

05;11;12

Получение субмикроструктурной структуры в твердых растворах радиационно-индуцированным фазовым переходом

© В.А. Ивченко

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург
E-mail: ivchenko@ier.uran.ru

Поступило в Редакцию 14 января 2013 г.

Методом полевой ионной микроскопии исследована полученная после облучения ионами Ag^+ субмикроструктурная структура приповерхностного объема твердых растворов PdCuAg. В результате установлено, что в твердых растворах, подвергнутых облучению газовыми ионами с энергией 20 keV и флюенсом 10^{18} ion/cm², происходят радиационно-индуцированные структурно-фазовые превращения в приповерхностном объеме. Определены режимы радиационной обработки конструкционных сплавов типа Pd50Cu30Ag20, при которых в приповерхностном объеме возникает структура типа микродуплекс (размер частиц фаз до 100 nm) с необходимым комплексом свойств.

Модифицированная структура приповерхностного объема материалов, возникающая в процессе облучения пучками заряженных частиц, является целенаправленным действием для достижения определенных физических и механических свойств поверхности. Существенное изменение атомной структуры поверхности может быть вызвано фазовыми структурными превращениями, которые происходят в результате радиационного воздействия. Варьируя параметры радиационного воздействия (энергию и флюенс облучения), можно получить необходимые изменения атомно-кристаллической структуры твердых растворов в приповерхностных слоях определенной глубины.

Цель данной работы заключается в создании необходимой субмикроструктуры в приповерхностном объеме конструкционных сплавов PdCuAg с помощью нестандартных термомеханических обработок,

в частности имплантации газовых ионов при изменении режимов облучения. Объекты исследования применяются в качестве слабых контактов в специальном приборостроении.

В этом аспекте важной проблемой радиационного материаловедения при изучении ионно-имплантированных конструкционных материалов является определение структурного состояния и фазового состава тонких приповерхностных слоев. Поэтому для прецизионного изучения структурных фазовых превращений, происходящих в приповерхностных объемах PdCuAg после облучения пучками заряженных частиц (Ar^+), применен метод полевой ионной микроскопии (ПИМ). Потенциальные возможности ПИМ позволяют исследовать реальное строение кристаллической решетки твердых растворов на уровне отдельных атомов, работать с атомно-чистой поверхностью при криогенных температурах и в то же время анализировать атомную структуру объекта в объеме путем управляемого последовательного удаления поверхностных атомов электрическим полем. А именно вопросы измерения глубины структурного фазового перехода, „толщины“ модифицированного приповерхностного объема в материале и самого механизма, протекающего при воздействии облучения на материал, являются актуальными для поставленных в работе задач.

Объектами взаимодействия с заряженными пучками Ar^+ служили образцы конструкционного сплава Pd50Cu30Ag20 (wt. %), предварительно деформированного на 70 %, отожженные в течение 1 h при $T = 1123 \text{ K}$ (охлаждение в воду). (В соответствии с диаграммой состояния критическая температура фазового превращения в тройных твердых растворах Pd50Cu30Ag20 составляет 873 K.)

Предназначенные для исследования в ПИМ образцы готовились в виде игольчатых эмиттеров с радиусом кривизны при вершине 30–50 nm из заранее термообработанных проволоочных заготовок сплавов путем электрохимической полировки. Аттестованные для ионной имплантации полевые эмиттеры имели атомно-гладкую поверхность вершины, близкую полусферической, приготовленную *in situ* полевым испарением поверхностных атомов.

Пучок ионов Ar^+ формировался источником на основе отражательного разряда с полым холодным катодом. Максимальная энергия ионов составляла $E = 20 \text{ keV}$. Пределы регулирования плотности тока ионов $j = 200\text{--}340 \text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Это соответствовало изменению температуры образца при облучении в пределах $T = 450\text{--}700 \text{ K}$. Для контроля

набора дозы объект исследования, предварительно аттестованный в полевом ионном микроскопе, помещался в водоохлаждаемый цилиндр Фарадея. Измерение плотности тока ионов и флюенса осуществлялось с помощью автоматизированной системы.

Импантированные образцы-острия вновь помещали в камеру ПИМ и, фиксируя регистрирующей аппаратурой ионные изображения поверхности при контролируемом удалении атомных слоев, анализировали структурное состояние сплава в объеме. Общее количество облученных образцов, исследованных в ПИМ, составило порядка 100 шт. Полевой ионный микроскоп был снабжен микроканальным усилителем яркости, хладагентом служил, как правило, твердый азот ($T = 63 \text{ K}$), в качестве изображенного газа использовали спектрально-чистый неон.

Анализ неоновых изображений атомно-чистой поверхности тройного твердого раствора $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{30}\text{Ag}_{20}$ (wt.%) показал, что аттестованный для последующей имплантации сплав имеет структуру разупорядоченного ГЦК твердого раствора.

На рис. 1, *a* представлено неоновое изображение атомно-чистой поверхности тройного твердого раствора $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{30}\text{Ag}_{20}$ (wt.%), аттестованного для последующей имплантации ионами аргона. Это типичная микрокартина поверхности разупорядоченного ГЦК твердого раствора [1]. Кристалл ориентирован направлением $\langle 111 \rangle$ вдоль оси образца, почти перпендикулярно плоскости микроснимка. На микрофотографии, кроме центральной грани (111), выявляются плоскости $\{100\}$, $\{110\}$, $\{113\}$, по развитию граней характерные для ионных изображений кристаллов с ГЦК-решеткой.

В результате облучения ионами аргона с энергией 20 keV , плотностью тока $\sim 340 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ и флюенсом $10^{18} \text{ ион}/\text{cm}^2$ структурное состояние тройного твердого раствора изменилось, о чем однозначно свидетельствует рис. 1, *b*, регистрирующий атомно-чистую поверхность уже облученного сплава. На микрофотографии наблюдается сверхструктурный полюс (001) частицы упорядоченной фазы PdCu. Следовательно, с уверенностью можно констатировать факт протекания структурного фазового перехода в приповерхностном объеме тройного твердого раствора $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{30}\text{Ag}_{20}$, инициированного имплантацией ионов аргона (ранее это было установлено в [1]).

Механизм фазовых превращений в системе PdCuAg после термомеханических обработок изучался в [2–4]. Было показано, что в этой системе на ранних стадиях структурного превращения происходит прерывистый распад с образованием упорядоченной фазы PdCu

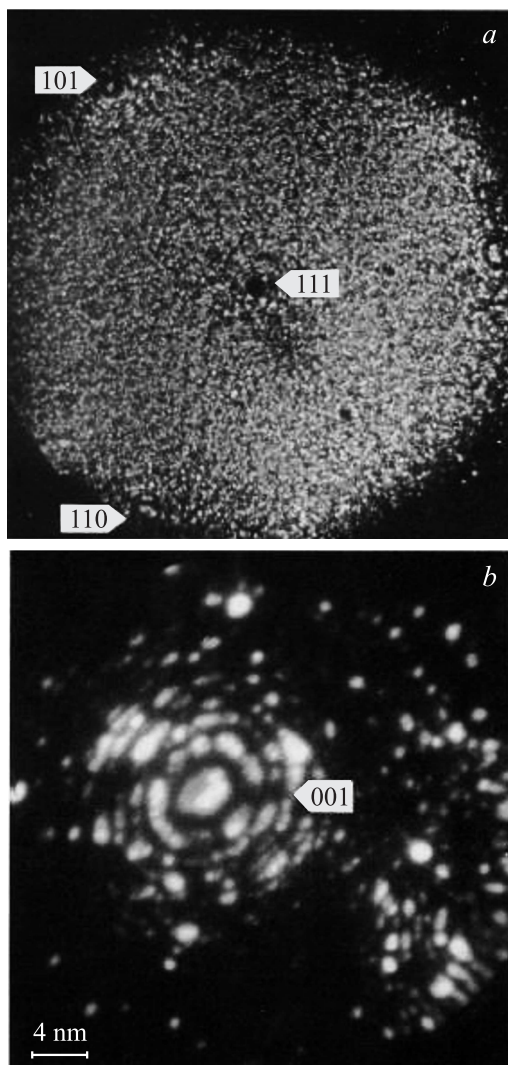


Рис. 1. *a* — неоновое изображение атомно-чистой поверхности тройного твердого раствора Pd50Cu30Ag20 (wt.%), аттестованного для последующего облучения ионами аргона; *b* — ионный контраст частицы упорядоченной фазы PdCu, возникшей в результате облучения (указана стрелкой как грань (001)).

(сверхструктура типа В2) и фазы твердого раствора AgPd (ГЦК-решетка). В момент возникновения фазы PdCu упорядочена по типу В2 с высокой степенью дальнего порядка в зернах. Образующиеся в процессе прерывистого распада пересыщенного тройного твердого раствора микрокристаллы имели форму пластинок. Было установлено ячеистое образование упорядоченной фазы PdCu и фазы AgPd. При этом возникающая ячейка содержала по одной частице каждой фазы. В [3] показано, что высокие прочностные и пластические свойства сплавов PdCuAg были получены за счет формирования в материале так называемой структуры микродуплекс. Анализ пространственного распределения субмикрокристаллических фаз (размер отдельных зерен не превышал 100 nm) в объеме материала показал, что зерна ОЦК-фазы образуют между собой границы высокой когерентности, являясь в ряде случаев специальными. Были установлены форма, структура и объемная доля фаз, составляющих структуру микродуплекс.

Поэтому задача состояла в том, чтобы подобрать режимы облучения для получения в модифицированном приповерхностном объеме структуру типа микродуплекс. В [5] было установлено, что в зависимости от величины плотности ионного тока при других неизменных параметрах облучения изменялся и размер приповерхностного объема, в котором происходило структурное фазовое превращение. При плотности тока в пучке $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ фазовое превращение распространялось на глубину $\sim 100 \text{ nm}$ от облучаемой поверхности, а при $j = 340 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ — не менее чем на 600 nm (рис. 2). Необходимо отметить, что при $j = 200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ никакого прерывистого распада в тройном твердом растворе не происходит.

В процессе полевого испарения атомов с поверхности ионно-имплантированного PdCuAg ($j = 340 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) *in situ* в приповерхностном объеме были обнаружены вакансионные кластеры (микропоры) и проведена оценка их размеров и формы. Эти микроскопические поры наблюдались сразу же после удаления первых атомных слоев с облученной поверхности и вплоть до глубины $\sim 80 \text{ nm}$ в объеме при плотности тока пучка в $340 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, что определялось путем подсчета испаряемых электрическим полем поверхностных атомных слоев. Из [6] известно, что ионы аргона при использованных энергиях пучка имеют проективный пробег в чистых компонентах исследуемого твердого раствора не более чем на 15 nm .

Отсюда очевидно, что поровое набухание в материале происходило не за счет присутствия имплантированных ионов аргона, которые могли

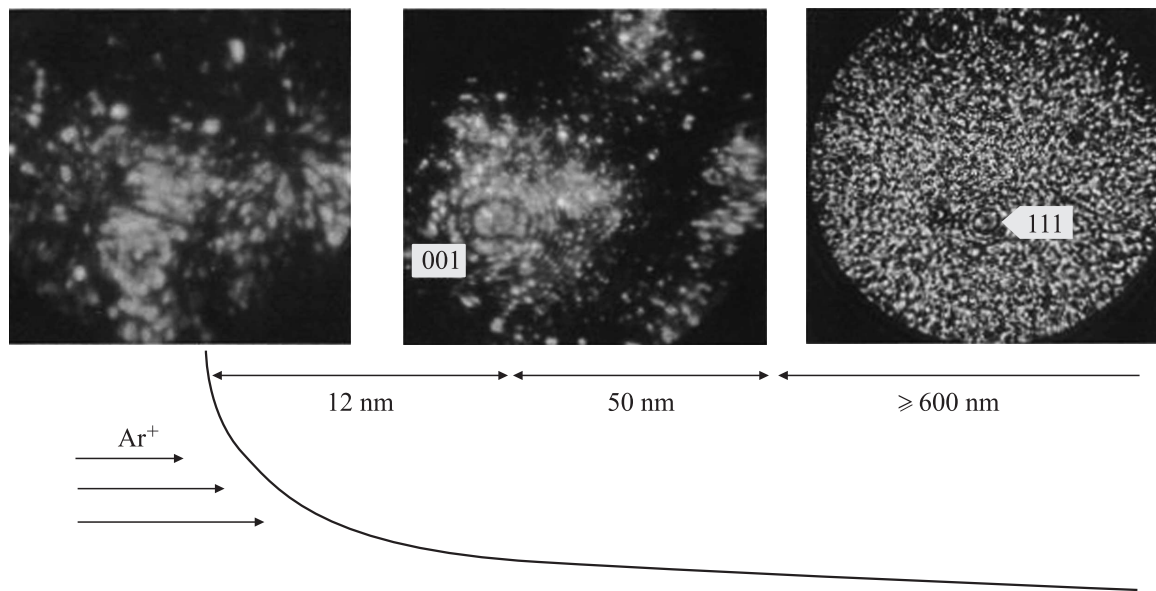


Рис. 2. Схема изменения структурного состояния приповерхностного объема тройного твердого раствора Pd50Cu30Ag20 (wt.%) после облучения ($j = 340 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ и $F = 10^{18} \text{ion}/\text{cm}^2$), в процессе удаления атомных слоев от облученной поверхности на соответствующие расстояния.

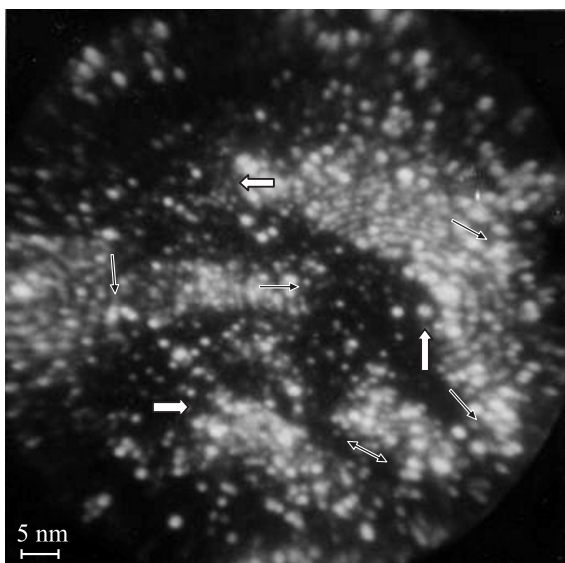


Рис. 3. Ионный контраст структуры микродуплекс, полученной после облучения поверхности $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{30}\text{Ag}_{20}$ (wt.%) Ar^+ с $F = 10^{18}$ ion/cm², при $j = 300$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; черными стрелками показаны частицы фазы PdCu, упорядоченной по типу B2, белыми стрелками — частицы фазы AgPd (твердый раствор).

стать центрами зарождения микропор, а скорее благодаря метастабильности структуры тройного твердого раствора по отношению к прерывистому распаду в процессе облучения. Детальный анализ экспериментальных данных позволил предположить, что в результате ионной имплантации имеют место непрерывное возникновение и миграция внедренных атомов и вакансий на стоки и объединение одиночных вакансий в вакансионные кластеры (микропоры). Очевидно, что процесс возникновения вакансионных кластеров ускоряет структурное фазовое превращение в тройном твердом растворе, а именно прерывистый распад. Такое радиационно-индуцированное фазовое превращение естественно приводит к существенному изменению поверхностных свойств сплава PdCuAg. Также очевидно, что такие параметры ионной имплантации не позволяют получить структуру типа микродуплекс в модифицированном приповерхностном объеме материала. Более того, возникновение микропор ухудшает механические свойства поверхности.

При изменении режимов ионной имплантации (варьировалась только величина плотности ионного тока) было установлено, что для $j = 300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ в тройном твердом растворе PdCuAg возникла структура типа микродуплекс, но размер фазовых выделений был соизмерим и даже несколько меньше, чем размер фаз после термомеханического воздействия (рис. 3).

В результате изучения с помощью ПИМ ионно-имплантированного PdCuAg был обнаружен фазовый структурный переход в приповерхностном объеме материала и определены режимы радиационной обработки конструкционных сплавов типа Pd50Cu30Ag20, при которых в приповерхностном объеме возникает структура типа микродуплекс (размер частиц фаз до 100 nm) с необходимым комплексом свойств исследованных конструкционных материалов. Проведена оценка размера того приповерхностного объема, в котором было зарегистрировано структурное фазовое превращение, в зависимости от плотности тока пучка.

Установлена зависимость модификации структуры приповерхностного объема имплантированных сплавов (оценка глубины модифицированного приповерхностного объема, претерпевшего структурно-фазовое превращение) от параметров облучения (энергия облучения, плотность ионного тока, флюенс, температура).

Работа выполнена при поддержке Уральского отделения Российской академии наук (Программа ОФН РАН № 5 „Физика новых материалов и структур“).

Список литературы

- [1] *Ivchenko V.A., Syutin N.N.* // Appl. Surf. Sci. 1995. V. 87/88. P. 257–263.
- [2] *Сюткин Н.Н., Ивченко В.А., Норицын С.И.* // ФММ. 1984. Т. 57. В. 4. С. 776–781.
- [3] *Сюткин Н.Н., Ивченко В.А., Телегин А.Б., Норицын С.И.* // ФММ. 1985. Т. 60. В. 3. С. 607–612.
- [4] *Сюткин Н.Н., Ивченко В.А., Телегин А.Б.* // ФММ. 1986. Т. 62. В. 5. С. 965–969.
- [5] *Ivchenko V.A., Ovchinnikov V.V., Gooborodsky B.Yu., Syutkin N.N.* // Surf. Sci. 1997. V. 384. P. 46–51.
- [6] *Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Темкин М.М.* Пространственные распределения энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах. М.: Энергоатомиздат, 1985. 248 с.