

05

Радиационно-стимулированный фазовый переход в пленке твердого раствора ниобий—олово

© Ю.Ж. Тулеушев, В.Н. Володин, Е.А. Жаканбаев

Институт ядерной физики,
050032 Алматы, Казахстан
e-mail: yuriy.tuleushev@mail.ru

(Поступило в Редакцию 4 июня 2013 г. В окончательной редакции 16 января 2014 г.)

В результате облучения пленки ($5\ \mu\text{m}$) твердого раствора олова в ниобии (18.3 at.% Sn), полученного соосаждением ультрадисперсных частиц металлов после ионно-плазменного распыления, потоком ускоренных протонов флюенсом $10^{19}\ \text{p}^+/\text{cm}^2$ и рентгеноструктурного исследования с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0.154178\ \text{nm}$), $\text{Co-K}\alpha$ ($\lambda = 0.179021\ \text{nm}$) и $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0.071069\ \text{nm}$)-излучений установлено образование радиационно-стимулированной фазы станида ниобия Nb_3Sn в зоне рассеяния энергии протонов на глубине $2.5\ \mu\text{m}$ от поверхности пленки твердого раствора. Установлен нелокальный характер взаимодействия протонов с матричным твердым раствором высокой концентрации в финальной стадии пробега частицы. При взаимодействии бомбардирующей частицы с пересыщенным твердым раствором захватывается сразу заметная область твердого раствора и происходит зарождение фазы интерметаллида с размером выше критического. Отмечена возможность технологического использования радиационного индуцирования интерметаллической (сверхпроводящей) фазы внутри слоя твердого раствора, близкого по составу к стехиометрии интерметаллида, потоком ускоренных частиц.

Ранее в результате систематического исследования двойных пленочных систем на основе ниобия [1–5] авторами показано, что при смешении ниобия с алюминием, оловом, свинцом, бериллием с использованием технологии формирования ультрадисперсными частицами многослойных пленок из короткопериодных слоев (КПС) образуются твердые растворы замещения в области концентраций, запрещенных равновесными фазовыми диаграммами. Установлено также, что принципиально важную роль в образовании твердых растворов играет размерный эффект.

С использованием описанного в [6] приема наноразмерного легирования оказалось возможным получить твердые растворы с концентрацией второго компонента, соответствующей стехиометрическому составу интерметаллидов. Полученные этим способом твердые растворы зарекомендовали себя термически устойчивыми, вплоть до температуры начала реакции интерметаллизации, величина которой оказалась заметно ниже, чем это имеет место при сплавлении компонентов. Снижение температуры, вероятнее всего, обусловлено отсутствием процесса диффузии элементов в зону протекания реакции. Кроме того, изменение параметра решетки твердого раствора (ТР) с ростом концентрации легирующей примеси сопровождается возникновением упругих напряжений, исчисляемых по оценочным данным в 1–2 ГПа, что также способствует снижению температурного порога реакции.

Термическое инициирование процесса интерметаллизации является реакцией материала на интегральное повышение энергии всей системы. При этом протеканию указанной реакции не противоречит локальное повышение энергии отдельных частиц или группы частиц. Аналогичное повышение энергии возможно также при воздействии радиации на твердое тело [7].

В этом случае происходит наложение параллельно протекающих процессов: образования и перемешивания первично-выбитых атомов и процесса фазообразования при тепловом взрыве на пике смещения одиночной массовой частицы. Считают, что металлические сплавы в условиях облучения могут рассматриваться как далекие от равновесия диссипативные системы, в которых возможно протекание фазовых превращений. Так, известно [8], в частности, что в насыщенных твердых растворах под воздействием ускоренных бомбардирующих частиц происходит процесс образования вторичных фаз.

В этой связи наиболее удобным методом для исследования процесса преобразования твердых растворов высокой концентрации в соответствующие интерметаллиды представляется облучение потоком заряженных частиц с энергией, достаточной для пробега частиц в пределах толщины пленки твердого раствора. В этом случае вследствие большей энергии межатомного взаимодействия внутри фазы интерметаллида по сравнению с таковой в твердом растворе происходит сохранение зародышей фазы интерметаллического соединения, возникших в результате локального энергетического воздействия. Однако многие стороны этого явления еще недостаточно освещены. Нами проведено исследование влияния радиационного воздействия потока протонов с энергией 450 keV на процессы фазовых превращений в твердом растворе олова в ниобии с концентрацией 18.3 at.%, результаты которого изложены в настоящей работе.

Методика эксперимента

В качестве образца для исследования использовали пленку твердого раствора Nb–Sn с концентраци-

Таблица 1. Зависимость глубины проникновения рентгеновского излучения от угла падения

| Излучение | Угол падения луча θ , degree | Глубина проникновения 90%, μm |
|------------------|-------------------------------------|--|
| Co- K_{α} | 10 | 1.017 |
| | 25 | 2.476 |
| | 50 | 4.487 |
| Cu- K_{α} | 10 | 1.527 |
| | 25 | 3.617 |
| | 50 | 6.736 |
| Mo- K_{α} | 10 | 12.57 |
| | 25 | 30.59 |
| | 50 | 55.44 |

ей 18.3 at.% Sn толщиной $5\mu\text{m}$, сформированную осаждением короткопериодными наноразмерными слоями ниобия и олова на перемещающейся подложке из меди при температуре до 150°C . Облучение тонкопленочного образца проведено флюенсом $10^{19} p^{+}/\text{cm}^2$ на тандемном ускорителе УКП-2-1 Института ядерной физики. Скорость набора дозы составляла $1.8 \cdot 10^{-6}$ дпа/с. Для предотвращения нагрева в процессе облучения пленка сформирована на полированной поверхности медной пластины толщиной 2 mm, которая в свою очередь была размещена на водоохлаждаемом столе. Энергия протонов выбрана равной 450 keV в предположении размещения области диссипации частиц в середине слоя. Оценка длины пробега частиц в пленке твердого раствора олова в ниобии при энергии пучка протонов 450 keV с помощью программы вычисления пробега ионов (TRIMM) показала, что она составляет $2.4\mu\text{m}$ со страгглингом 10% от пробега.

Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре D-8 Advance фирмы Bruker с излучением Cu- K_{α} ($\lambda = 0.154178\text{ nm}$) с цифровой записью информации и на дифрактометре ДРОН-3 с излучением Co- K_{α} ($\lambda = 0.179021\text{ nm}$) и Mo- K_{α} ($\lambda = 0.071069\text{ nm}$), на котором дифрактограммы записывались на диаграммную ленту. Использование различных типов излучения связано с необходимостью исследования распределения фаз, образовавшихся после облучения, по толщине образца. Согласно [9], массовый коэффициент истинного поглощения рентгеновского излучения при прохождении через ниобий равен $1400\text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ для Co- K_{α} , $900\text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ для Cu- K_{α} и $100\text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ для Mo- K_{α} . В соответствии с этим излучение Mo- K_{α} должно давать информацию о структуре наиболее глубоких слоев пленки, излучение Cu- K_{α} — о промежуточных и излучение Co- K_{α} — информацию о ее поверхностных слоях. С помощью программы Penetration (AdsorbDXV.1.1.2) был произведен расчет глубины проникновения излучения Co- K_{α} , Cu- K_{α} и Mo- K_{α} для слоя ниобия, содержащего 18 at.% олова (табл. 1).

Учитывая, что на дифрактограммах диапазон углов θ съемки образцов составлял $5\text{--}25^{\circ}$, а проникающее на

определенную глубину излучение должно пройти ровно столько же для регистрации на детекторе, глубина зондирования для излучения Co- K_{α} составила $1\mu\text{m}$, для Cu- K_{α} — $1.5\text{--}2\mu\text{m}$, а для Mo- K_{α} — до $15\mu\text{m}$.

Съемка на излучении Mo- K_{α} и Co- K_{α} проведена в геометрии Брегга–Брентано, на излучении Cu- K_{α} — в режиме скользящего пучка.

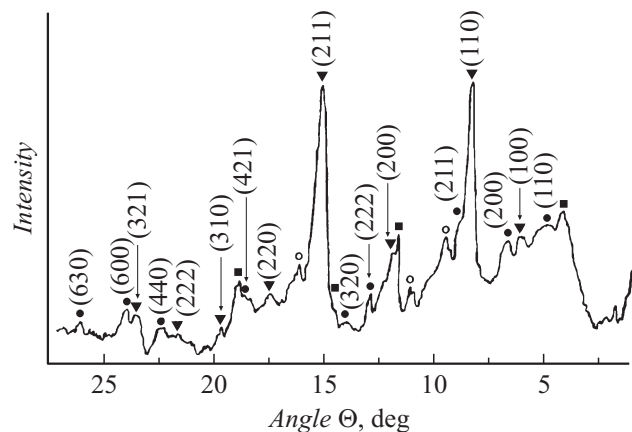
Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исходный пленочный образец, не подвергнутый облучению, представлен твердым раствором олова в ниобии с параметром решетки $a = (0.3343 \pm 0.0009)\text{ nm}$. Размер зерен TP, рассчитанный по ширине пика на полувысоте (FWHM) по формуле Шеррера [10], приведен в табл. 2.

Таблица 2. Размеры зерен (D) в необлученном образце твердого раствора олова в ниобии (18 at.% Sn)

| Рефлекс (hkl) | FWHM, rad | D , nm |
|-------------------|-----------|----------|
| (110) | 0.015 | 9.8 |
| (200) | 0.017 | 9.2 |
| (211) | 0.021 | 8.0 |
| (220) | 0.023 | 7.9 |

На рис. 1 представлена дифрактограмма образца, подвергнутого протонному облучению, полученная с использованием излучения Mo- K_{α} , т.е. несущая информацию о состоянии материала в конце пробега протонов. На дифрактограмме кроме линий от медной подложки и твердого раствора олова в ниобии с параметром решетки $a = (0.3323 \pm 0.0013)\text{ nm}$ присутствуют рефлексы от фазы Nb₃Sn с параметром решетки $a = (0.5290 \pm 0.0058)\text{ nm}$ и рефлексы от предполагаемой фазы NbH_x. Фаза NbH_x могла возникнуть

**Рис. 1.** Дифрактограмма образца, полученная с использованием Mo- K_{α} -излучения. ● — Nb₃Sn, ▼ — Nb–Sn твердый раствор, ■ — NbH_x, ○ — Cu (подложка).

в результате того, что в зоне страгглинга имплантируемый водород тормозится в слое твердого раствора толщиной $0.25\ \mu\text{m}$, находящемся на глубине $2.5\ \mu\text{m}$. При этом большая часть энергии пучка протонов выделяется именно на этой глубине, и количество синтезируемой фазы Nb_3Sn в этом слое является максимальным, с относительной концентрацией 30–40%. Уменьшение параметра решетки ТР олова в ниобии с $a = (0.3343 \pm 0.0009)\ \text{nm}$ до $a = (0.3323 \pm 0.0013)\ \text{nm}$ происходит из-за обеднения фазы твердого раствора оловом при синтезе интерметаллида Nb_3Sn из-за несоответствия концентрации олова в ТР таковой в соединении и аналогично описанному авторами в работе [6]. Присутствие на дифрактограмме рефлекса фазы Nb_3Sn с индексом (111) и рефлекса (100) от фазы твердого раствора олова в ниобии, которые являются запрещенными для данных фаз, свидетельствует о дефектности строения материала в исследуемых глубинных слоях. Поскольку дифрактограмма снята на аппарате ДРОН-3 с записью информации на диаграммную ленту, получить достаточно достоверную информацию о FWHR для фазы Nb_3Sn не представляется возможным ввиду малой интенсивности дифракционных линий и наличия фона, искажающего форму линий. Единственно пригодной для измерения FWHR является линия (332) фазы Nb_3Sn , из которой оценочный размер зерен равен $6.5\ \text{nm}$.

На рис. 2 представлена дифрактограмма исследуемого образца, снятая с использованием излучения $\text{Cu-K}\alpha$. На ней присутствуют рефлексы от меньшего, чем на предыдущей дифрактограмме, количества фазы Nb_3Sn с параметром решетки $a = (0.5270 \pm 0.0100)\ \text{nm}$, что свидетельствует о меньшей интенсивности передачи энергии протонов кристаллической решетке твердого тела. Присутствуют также рефлексы от медной подложки и имеющего радиационные повреждения (рефлекс (100)) твердого раствора олова в ниобии. Размеры зерен ТР олова в ниобии (дифрактограмма снята в цифровом виде) представлены в табл. 3.

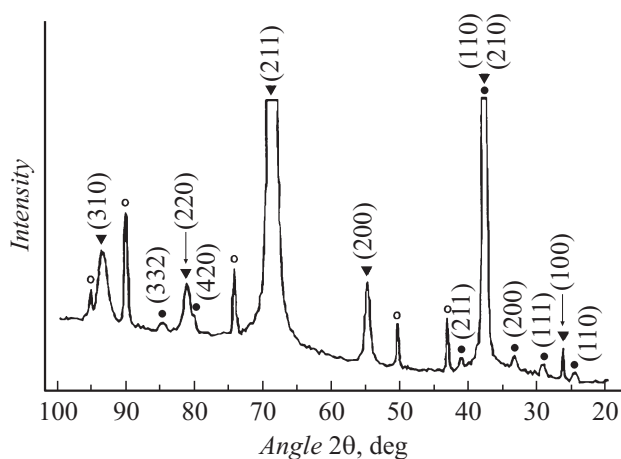


Рис. 2. Дифрактограмма необлученного образца, полученная с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ -излучения. ● — Nb_3Sn , ▼ — Nb твердый раствор, ○ — Cu (подложка).

Таблица 3. Размеры зерен (D) фазы ТР в облученном протонами образце твердого раствора олова в ниобии (18 ат.% Sn)

| Рефлекс (hkl) | FWHM, rad | D , nm |
|-------------------|-----------|----------|
| (110) | 0.0279 | 5.3 |
| (200) | 0.0325 | 4.8 |
| (211) | 0.0304 | 5.5 |
| (220) | 0.0220 | 6.8 |

Таблица 4. Размеры зерен (D) фазы Nb_3Sn в облученном протонами образце ТР олова в ниобии (18 ат.% Sn)

| Рефлекс (hkl) | FWHM, rad | D , nm |
|-------------------|-----------|----------|
| (110) | 0.0222 | 6.4 |
| (200) | 0.0403 | 3.6 |
| (320) | 0.0236 | 5.3 |
| (411) | 0.0227 | 7.8 |

Видно, что в результате облучения протонами происходит уменьшение среднего размера зерен фазы ТР, что имеет место и для массивных облученных материалов [11]. Размер зерен фазы Nb_3Sn можно определить не по всем дифракционным пикам, поскольку некоторые из них находятся вблизи более интенсивных пиков фазы ТР, и корректное определение их полной ширины на полувысоте не представляется возможным. Тем не менее для некоторых пиков фазы Nb_3Sn были проведены измерения FWHR и рассчитаны соответствующие им размеры зерен (табл. 4). Данная радиационно-индуцированная фаза также имеет значительное количество дефектов, что проявляется в наличии рефлекса (111), который является запрещенным для фазы Nb_3Sn , но может проявиться при потере элементарной ячейкой Nb_3Sn центрального атома олова.

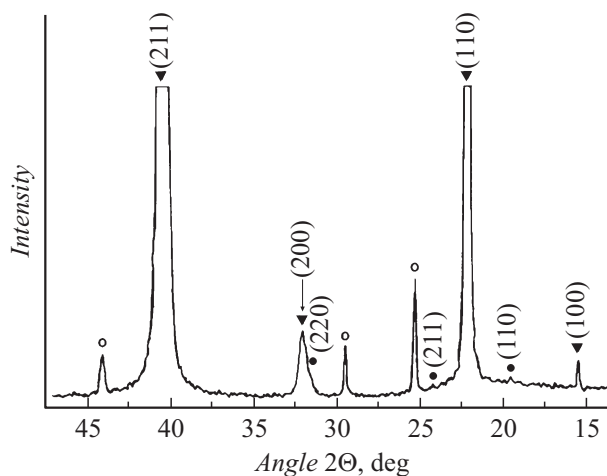


Рис. 3. Дифрактограмма образца, полученная с использованием $\text{Co-K}\alpha$ -излучения. ● — Nb_3Sn , ▼ — Nb твердый раствор, ○ — Cu (подложка).

Таблица 5. Наблюдаемые межплоскостные расстояния и соответствующие им фазы

| Рентгеновское излучение | Наблюдаемые d_{hkl} , nm | Фазы | | | |
|-------------------------|----------------------------|------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| | | Nb–Sn твердый раствор (hkl) | Nb ₃ Sn (hkl) | NbH _x (hkl) | медь (подложка) (hkl) |
| Mo- K_{α} | 0.4177 | | | (100) | |
| | 0.3504 | | (110) | | |
| | 0.2924 | | (111) | | |
| | 0.2355 | (110) | (210) | (110) | |
| | 0.2073 | | | (200) | (111) |
| | 0.1781 | | | (201) | (200) |
| | 0.1695 | | | (002) | |
| | 0.1668 | (200) | | | |
| | 0.1542 | | (222) | (210) | |
| | 0.1439 | | (321) | | |
| | 0.1358 | (211) | (400) | (300) | |
| | 0.1270 | | | (301) | (200) |
| | 0.1172 | (220) | | | |
| | 0.1100 | | (332) | | |
| | 0.1090 | | | (103) | |
| | 0.1043 | (310) | | | |
| | 0.0956 | (222) | | | |
| | 0.0928 | | (440) | | |
| 0.0894 | (321) | | | | |
| 0.0878 | | (610) | | | |
| 0.0808 | | (622) | | | |
| Cu- K_{α} | 0.3570 | | (110) | | |
| | 0.3355 | (100) | | | |
| | 0.0306 | | (111) | | |
| | 0.2673 | | (200) | | |
| | 0.2371 | (110) | (210) | | |
| | 0.2192 | | (211) | | |
| | 0.2087 | (111) | | | |
| | 0.1807 | | | | (200) |
| | 0.1676 | (200) | | | |
| | 0.1465 | | (320) | | |
| | 0.1367 | (211) | | | |
| | 0.1278 | | | | (220) |
| | 0.1247 | | (411) | | |
| | 0.1195 | | (420) | | |
| | 0.1186 | (220) | | | |
| 0.1142 | | (421) | | | |
| 0.1090 | | | | (311) | |
| 0.1059 | (310) | | | | |
| 0.1044 | | | | (222) | |
| Co- K_{α} | 0.3341 | (100) | | | |
| | 0.2670 | | (200) | | |
| | 0.2368 | (110) | (210) | | |
| | 0.2173 | | (211) | | |
| | 0.2088 | | | | (111) |
| | 0.1806 | | | | (200) |
| | 0.1675 | (200) | (310) | | |
| | 0.1376 | (211) | | | |
| 0.1277 | | | | (200) | |

На рентгенограмме, снятой с использованием Co-K_α (рис. 3), как и на двух предыдущих, видны рефлексы от твердого раствора олова в ниобии с параметром $a = (0.3352 \pm 0.0008)$ nm и следы фазы Nb_3Sn с параметром 0.5331 nm. Особенностью всех трех рентгенограмм является наличие рефлекса с $d_{hkl} = 0.3341$ nm, который соответствует отражению от плоскостей (100) твердого раствора олова в ниобии и являющийся запрещенным. Но, учитывая тот факт, что протоны при взаимодействии с решеткой твердого раствора образуют точечные дефекты и выбивают атомы из центров элементарных ячеек, превращая ОЦК-решетку в примитивную кубическую, рефлекс (100) можно приписать отражениям от тех областей напыленной пленки твердого раствора Nb–Sn, которые накопили достаточное число радиационных повреждений. В приведенной ниже табл. 5 представлены наблюдаемые межплоскостные расстояния и соответствующие им индексы Миллера для обнаруженных фаз.

На рентгенограммах нет ряда интенсивных дифракционных линий, хотя присутствуют слабые отражения. Это можно объяснить тем, что дифракция выполнена на пленке, возможны эффекты текстурирования и наблюдаемое состояние фаз является неравновесным.

В классической для радиационной физики твердого тела работе [7] вводится понятие „тепловой пик“ или „пик смещения“, который представляет собой область максимального выделения энергии в решетку твердого тела тормозящимся ионом. Быстрая отдача тепла в окружающую среду не позволяет установиться полному структурному равновесию — в решетке остается неравномерное по плотности распределение атомов и сохраняется значительное количество дефектов. Оценивая размер такого пика смещения, мы получили, что в нем содержится 80–90 атомов. Это соответствует 5–6 координационным сферам. Из [7] известно, что средняя температура в пике смещения составляет $(2-3) \cdot 10^3$ K, чего вполне достаточно для инициирования реакции образования интерметаллического соединения в локальной области. Сравнение облученного образца непосредственно после облучения (рис. 4, *a*) и после вылеживания в течение 12 месяцев (рис. 4, *b*) для полного прохождения релаксационных процессов показало, что накопленный в решетке после облучения водород, находившийся в фазе NbH_x , с течением времени целиком уходит из облученного образца, а фазы интерметаллида и твердого раствора остаются.

Через 18 месяцев после облучения образец был подвергнут отжигу при температуре 200°C в течение h (т. е., согласно [6], при температуре значительно ниже порога активации реакции твердый раствор → интерметаллид) и в нем было отмечено заметное увеличение количества выделившейся фазы Nb_3Sn . Из эксперимента следует, что взаимодействие протона с веществом на финальной стадии пробега является не точечным, и результат передачи энергии проявляется как наноразмерный зародыш фазы, который впоследствии не исчезает. Все

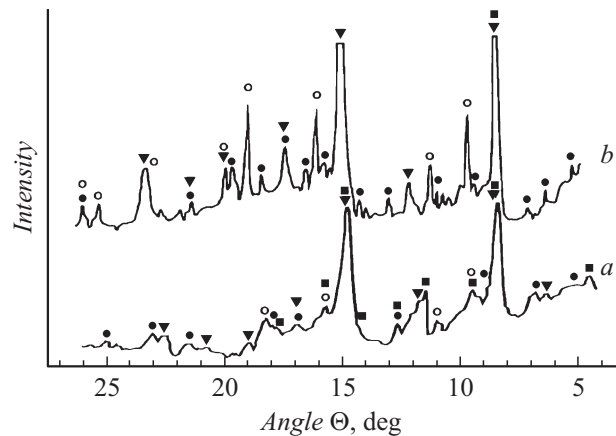


Рис. 4. Рентгенограммы образца Nb–Sn после облучения протонами $E = 450$ keV, $\Phi = 10^{19}$ cm $^{-2}$ после облучения (*a*) и через год (*b*). Съемка в излучении Mo– K_α . ● — Nb_3Sn , ▼ — Nb твердый раствор, ■ — NbH_x , ○ — Cu (подложка).

образовавшиеся зародыши являются надкритическими и при последующем подпороговом нагреве начинают поглощать твердый раствор. Все появившиеся в результате облучения зародыши являются устойчивыми и по обычной практике конкуренции фаз поглощают всю первичную фазу.

Заключение

Проведенное исследование указывает на нелокальный характер взаимодействия протонов с матричным твердым раствором высокой концентрации в финальной стадии пробега частицы. В результате взаимодействия бомбардирующей частицы с пересыщенным твердым раствором захватывается сразу заметная область твердого раствора и происходит зарождение фазы интерметаллида с размером выше критического, что подтверждается при подпороговом нагреве, когда происходит подавляющий рост второй фазы за счет материнского твердого раствора. Следует отметить возможность технологического использования радиационного индуцирования интерметаллической (сверхпроводящей) фазы внутри слоя твердого раствора, близкого по составу к стехиометрии интерметаллида, потоком ускоренных частиц.

Вышесказанное позволяет сделать вывод о необходимости рассмотрения всех наноструктурных эффектов при изучении взаимодействия излучения с веществом, особенно большую энергию границы между радиационным выделением и матрицей.

Список литературы

- [1] Тулеушев А.Ж., Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н. // ФММ. 2002. Т. 94. Вып. 5. С. 74–79.
- [2] Тулеушев А.Ж., Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н. // ФММ. 2002. Т. 94. Вып. 4. С. 77–79.

- [3] Тулеушев А.Ж., Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж. // Письма в ЖЭТФ. 2003. Т. 78. Вып. 7. С. 908–910.
- [4] Тулеушев А.Ж., Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж. // ФММ. 2004. Т. 97. Вып. 2. С. 21–23.
- [5] Тулеушев А.Ж., Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж., Жаканбаев Е.А. // ФММ. 2004. Т. 97. Вып. 3. С. 50–53.
- [6] Тулеушев А.Ж., Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н. // ФММ. 2004. Т. 97. Вып. 4. С. 49–57.
- [7] Конобеевский С.Т. Действие облучения на материалы. М.: Атомиздат, 1967. 401 с.
- [8] Janghornban K., Ardel A.J. // J. Nuclear Materials. 1979. Vol. 85–86. P. 719–723.
- [9] Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., 1961. С. 30.
- [10] Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. 2-е изд., испр. М.: Физматлит, 2009. 416 с.
- [11] Максимкин О.П. Ядерная и радиационная физика. Алматы, 2006. Т. 1. С. 98–134.