_4} = 0,750.$
$a_{Cr_3O_4} = 0,870;$			
$c_{Cr_3O_4} = 0,752.$			

ЛИТЕРАТУРА

1. Trillat J.J., Tertain L., Terao N.//Comp. Rend. 1956. 243. 666.
2. Быков В.Н., Здоровцева Г.Г., Троян В.А., Хаймович В.С.//Кристаллография. -1971. -№ 16. -С. 810.
3. Павлов И.В., Тетельбаум Д.И., Павлов А.В., Зорин Е.И.//ДАН СССР. Сер.: математика, физика. -1974. -№ 217. -С. 330.
4. Vykov V.N., Troyan V.A., G.G. Zdorovtseva V.A., Khaimovich V.S.//Phys. stat. sol. 1975. 32a, 53.
5. Belii I.M., Kornarov F.F., Tishkov M, Yankovskii V.M.//Phys. stat. sol. 1978. 45a. 343.
6. Гольцев В.П., Дергай А.М., Комаров Ф.Ф. и др.//Изв. АН БССР. Сер.: физ.-энерг. наук. -1982. - № 2. -С. 25.
7. Белый И.М., Комаров Ф.Ф., Тишков В.С., Янковский В.М.//ФХОМ. -1979. -№ 1. -С. 48.
8. Павлов П.В., Тетельбаум Д.И., Курильчик Е.В. и др.//ФХОМ. -1987. -№ 4. -С. 16.
9. Попов В.Ф., Горим Ю.Н. Процессы и установки электронно-ионной технологии. -М.: Высшая школа, 1988.
10. Ионная имплантация /Ред. Хирвонен Дж.К -М.: Металлургия, 1985.
11. Maziasz P.J.//J. Nucl. Mater. 1993. 205. 118.
12. Lee E.П., Maziasz P.J., Rowcliffe A.F. Phase stability during irradiation/Ed. by J. Holland et. al. Warrendate, Pa, The Metallurgical Society of AIME. 1981. 109...121.
13. Павлов П.В., Сидоров В.А., Тетельбаум Д.И. и др.//Поверхность. Физика, химия, механика. -1984 -№10. -С. 28.
14. Мартынов И.С., Матюшенко Н.Н., Морозов А.Н. и др.//ВАНТ. Сер.: ФРП и РМ. -1983. -Вып. -№ 2 (25). -С.101.
15. Zelenskij V.F. Neklyudov I.M., Martynov I.S., Morozov A.N., Pistryak S.V. and Rybalko V.F., Rad. Effects & Defects in Solids. 1990. 115. 31.
16. Follstaedt D.M.//Nucl. Instr. & Meth. 1985. В 7/8. 11.
17. Рыбалко В.Ф., Мартынов И.С., Морозов А.Н., Пистряк С.В.//ВАНТ. Сер.: ФРП и РМ. -1992. -Вып. -№ 1 (58), 2 (59). -С. 23.
18. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов - М.: Гос. изд-во физ. мат. литературы, 1961.
- Sagel K. Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse. -Berlin, 1958.