

РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ

ЧИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ВАКУУМНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 548.74:539.12.04

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НИКЕЛЕ ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ N^+ И ПОСТИМПЛАНТАЦИОННЫХ ОТЖИГАХ

*И.М.Неклюдов, А.Н. Морозов, В.Г. Кулиш**

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина; E-mail: morozov@kfti.kharkov.ua;*

**Харьковский государственный педагогический университет им. Г.С. Сковороды,
г. Харьков, Украина*

С использованием методов электронной дифракции, электронной микроскопии, обратного резерфордского рассеяния ионов He^+ , термодесорбционной спектроскопии проведены исследования структурных превращений в пленках никеля, облученных ионами N^+ . С ростом дозы облучения наблюдался плавный переход ГЦК-структуры никеля в ГПУ-фазу $\alpha-Ni_3N$ с параметрами решетки $a=0.266$ нм и $c=0.430$ нм. Завершение перехода после достижения концентрации имплантированного азота, соответствующей стехиометрическому соотношению Ni_3N , свидетельствует о химической природе наблюдаемого структурного изменения. В процессе нагрева прослеживалось изменение структуры, что позволило наблюдать четыре структуры нитрида никеля: 1) $\alpha-Ni_3N$ с неупорядоченным расположением атомов азота (ГПУ-фаза с параметром решетки $a=0.266$ нм и $c=0.430$ нм); 2) $\beta-Ni_3N$ с упорядоченным расположением атомов азота (две гексагональные решетки с параметрами $a=0.266$ нм, $c=0.430$ нм и $a=0.466$ нм, $c=0.43$ нм); 3) нитрид никеля Ni_4N , имеющий структуру примитивной кубической решетки с параметром $a=0.377$ нм; 4) нитрид никеля Ni_8N , имеющий структуру ГЦК с параметром $a=0.725$ нм.

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о природе ионно-индуцированных структурных превращений в металлах служит предметом дискуссий с момента обнаружения этого явления [1]. Следует выделить две основных концепции относительно природы этого явления. Одну из них условно можно назвать радиационной [2], вторую – химической [3,4]. Не исключаются варианты каждой из них, отличающиеся от двух основных лишь второстепенными деталями.

Радиационная концепция объясняет изменение кристаллической структуры металла при ионной бомбардировке влиянием радиационных факторов (накоплением радиационных дефектов, возникновением больших внутренних напряжений в решетке, тепловых пиков и т.п.) [2, 5]. Наблюдаемые изменения структуры в этом случае трактуются как полиморфные переходы, обусловленные свойствами, присущими самим металлам [2].

Химическая концепция отводит радиационному фактору второстепенную роль. Согласно этой концепции изменение структуры решетки при ионной бомбардировке обусловлено химическим взаимодействием атомов металла с имплантируемым веществом (образованием нитридов, карбидов, оксидов и т.п.) [3, 4].

Большинство исследователей, проводивших эксперименты на тонких металлических пленках, оказались сторонниками радиационной концепции в отличие от тех, кто изучал явление на массивных металлических образцах. На тонких пленках (иногда на массивных образцах) наблюдались эффекты, кото-

рые не могут быть объяснены с помощью химической концепции, например, изменение кристаллической структуры металла при бомбардировке ионами инертных газов [2, 6, 7], ионами того же металла [8] и даже нейтронами [9]. Исследования пленок Ni [10,11], Fe и Cr [12], проведенные нами, показали, что бомбардировка ионами инертных газов не вызывает изменений кристаллической структуры металла. В то же время облучение ионами химически активных элементов (N^+ , O^+) приводит к структурным превращениям, и возникающие при этом новые фазы по своей структуре соответствуют нитридам или оксидам исследуемых металлов.

Заслуживают внимания работы (например [13]), в которых предложена гипотеза объяснения природы фазовых переходов, сочетающая в себе элементы химической и радиационной версий. Согласно этой гипотезе химическое взаимодействие с образованием химического соединения металл-имплантант действительно является необходимым условием структурного перехода, но его роль сводится к роли катализатора процесса структурного превращения, а сам процесс структурного превращения трактуется как полиморфный переход. Если принять во внимание возможность структурного превращения по гетерофазному механизму, то для суждения о природе ионно-индуцированных фазовых переходов одних лишь данных о структуре возникающих фаз недостаточно. Для обоснованного заключения о природе наблюдаемых фаз необходимо иметь данные о стехиометрии компонент в имплантированном слое в момент за-

вершения структурного превращения во всем
слое. Наряду с этим значительный научный

интерес представляет изучение кинетики образования и распада нитридов металлов (в том числе, нитридов никеля).

Известно, что никель не взаимодействует с газообразным азотом, и в связи с этим для образования нитридов никеля используют отжиг в аммиаке при температурах 500...600 К [14-17] или имплантацию ионов азота [17-18]. При этом согласно литературным данным имеются только отрывочные данные о существовании нитридов никеля и, кроме того, диаграмма состояния системы Ni-N не построена. Так, например, дискутируется вопрос о том, какие параметры решетки следует приписать как гексагональному нитриду Ni₃N $a=0.26$ нм, $c=0.43$ нм либо $a=0.466$ нм, $c=0.43$ нм, так и кубическому Ni₄N [16].

В результате нами была проведена серия экспериментов, направленных на решение вопроса как о природе ионно-индуцированных фазовых превращений, так и исследовании кинетики образования и распада нитридов никеля.

1. ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве образцов для исследований мы использовали тонкие ($\delta=100 \pm 10$ нм) поликристаллические пленки Ni, полученные электронно-лучевым испарением на сколы кристалла KCl в вакууме $(2 \dots 3) \cdot 10^{-6}$ Па во время напыления. После осаждения пленки были освобождены от подложки в дистиллированной воде и выловлены на никелевые диски $\varnothing 3$ мм с отверстием в центре диаметром 1,2 мм. В таком виде образцы представляли собой объекты, готовые для исследований как в электронном микроскопе, так и в мишенной камере ускорителя.

Для рекристаллизации и удаления загрязнений с поверхности пленки отжигались в вакууме $1 \cdot 10^{-6}$ Па при $T=700$ К в течение 10 мин. Чистота пленок, полученных таким способом, по данным оже-анализа была неотличимой от чистоты эталонного монокристалла Ni [2].

Пленки были облучены различными дозами ионов N⁺ с энергией 60 кэВ для последующего изучения зависимости их кристаллической структуры от дозы облучения и содержания в них имплантированного азота, контролировавшегося с помощью метода обратного рассеяния ионов (RBS).

Облучение проводилось на экспериментальной установке "Скиф" [19]. Энергия ионов N⁺ была выбрана так, чтобы максимум концентрационного профиля имплантированного азота приходился, примерно, на половину толщины пленки. Плотность тока ионного пучка во время облучения поддерживалась на уровне ~ 3 мкА/см², чтобы температура пленки не поднималась выше, чем ~ 400 К. Более детально методика облучения описана в работе [2].

Кристаллическая структура исходных и облученных пленок изучалась методом электронной дифракции с помощью электронного микроскопа с рабочим напряжением 100 кВ.

Количество имплантированного азота и профили распределения его концентраций в отдельных

пленках контролировались методом обратного рассеяния ионов He⁺ с энергией 1,6 МэВ. Диаметр зондирующего пучка ионов на поверхности мишени составлял 0,7 мм. Этот же метод использовался для контроля толщины пленок до и после облучения.

С целью получения данных о свойствах фаз, возникающих в пленках, имплантированных различными дозами ионов N⁺, образцы подвергали отжигу в двух различных режимах. Отжиг производился непосредственно в колонне электронного микроскопа.

Первый режим отжига состоял в том, что образец нагревался с постоянной скоростью ~ 2 Кс⁻¹ от комнатной температуры до ~ 1100 К и в процессе нагрева прослеживалось изменение его структуры путем фотографирования электронограмм при различных температурах нагрева.

При втором режиме отжига образец нагревался с той же скоростью до появления первых заметных изменений в его электронограмме. Затем нагрев выключался, и образец охлаждался до комнатной температуры. При этом, как правило, за исключением отдельных случаев, которые мы обсудим ниже, электронограммы образца после охлаждения оставались такими же, как в момент выключения нагрева. Т.е. возникающие в процессе нагрева изменения "замораживались". После достижения температуры, близкой к комнатной, на фотопластинках регистрировались электронограмма образца и его морфология в светлом и темном полях. Затем образец снова подвергался нагреву с постоянной скоростью до очередных изменений в его электронограмме, которые, как правило, наблюдались на 50...100 К выше, чем предельная температура предыдущего нагрева. И так процедура многократно повторялась до достижения температуры ~ 1100 К.

Для получения информации о газовой выделении азота при отжиге пленок никеля мы использовали несколько образцов из никелевой фольги размером $40 \times 5 \times 0.15$ мм, облученных различными дозами ионов (60 кэВ), которые подвергались нагреву от 300 до 1500 К с постоянной скоростью ~ 15 К/с и записывали термодесорбцию азота. Облучение Ni-фольги и измерение спектров термодесорбции производили в той же экспериментальной установке. Методика измерения спектров термодесорбции детально описана в работах [20-21].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Ионами N⁺ облучены никелевые пленки до следующих доз: $1 \cdot 10^{16}$, $3 \cdot 10^{16}$, $5 \cdot 10^{16}$, $7 \cdot 10^{16}$, $1 \cdot 10^{17}$, $1,2 \cdot 10^{17}$, $1,5 \cdot 10^{17}$, $2 \cdot 10^{17}$, $2,5 \cdot 10^{17}$, $3 \cdot 10^{17}$, $3,3 \cdot 10^{17}$ и $4 \cdot 10^{17}$ см⁻². По данным электронографических измерений установлена зависимость структуры от дозы облучения. В процессе отжига пленок в двух вышеупомянутых режимах изучена кинетика структурных превращений.

2.1. Идентификация фаз, наблюдавшихся в эксперименте

На рис.1 показан набор электронограмм, полученных для разных доз облучения и температур отжига, совокупность которых позволяет однозначно

идентифицировать наблюдавшиеся кристаллические структуры. В табл. 1-5 дана расшифровка этих электронограмм.

Электронограмма исходной поликристаллической пленки никеля характерна для поликристалла с ГЦК-решеткой (см. рис.1,а). В электронограмме наблюдается система из шести видимых колец, соответствующая ГЦК-структуре чистого никеля с параметром решетки $a=0,350$ нм.

На рис.1,б показана электронограмма никелевой пленки, претерпевшей структурные изменения в результате облучения. Из рисунка видно, что система колец исходной ГЦК-матрицы полностью исчезает.

В новой дифракционной картине наблюдается триплет, характерный для ГПУ-решетки. Из расшифровки электронограммы (см. табл. 2) следует, что наблюдаемая соответствует ГПУ-структуре с параметрами решетки $a=0,266$ нм и $c=0,430$ нм. В литературе эта структура интерпретируется как нитрид никеля Ni_3N [14-15,17,22,23], назовем его $\alpha-Ni_3N$.

В электронограмме, приведенной на рис. 1,в и табл. 3, кроме систем колец, соответствующих ГЦК-матрице, ГПУ-фазе, наблюдается также система колец гексагональной структуры с параметрами $a=0,466$ нм, $c=0,430$ нм. В ряде работ [14,16] эту структуру приписывают нитриду никеля Ni_3N .

На рис.1,г показана электронограмма никелевой пленки, в которой наблюдается как бы раздвоение колец никеля. Кроме этих колец дополнительно наблюдаются более слабые кольца ближе к центру (см. табл.1).

Расшифровка электронограммы показала, что она соответствует сумме двух структур. Одна из этих структур - исходному металлическому никелю (ГЦК, $a=0,352$ нм), а вторая фаза имеет структуру примитивной кубической решетки с параметром $a=0,37$ нм и соответствует нитриду никеля со стехиометрией Ni_4N .

Согласно литературным данным, нитриду Ni_4N приписывали такие структуры: 1) кубическая с па-

раметром 0,372 нм [14]; 2) тетрагональная с параметрами $a=0,372$, $c=0,728$ нм [15]; 3) примитивная кубическая с $a=0,364...0,374$ нм [16].

Наконец, на рис.1,д (см. табл.1) показана электронограмма, набор колец в которой соответствует фазам: ГЦК-никелю ($a=0,352$ нм) и нитриду никеля Ni_8N (кристаллическая формула $Ni_{32}N_4$), имеющего структуру ГЦК с параметром $a=0,725$ нм. Такую структуру нитрида никеля ранее никто не наблюдал.

Таблица 1

Дифракционные данные для никеля

$d_{exp}, \text{нм}$	Ni	
	hkl	$d_{theo}, \text{нм}$
0,203	111	0,2035
0,176	200	0,1762
0,122	220	0,1246
0,106	311	0,1063
0,102	222	0,1017
$a_{Ni}=0,3524$	$a_{Ni}=0,3524$	

Таблица 2

Измеренные и расчетные величины d_{hkl} для никеля имплантированного ионами азота с энергией 60 кэВ дозой $3,3 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$

$d_{exp}, \text{нм}$	$\alpha-Ni_3N$	
	hkl	$d_{theo}, \text{нм}$
0,230	100	0,2304
0,215	002	0,2152
0,203	101	0,2031
0,157	102	0,1573
0,133	110	0,1330
0,127	111	0,1271
0,122	103	0,1218
0,113	112	0,1131
0,111	201	0,1113
0,107	004	0,1076
0,102	202	0,1015
$a_{Ni_3N}=0,266$	$a_{Ni_3N}=0,266$	
$c_{Ni_3N}=0,433$	$c_{Ni_3N}=0,433$	

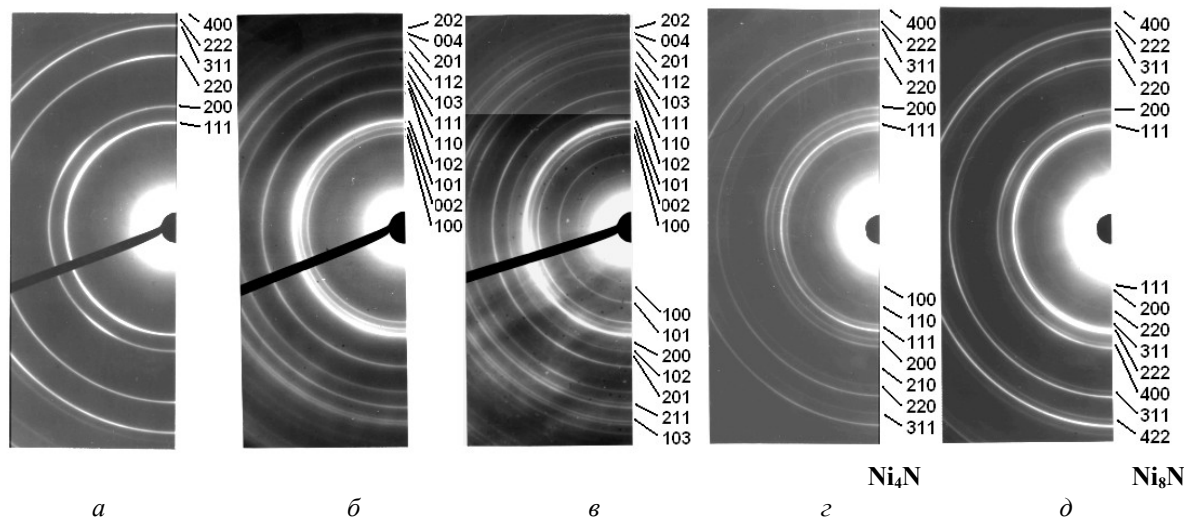


Рис.1. Электронограммы пленок Ni, полученные в различных экспериментальных условиях:
 а – исходная; б – α -Ni₃N; в – β -Ni₃N; г – Ni и Ni₄N; д – Ni и Ni₈N

Таблица 3

Измеренные и расчетные величины d_{hkl} для никеля имплантированного ионами азота с энергией 60 кэВ дозой $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и прошедшего постимплантационный отжиг при температуре $T \sim 630 \text{ К}$

$d_{\text{exp}}, \text{ нм}$	Ni		β -Ni ₃ N			
	hkl	$d_{\text{theo}}, \text{ нм}$	hkl	$d_{\text{theo}}, \text{ нм}$	hkl	$d_{\text{theo}}, \text{ нм}$
0,400	-	-	-	-	100	0,399
0,293	-	-	-	-	101	0,292
0,230	-	-	100	0,2304	-	-
0,215	-	-	002	0,2152	-	-
0,203	111	0,2035	101	0,2031	-	-
0,199	-	-	-	-	200	0,199
0,188	-	-	-	-	102	0,189
0,180	-	-	-	-	201	0,181
0,176	200	0,1762	-	-	-	-
0,157	-	-	102	0,1573	-	-
0,142	-	-	-	-	211	0,142
0,135	-	-	-	-	103	0,135
0,133	-	-	110	0,1330	-	-
0,127	-	-	111	0,1271	-	-
0,122	220	0,1246	103	0,1218	-	-
0,113	-	-	112	0,1131	-	-
0,111	-	-	201	0,1113	-	-
0,107	-	-	004	0,1076	-	-
0,106	311	0,1063	-	-	-	-
0,102	222	0,1017	202	0,1015	-	-
$a_{\text{Ni}}=0,352$	fcc		hcp		hp	
$a_{\text{Ni}_3\text{N}}=0,266$	$a_{\text{N}}=0,460$	$a_{\text{Ni}}=0,3524$	$a_{\text{Ni}_3\text{N}}=0,266$		$a_{\text{N}}=0,460$	
$c_{\text{Ni}_3\text{N}}=0,433$	$c_{\text{N}}=0,433$		$c_{\text{Ni}_3\text{N}}=0,433$		$c_{\text{N}}=0,433$	

Таблица 4
 Измеренные и расчетные величины d_{hkl} для никеля имплантированного ионами N⁺ с энергией 60 кэВ дозой $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и прошедшего постимплантационный отжиг при температуре $T \sim 725 \text{ К}$

$d_{\text{exp}}, \text{ нм}$	Ni		Ni ₄ N	
	hkl	$d_{\text{theo}}, \text{ нм}$	hkl	$d_{\text{theo}}, \text{ нм}$
0,377	-	-	100	0,377
0,267	-	-	110	0,267
0,218	-	-	111	0,218
0,203	111	0,2035	-	-
0,188	-	-	200	0,189
0,177	200	0,1762	-	-
0,168	-	-	210	0,169
0,133	-	-	220	0,133
0,122	220	0,1246	-	-
0,113	-	-	311	0,114
0,107	311	0,1063	-	-
$a_{\text{Ni}}=0,352$	$a_{\text{Ni}}=0,3524$		$a_{\text{Ni}_4\text{N}}=0,377$	
$a_{\text{Ni}_4\text{N}}=0,377$				

2.2. Зависимость структуры никелевых пленок от дозы облучения

На рис.2 показаны электронограммы пленок Ni, облученных различными дозами ионов N⁺ в диапазоне $3 \cdot 10^{16} \dots 3,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Из рисунка видно, что в процессе облучения при температурах вблизи комнатной ($T < 400 \text{ К}$) структура никелевой пленки не претерпевает изменений вплоть до дозы $\leq 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. При $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ в электронограмме появляются первые признаки возникновения новой фазы. При этой дозе помимо рефлексов основной матрицы (никеля) появляется первое кольцо триплета ГПУ-фазы, т.е. нитрида никеля Ni₃N. В дальнейшем по мере увеличения дозы наблюдается появление новых колец ГПУ-фазы и быстрый рост их интенсивности. При $(3 \dots 3,3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ наблюдается полный переход структуры никелевой пленки в ГПУ-фазу (см. табл. 1). При этих дозах в электронограммах наблюдаются только рефлекс ГПУ-фазы.

На рис.3,а приведен спектр обратного рассеяния ионов He⁺ с энергией 1,6 МэВ от пленки никеля, имплантированной ионами N⁺ с энергией 60 кэВ до дозы $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Видно, что спектр содержит два пика: один (в районе 380 канала) обусловлен рассеянием на атомах N, а второй (в районе 470 канала) вызван рассеянием на атомах Ni. На рис.3,б приведена зависимость изменения концентрации имплантированных атомов N по толщине пленки Ni. Концентрация атомов N в Ni составляет $\sim 30 \text{ ат.}\%$ и

равномерно распределена по толщине пленки о чем

свидетельствует наличие плато на кривой концентрационного профиля N в Ni.

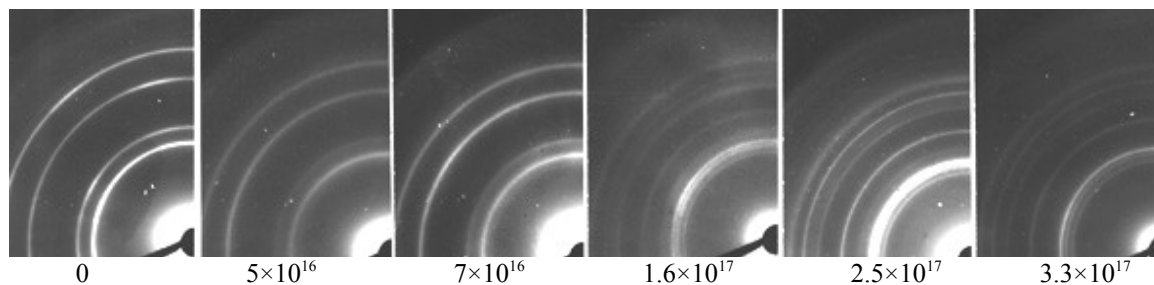


Рис.2. Электронограммы пленок Ni, облученных различными дозами ионов N⁺ с E=60 кэВ

Таблица 5

Измеренные и расчетные величины d_{hkl} для никеля, имплантированного ионами N⁺ с энергией 60 кэВ дозой $2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и прошедшего постимплантационный отжиг при температуре T~750 К

$d_{\text{exp}}, \text{нм}$	Ni		Ni ₃ N	
	hkl	$d_{\text{theo}}, \text{нм}$	hkl	$d_{\text{theo}}, \text{нм}$
0,418	-	-	111	0,419
0,362	-	-	200	0,363
0,256	-	-	220	0,256
0,218	-	-	311	0,219
0,209	-	-	222	0,209
0,203	111	0,2035	-	-
0,182	-	-	400	0,181
0,177	200	0,1762	-	-
0,166	-	-	331	0,166
0,162	-	-	420	0,162
0,128	220	0,1246	440	0,128
0,107	311	0,1063	-	-

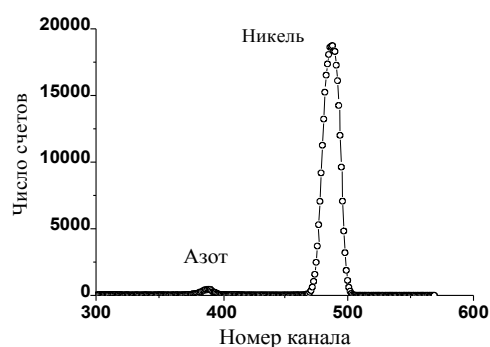
$a_{\text{Ni}} = 0,352$	$a_{\text{Ni}} = 0,3524$	$a_{\text{Ni}_3\text{N}} = 0,725$
$a_{\text{Ni}_3\text{N}} = 0,725$		

На рис. 4 показана зависимость общего количества десорбирующегося азота из никеля от дозы облучения, измеренная методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Общее количество имплантированного азота в интервале $1 \cdot 10^{16} \dots 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ линейно растет с дозой и составляет около 90% от дозы облучения.

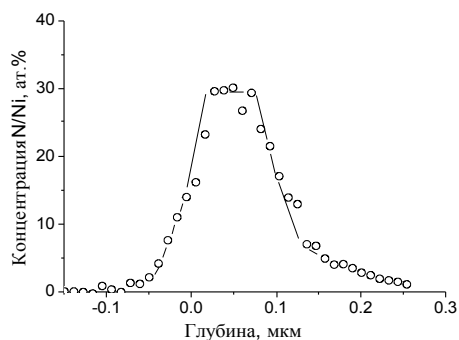
При дальнейшем увеличении дозы наблюдается быстрое отклонение от линейности и выход на насыщение, начиная от $\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Концентрация имплантированного азота в этом случае составляет ~30 ат.%, что соответствует стехиометрическому соотношению N:Ni=1:3 и стехиометрии нитрида Ni₃N. Таким образом, полное структурное превращение в ГПУ-фазу происходит только при достижении требуемого для этого стехиометрического соотношения компонентов. (Подтверждено данными ТДС, ОР и ЭМ).

При дозах ниже $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, когда концентрация имплантированного азота недостаточна для обеспечения стехиометрии компонентов 1:3, в электронограммах наряду с рефлексами ГПУ-фазы (Ni₃N) наблюдаются рефлексы ГЦК-структуры с параметрами Ni.

Плавность перехода с ростом дозы ГЦК-структуры Ni в ГПУ-фазу и завершение перехода в Ni₃N только после достижения требуемой концентрации азота свидетельствует о химической природе наблюдаемых структурных изменений.



а



б

Рис.3. Спектр обратного рассеяния ионов He⁺ с энергией 1.6 МэВ никелевой пленки, облученной ионами N⁺ дозой $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, энергией 60 кэВ (а) и профиль залегания азота в никелевой пленке, облученной ионами N⁺ (б)

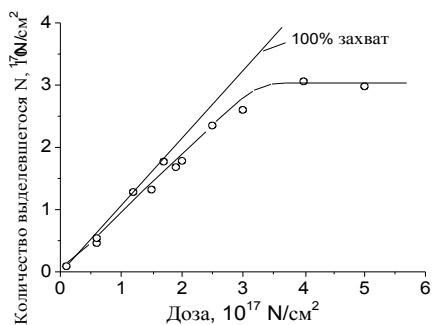


Рис. 4. Зависимость количества десорбированного азота от дозы облучения для Ni

2.3. Структурные изменения

при линейном нагреве никелевых пленок

Отжиг никелевых пленок в диапазоне температур 300...1100 К, предварительно облученных различными дозами ионов N^+ , вызывает изменение их структуры, конечным результатом которой является восстановление ГЦК-структуры чистого Ni.

Характер этих изменений – температура появления новых фаз, состав и соотношение их концентраций, если судить об этом по интенсивности рефлексов в электронограммах, – зависит как от дозы облучения, так и от режима отжига никелевых пленок.

Основные закономерности кинетики структурных изменений в никелевых пленках, облученных различными дозами ионов N^+ , при линейном режиме нагрева образцов можно проследить по электронограммам (рис.5).

На рис.5,а показаны электронограммы, полученные при линейном повышении температуры никелевой пленки, облученной до дозы $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. При комнатной температуре и вплоть до температуры 570 К в электронограмме наблюдаются только кольца ГЦК-решетки никеля, которые слегка размыты в результате дробления зерен металла при ионной бомбардировке. Никаких рефлексов других фаз не обнаружено. При повышении температуры до 600 К на фоне колец основной матрицы появляются характерный триплет и кольца (102), (103), (004) ГПУ-фазы. Кроме того, при $T \sim 600 \text{ К}$ в электронограмме появляются также слабые кольца (100) и (101) гексагональной решетки с параметрами $a=0,466 \text{ нм}$, $c=0,43 \text{ нм}$ (кольца ближе триплета ГПУ-фазы).

Дальнейшее повышение температуры до $\sim 625 \text{ К}$ приводит к усилению интенсивности и уменьшению размытия рефлексов всех наблюдающихся фаз.

При $T \sim 735 \text{ К}$ в электронограмме исчезают практически все рефлексы, кроме колец Ni и едва заметных признаков триплета ГПУ-фазы. При $\sim 750 \text{ К}$ в электронограмме остаются только кольца чистого никеля.

Аналогичную структурную эволюцию с появлением и исчезновением тех же фаз при примерно тех же характерных температурах мы наблюдали и для дозы $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Следует отметить, что и при наименьшей из использованных нами дозы, $\sim 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, в процессе

нагрева пленки наблюдались признаки гексагональных фаз. ГПУ-фаза возникала в интервале температур 550...600 К (первое кольцо триплета) и усиливалась в диапазоне 600...650 К. Признаки гексагональной решетки (кольцо (101)) с параметрами $a=0,466 \text{ нм}$, $c=0,43 \text{ нм}$ появлялись в интервале 600...650 К. Выше 700 К эти структуры отжигались полностью: электронограмма состояла только из рефлексов Ni. При дозе $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ уже исходная электронограмма содержит кроме колец ГЦК-решетки Ni ряд отчетливо выраженных рефлексов ГПУ-фазы: триплет, кольца (102), (110) и другие. Кроме того, имеется несколько очень размытых диффузных кольцевых зон. Такое размытие колец, по-видимому, свидетельствует о возникновении в результате облучения аморфизованной структуры, состоящей из сильно поврежденной матрицы Ni, содержащей в себе зародыши Ni_3N . Нагрев пленки, облученной дозой $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, до $\sim 550 \text{ К}$ приводит к уменьшению размытия дальних колец, но диффузная область между кольцами (002) Ni_3N и (200) Ni сохраняется вплоть до температуры 700 К. Кольца гексагональной решетки с параметрами $a=0,466 \text{ нм}$, $c=0,43 \text{ нм}$ появляются в этом случае при температуре около 500 К.

Эволюция дифракционной картины в процессе нагрева от 570 до 700 К указывает на рост и совершенствование структуры нитрида Ni_3N (ГПУ и гексагональной фаз) а при $\sim 725 \text{ К}$ начинается распад этих фаз, который полностью завершается при $\sim 750 \text{ К}$.

На рис.5,б приведен набор электронограмм, полученных при различных температурах в процессе нагрева никелевой пленки, облученной до $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. При этой дозе в исходной электронограмме (при комнатной температуре) наблюдаются рефлексы ГЦК-фазы Ni и кольца ГПУ-решетки с параметрами $a=0,266 \text{ нм}$, $c=0,433 \text{ нм}$. При температуре $\sim 420 \text{ К}$ появляются рефлексы гексагональной решетки с параметрами $a=0,466 \text{ нм}$, $c=0,43 \text{ нм}$ (кольца (100) и (101)). Дальнейший рост температуры до 580 К приводит к некоторому усилению интенсивности колец гексагональной решетки. При 600 К этот процесс завершается, а при $\sim 625 \text{ К}$ происходит интенсивное разложение гексагональных фаз, о чем свидетельствует снижение интенсивности рефлексов этих фаз и сильное размытие всей дифракционной картины. При $\sim 700 \text{ К}$ в электронограмме остаются только рефлексы Ni.

На рис.5,в показаны электронограммы, полученные при линейном отжиге никелевой пленки, облученной до дозы $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. При комнатной температуре электронограмма содержит только рефлексы ГПУ-фазы с параметрами $a=0,266 \text{ нм}$, $c=0,433 \text{ нм}$. Рефлексы гексагональной фазы с параметрами $a=0,466 \text{ нм}$, $c=0,43 \text{ нм}$ появляются при температуре около 400 К, и вплоть до 650 К электронограмма не претерпевает заметных изменений. Выше этой температуры наблюдается процесс разложения нитрида Ni_3N : исчезновение ГПУ и гексагональной решеток, который полностью завершается при температуре

около 700 К, причем разложение нитрида Ni_3N происходит без возникновения промежуточных соединений: гексагональные фазы превращаются непосредственно в ГЦК-структуру с параметрами, характерными для чистого Ni.

В результате облучения происходит измельчение кристаллических зерен и размывание границ между

отдельными кристаллитами. Отжиг приводит к восстановлению кристаллической структуры, но в объеме кристаллитов и на их границах при отжиге возникает большое количество газонаполненных пор. Об этом свидетельствует изучение морфологии образцов, которое приведено ниже (см. разд. 2.5).

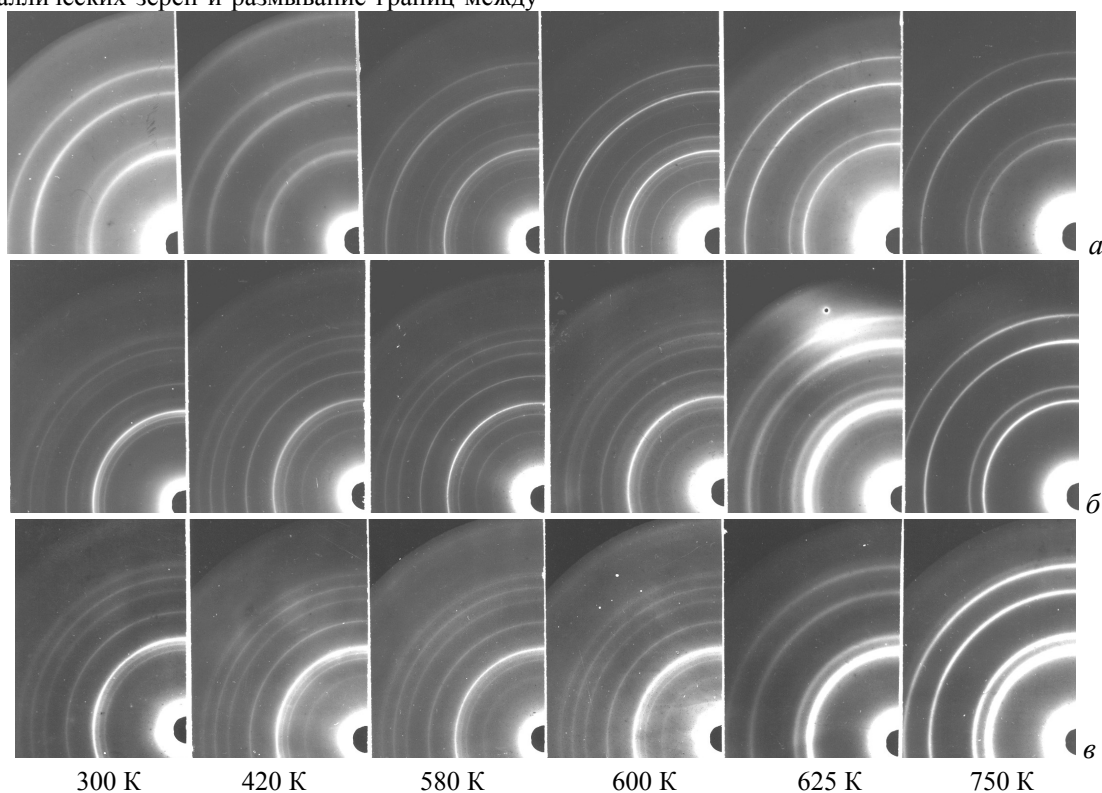


Рис. 5. Кинетика структурных изменений в Ni-пленках, облученных ионами N^+ до доз: а – $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, б – $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, в – $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при линейном (нерывном) режиме нагрева образцов

Таким образом, результаты изучения отжига образцов (линейный нагрев), предварительно имплантированных различными дозами ионов N^+ , показывают следующее.

1. Отжиг стимулирует образование нитрида Ni_3N . Выше мы отмечали, что при дозах ниже, чем $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, при комнатной температуре в электрограммах нет никаких признаков сторонних фаз, в том числе фазы Ni_3N . В то же время нагрев пленок, облученных дозами $D < 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, до температур 550...600 К приводит к возникновению гексагональных фаз на фоне достаточно интенсивных рефлексов матрицы Ni. Даже при дозе $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при нагреве появляются следы этой фазы.
2. Возникновение рефлексов гексагональной фазы (Ni_3N) при концентрациях, далеких от требуемой стехиометрии соединения Ni_3N , свидетельствует о появлении этой фазы в решетке Ni первоначально в виде небольших зародышей, формирование и рост которых происходят за счет диффузии атомов азота к стокам – местам зародышеобразования, где благодаря диффузии достигаются локальные концентрации азота, требуемые стехиометрией соединения Ni_3N (33% атомов азота по отношению к атомам ни-

келя). Иначе трудно объяснить возникновение Ni_3N при дозах $\sim 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, когда среднее значение концентрации азота на порядок ниже требуемой даже в максимуме имплантационного профиля: концентрация N составляет 6...7%, т.е. в 4 – 5 раз ниже необходимой. Подтверждают возникновение таких локальных областей зарождения нитрида Ni_3N данные темнопольной электронной микроскопии, которые будут приведены ниже (см. разд. 2.5).

3. При отжиге, наряду с ГПУ-фазой с параметрами решетки $a=0,266 \text{ нм}$ и $c=0,430 \text{ нм}$ образуется гексагональная фаза с параметрами $a=0,466 \text{ нм}$, $c=0,43 \text{ нм}$. Эта дополнительная структура может быть связана с упорядочением азота в решетке ГПУ. Таким образом, мы наблюдали нитрид никеля Ni_3N как с неупорядоченным расположением азота в матрице никеля, который мы назвали $\alpha-Ni_3N$ (ГПУ-фаза с параметрами решетки $a=0,266 \text{ нм}$ и $c=0,430 \text{ нм}$) (см. табл.1), так и с упорядоченным расположением азота, назовем его $\beta-Ni_3N$ (упорядочение происходит только при подогреве образцов), который представляет собой суперпозицию двух гексагональных решеток: одна из атомов никеля (ГПУ-фаза с параметрами решетки

$a=0,266$ нм и $c=0,430$ нм), а вторая из атомов азота (гексагональная фаза с параметрами $a=0,466$ нм, $c=0,43$ нм) (см. табл. 1).

Отметим, что структуру этого нитрида (β - Ni_3N) не удалось представить (описать) в единых гексагональных параметрах.

- Нагрев способствует не только росту фазы Ni_3N , но и совершенствованию кристаллической структуры образца. Об этом свидетельствует утонение колец электронограммы, уменьшение их размытия.
- При температуре ~ 700 К, независимо от дозы облучения, начинается развал нитрида Ni_3N . Этот процесс идет без образования каких-либо промежуточных соединений (Ni_4N , Ni_8N) и завершается восстановлением исходной матрицы ГЦК-никеля. Имплантированный азот при развале нитрида Ni_3N десорбируется из образца в газовую фазу. Это подтверждают спектры термодесорбции азота из никеля, показанные на рис. 6. Из рисунка видно, что выделение азота из никеля начинается при температурах ~ 650 К и практически завершается при $750\dots 800$ К, т.е. температурный диапазон термодесорбции N из Ni хорошо согласуется с диапазоном температур, в котором наблюдается разрушение ГПУ-фазы.

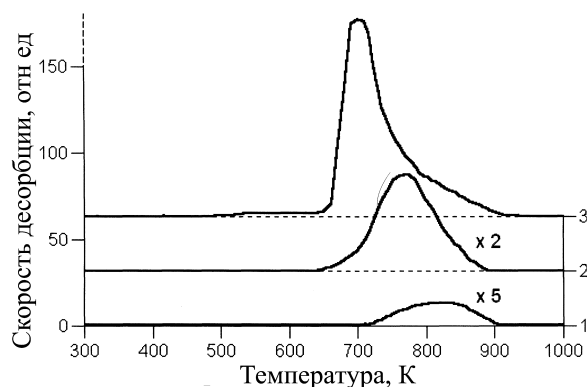
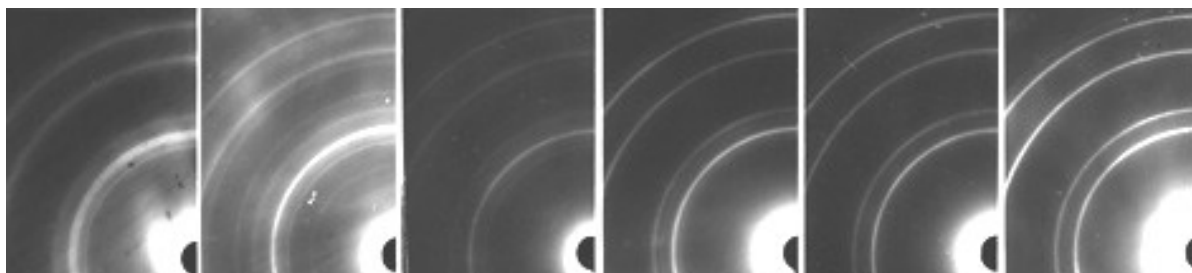


Рис. 6. Спектры термодесорбции азота, имплантированного в Ni. Дозы облучения: 1 – $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 2 – $9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; 3 – $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

2.4. Изменения структуры никелевых пленок, имплантированных ионами N^+ , при отжиге в режиме циклических нагревов

Характер структурных изменений, происходящих в Ni-пленках, имплантированных ионами азота, в случае циклического режима отжига несколько отличается от того, который мы наблюдали при непрерывном линейном нагреве. В первую очередь это различие выражается в появлении нитридов Ni_4N и Ni_8N . В отличие от поведения при линейном нагреве образцов распад нитрида Ni_3N в области температур выше 650 К происходит с образованием промежуточного соединения Ni_4N либо Ni_8N (в зависимости от концентрации (дозы) имплантированного азота). Оба нитрида никеля нами получены при закалке образцов (охлаждение от заданной температуры). Причем, Ni_4N на образцах, облученных малыми дозами ($7 \cdot 10^{16}$ и $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$), а Ni_8N – более высокими дозами ($2,5 \cdot 10^{17}$ и $3,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$). При этом полное восстановление структуры, соответствующей чистому Ni, происходит при температурах на $50\dots 100$ К выше, чем при линейном отжиге, когда распад фазы Ni_3N происходит без образования промежуточных соединений. Указанные особенности структурных изменений при циклическом режиме отжига иллюстрируют наборы электронограмм, полученных при различных температурах отжига пленок (рис.7). На этом рисунке показаны электронограммы, полученные при последовательно возрастающих значениях температуры нагрева для пленок, облученных различными дозами ионов N^+ : $1,2 \cdot 10^{17}$ и $2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. При дозе $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и комнатной температуре в электронограмме на фоне колец ГЦК-никеля имеются слабые признаки присутствия ГПУ-фазы. Таким признаком является первое кольцо (100) триплета. Повышение температуры до ~ 630 К приводит к появлению всех рефлексов триплета и кольца (102) ГПУ-фазы, хотя их интенсивность очень мала. При нагреве до 700 К триплет сохраняется, но одновременно появляются рефлексы, характерные для кубической фазы Ni_4N (см. табл.1). Дальнейшее повышение температуры до $780\dots 830$ К приводит к полному исчезновению ГПУ-фазы, усилению рефлексов Ni_4N . При температуре выше 850 К наблюдается полное восстановление исходной структуры Ni.



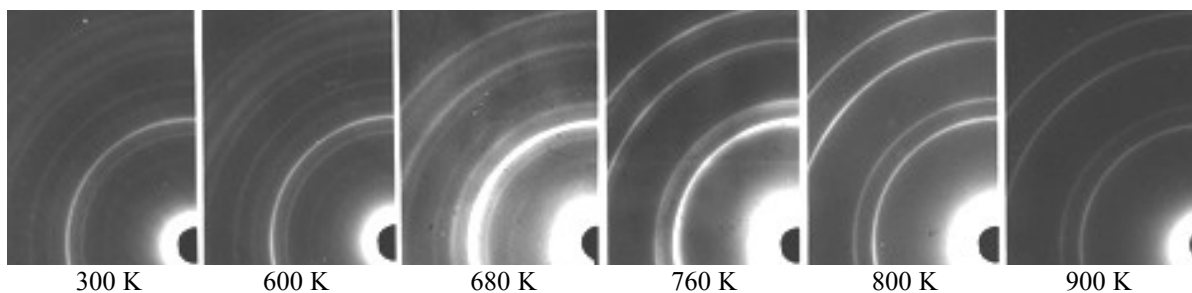


Рис.7. Изменение структуры Ni-пленок, имплантированных различными дозами ионов N^+ , при отжиге в режиме циклических нагревов (верхний ряд - $D = 1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, нижний ряд - $D = 2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$)

При дозе $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ наблюдается качественно та же картина, что и при предыдущей дозе, хотя интенсивность рефлексов нитрида Ni_3N (происходит упорядочение азота и видны две гексагональные решетки с параметрами: 1) $a=0,66 \text{ нм}$, $c=0,3 \text{ нм}$ и 2) $a=0,66 \text{ нм}$, $c=0,3 \text{ нм}$), особенно вблизи температуры 670...700 К, несколько выше, чем при предыдущей дозе (см. табл.1, рис.7, верхний ряд). В то же время присутствие фазы Ni_4N при температурах 750...800 К менее выражено в этом случае, а при 850 К также наблюдается полное восстановление структуры пленки до исходного Ni.

В случае дозы $2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (см. рис.7, нижний ряд) в электронограмме при комнатной температуре присутствуют как рефлексы Ni, так и рефлексы Ni_3N . При нагреве до температуры 670 К ослабевает система рефлексов гексагональных фаз, наиболее интенсивными становятся кольца ГЦК-Ni. При температуре 750...770 К на фоне интенсивных колец основной матрицы (Ni) наблюдаются слабые рефлексы Ni_8N , которые полностью исчезают при температуре ~850 К.

При $3,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ имеет место качественно та же картина, что и при предыдущей дозе.

Важный результат, заслуживающий внимание, следует из анализа спектров термодесорбции азота из никеля (см. рис.6). Спектр 3 состоит из двух пиков, которые согласно электронографическим данным отображают распад нитридных фаз. Исходя из электронографических данных, приведенных выше, низкотемпературный пик отображает (соответствует) распад нитрида Ni_3N , сопровождающийся изменением кристаллической структуры образца и термодесорбцией азота. Второй, более высокотемпературный пик, обусловлен распаду кубического нитрида никеля Ni_8N , сопровождающемуся изменением кристаллической структуры образца и термодесорбцией азота.

Следует отметить, что ранее [20,24] мы обнаружили корреляцию пиков в спектрах термодесорбции с фазовыми превращениями в системе титан-дейтерий. В настоящей работе аналогичную корреляцию мы наблюдали для системы никель-азот.

2.5. Морфология в светлопольном и темнопольном изображении

Типичная картина изменения морфологии имплантированных ионами азота никелевых пленок при циклическом режиме отжига показана на рис. 8. Здесь приведены данные светлопольной электронной микроскопии, полученные при отжиге Ni-пленки, облученной до $2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. При меньших дозах облучения, начиная с $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, характер изменений в микроструктуре образца, происходящих в процессе нагрева, качественно такой же, как и при дозе $2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, хотя наблюдаемые особенности выражены слабее.

Из рис.8 видно, что нагрев до температуры 650...670 К приводит к появлению светлых точечных выделений, декорирующих границы зерен. Последующий нагрев до более высокой температуры (700...725 К) приводит к укрупнению и некоторому разупорядочению наблюдаемых выделений, которые при дальнейшем нагреве до ~750 К сменяются большим количеством газонаполненных пор.

Изучение микроструктуры ГПУ-фазы (с параметрами $a=0,26 \text{ нм}$, $c=0,43 \text{ нм}$) с помощью темнопольной электронной микроскопии в рефлексе первого кольца триплета (100) показало, что эта фаза находится в образце в виде очень мелких выделений по границам зерен, многие из которых имеют форму коротких черточек, вытянутых практически в одном и том же направлении независимо от направления линии границы зерна, на которой находится данное выделение. Темнопольное изображение в рефлексах гексагональной решетки ($a=0,46 \text{ нм}$, $c=0,43 \text{ нм}$) пленки Ni, облученной до дозы $2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, после ее нагрева до 670 К, показывает, что эта фаза присутствует в зернах Ni в виде вкраплений.

Анализ темнопольного изображения от объекта в рефлексах первого кольца (111) структуры, соответствующей Ni_4N , в условиях, когда в дифракционной картине присутствуют только рефлексы Ni и Ni_4N , показывает, что Ni_4N присутствует в зернах Ni в виде вкраплений.

Темнопольное изображение в рефлексах нитрида Ni_8N надежно получить не удалось из-за слабой интенсивности колец (111), (200), (220), (311), а интенсивное кольцо (222) очень близко расположено к кольцу (111) чистого никеля.

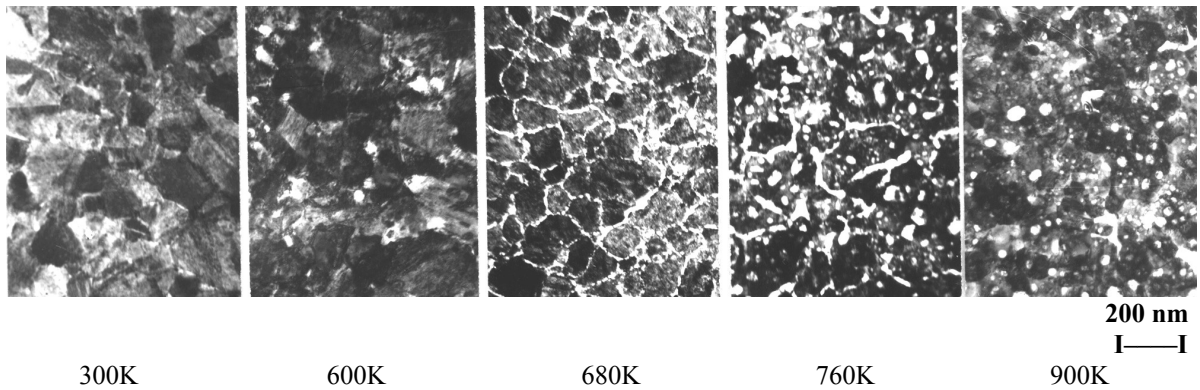


Рис. 8. Светлопольные электронно-микроскопические изображения никелевой пленки, облученной ионами азота дозой $2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и нагретой до различных температур

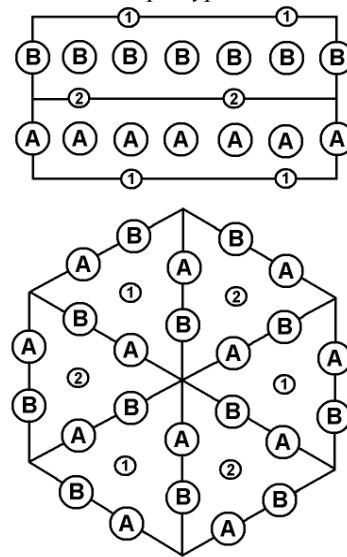
2.6. О нитридах никеля

В экспериментах мы наблюдали четыре структуры нитрида никеля.

1. Гексагональный нитрид никеля Ni_3N с неупорядоченным и упорядоченным расположением азота.

- а) Гексагональный нитрид никеля $\alpha\text{-Ni}_3\text{N}$ с неупорядоченным расположением атомов в подрешетке никеля. Этот нитрид имеет структуру ГПУ с параметрами $a=0,26 \text{ нм}$, $c=0,43 \text{ нм}$ и имеет стехиометрию Ni_3N (см. рис.1,б, табл.1), что подтверждается данными измерения дозы имплантируемых ионов, обратного рассеяния и термодесорбции (кривая насыщения). На электронограммах видны только кольца решетки никеля. Дополнительных колец, связанных с внедренными атомами азота, не наблюдается, а это и говорит о том, что они расположены неупорядоченно. Этот нитрид существует до $T \sim 400 \dots 600 \text{ К}$ (в зависимости от концентрации азота в никеле), выше которой атомы азота начинают упорядочиваться и появляются дополнительные кольца.

б) Гексагональный нитрид никеля Ni_3N с упорядоченным расположением атомов азота ($\beta\text{-Ni}_3\text{N}$) образуется в случае нагрева $\alpha\text{-Ni}_3\text{N}$ или же в случае азотирования никеля при температурах $\sim 450 \dots 720 \text{ К}$. Этот нитрид представляют две гексагональные решетки, вставленные одна в другую. Одну решетку образуют атомы никеля (структура ГПУ с параметрами $a=0,26 \text{ нм}$, $c=0,43 \text{ нм}$), а вторую атомы азота (гексагональную структуру с параметрами $a=0,466 \text{ нм}$, $c=0,43 \text{ нм}$). На рис.9 приведена кристаллическая структура этого нитрида никеля. Температурный диапазон существования этого нитрида простирается до $T \sim 700 \text{ К}$.



A, B – атомы никеля; 1, 2 – атомы азота

Рис. 9. Кристаллическая структура нитрида никеля $\beta\text{-Ni}_3\text{N}$ [14]

Этот гексагональный нитрид никеля Ni_3N с упорядоченным расположением атомов азота ($\beta\text{-Ni}_3\text{N}$) и наблюдали авторы работ [14,16]. Гексагональный нитрид никеля $\alpha\text{-Ni}_3\text{N}$ с неупорядоченным расположением атомов азота в этих работах не наблюдали в связи с тем, что азотирование проводилось пропусканием газообразного аммиака сквозь нагретые слои никеля или его солей при температурах $\sim 450 \dots 720 \text{ К}$. В этом случае атомы азота упорядочиваются уже в процессе образования нитрида. Хотя в работе [14] на электронограммах всегда наблюдали две гексагональные решетки: ГПУ с параметрами $a=0,26 \text{ нм}$, $c=0,43 \text{ нм}$ и гексагональную структуру с параметрами $a=0,466 \text{ нм}$, $c=0,43 \text{ нм}$, тем не менее нитриду никеля приписали структуру ГПУ с параметрами $a=0,26 \text{ нм}$, $c=0,43 \text{ нм}$, которая отображает структуру только подрешетки атомов никеля в β -нитриде никеля и именно эта структура указана в монографиях и справочниках по фазам внедрения [22-23].

2. Кубический нитрид никеля Ni_4N с параметром $a=0,377 \text{ нм}$, наблюдавшийся ранее [16], мы обнаружили тоже. Этот нитрид (Ni_4N) так же, как и нитрид Ni_3N , можно представить как суперпозицию двух ку-

бических подрешеток: одна из атомов никеля (ГЦК с параметром $a=0,377$ нм), а вторая из атомов азота (примитивная кубическая с параметром $a=0,377$ нм), (см. рис. 1,г, табл.1). Обращаем внимание, что на электронограммах в работе [15] присутствует дополнительное кольцо $d\sim 0,333$ нм, которое является самым интенсивным в структуре углерода (графита) [25] и свидетельствует о присутствии углерода в образцах. На рис.10 приведена кристаллическая структура этого нитрида. (Необходимо отметить, что Баранова [16] обратила внимание на недоразумение в интерпретации структуры кубического нитрида железа Fe_4N , впервые приведенной Джеком [26], который посчитал, что нитрид железа Fe_4N имеет ГЦК-решетку с параметром ячейки $a=0,379$ нм, но из обработки спектра [26] следует, что нитриду железа Fe_4N приписать структуру с примитивной кубической ячейкой ($a=0,379$ нм). Исходя из этого отметим, что тип структуры нитридов Fe_4N и Ni_4N совпадает - примитивная кубическая).

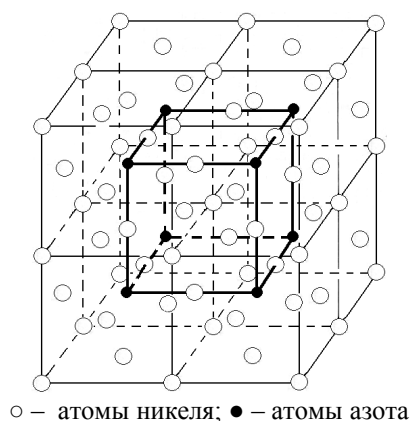


Рис. 10. Кристаллическая структура нитрида никеля Ni_4N

3. Мы обнаружили новый нитрид никеля (ранее никем не наблюдавшийся) Ni_8N (кристаллическая формула $Ni_{32}N_4$), структура которого кубическая и представляет собой суперпозицию двух ГЦК-подрешеток: из атомов никеля (ГЦК с параметром $a=0,364$ нм) и из атомов азота (ГЦК с параметром $a=0,725$ нм) (см. рис.1,д, табл.1). На рис.11 приведена кристаллическая структуры этого нитрида.

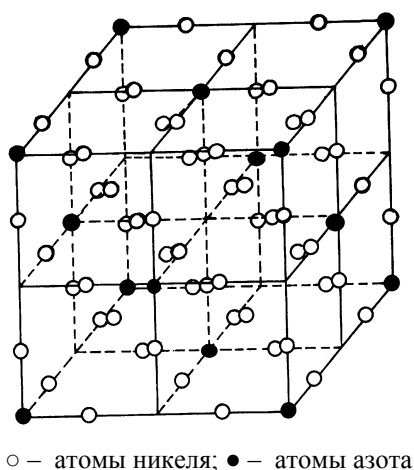


Рис. 11. Кристаллическая структура нитрида никеля Ni_8N (кристаллическая формула $Ni_{32}N_4$)

Нитрид никеля Ni_8N имеет структуру ГЦК с параметром $a=0,725$ нм. Обращаем внимание, что в работе [15] наблюдались некоторые из рефлексов нитрида никеля Ni_8N , однако наличие дополнительного рефлекса, связанного с загрязнением образцов углеродом ($d\sim 0,333$ нм), и отсутствие рефлекса $d\sim 0,419$ нм из-за сильной засветки от центрального пучка не дало возможности авторам [15] проинтерпретировать наблюдаемую структуру корректно. (В работе [15] наблюдаемые рефлексы были проинтерпретированы как тетрагональная форма нитрида никеля Ni_4N с параметрами $a=0,372$ нм, $c=0,728$ нм).

Следует отметить, что оба кубических нитрида: Ni_4N и Ni_8N нами получены в условиях закалки (резкое снижение температуры от заданной). Обращаем внимание, что Джек [26] получил кубический нитрид Fe_4N также при закалке образцов Fe, насыщенных азотом.

ВЫВОДЫ

1. Облучение никеля ионами N^+ приводит, в конечном счете, к переходу Ni в Ni_3N , а отжиг - к распаду этой структуры.
2. Плавность перехода с ростом дозы ГЦК-структуры Ni в ГПУ-фазу и завершение перехода в Ni_3N только после достижения требуемой концентрации азота свидетельствует о химической природе наблюдаемых структурных изменений.
3. Мы наблюдали четыре структуры нитрида никеля.

3.1. Нитрид никеля Ni_3N с неупорядоченным расположением атомов азота - $\alpha-Ni_3N$. Этот нитрид имеет структуру ГПУ с параметрами $a=0,26$ нм, $c=0,43$ нм. Температурная область существования этого нитрида простирается до $T\sim 500$ К.

3.2. Нитрид никеля Ni_3N с упорядоченным расположением атомов азота - $\beta-Ni_3N$. Этот нитрид представляет собой суперпозицию двух гексагональных решеток, вставленных одна в другую. Одна решетка состоит из атомов никеля с параметрами $a=0,26$ нм, $c=0,43$ нм (дифракция от атомов никеля), а вторая из атомов азота с параметрами $a=0,47$ нм, $c=0,43$ нм (дифракция от атомов азота). Этот нитрид образуется при температурах выше $T\sim 500$ К и существует до температуры $T\sim 700$ К. Отметим, что структуру этого нитрида ($\beta-Ni_3N$) не удалось представить в единых гексагональных параметрах.

3.3. Нитрид никеля Ni_4N имеет структуру примитивной кубической решетки с параметром $a=0,377$ нм.

3.4. Нитрид никеля Ni_8N имеет структуру ГЦК с параметром $a=0,725$ нм.

Авторы выражают признательны Г. Толстолуцкой за измерения, проведенные методом обратного

рассеяния; И. Мартынову за помощь в электронно-микроскопических исследованиях, а также с благодарностью вспоминают преждевременно ушедшего из жизни В.Ф. Рыбалко за его ценные плодотворные идеи.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.J. Trillat, L. Tertain and N. Terao // *Comp. Rend.* 1956, v. 243, p. 666-667.
2. V.N. Bykov, V.A. Troyan, G.G. Zdorovtseva, V.S. Khaimovich // *Phys. stat. sol. (a)*. 1975, v. 32, p. 53.
3. I.M. Belii, F.F. Komarov, V.S. Tishkov, V.M. Yankovskii // *Phys. stat. sol. (a)*. 1978, v. 45, p. 343-352.
4. И.М. Белый, Ф.Ф. Комаров, В.С. Тишков, В.М. Янковский // *ФХОМ*. 1979, №1, p. 48-53.
5. П.В. Павлов, Д.И. Тетельбаум, Е.В. Курильчик и др. // *ФХОМ*. 1987, № 4, с. 16-19.
6. В.Н. Бсков, Г.Г. Здоровцева, В.А. Троян, В.С. Хаймович // *Кристаллография*. 1971, т. 16, с. 810-812.
7. В.П. Гольцев, А.М. Дергай, Ф.Ф. Комаров и др. // *Изв. АН БССР. Серия «Физ.-энерг. наук»*. 1982, №2, с. 25-28.
8. N. Rose // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1983, v. B83/81, p. 459.
9. Teodorescu and A. Glogeanu. Effects of fast-neutron irradiation on nickel thin films // *Phys. Rev. Lett.* 1960, v. 4 p. 231-232.
10. И.С. Мартынов, А.Н. Морозов, Н.Н. Матюшенко, И.М. Неклюдов, В.Ф. Рыбалко // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационного материаловедения*. 1983, в. 2(25), с. 101-105.
11. V.F. Zelensky, I.M. Neklyudov, I.S. Martynov, A.N. Morozov, S.V. Pistrak, V.F. Rybalko // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 1990, v. 115, p. 31-43.
12. V.F. Rybalko, A.N. Morozov, I.S. Martunov, S.A. Karpov // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 1998, v. 145, p. 107-114.
13. С. Бакай, Г.Г. Квачантирадзе // *ЖТФ*. 1987, v. 57, p. 2255.
14. P.N. Terao and A.Berghezan. Transformation des reseaux metalliques sous l'influence des elements d'insertion: transformation du nickel sous l'influence de l'azote // *J. Phys. Soc. Japan*. 1959, v. 14, p. 139-148.
15. P.N. Terao // *J. Phys. Soc. Japan*. 1960, v. 15, p. 227.
16. Р.В. Баранова, Ю.П. Ходырев, С.А. Семилетов. О гидридах, нитридах и карбидах никеля // *Кристаллография*. 1982, т. 27, с. 923-927.
17. В.Х. Liu, X.Zhou and H.-D Li // *Phys. stat.sol. (a)*. 1989, v.113, p.11.
18. K. Han, D.H. Fairbrother // *Applied Surface Science*. 2002, v.195, p. 229.
19. В.В. Ружицкий, Ю.А. Грибанов, В.Ф. Рыбалко, С.М. Хазан, А.Н. Морозов, И.С. Мартынов. Многоцелевая экспериментальная установка «СКИФ» // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационного материаловедения»*. 1989, в. 4(51), с. 84-89.
20. В.Ф. Рыбалко, И.М. Неклюдов, В.Г. Кулиш, С.В. Пистряк, А.Н. Морозов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационного материаловедения»*. 1992, в. 1(58), 2(59), с. 59-65.
21. V.F. Rybalko, A.N. Morozov, I.M. Neklyudov and V.G. Kulish. Observation of new phases in Pd-D systems // *Phys.Lett.* 2001, v. 287A, p. 175-182.
22. Х.Дж. Гольдшмидт. *Сплавы внедрения*. М. «Мир», 1971.
23. Н.П. Лякишев. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*: Справочник. Т.1. М.: «Машиностроение», 1996.
24. И.М. Неклюдов, А.Н. Морозов, В.Н. Воеводин, В.Г. Кулиш. Кинетика структурных превращений в титане при облучении ионами дейтерия и постимплантационных отжигах // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. 2004, №5(13), с. 5-11.
25. Л.И. Миркин. *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов*. М.: «Физматгиз», 1961.
26. К.Н. Jack // *Proc. Roy. Soc.*, A. 1948, v. 195, p. 34.

СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В НІКЕЛІ ПРИ ІМПЛАНТАЦІЇ ІОНІВ N⁺ ТА ПОСТІМПЛАНТАЦІЙНИХ ВІДПАЛЮВАННЯХ

І.М. Неклюдов, О.М. Морозов, В.Г. Кулиш

Із використанням методів електронної дифракції, електронної мікроскопії, зворотнього резерфордського розсіювання іонів He⁺ та термодесорбційної спектроскопії проведені дослідження структурних перетворень у плівках нікелю, опромінених іонами N⁺. З ростом дози опромінення спостерігався плавний перехід ГЦК-структури нікелю в ГПУ-фазу α-Ni₃N з параметрами ґратки a=0.266 нм і z=0.430 нм. Завершення переходу після досягнення концентрації імплантованого азоту, що відповідає стехіометричному співвідношенню Ni₃N, свідчить про хімічну природу структурного перетворення, що спостерігається. У процесі нагрівання також спостерігалися структурні перетворення, що дало можливість спостерігати чотири структури нікелю: 1) α-Ni₃N з неупорядкованим розташуванням атомів азоту (ГПУ-фаза з параметрами ґратки a=0,266 нм і

b=0,430 нм); 2) β -Ni₃N з упорядкованим розташуванням атомів азоту (дві гексагональних ґратки з параметрами a=0,266 нм, c=0,430 нм і a=0,466 нм, c=0,43 нм); 3) нітрид нікелю Ni₄N, що має структуру примітивної кубічної ґратки з параметром a=0,377 нм; 4) нітрид нікелю Ni₈N зі структурою ГЦК із параметром a=0,725 нм.

STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN NICKEL at the IRRADIATION IONS N⁺ AND POST-IRRADIATION HEATING

I.M. Neklyudov, A.N. Morozov, V.G. Kulish

Structural transformations in nickel films exposed to N⁺ ions were investigated through the use of electron diffraction, electron microscopy, Rutherford backscattering (RBS) of He⁺ ions, thermal desorption spectroscopy (TDS). With an increasing exposure dose, there occurred a smooth transition of the fcc structure of Ni to the hcp phase α -Ni₃N with the lattice parameters a=0.266 nm and c=0.430 nm. The completion of the transition was observed once the implanted nitrogen concentration corresponding to the stoichiometric ratio of Ni₃N was attained, this giving evidence for the chemical nature of the structural change observed. During annealing, structure variations were traced, enabling one to observe the following four nickel nitrides: 1) α -Ni₃N with a disordered arrangement of nitrogen atoms (hcp-phase with a=0.266 nm and c=0.430 nm), 2) β -Ni₃N with an ordered arrangement of nitrogen atoms (two hexagonal lattices: one with a=0.266 nm, c=0.430 nm, and the other with a=0.466 nm and c=0.43 nm), 3) Ni₄N having a primitive cubic lattice structure with a=0.377 nm, 4) Ni₈N having the fcc structure with a=0.725 nm.