

ВЛИЯНИЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ Cu-Ti

А.Д. Погребняк¹, Аид Куссей Джаруллах¹, А.Д. Михалев¹, Л.В. Маликов²

¹*Сумской государственный университет, Сумы, Украина;*

²*Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, Харьков, Украина*

E-mail: alexpr@i.ua

Представлены результаты исследования элементного состава и структурно-фазового состояния системы Cu-Ti после воздействия высокодозной ионной имплантации и электронного отжига импульсным низкоэнергетическим высокотоковым электронным пучком (НВЭП). Установлено, что применение имплантации с высокой дозой ($(5...8) \cdot 10^{17}$ ион/см²) и последующим воздействием НВЭП приводит к уменьшению концентрации титана, а с малой дозой до $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² – к его диффузии вглубину от поверхности. Исследование структурно-фазового состояния показало частичное испарение прослоек карбида титана и формирование субструктуры.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно литературным данным, высокодозная ионная имплантация меди и α -Fe приводит к сложным изменениям элементного и структурно-фазового состояний поверхности [1–20]. В силу специфики высокодозной имплантации поверхностные структуры, которые создаются при этом влиянии, являются неравновесными. Поэтому целиком естественно ожидать изменения распределения имплантированных элементов, структуры и фазового состава при дальнейшем отжиге имплантированных титаном образцов меди. С целью изучения таких трансформаций в имплантированных титаном слоях меди для отжига поверхности нами был использован импульсный низкоэнергетический высокотоковый электронный пучок (НВЭП). Изменение энергии электронного пучка позволяет в широком диапазоне исследовать нагревание поверхности образца (впрыск к плавлению и испарению). Кроме того, обработка НВЭП поверхности представляет собой дополнительный и самостоятельный интерес, поскольку импульсное облучение в режиме плавления сопровождается высокими локальными температурными градиентами и скоростями охлаждения (около 10^9 К/с), что значительно влияет на формирование дефектной структуры в приповерхностных областях.

В данной работе представлены результаты изучения изменений элементного и структурно-фазового составов монокристаллов меди с ориентациями (100) и (111), имплантированных титаном в интервале доз $1 \cdot 10^{17}...8 \cdot 10^{17}$ ион/см² после обработки НВЭП при плотности потока энергии от 2,5 до 5 Дж/см².

Кроме того, вместе с комплексной обработкой (имплантация + электронный отжиг) для изучения особенностей формирования структуры и фазового состава в системе Cu-Ti при ионно-плазменной обработке использовались технология одновременного осаждения покрытий (ионно-ассистированное осаждение покрытий (ИАОП)) и высокодозная ионная имплантация. Количество работ, которые посвящены такой комплексной обработке, ограничено, хотя данный процесс имеет большие перспективы.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовались образцы монокристаллов Cu, вырезанные параллельно плоскостям (111) и (100), с отполированными электрохимическим методом поверхностями размером $14 \times 14 \times 3$ мм. Полирование выполнялось в растворе: 15 мл H₂CrO₄, 90 мл H₂O и 3 капли HCl.

Для исследования использовались α -Fe-образцы в виде окатышей с суммарным содержанием примесей 10^{-3} мас.% (содержание C не превышало 10^{-4} мас.%). В вакуумно-дуговой печи выплавлялись слитки массой 200 г, диаметром 150 мм и длиной 15 мм. Слитки подвергались диффузионному отжигу при 1200 °С на протяжении 5 ч в вакууме, что способствовало их гомогенизации. Далее слитки обрезались до длины 130 мм (обрезалась усадочная раковина) и протачивались до диаметра 10 мм. Из полученного цилиндрического стержня с помощью электроискрового резания отрезались образцы в виде шайб толщиной 2 мм с последующей механической шлифовкой и полировкой. Для уменьшения концентрации дефектов образцы подвергались термическому отжигу в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) при температуре 950 °С на протяжении 2 ч с последующим формированием мелкого зерна со средним размером около 20 мкм.

При этом для высокодозной имплантации ионов реализуются режимы с током вакуумно-дугового разряда (ВДР) $I_d \sim 20...60$ А, продолжительностью импульсов $\tau_i \sim 10^{-4}...10^{-3}$ с, какие следовали с частотой $f \sim 10^1...10^2$ Гц. При этом из плазмы ВДР вытягивается и доускоряется до энергии $10^4...10^5$ эВ ионный пучок с током $I_i \sim 0,1...1$ А. Диаметр ионного пучка составляет 5...50 см. Такие параметры обеспечивают на мишенях площадью $\sim 10^2...10^3$ см² скорость набирания дозы 10^{16} ион/см² в минуту. Для высокодозной имплантации ионов металлов, а также получения многослойных, многоэлементных ионно-перемешанных структур использовался универсальный широкоапертурный ионно-плазменный источник. Подключение к импульсному трансформатору

T_p , который питает ВДР, как слаботоковой формирующей линии ($I_g \leq 60$ А, $\tau_u \sim 200$ мкс), так и емкостного накопителя ($I_g \leq 2000$ А, $\tau_u \sim 1500$ мкс), а также управляющий раздельный запуск тиристоров ($f \leq 50$ Гц) позволяют на заземленной мишени площадью ~ 300 см² без разгерметизации вакуумной камеры реализовать такие режимы работы.

Для изучения фазового состава и дефектной структуры образцов проводились электронно-микроскопические исследования с использованием микродифракции.

Анализ концентрационных профилей титана проводился методом резерфордского обратного рассеяния ионов $^4\text{He}^+$ с начальной энергией 2 МэВ. Для получения профиля атомов кислорода в приповерхностных слоях образцов использовался упругий резонанс реакции $^{16}(\text{He}, 4\text{He})^{16}\text{O}$ в районе 3,045 МэВ. Спектры регистрировались при угле $\varphi = 60^\circ$ и угловом рассеивании $\theta = 170^\circ$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С целью изучения влияния НВЭП на перераспределение имплантированных элементов и изменение структурно-фазового состояния поверхности монокристаллов меди, облученных титаном, использовались режимы облучения, при которых плотность энергии электронного пучка составляла 2,5 и 3,5 Дж/см².

На рис. 1 приведены профили изменения концентрации имплантированного титана для образцов Cu (100), имплантированных дозой $8 \cdot 10^{17}$ ион/см², которые прошли дальнейшую обработку НВЭП с разной плотностью потока энергии.

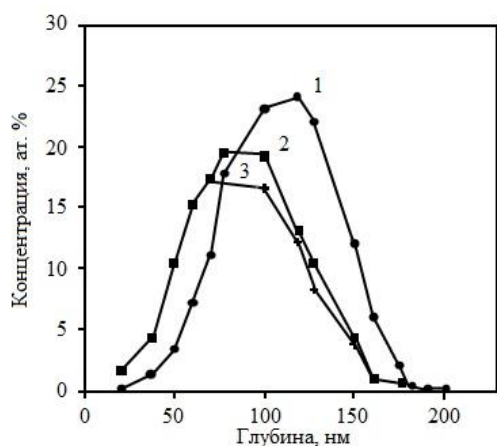


Рис. 1. Концентрационные профили имплантации титана в поверхностном слое монокристалла Cu (100): 1 – начальное состояние (имплантация титана дозой $8 \cdot 10^{17}$ ион/см²); 2 – дальнейший отжиг НВЭП с плотностью потока энергии 2,5 Дж/см²; 3 – отжиг НВЭП с плотностью потока энергии 3,5 Дж/см²

Из рис. 1 следует, что повышенная плотность потока энергии НВЭП от 2,5 до 3,5 Дж/см² приводит к уменьшению пика концентрации титана в поверхности имплантированной меди на 20 и 30% относительно начального (имплантация без облучения электронным пучком) состояния. При этом облучение поверхности меди (имплантированной титаном)

электронным пучком приводит также к смещениям максимума и всего концентрационного профиля к поверхности образца.

Действие на поверхность меди (имплантированную титаном) высокотокового электронного пучка с плотностью энергии 2,5 и 3,5 Дж/см² приводит к плавлению медной матрицы и созданию смешанной фазы (slush-зоны (твердой и жидкой)). Наличие такой зоны обусловлено присутствием в структуре более тугоплавких по сравнению с медью соединений (CuTi и TiC). Повышение плотности потока энергии НВЭП приводит к росту глубины расплавленного слоя и времени состояния расплавления в жидком состоянии. При этом, как показано в работах [15–19], создание расплавленного слоя при облучении НВЭП сопровождается частичным его испарением. Это приводит к смещению пика концентрации титана к поверхности и его уменьшению при увеличении плотности потока энергии, поскольку некоторая часть титана, которая находится в твердом растворе имплантированной матрицы, испаряется при ее плавлении вместе с медью. Сохранение значительной концентрации титана в приповерхностных слоях меди после облучения НВЭП (см. рис. 1, кривые 2 и 3) связано с тем, что большая часть внедренного при имплантации титана связана в интерметаллидной фазе – CuTi, которая плавится только частично, а также в тугоплавкой фазе – TiC, которая практически не плавится при использовании плотности потока энергии 2,5 и 3,5 Дж/см².

Аналогичные результаты были получены и в случае облучения НВЭП монокристаллов меди с ориентацией (111), предварительно имплантированных титаном дозой $8 \cdot 10^{17}$ ион/см² (рис. 2). Некоторая разница в положении пиков концентрации титана в образцах имплантированной поверхности Cu (111) после облучения НВЭП по сравнению со случаем Cu (100) (см. рис. 1), очевидно, обусловлена разницей в толщине окисленной пленки на поверхности монокристаллов Cu (100) и Cu (111) после имплантации титаном дозой $8 \cdot 10^{17}$ ион/см². Более тугоплавкая по сравнению с медью окисленная пленка частично препятствует испарению меди и титана из расплава, что и приводит к вышеуказанной разнице в положении пиков концентрации и в их величине для разных ориентаций поверхности монокристаллов меди (см. рис. 1, 2).

Влияние окисленной пленки (которая находится на поверхности монокристаллов Cu, имплантированной титаном) на распределение титана в поверхности меди особенно проявляется при облучении НВЭП образцов, имплантированных малыми дозами.

На рис. 3 приведены профили распределения ионов титана в поверхности Cu (111), имплантированной титаном дозой $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² (кривая 1), и при дальнейшем отжиге НВЭП с плотностью потока энергии 3,3 Дж/см² (кривая 2).

Видно, что облучение приводит, как и в случае высоких (до $8 \cdot 10^{17}$ ион/см²) доз, к уменьшению пика концентрации титана в медной подложке по сравнению с начальным имплантированным состоянием.

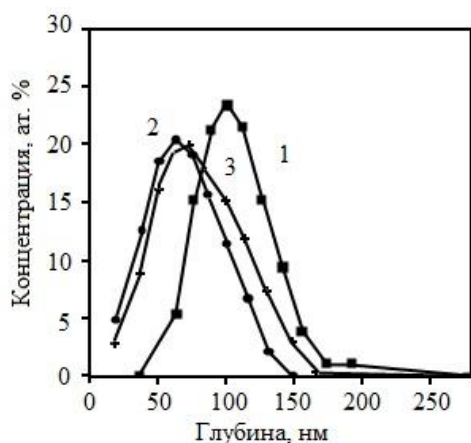


Рис. 2. Концентрационные профили внедрения титана в поверхностном слое монокристалла Cu (111): 1 – начальное состояние (имплантация титана дозой $8 \cdot 10^{17}$ ион/см²); 2 – дальнейший отжиг НВЭП с плотностью потока энергии 2,5 Дж/см²; 3 – отжиг НВЭП с плотностью потока энергии 3,5 Дж/см²

Однако в случае малой дозы имплантации монокристаллов меди ионами титана после обработки импульсным НВЭП пик концентрации и весь профиль распределения титана смещается в глубину от поверхности. При высоких ($(5 \dots 8) \cdot 10^{17}$ ион/см²) дозах имплантации поверхностная пленка практически распыляется, а при малых дозах – эффект распыления пониженный, в связи с чем начальная окисленная пленка даже растет за счет кислорода из остаточной атмосферы камеры ускорителя.

На рис. 4 приведены концентрационные профили кислорода в образцах Cu (100), имплантированных титаном дозой $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² (кривая 1) и после облучения НВЭП с плотностью потока энергии 2,5 Дж/см² (кривая 2). Из рис. 4 следует, что после облучения НВЭП концентрация кислорода в имплантированных титаном монокристаллах меди растет (приблизительно в 3 раза) по сравнению с начальным состоянием. Это свидетельствует о том, что в данном случае толстая окисленная пленка не проплавляется и не испаряется, а, наоборот, растет. При этом она выполняет роль защитного экрана от испарения жидкого слоя медной подложки. Перераспределение титана в медных образцах (облученных НВЭП) происходит путем его диффузии в жидкой и на больших глубинах в твердой фазах в глубину медной матрицы, что и обуславливает уменьшение пика концентрации титана и смещение его профиля вглубину от поверхности.

Электронно-микроскопические исследования свидетельствуют о том, что обработка НВЭП образцов монокристаллов меди, имплантированных титаном, кроме перераспределения имплантированных элементов приводит также и к значительному изменению структурно-фазового состояния поверхности.

На рис. 5 приведены типовые электронно-микроскопические изображения и дифракционные картины наиболее характерных участков приповерхностных областей монокристаллов меди (111), имплантированных титаном дозой $5 \cdot 10^{17}$ см⁻² с

дальнейшей обработкой низкоэнергетическим электронным пучком с плотностью потока энергии 5 Дж/см².

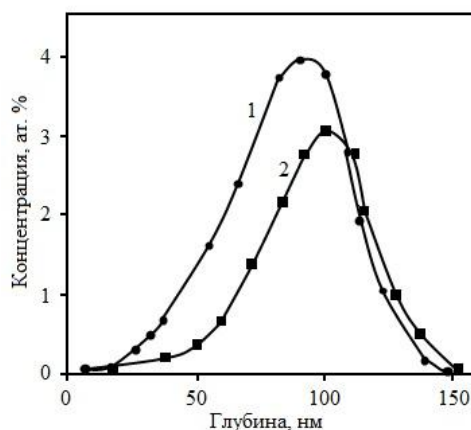


Рис. 3. Концентрационные глубинные профили имплантации титана в монокристалле Cu (111): 1 – начальное состояние (имплантация титана дозой $1 \cdot 10^{17}$ ион/см²); 2 – дальнейший отжиг НВЭП с плотностью потока энергии 3,3 Дж/см²

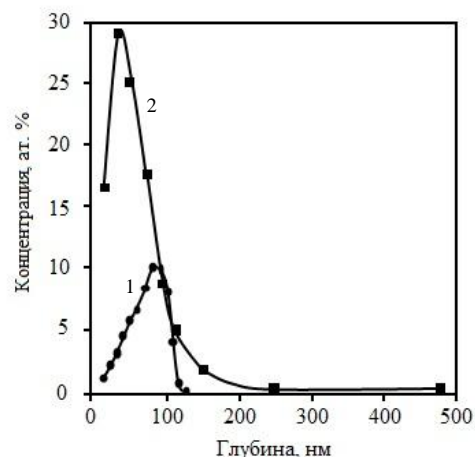


Рис. 4. Концентрационные глубинные профили кислорода после имплантации титаном образцов Cu (100) дозой $1 \cdot 10^{17}$ ион/см²: 1 – начальное состояние; 2 – после влияния НВЭП с плотностью потока энергии 2,5 Дж/см²

Обращает на себя внимание тот факт, что по сравнению с начальным состоянием (имплантация без обработки НВЭП) образцы монокристаллов меди (111), имплантированные титаном, после обработки НВЭП характеризуются значительно меньшим наличием прослоек карбида титана и практически полным отсутствием аморфной углеродной пленки в приповерхностных областях.

Это свидетельствует о частичном испарении этих структурных составляющих в процессе обработки (имплантированных титаном образцов монокристаллов меди) электронным пучком в режиме плавления и соответствует данным исследований элементного состава (см. рис. 2), где фиксируются уменьшение пика концентрации титана, уменьшение его интегрального содержания в поверхности и смещение всего профиля к поверхности.

Кроме того, высокие температурные градиенты и скорости охлаждения при обработке поверхности импульсным НВЭП в режиме плавления приводят к значительным изменениям масштабных уровней структурных составляющих и дефектной структуры приповерхностных областей имплантированной титаном меди.

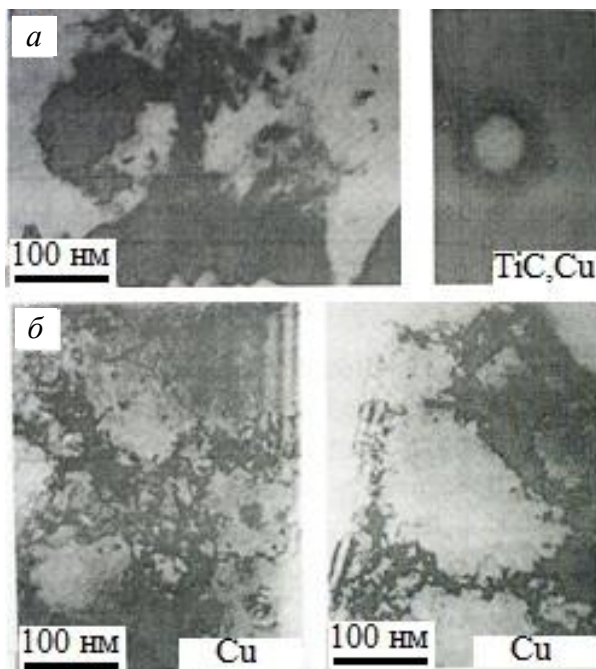


Рис. 5. Дифракционная структура монокристалла Cu (111), имплантированного ионами Ti дозой $5 \cdot 10^{17}$ ион/см² с дальнейшим импульсным отжигом НВЭП (5 Дж/см²): а – поверхностный слой; б – приповерхностный слой

Так, например, обработка поверхности импульсным НВЭП приводит к значительному диспергированию структуры прослойки TiC. Размеры минимального масштабного уровня прослойки карбида титана составляют 2...4 нм, они значительно меньше в случае имплантации образцов монокристаллов Cu (111) титаном без обработки НВЭП.

Электронно-лучевое облучение имплантированных титаном образцов приводит также к значительным изменениям структуры медной подложки и, в частности, слоя меди, который непосредственно контактирует с прослойкой карбида титана. Эти области меди в результате обработки НВЭП приобрели наноразмерную структуру со средним размером кристаллов 50...70 нм.

При отдалении на расстояние 0,05...0,1 мкм от плоскости стыка меди с прослойкой титана дефектная структура представлена разориентированной полосной структурой. Дискретная разориентация между полосами составляет приблизительно 6...7°. В середине полос наблюдается дислокационная структура в виде ячеек. Скалярная плотность дислокаций в медной матрице после обработки имплантированных образцов импульсным НВЭП по сравнению с начальным состоянием выросла до $0,5 \cdot 10^{12}$ ион/см².

Также обработка НВЭП имплантированной титаном поверхности образцов монокристаллов меди

приводит к значительному увеличению глубин (единицы микрометра) трансформации монокристаллического состояния медной подложки в крупнозернистую структуру по сравнению с начальным состоянием (десятые доли микрометра).

Аналогические результаты были получены при электронно-микроскопических исследованиях поверхности, имплантированной титаном образцов монокристаллов меди с ориентацией (100) после облучения импульсным НВЭП.

Таким образом, электронно-лучевое облучение в режиме плавления имплантированных титаном монокристаллов меди приводит к значительным изменениям элементного состава и структуры приповерхностных слоев. Эти изменения относятся к частичным испарениям поверхностной аморфной углеродной пленки и прослоек карбида титана, диспергированию структуры составляющих (TiC, медной матрицы), формированию развивающейся ячеистой дислокационной структуры и повышению плотности дислокаций в подложке на глубинах, которые значительно превышают их начальное (без обработки НВЭП) состояние.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что облучение НВЭП поверхности монокристаллов меди, имплантированных титаном высокими дозами имплантации ($(5...8) \cdot 10^{17}$ ион/см²), приводит к уменьшению пика концентрации титана в медной матрице и смещению профиля концентрации к поверхности, а также к уменьшению суммарного содержания титана, что обусловлено частичным испарением материала поверхности в процессе ее электронно-лучевой обработки.

2. Показано, что наличие на поверхности образцов меди, имплантированных титаном с малой дозой ($1 \cdot 10^{17}$ ион/см²), толстой окисленной пленки приводит к значительному смещению эффекта испарения медной подложки при следующем облучении НВЭП и, как следствие, к смещению профиля концентрации титана в результате его диффузии вглубину от поверхности.

3. В результате электронно-микроскопических исследований установлено, что облучение НВЭП меди, имплантированной титаном, приводит к испарению поверхности аморфной углеродной пленки и частичному испарению прослоек карбида титана, большему (по сравнению с начальным состоянием) диспергированию структурных составляющих, формированию развивающейся ячеистой субструктуры и росту плотности дислокаций в подложке на глубинах, которые значительно больше начального (без облучения НВЭП) состояния.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- V.I. Boiko, A.N. Valyaev, A.D. Pogrebnyak. Metal modification by high-power pulsed particle beams // *Phys. Usp.* 1999, v. 42, p. 1139-1166.
- A.D. Pogrebnyak, S.N. Bratushka, V.M. Beresnev, N. Levintant-Zayonts. Shape memory effect and superelasticity of titanium nickelide alloys implanted with high ion doses // *Russ. Chem. Rev.* 2012, v. 82, p. 1135-1159.

3. А.Д. Погребняк, Е.А. Базыль, Н.В. Свириденко. Влияние облучения электронными и ионными пучками на физико-механические свойства титановых сплавов // *Успехи физики металлов*. 2004, №4, с. 257-281.
4. D.I. Proskurovsky, V.P. Rotshtein, G.E. Ozur, et al. Pulsed electron-beam technology for surface modification of metallic materials // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 1998, N 16, p. 2480-2488.
5. J. Zhang, X. Yu, H. Zhong, et al. The ablation mass of metals by intense pulsed ion beam irradiation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2015, N 365, p. 210-213.
6. S.Z. Hao, Y. Qin, X.X. Mei, et al. Fundamentals and applications of material modification by intense pulsed beams // *Surface and Coatings Technology*. 2007, N 201, p. 8588-8595.
7. X.X. Mei, W.F. Sun, S.Z. Hao, et al. Surface modification of high-speed steel by intense pulsed ion beam irradiation // *Surface and Coatings Technology*. 2007, N 201, p. 5072-5076.
8. B. Wang, T. Yang, Y. Liu. Damages of titanium deuteride film under non-equilibrium irradiations evaluated by high intensity pulsed ion beam // *Vacuum*. 2015, N 120, p. 1-8.
9. Z.H. Liu, X.Y. Le, S. Yan, et al. Irradiation effects of intense pulsed ion beam on the surface of Ni₃Al alloy // *Applied Surface Science*. 2005, N 246, p. 102-107.
10. J. Piekoszewski, Z. Werner, W. Szymczyk. Application of high intensity pulsed ion and plasma beams in modification of materials // *Vacuum*. 2001, N 64, p. 475-481.
11. G. Mueller, V. Engelko, A. Weisenburger, A. Heinzl. Surface alloying by pulsed intense electron beams // *Vacuum*. 2005, N 77, p. 469-474.
12. X.Y. Le, W.J. Zhao, S. Yan, et al. The thermodynamical process in metal surface due to the irradiation of intense pulsed ion beam // *Surface and Coatings Technology*. 2002, N 158, p. 14-20.
13. V.K. Struts, A.N. Zakoutaev, V.M. Matvienko, et al. Formation of protective coatings on metals by intense pulsed ion beam // *Surface and Coatings Technology*. 2002, N 158, p. 494-497.
14. X.D. Zhang, J.X. Zou, S. Weber, et al. Microstructure and property modifications in a near α -Ti alloy induced by pulsed electron beam surface treatment // *Surface and Coatings Technology*. 2011, N 206, p. 295-304.
15. A.D. Pogrebnyak, S. Bratushka, V.I. Boyko, et al. A review of mixing processes in Ta/Fe and Mo/Fe systems treated by high current electron beams // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1998, N 145, p. 373-390.
16. L.A. Zhang, H.N. Liu, X.X. Suo, et al. Plasmonic properties of titanium nitride thin films prepared by ion beam assisted deposition // *Materials Science*. 2016, N 185, p. 295-298.
17. L. Zhang, S. Tong, H. Liu, et al. Effects of sputtering and assisting ions on the orientation of titanium nitride films fabricated by ion beam assisted sputtering deposition from metal target // *Materials Letters*. 2016, N 171, p. 304-307.
18. J.P. Meng, Z.Q. Fu, X.P. Liu, et al. Influence of ion/atom arrival ratio on structure and optical properties of AlN films by ion beam assisted deposition // *Applied Surface Science*. 2014, N 317, p. 760-764.
19. H. Shang, J. Li, T. Shao. Mechanical properties and thermal stability of TiAlN/Ta multilayer film deposited by ion beam assisted deposition // *Applied Surface Science*. 2014, N 310, p. 317-320.
20. S. Wei, T. Shao. Investigation of carbon nitride films deposited by ion beam-assisted deposition with low bombarding energy of N ions // *Materials Chemistry and Physics*. 2012, N 135, p. 733-737.

Статья поступила в редакцию 20.10.2017 г.

ВПЛИВ ІОННО-ПЛАЗМОВОЇ ДІЇ НА ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД І СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН СИСТЕМИ Cu-Ti

О.Д. Погребняк, Аїд Куссей Джаруллах, А.Д. Міхальов, Л.В. Маліков

Представлені результати дослідження елементного складу та структурно-фазового стану системи Cu-Ti після впливу високої дози іонної імплантації та електронного відпалювання імпульсним низькоенергетичним високострумовим електронним пучком (НВЕП). Встановлено, що застосування імплантації з високою дозою $((5 \dots 8) \cdot 10^{17}$ іон/см²) і подальшим впливом НВЕП призводить до зменшення концентрації титану, а з малою дозою до $1 \cdot 10^{17}$ іон/см² – до його дифузії вглибину від поверхні. Дослідження структурно-фазового стану показало часткове випаровування прошарків карбиду титану і формування субструктури.

EFFECT OF ION-PLASMA IMPACT ON THE ELEMENT COMPOSITION AND STRUCTURAL PHASE STATE OF THE SYSTEM OF Cu-Ti

A.D. Pogrebnyak, Aid Kussey Jarullah, A.D. Mihalev, L.V. Malikov

The results of the investigations of the elemental composition and phase state of the Cu-Ti system after high-ion implantation and electron annealing by high-current electron beam (HCEB) are presented. It has been established that the use of high dose $((5 \dots 8) \cdot 10^{17}$ ions/cm²) implantation and the subsequent effect of HCEB leads to a reduction in the concentration of titanium, and the use of a small dose to $1 \cdot 10^{17}$ ions/cm² until it diffuses in depth from the surface. Investigation of the structural-phase state showed a partial evaporation of layers of carbide-titanium and the formation of a substructure.