

06

## **Роль кристаллографической анизотропии в формировании структуры имплантированных слоев монокристаллов NiTi**

© Т.М. Полетика<sup>1</sup>, Л.Л. Мейснер<sup>1,2</sup>, С.Л. Гирсова<sup>1</sup>,  
А.В. Твердохлебова<sup>1</sup>, С.Н. Мейснер<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский государственный

университет, Томск

E-mail: poletm@ispms.tsc.ru

Поступило в Редакцию 1 октября 2015 г.

Методом оже-электронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии исследованы состав и структура имплантированных слоев Si монокристаллов NiTi, различно ориентированных относительно направления ионно-пучкового воздействия. Выявлена роль „мягкой“  $[111]_{B2}$  и „жесткой“  $[001]_{B2}$  ориентаций NiTi в формировании структуры ионно-модифицированного поверхностного слоя, а также дефектной структуры приповерхностных слоев монокристаллов.

Уникальные механические свойства сплавов NiTi обеспечивают их использование в качестве функциональных материалов в медицине. Актуальной остается задача создания на поверхности NiTi защитных слоев с целью улучшения эксплуатационных свойств и предотвращения высвобождения токсичного для организма Ni [1]. Перспективным путем ее решения является ионно-плазменная обработка поверхности [2]. Многофакторность происходящих при этом явлений не позволяет до конца понять природу процессов, происходящих в структуре поверхностных слоев при ионно-пучковом воздействии. В последнее время в связи с проблемами эксплуатации малоразмерных систем медицинского назначения: проволоки, ленты, тонких стержней, тонкостенных трубок и др. — привлекает внимание фактор кристаллографической анизотропии NiTi, которая при эксплуатации такого рода поликристаллических объектов может приводить к неоднородности напряженно-

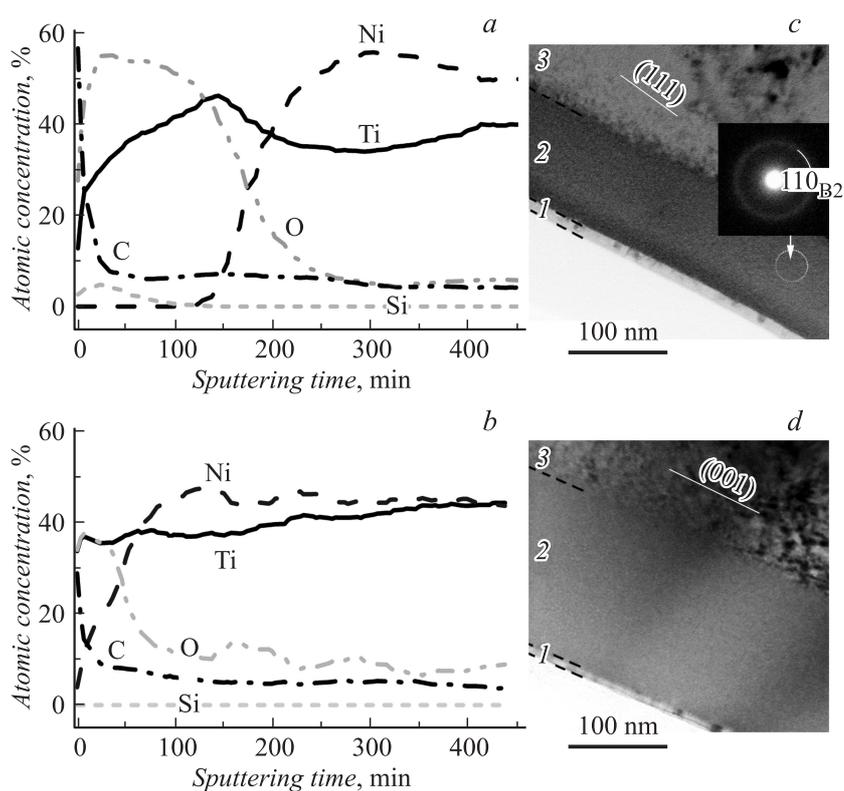
деформированного состояния [3], сильной локализации деформации с последующим разрушением. При этом „слабым звеном“ в зависимости от условий эксплуатации могут служить как наиболее трудные для деформации „жесткие“ кристаллы [001], так и склонные к локализованной деформации „мягкие“ зерна [111]. Результаты исследований влияния ориентации кристаллов (зерен) NiTi на структуру и свойства поверхностных ионно-модифицированных слоев в литературе фактически отсутствуют. Можно отметить работу [4], в которой обнаружена зависимость фрагментации приповерхностных слоев зерен от их кристаллографической ориентации по отношению к направлению падающего пучка ионов. В настоящей работе эксперименты проведены на монокристаллах NiTi, которые являются наиболее удобным объектом для изучения различного рода ориентационных зависимостей. Задачи: исследование на микро- и наноровнях структуры поверхностных слоев монокристаллов NiTi при ионной модификации кремнием; выявление роли ориентации кристалла в формировании сложной градиентной структуры ионно-модифицированного слоя и в изменении дефектной структуры приповерхностного слоя материала.

Исследования проводили на монокристаллах Ti — 50.6 at.% Ni (0.3 at.% Fe и 0.3 at.% Mo) в B2 состоянии. Температура начала и конца прямого и обратного превращений составляли:  $M_s = 260$  К,  $M_f = 249$  К,  $A_s = 271$  К,  $A_f = 299$  К. Использовали образцы монокристаллов с „мягкими“ и „жесткими“ ориентациями относительно направления ионного пучка, совпадающего с нормалью к поверхности образца Z. Ориентации образцов определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 (Буревестник). Проводили кристаллографический анализ на основе специально разработанных программных алгоритмов обработки экспериментальных данных. Так, установлено, что точными кристаллографическими индексами нормали Z к поверхности „жесткого“ монокристалла являются  $[1114]_{B2}$  (угол с  $[001]_{B2}$  составляет  $5.7^\circ$ ), а к поверхности „мягкого“ монокристалла —  $[557]_{B2}$  (угол с  $[111]_{B2}$  составляет  $9.5^\circ$ ). Далее по тексту обозначены  $[001]_{B2}$  и  $[111]_{B2}$  соответственно. Ионное легирование кремнием проводили на ионном имплантере „ДИАНА-3“ (ИФПМ СО РАН) с применением импульсных пучков ионов Si с флюенсом  $D = 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  при среднем значении ускоряющего напряжения 60 KV с частотой следования импульсов 50 Hz. Температура образца в процессе ионной имплантации не превышала 473 К. Структурные исследования проводили в ЦКП „НАНОТЕХ“

ИФПМ СО РАН. Использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM 2100 (JEOL). Тонкие фольги в геометрии „cross-section“ готовили ионным утонением на установке EM 09100IS (JEOL). Для послойного элементного анализа поверхности образцов использовали метод оже-электронной спектроскопии (ОЭС) на спектрометре „Шхуна-2“ (НИТПУ, Россия).

Совместный анализ данных ОЭС и ПЭМ (рис. 1) показал, что после ионно-пучковой обработки формируется обособленный модифицированный слой, в котором можно выделить как минимум два основных подслоя: 1) поверхностный оксидный слой; 2) аморфный ионно-модифицированный слой (рис. 1). Это согласуется с данными ряда авторов, полученными ранее для имплантированных поликристаллов NiTi [2,5].

Исследование наружного оксидного слоя монокристаллов показало, что он является нанокompозитной керамикой, содержащей смесь нанооксидов TiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>. Относительное содержание различных оксидов в поверхностном слое определяется характером распределения имплантируемого Si по глубине (рис. 1, *a, b*). Из рис. 1, *a* следует, что имплантируемый Si локализован преимущественно внутри оксидного слоя на поверхности [111]<sub>B2</sub>. В образце [001]<sub>B2</sub> (рис. 1, *b*) концентрационный профиль Si не выражен и наличие Si в поверхностном слое идентифицируется лишь по перегибам на дифференциальных оже-электронных спектрах, согласно которым атомы Si равномерно распределены как в оксидном слое, так и внутри ионно-модифицированного слоя. Атомы кислорода распределены по глубине модифицированного поверхностного слоя [001]<sub>B2</sub> достаточно равномерно с концентрацией около 10 at.% (рис. 1, *b*). Для сравнения средняя концентрация O на аналогичной глубине поверхности в образце [111]<sub>B2</sub> не превышает 5 at.% (рис. 1, *a*). Важным параметром, характеризующим состояние оксидных слоев, является содержание в них Ni [2, 5, 6]. Установлено, что для монокристалла [111]<sub>B2</sub> характерна значительная потеря Ni на глубину оксидного слоя (рис. 1, *a*), в то время как в оксидном слое монокристалла [001]<sub>B2</sub> концентрация Ni меняется плавно вглубь от ~ 5 at.% на поверхности до ~ 40 at.% на внутренней границе оксидного слоя (рис. 1, *b*). Считается, что, наряду с более сильной связью Ti–O, (Si–O) по сравнению с Ni–O, основным фактором, определяющим уход атомов Ni с поверхности при имплантации, является процесс их предпочтительного распыления [7]. Учитывая одинаковые условия ионной имплантации, наблюдаемый эф-



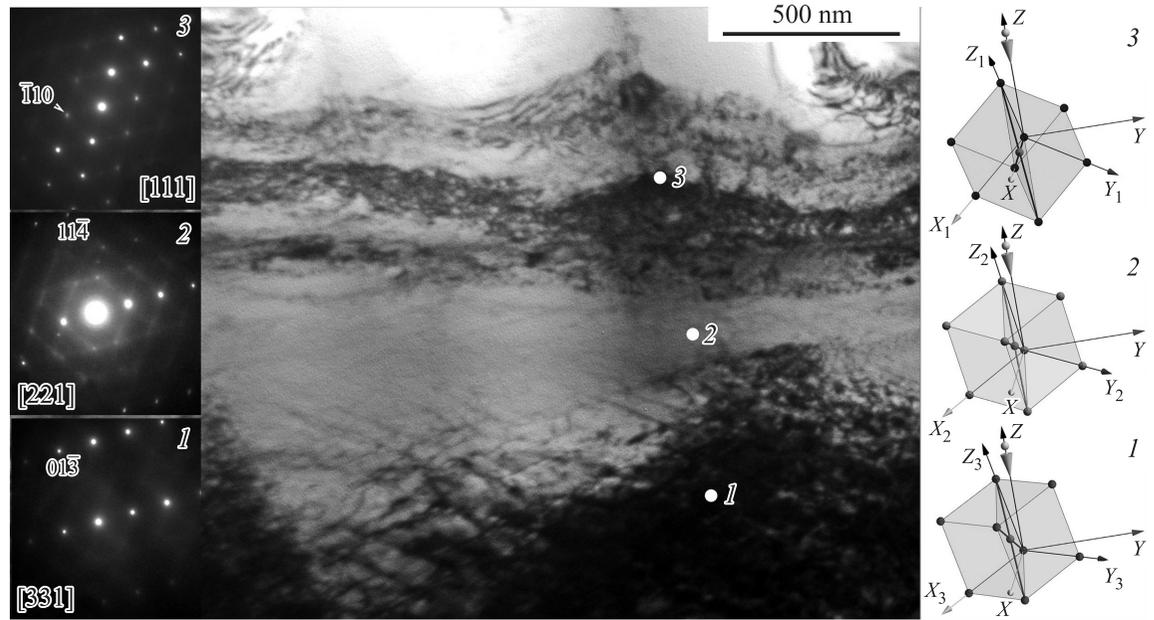
**Рис. 1.** Поверхностные слои монокристаллов NiTi с ориентациями  $[111]_{B2}$  (a, c) и  $[001]_{B2}$  (b, d) относительно направления ионно-пучкового воздействия Z: a, b — концентрационные профили элементов; c, d — светлопольные изображения структуры, на вставке — нанодифракция с выделенной областью. 1 — оксидный слой, 2 — аморфный слой, 3 — основной материал.

факт может быть объяснен дополнительным влиянием на коэффициенты распыления анизотропии кристалла. Известно [7], что минимумам коэффициента распыления соответствуют направления пучка относительно кристалла, параллельные либо осям, либо плоскостям мишени с низкими кристаллографическими индексами. Следствием низкого коэффи-

циента распыления для  $[001]_{B2}$  становится уменьшение толщины оксидного слоя и сохранение на поверхности более высокой концентрации Ni.

Аморфизация поверхностных слоев при высокодозной ионной имплантации является характерным явлением для NiTi [2, 5, 6]. Особенностью аморфизации NiTi является сохранение ближнего позиционного порядка, близкого к ближнему порядку B2, о чем свидетельствует сохранение на микродифракционных картинах отражения  $\{110\}$ , т.е. имеет место аморфизация с искажениями исходного кристалла в масштабах элементарной ячейки NiTi. Обнаружено влияние кристаллографической анизотропии NiTi на структуру формирующихся аморфных слоев, которое определяется специфическими эффектами взаимодействия облучения с поверхностью монокристаллов: 1) ориентационной зависимостью коэффициентов распыления и 2) возникновением эффекта каналирования для  $[001]_{B2}$  NiTi. Так, для кристалла  $[001]_{B2}$  в условиях каналирования наблюдается увеличение толщины аморфного слоя в 1.5–2 раза по сравнению с кристаллом  $[111]_{B2}$ ; сдерживание локализации имплантируемых элементов и примесей за счет их более глубокого проникновения в глубь кристалла; формирование более совершенной аморфной структуры, что проявляется в однородном и узком диффузном кольце  $\{110\}$  B2. Аморфный слой для ориентации  $[111]_{B2}$  отличается структурной и концентрационной неоднородностью, в том числе локализацией атомов Ni в слое, приграничном с оксидным слоем. Это может приводить к значительным искажениям аморфной структуры, связанным: 1) с накоплением примесей из адсорбированного наружного слоя (уширение гало  $\{110\}$ ); 2) с образованием слоя, обогащенного Ni, сопровождающимся уменьшением межатомных расстояний (смещение гало от положения  $\{110\}$  в сторону больших углов). Имеет место структурная неоднородность аморфного состояния с перепадами плотности и элементного состава. Возможна взаимосвязь ориентационных эффектов распыления и каналирования, что подтверждают результаты недавней работы [8], в которой установлена согласованность протекания рассматриваемых процессов в крупнозернистом Ni.

Эффект дальнего действия [2] проявляется в повышенной плотности дефектов на расстояниях, много больших глубины пробега имплантированных частиц, и связан с влиянием высокодозного ионного облучения на расстояния, превышающие на порядки проекционный пробег имплантированных ионов (от 50 до 200 nm). Появление упругих сжимающих напряжений в приповерхностном слое [2] в NiTi, обла-



**Рис. 2.** Микроструктура приповерхностного слоя монокристалла  $\langle 001 \rangle_{V2}$  после ионно-пучковой обработки. Приведены пространственные ориентации элементарных ячеек  $V2$ -структуры ( $X_1 = [100]$ ,  $Y_1 = [010]$ ,  $Z_1 = [001]$ ) относительно внешней системы координат ( $X, Y, Z$ ), а также микродифракционные картины с соответствующих областей. Области кристалла 1, 2 и 3 пронумерованы по направлению к поверхности образца, а их разориентация вокруг оси  $\approx [\bar{1}10]$  между областями 1 и 2 составляет  $6.2^\circ$ ; между 2 и 3 —  $15.9^\circ$ ; между 3 и 1 —  $22.05^\circ$ .

дающем упругопластической анизотропией, проявляется в различном деформационном отклике на нагружение монокристаллов „мягкой“  $[111]_{B2}$  и „жесткой“  $[001]_{B2}$  ориентаций на глубину до  $10 \mu\text{m}$ . Так, для „мягкой“ ориентации характерно протекание прямых и обратных  $B2 \leftrightarrow B19'$ , либо  $B2 \leftrightarrow R$  превращений, что согласуется с данными о деформационном поведении монокристаллов ориентации  $[111]_{B2}$  при нагружении сжатием при  $T \geq A_f$  [9]. Иная картина наблюдается при ориентации кристалла  $[001]_{B2}$  с нулевым фактором Шмида для основной системы скольжения  $\langle 100 \rangle \{110\}$ . Релаксация напряжений около границы раздела аморфного слоя и материала-основы здесь реализуется через формирование трехмерной сетчатой структуры с высокой плотностью дислокаций и узлами, закрепленными наночастицами. Достижение высокого уровня напряжений в упрочненном дислокационном слое может способствовать снижению сдвиговой устойчивости  $B2$ -структуры и появлению мезополос локализованной деформации вдоль плоскостей  $\{100\}$  на глубине до  $10 \mu\text{m}$  (рис. 2). Кристаллографический анализ позволил рассчитать набор углов разворота между мезополосами вокруг направления  $[110]_{B2}$ , а также характер эволюции переориентации по направлению к ионно-модифицированной поверхности. Показано, что переориентация возрастает по направлению к поверхности облучения (рис. 2, области 1, 2, 3) примерно от 2 до  $20^\circ$ , что свидетельствует о коллективном характере процесса и реализации ротационной деформации. Следует отметить, что ротационная деформация является необратимым процессом и может сопровождаться преждевременным разрушением материала.

Таким образом, исследованы закономерности влияния ориентации монокристалла NiTi на формирование структуры поверхностного ионно-модифицированного слоя в процессе ионно-пучковой обработки. Обнаружены ориентационные эффекты селективного распыления и каналирования ионов, контролирующие толщины оксидного и аморфного слоев, глубину проникновения ионов и примесей, распределение Ni с глубиной. Установлено влияние кристаллографической ориентации NiTi на деформационную структуру приповерхностных слоев.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы, проект 23.2.1.

## Список литературы

- [1] *Liu X., P.K. Chu, Ding C.* // Mater. Sci. Eng. R. 2010. V. 70. P. 275.
- [2] *Pogrebnyak A.D., Bratushka S.N.* // Russian Chem. Rev. 2013. V. 82. P. 1135.
- [3] *Schaffer J.E.* // J. Mater. Eng. Perform. 2009. V. 18. P. 582.
- [4] *Meisner S.N.* // Russ. Phys. J. 2014. V. 57. P. 403.
- [5] *Czeppe T., Levintant-Zayonts N., Swiatek Z. et al.* // Vacuum. 2009. V. 83. P. S214.
- [6] *Shabalovskaya S., Tian H., James W. et al.* // Biomaterials. 2009. V. 30. P. 468.
- [7] *Sputtering by Particle Bombardment* / Ed. by R. Behrisch. Berlin: Springer, 1983. 488 p.
- [8] *Saraf L.V.* // Methods Phys. Res. Sect. B. 2015. V. 349. P. 193.
- [9] *Gall K., Sehitoglu H., Chumlyakov Y.I., Kireeva I.V.* // Acta Mater. 1999. V. 47. P. 1203.