

На правах рукописи

Волков Николай Викторович

**РАСПЫЛЕНИЕ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ
МАТЕРИАЛОВ ИОНАМИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПУЧКОВ С
ШИРОКИМ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ СПЕКТРОМ**

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат

на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Автор: 

Москва, 2016 г.

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор
Калин Борис Александрович, НИЯУ МИФИ

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Бондаренко Геннадий Германович,
заведующий лабораторией «Радиационная физика твердого тела» Московского института электроники и математики национального исследовательского университета «Высшая школа экономики», г. Москва;

доктор физико-математических наук, профессор
Овчинников Владимир Владимирович,
заведующий лабораторией ионно-пучкового воздействия Института электрофизики
УрО РАН, г. Екатеринбург;

доктор технических наук, профессор
Крицкий Владимир Георгиевич,
главный научный сотрудник
АО «Атомпроект», г. С-Петербург

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск

Защита состоится «13» апреля 2016 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.130.04 Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» по адресу: 115409, г. Москва, Каширское шоссе, д. 31, телефон (499) 324-84-98.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ, а также на официальном сайте НИЯУ МИФИ <http://ods.mephi.ru/dissertations>.

Просьба отзыв на автореферат присылать в двух экземплярах, заверенный печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Автореферат разослан «___» _____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
НИЯУ МИФИ, д.ф.-м.н., профессор



Чернов И.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

В различных областях техники, например, в электрофизических приборах и установках (газовых лазерах, плазменных генераторах, газоразрядных устройствах и др.), ускорителях, ионных двигателях имеет место одновременное воздействие на материалы заряженных частиц с широким энергетическим спектром и нескольких масс, приводящее к радиационному повреждению материалов. Например, в строящемся термоядерном реакторе ИТЭР материалы первой стенки (Be, W, C/C-композит) будут подвергаться одновременному воздействию ионов гелия, изотопов водорода и примесей из плазмы с энергиями, соответствующими температуре поверхности плазмы и ускорению в зазоре «плазма-стенка», т.е. в широком интервале энергий.

Исторически сложилось так, что для проведения ионной имплантации и исследования радиационной повреждаемости материалов в устройствах современной техники и оценки их работоспособности (ресурса) применяли, в основном, моноэнергетические пучки ионов, для которых отношение ширины энергетического распределения ΔE , измеренного на полувысоте к среднему значению $\langle E \rangle$ составляет величину порядка $\sigma_E = \Delta E / \langle E \rangle = 0,1-5\%$.

Однако накопленные знания в области взаимодействия ионов с атомами мишени показывают, что распределение внедренных ионов и степень радиационных повреждений в мишени существенно зависят от особенностей энерговыделения в зоне торможения $F_q(x)$, от градиента внутренних напряжений $\sigma(x)$ в приповерхностных слоях мишени, которые в свою очередь зависят от состава пучка ионов и их энергии в пучке. Поэтому анализ результатов воздействия на материалы пучков ионов с широким энергетическим спектром при проведении экспериментов требует учета всего комплекса факторов, например, *условий облучения*: энергии ионов E , энергетического спектра $\varphi(E)$, дозы облучения Φ , давления остаточных газов в рабочей камере p , тока пучка ионов $I_{\text{п}}$, плотности потока ионов j , а также *состояния материала*: шероховатости поверхности образцов R_a , температуры облучения T , распределения механических напряжений $\sigma(x)$, и теоретического осмысления полученных результатов.

В большинстве работ в области радиационного эксперимента используют ионно-лучевые установки, генерирующие пучки ионов с узким энергетическим спектром (МПИ), что не всегда соответствует реальным условиям радиационного воздействия потоков ионов на материалы. Применительно к таким ситуациям и для достоверности результатов радиационного воздействия востребованы пучки со

сложным по составу и энергетическому распределению ионов в пучке $\varphi(E)$, поэтому необходимы ускорители, генерирующие пучки ионов с широким энергетическим спектром (ПИ-ШЭС) $\sigma_E = 10\text{--}50\%$. Примером радиационного воздействия на материалы пучков ионов с широким энергетическим спектром и сложным составом являются электрофизические установки (источники ионов, рекуператоры, ускорители), установки термоядерного синтеза и другие.

В этой связи изучение радиационной эрозии (физического распыления) и модифицирования поверхности материалов ионами многокомпонентных пучков с широким энергетическим спектром является актуальным направлением исследований.

Цель работы

Выявление закономерностей распыления и изменения структурно-фазового состояния приповерхностных слоев материалов для повышения сопротивления радиационной эрозии и коррозии материалов атомной техники в процессе воздействия потоками газовых ионов с широким энергетическим спектром.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи

1. Разработаны физические основы методики модифицирования структурно-фазового состояния приповерхностных слоев материалов путем легирования приповерхностных слоев в режиме ионного облучения, сопровождаемого распылением и перемешиванием атомов материала и пленок, предварительно нанесенных на поверхность.
2. Реализованы разработка и создание источников ионов, ионно-оптические и вакуумные системы, системы диагностики параметров пучков ионов с широким энергетическим спектром, содержащие ионы нескольких атомных масс (H^+ , He^+ , Ar^+) отработана методика облучения материалов этими пучками.
3. Выявлены закономерности и особенности распыления материалов и пленок на них пучками ионов с широким энергетическим спектром в зависимости от средней энергии, дозы облучения, угла падения ионов и температуры мишени, энергетического спектра ионов в пучке и атомного состава пучка.
4. Выявлены закономерности ионного перемешивания различных атомов пленок на мишенях-подложках, как инструмент легирования приповерхностных слоев, в процессе воздействия пучками ионов с широким энергетическим спектром в зависимости от средней энергии, дозы облучения, энергетического спектра ионов в пучке и атомного состава пучка.
5. Исследовано состояние поверхности материалов в результате их распыления пучками ионов с широким энергетическим спектром и атомного состава пучка.
6. Исследованы структурно-фазовое состояние и коррозионная стойкость

модифицированных сплавов циркония и оксидных пленок на них.

Научная новизна работы

Основные результаты диссертации являются новыми, получены автором самостоятельно и состоят в следующем.

1. Впервые разработаны физические основы оценки радиационной эрозии материалов в результате распыления их поверхности пучками ионов H^+ , He^+ и Ar^+ в различной комбинации с широким энергетическим спектром, подтвержденные совокупностью экспериментальных данных по распылению материалов, однослойных и многослойных (до пяти слоев) пленок на поверхности материалов.

2. Впервые разработаны физические основы модифицирования структурно-фазового состояния различных материалов в режиме ионного перемешивания атомов мишеней и пленок на них под воздействием ионов Ar^+ и He^+ с широким энергетическим спектром, обеспечивающим минимальную степень повреждения материала при равномерном распределении легирующих элементов.

3. Впервые создана методика получения и применения пучков газовых ионов с широким энергетическим спектром и атомным составом пучка ($H^+ : He^+ : Ar^+$), включая разработку оборудования и средств диагностики пучков.

4. Впервые разработана и реализована методика одновременного легирования атомами Al, Fe, Mo, Y приповерхностного слоя сплавов циркония в режиме ионного перемешивания с использованием пучков ионов Ar^+ и He^+ с широким энергетическим спектром, изменяющая кинетику роста оксидной пленки, повышающая коррозионную и износостойкость сплавов.

5. Установлены особенности перераспределения легирующих атомов в процессе ионного перемешивания в композициях «пленка-мишень», «многослойная пленка-мишень» под действием пучков ионов He^+ и Ar^+ с широким энергетическим спектром, основными элементами которых являются обмен энергией в столкновениях и физико-химическое взаимодействие атомов легирующих элементов и мишени.

6. На основе исследований морфологии, структуры и перераспределения легирующих элементов в растущих оксидных пленках на модифицированной поверхности предложена физическая модель замедления окисления сплавов циркония.

Практическая ценность и реализация результатов работы

1. Разработанные физические основы оценки радиационной эрозии материалов в результате распыления поверхности трехкомпонентным пучком ионов H^+ , He^+ и Ar^+ с широким энергетическим спектром могут быть использованы в НИЦ «Курчатовский институт», НИИЭФА им. Д. В. Ефремова для оценки сопротивления распылению материалов первой стенки термоядерных установок, а также на ОАО «Чепецкий механический завод» для финишной ионной очистки и

полировки твэльных труб.

2. Разработанные физические основы модифицирования структурно-фазового состояния различных материалов в режиме ионного перемешивания атомов мишеней и пленок на них ионами Ar^+ и He^+ с широким энергетическим спектром могут быть использованы для разработки технологии финишной антикоррозионной обработки, технологии повышения износостойкости трубной продукции и твэлов на ОАО «Машиностроительный завод».

3. Разработанная методика получения трехкомпонентных пучков ионов $\text{H}^+ + \text{He}^+ + \text{Ar}^+$ с широким энергетическим спектром и регулируемым составом ($C_{\text{H}}:C_{\text{He}}:C_{\text{Ar}}$) может быть использована в НИЦ «Курчатовский институт» и НИИЭФА им. Д. В. Ефремова для создания технологии комплексной оценки сопротивления распылению материалов плазмой на стадии предварительного отбора материалов первой стенки и дивертора будущих ТЯР.

4. Физическая модель формирования однородного состояния оксидов на модифицированной поверхности сплавов циркония и установленные в работе особенности перераспределения легирующих атомов в процессе ионного перемешивания в композициях «пленка-мишень», «многослойная пленка-мишень» под действием ионных пучков широким энергетическим спектром могут быть использованы в АО ВНИИНМ им. А.А. Бочвара для разработки финишной технологии обработки твэльных труб и снаряженных твэлов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Совокупность экспериментальных результатов и оценки радиационной эрозии материалов в результате распыления их поверхности пучками ионов H^+ , He^+ и Ar^+ с широким энергетическим спектром в различной комбинации ($C_{\text{H}} : C_{\text{He}} : C_{\text{Ar}}$).

2. Установленные особенности распыления многослойных пленок на поверхности мишени с учетом обмена энергией ионов с атомами пленок и мишени на границе «пленка-мишень».

3. Совокупность экспериментальных результатов и закономерности модифицирования структурно-фазового состояния различных материалов в режиме ионного перемешивания атомов мишеней и пленок на них ионами Ar^+ и He^+ с широким энергетическим спектром.

4. Выявленные закономерности перераспределения легирующих атомов в процессе ионного перемешивания в композициях «пленка-мишень», «многослойная пленка-мишень» под воздействием пучков ионов He^+ и Ar^+ с широким энергетическим спектром.

5. Физическая модель замедления окисления сплавов циркония в результате модифицирования их структурно-фазового состояния.

6. Методика получения и применения трехкомпонентных пучков газовых

ионов с широким энергетическим спектром и регулируемым атомным составом пучка ($^1\text{H}^+ : ^4\text{He}^+ : ^{40}\text{Ar}^+$).

7. Методика одновременного легирования атомами Al, Fe, Mo, Y приповерхностного слоя сплавов циркония в режиме ионного перемешивания пучком ионов Ar^+ и He^+ с широким энергетическим спектром.

8. Разработанные методики неразрушающего контроля структурно-фазового состояния оксидов и определения толщины поликристаллических оксидных пленок на металлической поверхности на основе ИК-спектроскопии сверхвысокого разрешения.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на следующих международных и Российских конференциях:

Семинар по прикладному применению экспериментальной базы исследований в ТЯР (Москва, МИФИ, 1999 г.); 14-th, 15-th, 16-th International Conference on Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices (Germany, Munhen, Max-Plank, 2000; Japan, Gifu, 2002; USA, Portland, 2004); Научно-практическая конференция материаловедов России «Новые конструкционные материалы» (Звенигород, МИФИ, 2000 г.); 6 и 7-я Российская конференция по реакторному материаловедению (Дмитровград, НИАР, 2000, 2003 г.г.); 7-th WorkShop “Hydrogen isotopes in metals” (USA, Portland, 2004); 33–42-я Международная конференция «Физика взаимодействия заряженных частиц с кристаллами ФВЗЧК» (Москва, МГУ, 2003–2015 г.г.); 16–22-я Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП» (Москва–МАИ, НИЯУ МИФИ, Ярославль–ЯрПУ: 2001, 2003, 2005, 2007, 2009, 2011, 2013, 2015 г.г.); 12–14 International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Inorganic Materials (Tomsk, Russia, 2003, 2013); Межнациональное совещание по радиационной физике твердого тела; (Севастополь, 2002, 2004 г.г.); 2–9 Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, МАТИ, 2003–2014 г.г.); XVII Международная конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению (Алушта, Крым, 2006); 5–14-th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (Tomsk, Russia, 2002–2013); 6-й и 7-й Международный Уральский семинар «Радиационная физика металлов и сплавов (Снежинск, 2005, 2007 г.г.); Научные сессии НИЯУ МИФИ, (Москва, НИЯУ МИФИ, 2000–2009 г.г.); 10-я Международная конференция «Пленки и покрытия – 2011» (С-Петербург: С-ПППУ, 2011 г.); 16th International Symposium on High-Current Electronics (16th SHCE) and 10th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (10th CMM). (Tomsk, NR TPU, 2010); International Conference on Gas Discharge Plasmas and their Technological Applications

(Tomsk, NR TPU, 2007, 2015); Научно-практическая конференции материаловедческих обществ России «Цирконий: металлургия, свойства, применение» (Москва, НИЯУ МИФИ, 2008 г.); Russian Chinese Workshop PPT-2009 (Tomsk, NR TPU, 2009); International Conference “WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support” (Bulgaria, Helena Resort, 2009, 2011, 2013 г.г.); Международная научно-практическая конференция «Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки от нано- до макроуровня» (С-Петербург: С-ПГПУ, 2011, 2014 г.г.); Международная школа-конференция «Материалы для экстремальных условий эксплуатации: Разработка, получение и применение» (Москва, НИЯУ МИФИ, 2015 г.)

Личный вклад автора

Автором выполнены все изложенные в диссертации методические разработки, представленные экспериментальные результаты и модели, описывающие распыление материалов, легирование методом ионного перемешивания и повышение коррозионной стойкости сплавов циркония.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов подтверждается физической обоснованностью разработанных моделей распыления, легирования методом ионного перемешивания, непротиворечивостью полученных результатов, их внутренним единством и соответствием, существующим представлениям о радиационном взаимодействии ионов с твердым телом.

Расчеты коэффициентов распыления, глубины миграции в подложке внедренных атомов удовлетворительно согласуются с данными, полученными экспериментально.

Значительная часть полученных результатов и выявленных закономерностей по распылению, изменению топографии поверхности, модифицированию поверхностных слоев материалов и повышению их служебных свойств внедрена и учитывается в исследованиях, проводимых в ЗАО Лаборатория 23, г. Томск.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 120 работ, в том числе 34 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ из них 19 статей индексируемых в базах данных scopus, web of science.

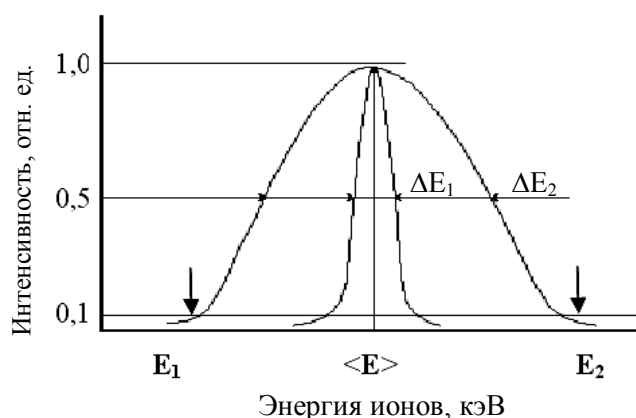
Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, основных выводов. Работа изложена на 405 страницах, содержит 62 таблицы, 239 рисунков. Список литературы включает 539 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** представлена характеристика области исследования и обоснована актуальность темы работы – получение пучков ионов с широким энергетическим спектром, изучение эрозии материалов и изменения структурно-фазового состояния модифицированного слоя (в неравновесных условиях). Сформулированы цель работы и решаемые задачи, охарактеризованы научная новизна и практическая значимость диссертации, перечислены результаты, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору современного состояния исследований процессов при взаимодействии ускоренных ионов с твердым телом. Показано, что разработка физических механизмов взаимодействия ионных пучков с материалами, включая распыление атомов, ионную имплантацию и ионное перемешивание проводится с использованием сепарированных по энергии и массе ионов, т.е. моноэнергетических пучков – МПИ (рисунок 1) с достаточно узким энергетическим спектром ($\sigma_E = \Delta E / \langle E \rangle = 0,1-5\%$). Применительно к проблемам оценки ресурса работы электрофизических установок, т.е. оценки работоспособности наиболее напряженных узлов, а точнее – материалов, научный и практический интерес представляют и исследования поведения материалов под облучением пучком ионов с широким энергетическим спектром – ПИ-ШЭС ($\sigma_E = 10-50\%$).

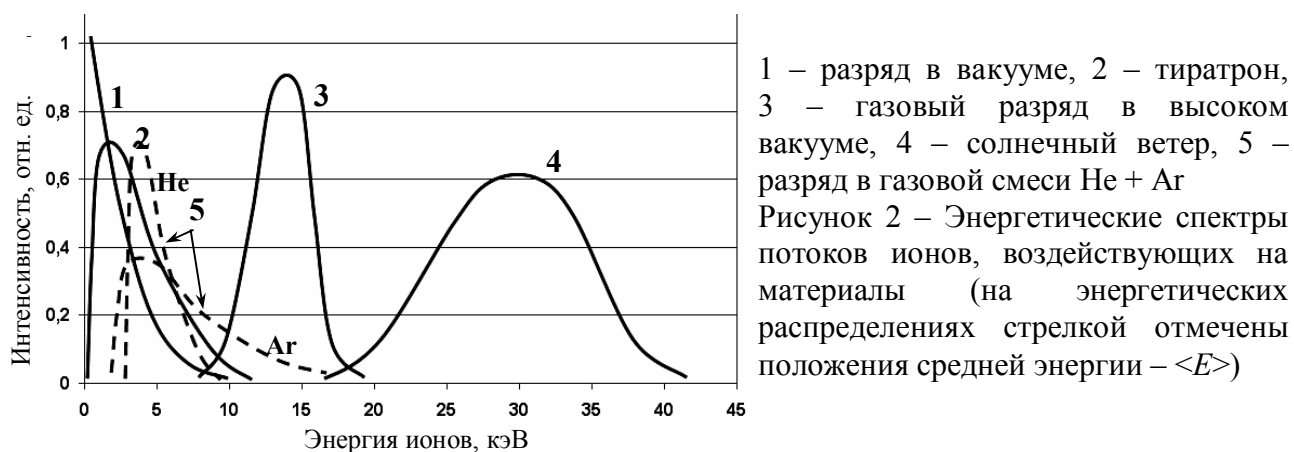


E_1 , E_2 – начало и конец энергетического распределения ионов в пучке, $\langle E \rangle$ – средняя энергия ионов в пучке, ΔE_1 , ΔE_2 – ширина энергетического распределения ионов в моноэнергетическом пучке и в пучке ионов с широким энергетическим спектром, соответственно
Рисунок 1 – Распределение ионов по энергии в пучках

Например, на рисунке 2 представлены типичные энергетические спектры потоков заряженных частиц в газовом разряде в вакууме 1, в газовом разряде (водород) в тиратроне 2, в газовом разряде при высоком вакууме 3.

Во время полета космических аппаратов их поверхность и элементы конструкций подвергаются воздействию ускоренных потоков ионов He^+ в интервале энергий 10–45 кэВ при средней энергии 30–35 кэВ (рисунок 2, кривая 4).

Наиболее интенсивное воздействие на материалы потоков ионов с широким энергетическим спектром ($\langle E \rangle \approx 4$ кэВ) наблюдается в лазерных системах на основе смеси газов He и Ar (рисунок 2, кривая 5). Также следует отметить влияние на конструкционные материалы факторов одновременного воздействия ионов разных масс и энергий в МГД-генераторах ($\langle E \rangle \approx 4$ кэВ) и термоядерных установках ($\langle E \rangle \approx 1-10$ кэВ, H_2 , D_2 , He, ионы распыленных материалов разрядной камеры). Разработка ионных двигателей для будущих полетов к планетам солнечной системы наталкивается на определенные проблемы, связанные с разрушением элементов ионизационной камеры и ускоряющих систем под воздействием потоков заряженных и нейтральных частиц с широким энергетическим спектром в интервале энергий 1–50 (100) кэВ. В этой связи является важным знание и прогнозирование поведения материалов (их поверхности) в условиях длительного облучения.



Современная техника ионно-лучевой обработки достигла известных успехов в изменении свойств приповерхностных слоев материалов.

Однако вследствие накопления под облучением радиационных (и послерадиационных) дефектов, механических напряжений и протекания неизбежных радиационно-стимулированных процессов в модифицируемых слоях материалов наблюдаются определенные ограничения в достижении положительных свойств или условий облучения, например, таких параметров как плотность потока, доза облучения, температура, энергия ионов. Поэтому в ряде случаев применяется комбинированное облучение ионами с изменяющейся энергией, например, для получения по глубине заданного профиля распределения внедренных атомов или генерируемые ими дефектов. В последнее время появились работы, посвященные изучению свойств пористых приповерхностных слоев в полупроводниковых материалах. При этом размер пор составляет менее 0,1–1,0 мкм, что возможно

получить только методами ионно-пучковой или ионно-плазменной обработки с использованием потоков заряженных частиц с широким энергетическим спектром.

Таким образом, одновременное воздействие на материалы потоков заряженных частиц с разными энергиями (с широким энергетическим спектром) и атомными массами (многокомпонентные пучки ионов) на практике наблюдается достаточно часто. Однако изученность этого взаимодействия недостаточна. Это связано, прежде всего, с отсутствием необходимой экспериментальной техники и соответствующих методик проведения экспериментов, включающих как параметры облучения, так и параметры радиационного воздействия, которые должны корректно описывать условия радиационных экспериментов и их соответствие реальным в электрофизических приборах и установках. Основными затруднениями в применении подобных методов облучения являются:

- отсутствие источников ионов с широким энергетическим спектром;
- отсутствие ионно-оптических систем для управления положением и транспортировки пучков заряженных частиц в рабочую камеру;
- необходимость контроля за параметрами заряженных частиц с широким энергетическим спектром при проведении радиационных экспериментов.

Современное развитие физики взаимодействия заряженных частиц с твердым телом позволяет для широкого диапазона условий облучения достаточно и на, первый взгляд, достоверно предсказывать последствия подобного радиационного воздействия на материалы. Однако проведенные эксперименты, имитирующие воздействие пучков ионов с широким энергетическим спектром (путем сканирования по энергии или углу облучения) выявляют ряд неучтенных эффектов. Например, облучение стали 12X18H10T ионами He^+ с энергией 100 кэВ и облучение ионами с энергиями 1–200 кэВ до той же суммарной дозы облучения дает различную картину состояния поверхности. В первом случае наблюдается радиационная эрозия как за счет распыления, так и блистерообразования. Во втором случае – только за счет распыления. В экспериментах, имитирующих энергетический спектр ионов He^+ в термоядерном реакторе, проведенных на образцах Nb-сплавов показана существенная зависимость условий блистерообразования от способа облучения (порядка набора дозы облучения при энергиях от 1 кэВ до 3,4 МэВ и в обратную сторону). Во втором случае необходимо было набрать существенно большую дозу облучения для создания условий блистерообразования.

В радиационно-пучковом методе модифицирования свойств приповерхностных слоев материалов часто наблюдаются условия одновременного воздействия ионов

разных масс и энергий. С одной стороны это обусловлено особенностями конструкции установок (например, мощные стационарные и импульсные мкс- и нс-диапазонов), где возможно образование многозарядных ионов или форма импульса ускоряющего напряжения с пологими фронтами имеет некоторый статистический разброс по переднему и заднему фронтам.

С другой стороны при ионной имплантации достаточно широко применяется способ одновременного внедрения ионов разных масс с заданной энергией (разряд в смеси газов, например, He-N, N-C, Ar-N, или ионы металлов – Al, Ti, Fe, Mo, Zr и ионы газов – He, N, Ar в различной пропорции). При этом в модифицируемом слое образуются новые мелкодисперсные фазы и за счет радиационно-стимулированных процессов формируется структурно-фазовое состояние на глубинах существенно больше характерных пробегов внедряемых ионов. При этом создание новых структурно-фазовых состояний ограничивается накоплением радиационных дефектов (их плотностью и распределением по глубине), процессами распыления приповерхностных слоев и радиационно-индуцированными (стимулированными) побочными процессами, например, механическими напряжениями или протеканием химических реакций и образованием соответствующих соединений (карбидов, нитридов, оксидов и т.п.).

Одним из перспективных направлений ионно-пучковых технологий в радиационном материаловедении является создание градиентных структурно-фазовых состояний (2D-структур) толщиной порядка десятых долей микрометров. Особенностью таких состояний является их способность существенно изменять эксплуатационные характеристики (трение, коррозия) и свойства (электрические, оптические) материалов.

Техника получения градиентных слоев основана на последовательном внедрении различных (легирующих) атомов в матрицу и, при определенных условиях, последующей термообработки зоны имплантации. Эффективным методом является одновременное внедрение ионов нескольких атомных масс с заданным энергетическим распределением.

Подводя итог выше изложенному, можно сформулировать актуальность создания методов одновременного облучения материалов пучками ионов разных масс с широким энергетическим спектром и определить основные направления в исследовании свойств материалов и выявления закономерностей их изменения при облучении пучками ионов с широким энергетическим спектром (ПИ-ШЭС), а именно:

- в качестве ионов предпочтительно использовать ионизированные атомы легких

и инертных газов – H_2 , He, Ar;

- наиболее важным является изучение воздействия пучков ионов на материалы при энергиях 1–100 кэВ, дозах облучения 10^{17} – 10^{19} ион/см², температурах облучения 300–800 К;
- в качестве предпочтительных материалов, которые необходимо исследовать: чистые металлы и неметаллы (полупроводники, изоляторы) близкие по атомной массе с различной кристаллографической структурой, ряд широко распространенных конструкционных материалов – сплавов (на основе Al, Ti, Fe, Zr, W).

Таким образом, целью работы явилось выявление закономерностей распыления и изменения структурно-фазового состояния приповерхностных слоев материалов для повышения сопротивления радиационной эрозии и коррозии материалов атомной техники в процессе воздействия потоками газовых ионов нескольких атомных масс с широким энергетическим спектром.

Во второй главе представлены методические вопросы обоснования выбора материалов для исследований, разработки автора в области изучения состояния ионно-модифицированных поверхностей материалов.

Изучение воздействия пучков ионов с широким энергетическим спектром проведено на следующих материалах.

Монокристаллы – Si(110), алмаз (111), Mo, W(001) и (111).

Поликристаллы – Be, Al, Ti, Fe, Cu, Zr, Mo, W.

Стали 12X18H10T, 0X16H15M3Б.

Сплавы титана циркония Э110, Э635.

Оксиды BeO, Al₂O₃, Ti₂O₅, ZrO₂.

Одно- и многослойные пленки на массивных подложках.

Металлы для пленок (Be, Al, Ti, V, Ni, Fe, Cu, Zr, Mo, Sn) выбирались из условия различных соотношений между атомными радиусами и атомным весом материалов пленки и подложки.

Изучение кинетики роста и структуры пленок оксидов проведено на ионно-легированных металлических подложках из Be, Ti, Fe, Mo, Zr, W. Для получения оксидных пленок проведено после окисления в атмосфере осушенного кислорода (133 Па) или в пароводяной среде (в ампулах из стали 12X18H10T) при температурах $T = 350$ и 400 °С, давлении $P = 17$ МПа на временных базах 2, 10, 100, 300, 600 и 1200, 3000, 5000 ч. Толщина оксидных пленок определялась тремя методами: гравиметрическим – по изменению привеса образцов; оптическим – по смещению

интерференционных пиков и по срезу поперечного сечения оксида на металлической подложке.

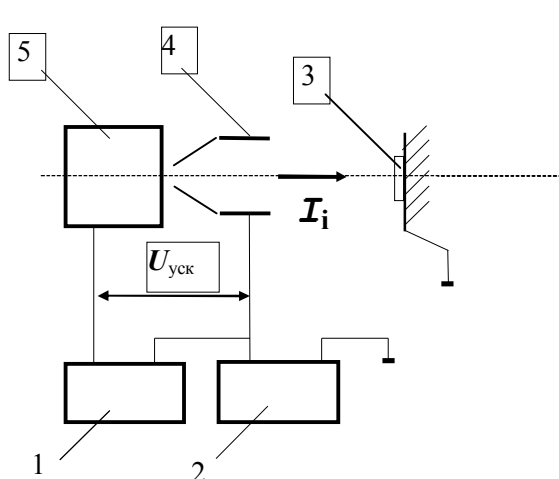
Модифицирование поверхностных слоев материалов путем легирования в режиме «ионного перемешивания» осуществлено на установке ВОКАЛ, которая формирует пучок ионов Ar^+ с широким энергетическим спектром в интервале энергий 1–17 кэВ при средней энергии 10 кэВ и 5–27 кэВ при средней энергии 20 кэВ, токе пучка 15–35 мкА и температуре образца без подогрева 100–150 °С и с подогревом до $(500\text{--}600)\pm 10$ °С. Доза облучения преимущественно находилась в интервале значений $(1\text{--}2)\times 10^{18}$ ион/см² и зависела от толщины многослойной пленки.

Исследование глубины легирования, структурно-фазового состояния модифицированных слоев сплавов и оксидных пленок проведено с использованием следующих методов и приборов: просвечивающая электронная микроскопия (ЭМБ-100, JEOL-250SX), рентгеноструктурные исследования (ДРОН-3), растровая электронная (BS-350, HPI-600, JEOL-100) и ионная растровая микроскопия (Strata-235, Quantum-300, VERSA 3D, HELIOS 600), вторичная ионная масс-спектрометрия (SIMS-660, Oxford-Link-330, Hiden 1000), резерфордовское обратное рассеяние (МЭСУ-5 и ЭСУ-2), оптическая микроскопия (МУМ-3), ИК-спектроскопия (NICOLET-3800), профилометрия поверхности (ПП-202, α -Step-50, TR-200).

В большинстве своем выше перечисленные методики и методы на период начала применения автором являлись новыми или впервые были использованы при выполнении диссертационной работы. С их помощью автором получены обширные экспериментальные данные, которые представлены в последующих главах.

Третья глава посвящена разработке методики облучения мишеней многокомпонентными пучками ионов с широким энергетическим спектром.

В работе решена задача создания уникального аппаратного обеспечения для проведения радиационных экспериментов, которая обычно включает разработку или выбор (типа и конструкции) источников ионов, системы ускорения (или торможения) до заданных энергий (рисунок 3), системы транспортировки пучка от источника до рабочей камеры (электронные линзы, ограничивающие диафрагмы), системы очистки пучка от примесных ионов (масс-сепараторы), системы контроля параметров пучка и облучаемого образца (ток, энергия ионов, давление остаточных газов в области образца, температура образца, угол наклона поверхности по отношению к направлению движения пучка) и вакуумной системы установки обычно с дифференциальной откачкой.



- 1 – источник высокого напряжения, используемый для формирования пучка ионов,
 - 2 – источник высокого напряжения, для получения пучка ионов с заданной энергией,
 - 3 – обрабатываемая мишень,
 - 4 – ускоряющий ионы электрод (экстрактор),
 - 5 – разрядная камера источника ионов
- Рисунок 3 – Схема формирования пучка ионов с заданной энергией

Разработка источника ионов. Для получения ионов газов обычно применяются источники ионов на основе ионизации электронным ударом, разряда Пеннинга (осцилляции электронов в осевом магнитном поле), плазматроны и доуплазматроны. Как следует из экспериментальных данных, только источник ионов с разрядом Пеннинга позволяет получать пучки с относительно широким энергетическим спектром (до 1 кэВ) при относительно невысоком давлении остаточных (и рабочих) газов (от $1,33$ до 10^{-2} – 10^{-4} Па). Поэтому на его основе и были разработаны конструкции источников, в которых благодаря осцилляции электронов в аксиально-симметричном неоднородном магнитном поле создаются условия для эффективной ионизации рабочих газов и извлечения ионов на всей длине разрядной камеры источника при давлениях (10^{-1} – 10^{-2} Па).

Благодаря низкому давлению и эффективной ионизации рабочего газа в области «Анод–Катод» энергия ионов в первом приближении определяется условием $E_i = U_{\text{АК}} \times z/z_{\text{АК}}$, где $U_{\text{АК}}$ – напряжение электрического поля между анодом и катодом, $z_{\text{АК}}$ – длина промежутка «анод-катод», z – место ионизации рабочего газа в приосевой области А-К. Поскольку ток пучка определяется эффективностью извлечения ионизированных атомов из разрядной камеры источника и достигает максимальных величин при напряжениях извлечения (ускорения) выше некоторого значения $U_{\text{уск}}$, то полная энергия ионов на выходе из источника может быть представлена как $E_i = U_{\text{АК}} \times z/z_{\text{АК}} + U_{\text{уск}}$. В таблице 1 представлены типичные значения напряжения, тока разряда и ускоряющего напряжения, позволяющие получать максимальный ток пучка. Также даны величины средней энергии, ширины энергетического спектра (на полувысоте распределения) и начало и конец спектра, измеряемых обычно на уровне 0,1 высоты распределения $dN/dE(<E>)$.

Таблица 1 – Параметры источника, формирующего пучок ионов H^+ , He^+ , Ar^+ с широким энергетическим спектром

Ионы	I_p , мА	U_p , кВ	$U_{\text{уск.}}$, кВ	$\langle E \rangle$, кэВ	ΔE , кэВ	E_1 , кэВ	E_2 , кэВ	I_n , мкА
H^+	10	1	8	7	3,5	4,4	10,6	10
He^+	18	1,5	10,5	9	3,5	4,1	12,8	20
Ar^+	15	1	9,3	8,4	2,7	5,5	13,0	20

I_p – ток газового разряда, U_p – напряжение газового разряда, $U_{\text{уск.}}$ – напряжение ускорения ионов в пучке, $\langle E \rangle$ – средняя энергия ионов в пучке, ΔE – ширина энергетического распределения ионов в пучке, E_1, E_2 – начало и конец энергетического распределения ионов в пучке, I_n – ток пучка ионов.

На рисунке 4 представлены энергетические спектры ионов H^+ , He^+ , Ar^+ в пучке, представляющие, как правило, куполообразную зависимость.

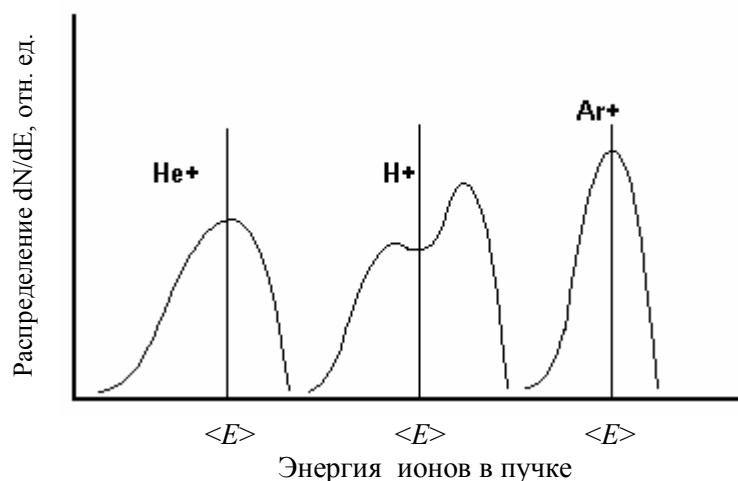
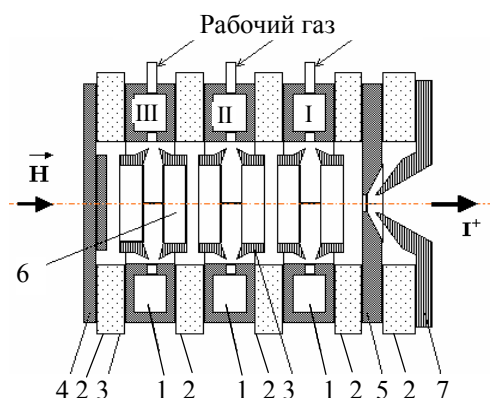


Рисунок 4 – Энергетические спектры ионов H^+ , He^+ , Ar^+ в пучке со средней энергией $\langle E \rangle = 10$ кэВ

С целью увеличения ширины энергетического спектра ионов в пучке использована конструкция периплазматрона, в котором применяется от 3 до 5 кольцевых разрядных камер (рисунок 5), что позволяет существенно увеличить эффективность ионизации рабочего газа в осевом магнитном поле при низком давлении рабочего газа ($0,133\text{--}10^{-3}$ Па) и повысить эффективность извлечения ионов из осевой разрядной камеры.



1 – кольцевые секции предварительного разряда камер (I, II, III соответственно); 2 – изоляторы; 3 – извлекающий электрод; 4 – катод 1; 5 – катод 2; 6 – область цилиндрического разряда ($p < 10^{-3}$ Па); 7 – извлекающий электрод

Рисунок 5 – Схема разрядной камеры источника ионов

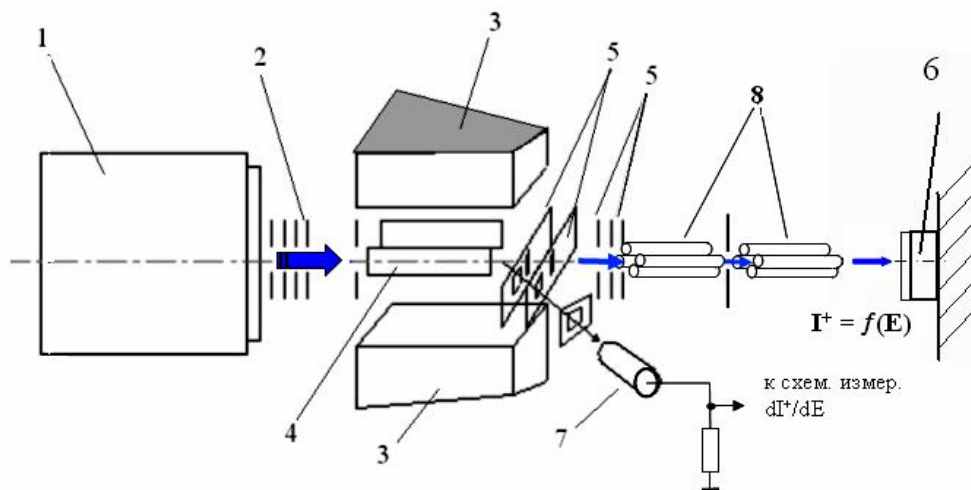
Как следует из выполненных измерений, энергетический спектр ионов от каждой камеры с хорошим приближением описывается распределением Гаусса, поэтому суммарный энергетический спектр можно представить в аналитическом виде как сумму спектров, формируемых от каждой разрядной камеры:

$$\frac{di}{dE} = \sum_{n=1}^3 1,4 I_n \Delta E_n^{-1} \exp \left[-0,5 \Delta E_n^{-2} (E_{no} - E)^2 \right], \quad (1)$$

где I_n – ионный ток пучка, формируемый от n -й разрядной камеры, $n = 1, 2, 3$; ΔE_n – ширина энергетического спектра на полувысоте распределения; E_{no} – средняя энергия ионов в пучке, получаемых от n -й разрядной камеры.

Из представленного выражения следует, что общий ток пучка приблизительно равен сумме ионных токов в пучке, получаемых от каждой разрядной камеры. Однако максимальная величина тока пучка ограничена из-за снижения эффективности вывода образовавшихся ионов вследствие влияния объемного заряда, прежде всего, в цилиндрической камере вблизи катода и рекомбинационных процессов, поэтому она не превышает 0,05–0,1 от ионного тока цилиндрической разрядной камеры (рисунок 5 поз.6).

Разработка установки. С целью эффективной эксплуатации разработанных источников ионов была разработана и модернизирована установка «ВОКАЛ» для проведения радиационных экспериментов с применением многокомпонентных (до 3–5) пучков ионов с широким энергетическим спектром в интервале энергий 1–30 кэВ. На рисунке 6 представлена схема ионно-оптической системы установки, которая состоит из следующих элементов: источника ионов 1, секционированной системы электростатического ускорения ионов 2, системы транспортировки пучка и энерго-масс-анализатора на основе фильтра Вина 3,4, электростатических линз 5. $\Gamma^+ = f(E)$



1 – источник ионов (секционированный периплазматрон), 2 – ускорительная трубка, 3 и 4 – полюса электромагнита и электроды сепаратора Вина, 5 – ограничивающие диафрагмы, 6 – облучаемый образец, 7 – цилиндр Фарадея для измерения ионного тока пучка, 8 – квадрупольные линзы

Рисунок 6 – Схема установки ВОКАЛ для изучения воздействия пучков ионов с широким энергетическим спектром

Определение тока пучка и энергетического спектра ионов в пучке осуществляется с помощью системы на основе анализатора с однородным поперечным магнитным полем (угол поворота 45°), ограничивающих диафрагм 5 и детектора тока ионов 7. Для фокусировки многокомпонентного пучка ионов используются фокусирующие электростатические линзы на основе одиночной линзы и системы квадрупольных линз. Электростатические линзы работают в двух режимах: при постоянном отрицательном напряжении и при плавающем потенциале, что обеспечивает незначительную расходимость пучка (длина транспортировки пучка ионов от источника до образца составляет около 2 м).

В четвертой главе представлены экспериментальные данные по формированию топографии поверхности, определению коэффициентов распыления материалов и пленок, разработка модели распыления материалов под воздействием многокомпонентных пучков ионов с широким энергетическим спектром.

Важной научной проблемой, имеющей и практическое значение, является выяснение того, в какой степени закономерности и значения коэффициентов радиационной эрозии под действием многокомпонентных пучков ионов с широким энергетическим спектром будут отличаться от данных, полученных при использовании моноэнергетических пучков тех же ионов. При анализе особенностей воздействия на мишени моноэнергетических пучков и пучков ионов с широким энергетическим спектром, а также одновременного воздействия разных по массе ионов были приняты следующие предположения.

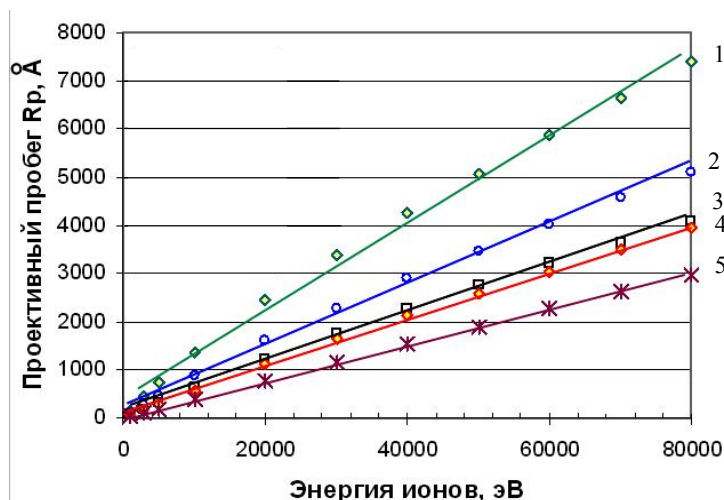
1. Действует принцип адитивности, т.е. сложения независимо проходящих процессов диссипации энергии каждого внедряемого иона.

2. Удельные потери энергии ионами при торможении в мишени остаются постоянными (см. рисунок 7) в интервале энергий от 1–100 кэВ.

3. Определяющим механизмом распыления мишени является каскадный (развитие невзаимодействующих линейных каскадов смещений) и для оценки параметров каскадов смещений может быть применен ТРН-стадарт.

4. В качестве метода верификации результатов распыления использована база данных, созданная на основе результатов расчета известных программных пакетов (TRIM, TRIM-Sp и др.), причем предпочтение отдано программе TRIM.

Оценка степени эрозии изучаемых материалов под действием пучков ионов проводилась путем изучения особенностей формирования рельефа поверхности (топографии), определения закономерностей и величин коэффициентов распыления материалов.

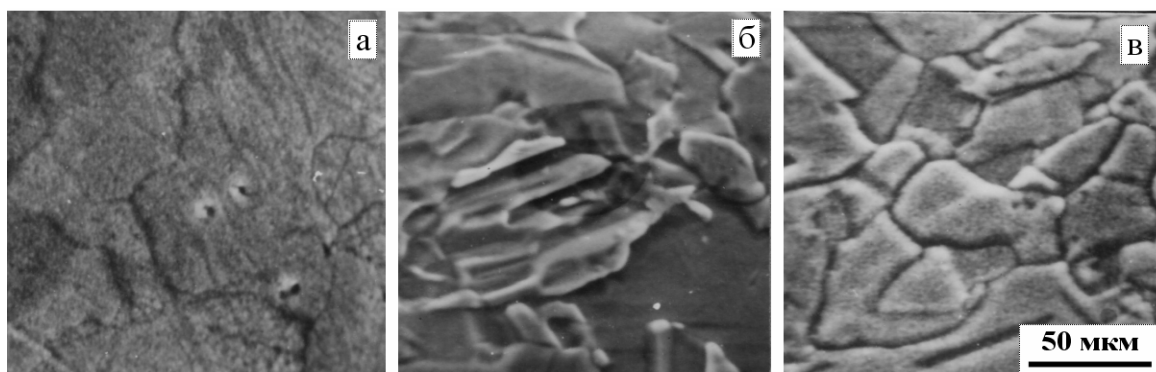


1 – Si, 2 – Ti, 3 – Fe, 4 – Cu, 5 – W
Рисунок 7 – Проектный пробег ионов водорода в различных материалах

Топография поверхности

В результате проведенных экспериментов установлено, что при облучении пучком ионов с широким энергетическим спектром (H^+ , He^+ , Ar^+) со средней энергией 3, 5, 10, 15 и 20 кэВ эрозия поверхности материалов сопровождается изменением рельефа поверхности и формируется волнистый рельеф (рисунок 8), образуются поры, шероховатость поверхности увеличивается, процесс блистерообразования не наблюдается. Сделан вывод о том, что отсутствие процесса блистерообразования и соответствующей ему эрозии обусловлено вскрытием стоков за счет распыления, по которым внедренные атомы газов мигрируют из глубины к поверхности и покидают ее. Тем самым не достигается критическая доза облучения, необходимая для образования пор, заполненных газом под давлением.

Как видно из представленных фотографий, основным процессом радиационной эрозии поверхности являются физическое распыление, которое и было подробно изучено следующими методами: по потере веса, методом ступеньки, методом фотометрирования.



а – He^+ ($\Phi = 1 \times 10^{18}$ ион/см²); б – Ar^+ ($\Phi = 1 \times 10^{18}$ ион/см²);
в – $He^+ + Ar^+$, $C_{He}:C_{Ar}=1:1$ ($\Phi = 2 \times 10^{18}$ ион/см²)

Рисунок 8 – Фотография поверхности образцов Si облученных пучком ионов с широким энергетическим спектром (изображение получено методом РЭМ)

Распыление материалов

Типичные экспериментальные данные, полученные на установке ВОКАЛ по распылению металлов, сплавов и сталей потоками ионов с широким энергетическим спектром, представлены в таблицах 2 и 3. Анализ полученных результатов позволил выявить основные закономерности распыления металлов и сплавов потоками ионов с широким энергетическим спектром и комбинированными потоками двух и трех ионов, а так же сравнить данные с результатами распыления моноэнергетическими потоками тех же ионов.

Таблица 2 – Величины коэффициентов распыления (S_p , ат./ион) ряда материалов при облучении пучком ионов с широким энергетическим спектром, $\langle E \rangle = 10$ кэВ

Материал образцов	Be		Ti		Fe	
T, °C	20	500	20	500	20	500
H ⁺	$(1,0 \pm 1,0) \times 10^{-2}$	-	$(8 \pm 1) \times 10^{-4}$	-	$(4 \pm 1) \times 10^{-3}$	-
He ⁺	$(9,0 \pm 1,0) \times 10^{-2}$	$(10,0 \pm 1,0) \times 10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	-	$(8 \pm 0,7) \times 10^{-2}$	$(10,0 \pm 1,0) \times 10^{-2}$
H ⁺ +He ⁺	$(5,0 \pm 1,0) \times 10^{-2}$	$(6,0 \pm 1,0) \times 10^{-2}$	$(6,1 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	-	$(4,1 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	$(5,5 \pm 0,5) \times 10^{-2}$
Ar ⁺	$4,0 \pm 1,0$	$4,0 \pm 1,0$	$4,0 \pm 1,0$	$4,0 \pm 1,0$	$4,0 \pm 1,0$	$4,0 \pm 1,0$
He ⁺ +Ar ⁺	$2,0 \pm 1,0$	-	$2,0 \pm 1,0$	$2,0 \pm 1,0$	$2,0 \pm 1,0$	-

Продолжение таблицы 2

Материал образцов	Cu		Mo		W	
T, °C	20	500	20	500	20	500
H ⁺	$(9,0 \pm 1,0) \times 10^{-3}$	-	$(3,7 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	-	$(1,1 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	-
He ⁺	$0,4 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$(2,0 \pm 1,0) \times 10^{-2}$	$(0,4 \pm 1,0) \times 10^{-2}$	$(2,0 \pm 1,0) \times 10^{-2}$	$(9,0 \pm 1,0) \times 10^{-2}$
H ⁺ +He ⁺	-	-	$(1,1 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	-	$(0,7 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	-
Ar ⁺	$6,0 \pm 1,0$	$6,0 \pm 1,0$	$4,0 \pm 1,0$	$7,0 \pm 1,0$	$4,0 \pm 1,0$	$4,0 \pm 1,0$
He ⁺ +Ar ⁺	$4,0 \pm 1,0$	$4,0 \pm 1,0$	$2,0 \pm 1,0$	$4,0 \pm 1,0$	$2,0 \pm 1,0$	$2,0 \pm 1,0$

Таблица 3 – Максимальные величины коэффициентов распыления (S_{pmax} , ат./ион) для сплавов, облученных ионами H⁺, He⁺ и Ar⁺, $\sigma_E = 40\%$, $T = 20^\circ\text{C}$

Ионы	V-10% Ti	V-20% Ti	V-30% Ti	0X16H15M3Б	12X18H10T
H ⁺ – He ⁺ $M_{tot} = 2.5$ а.е.м. $\langle E \rangle$, кэВ	$0,093 \pm 0,01$ 3,5	$0,09 \pm 0,01$ 3	$0,087 \pm 0,01$ 3	$0,018 \pm 0,01$ 4	$0,022 \pm 0,01$ 4
He ⁺ – Ar ⁺ $M_{tot} = 22$ а.е.м. $\langle E \rangle$, кэВ	$0,55 \pm 0,1$ 7	$0,55 \pm 0,1$ 7	$0,58 \pm 0,1$ 7	$0,21 \pm 0,1$ 6	$0,24 \pm 0,1$ 6
H ⁺ –He ⁺ –Ar ⁺ $M_{tot} = 15$ а.е.м. $\langle E \rangle$, кэВ	$0,34 \pm 0,1$ 4	$0,40 \pm 0,1$ 4	$0,41 \pm 0,1$ 4	$0,13 \pm 0,1$ 4,5	$0,13 \pm 0,1$ 4,5

Примечание: H⁺ – He⁺ C_H: C_{He} = 1:1:1; He⁺ – Ar⁺ C_{He}: C_{Ar} = 1:1; H⁺–He⁺–Ar⁺ C_H: C_{He}: C_{Ar} = 1:1:1

Энергетическую зависимость коэффициента распыления изученных материалов под воздействием однокомпонентного пучка ионов с широким энергетическим спектром можно описать следующей зависимостью:

$$S_p(<E>) = 4,2 \times 10^{14} \frac{1}{U_o} \times \alpha \left(\frac{M_2}{M_1} \right) \times \frac{\int_{E_1}^{E_2} S_n(E, M_1, M_2) \varphi(E) dE}{\int_{E_1}^{E_2} \varphi(E) dE}, \quad (2)$$

где M_1 и M_2 – атомные массы соответственно иона и мишени; $\varphi(E)$ – функция, описывающая энергетическое распределение ионов в пучке (спектральная плотность); E – энергия иона в интервале $E+dE$.

Установлено определяющее влияние процесса энерговыделения при торможении ионов и развитии каскадов в тонком слое мишени Δx (толщиной от 10 до 100 монослоев атомов) на величины распыления:

$$S_p(E) \approx \frac{\Delta x \times F_q(E)}{\pi^2 U_o}, \quad (3)$$

где $F_q(E)$ – энерговыделение в слое материала Δx .

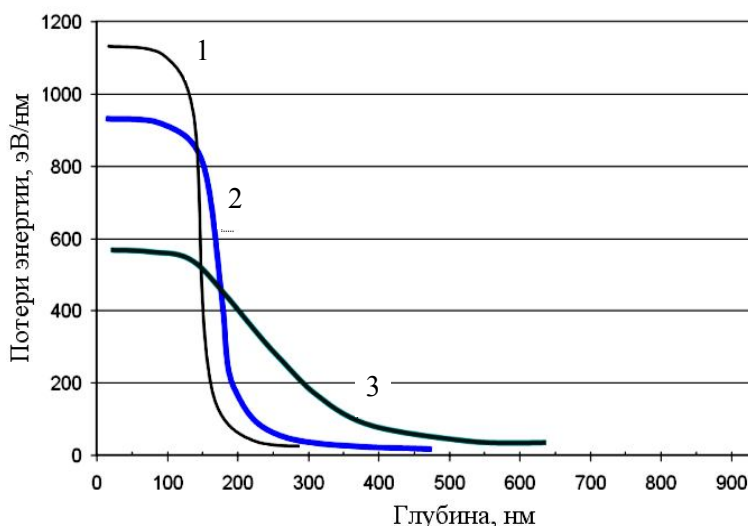
Величина энерговыделения в линейном приближении может быть рассчитана как $F_q(E) \approx \langle E \rangle / \langle x \rangle$, где $\langle x \rangle$ – усредненный пробег ионов и его можно рассчитывать как проективный пробег ионов с энергией E_i в массивной матрице, т.е.

$$R_{p_i} \approx \frac{R(E_i)}{1 + 0,36 \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1,15}}, \quad \text{и} \quad R(E_i) = \frac{1}{N_o} \int_0^{E_i} \frac{dE}{s_n(E) + s_e(E)} \quad (4 \text{ и } 5)$$

где $R(E_i)$ – полный пробег иона с энергией E_i , $s_n(E)$ – сечение упругого взаимодействия, $s_e(E)$ – сечение неупругого взаимодействия, N_o – атомная плотность материала.

В интервале энергий 1–100 кэВ величина R_p почти линейно изменяется от энергии ионов (см. рисунок 7), т.е. удельные потери энергии на единице пути $dE/dx = \text{const}$.

На рисунке 9 представлены графики изменения энерговыделения в приповерхностном слое при облучении пучком ионов с широким энергетическим спектром, из которого следует, что величина $\langle F_q \rangle$ имеет существенно более низкие значения в приповерхностном слое толщиной $\langle x \rangle$ по сравнению с облучением пучком ионов с узким энергетическим спектром (моноэнергетическим пучком). Последнее позволяет считать, что и величина S_p при облучении пучком ионов с широким энергетическим спектром должна быть ниже по сравнению с облучением моноэнергетическим пучком. Однако на практике (и подтверждено в экспериментах) это проявляется в смещении зависимости $S_p(E)$ в область больших энергий при облучении легкими ионами H^+ , He^+ вследствие особенностей развития каскадов смещений.



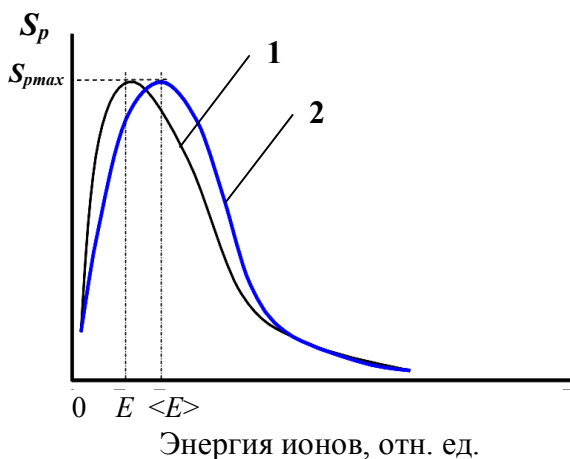
1 – $\Delta E/E = 5\%$, $\langle E \rangle = 10$ кэВ;
 2 – $\Delta E/E = 35\%$, $\langle E \rangle = 10$ кэВ;
 3 – $\Delta E/E = 50\%$, $\langle E \rangle = 15$ кэВ
 Рисунок 9 – Удельные потери энергии ионов гелия на упругие взаимодействия в монокристаллическом кремнии (110)

При этом энергия ПВА определяется в основном упругим взаимодействием и может быть рассчитана как $E = E_i \times \mu_{12}$, где E_i – энергия движущейся частицы (иона), μ_{12} – кинематический параметр, $\mu_{12} = 2 M_1 M_2 / (M_1 + M_2)^2$.

Однако в случае облучения пучком ионов с широким энергетическим спектром, как показывают оценки, более корректно учитывать полные потери энергии как иона, так и ПВА. Величина $\langle F_q \rangle$ при этом определяется как:

$$F_q(\langle E \rangle) = \int_{E_1}^{E_2} \frac{\varphi(E) \circ E}{R_p(E)} dE. \quad (6)$$

Как показывают эксперименты, при распылении материалов пучком легких ионов (H^+ , He^+) с широким энергетическим спектром максимум зависимости $S_p(\langle E \rangle)$ смещается в область больших энергий на 2–5 кэВ по сравнению с облучением моноэнергетическим пучком тех же ионов (рисунок 10, кривая 1). Эти результаты могут быть объяснены на основе известных положений, учитывающих, что эмиссия смещенных атомов в вакуум идет преимущественно из глубин, соответствующих нескольким десяткам монослоев и поскольку в пучке присутствуют ионы с энергией выше среднего значения $\langle E \rangle$, то они и дают заметный вклад в процесс распыления.



1 – пучок с узким энергетическим спектром,
 2 – пучок ионов с широким энергетическим спектром ($\sigma_E = 40\text{--}45\%$)
 Рисунок 10 – Зависимость коэффициента распыления материалов от энергии ионов в пучке

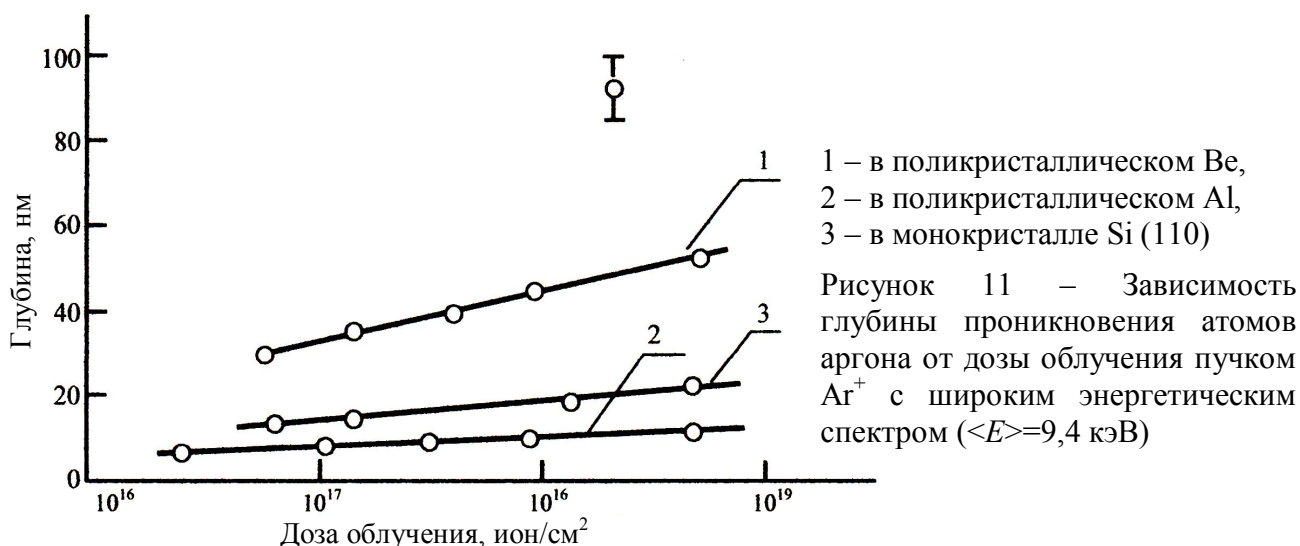
В случае присутствия в пучке ионов нескольких масс коэффициенты распыления материалов значительно изменяются как для мишеней из чистых материалов, так и для сложных по составу (таблицы 2 и 3).

Анализ максимальных значений коэффициентов распыления $S_p(E)$ свидетельствует о том, что их величина растет с увеличением приведенной массы ионов в пучке, т.е. $M_{\text{tot}} = (\sum M_j)/j$, где M_j – атомная масса j – иона в пучке, а полный коэффициент распыления может быть вычислен в рамках модели взаимодействия абсолютно упругих сфер и принципа суперпозиции (независимое развитие каскадов смещений) как:

$$S_p(<E>) = \frac{\sum_{m=1}^{m=3} \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{dN_m}{dE} \right) S_p(E_m) dE}{\sum_{m=1}^{m=3} \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{dN_m}{dE} \right) dE}, \quad (7)$$

где m – число компонент в пучке, (dN_m/dE) – энергетический спектр ионов в пучке с атомной массой m .

С целью выявления влияния на распыление дозы облучения и накопления, создаваемых ионами дефектов проведено изучение распределение ионов по глубине мишени (рисунок 11). В интервале доз облучения ($\Phi = 10^{17} - 10^{19}$ ион/см²) не выявлено дозовой зависимости S_p при облучением как одно, так и двух- трехкомпонентными пучками ионов ($\text{H}^+, \text{He}^+, \text{Ar}^+ \Rightarrow \text{C}_{\text{H}^+} : \text{C}_{\text{He}^+} : \text{C}_{\text{Ar}^+}$).



Однако анализ данных распределения внедренных ионов показал, что с увеличением дозы облучения (в интервале доз $\Phi = 2 \times 10^{16} - 7 \times 10^{18}$ ион/см²) наблюдается миграции атомов вглубь мишени пропорционально дозе облучения и их концентрация не превышает 1–5 ат.%. Повышение температуры облучения (выше

250–300°C) значительно подавляет этот процесс. Последнее позволило сделать предположение о том, что увеличение протяженности «хвоста» в распределении внедренных атомов обусловлено накоплением радиационных дефектов, которые при повышенных температурах облучения в значительной степени отжигаются и, следовательно, миграция внедренных атомов снижается.

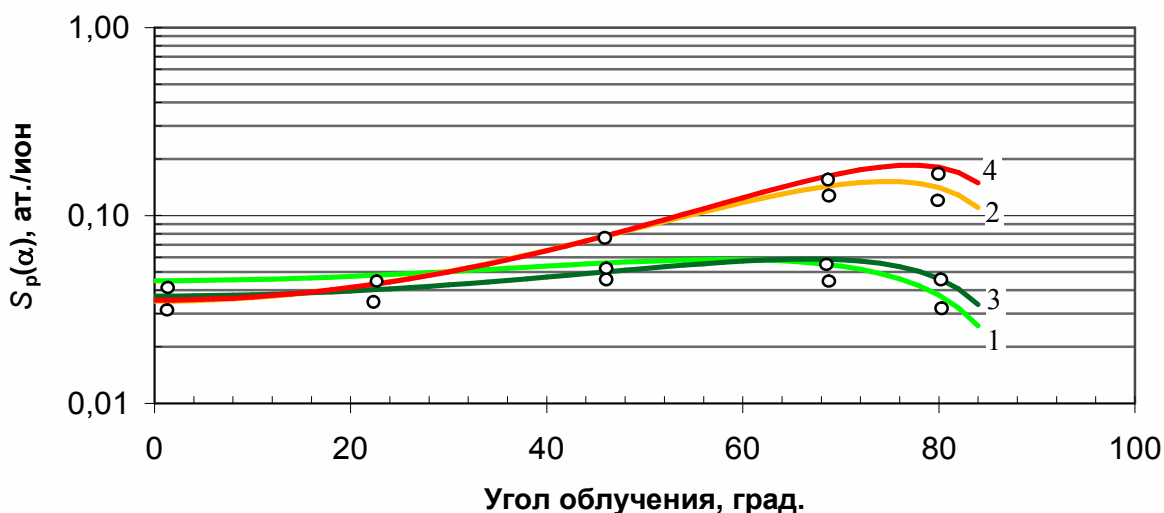
При облучении материалов пучком ионов с широким энергетическим спектром угловая зависимость распыления $S_p(\alpha)$ обычно подчиняется зависимости $S_p(\alpha) = \sum_i [S_p(\alpha=0) \cos^{n_i} \alpha]$, где n_i – показатель степени для i -й распыляющей компоненты.

В случае распыления тех же материалов пучком ионов с широким энергетическим спектром получена более сложная зависимость коэффициента распыления от угла облучения, учитывающая пороговую энергию распыления и ширину энергетического распределения ионов в пучке:

$$\frac{Sp(\alpha)}{Sp(\alpha=0)} = a_o \times \cos^{n_1} \alpha \times \exp \left[a_1 \left(\frac{\Delta E}{E_t} \right)^{n_2} \times (1 - \cos^{n_3} \alpha)^{n_3} \right], \quad (8)$$

где ΔE – ширина энергетического спектра пучка, измеренная на полувысоте распределения; E_t – пороговая энергия распыления материала, n_1, n_2, n_3 – показатели степени.

На рисунке 12 представлены зависимости $S_p(\alpha)$ при облучении пучками моно и поли ионов He^+ , Ar^+ различных материалов, из которых следует, что наибольшее расхождение наблюдается при углах облучения больше 45–75° для систем «легкий ион – тяжелый атом мишени» и «тяжелый ион – легкий атом мишени».



1 и 2 – облучение МПИ с $E=10$ и 20 кэВ, 3 и 4 облучение ПИ-ШЭС с $\langle E \rangle = 10$ и 20 кэВ

Рисунок 12 – Зависимость коэффициента распыления W от угла облучения и ширины энергетического распределения ионов He^+ в пучке, доза облучения 1×10^{18} ион/см²

Как показывают проведенные оценки возможного энерговыделения в верхних монослоях мишени (облучение пучками ионов с широким энергетическим спектром)

значительное увеличение энергосвечения возможно при углах выше 40–60°, поэтому для исключения влияния угловых зависимостей S_p необходимо проводить эксперименты по распылению при углах близких к нормальному падению пучка ионов и при незначительной шероховатости поверхности.

Распыление пленок

Однокомпонентные пленки. Типичные экспериментальные данные, полученные на установке ВОКАЛ по распылению пучком ионов Ag^+ металлов (Be, Al, Cu, Mo, Sn) и однокомпонентных пленок из Al, Ni, Mo и Sn на металлах представлены в таблицах 4 и 5. Как видно из данных таблицы 4 коэффициенты распыления металлических мишеней и пленок тех же металлов существенно различаются, причем коэффициенты распыления пленок зависят от материала подложки.

Таблица 4 – Величины коэффициентов распыления материалов (S_p , ат./ион) при облучении пучком Ag^+ -ионов с широким энергетическим спектром

Мишень	S_p	Мишень	S_p	Мишень	S_p	Мишень	S_p
Be	3,7±0,1	Al на Be	5,5±0,1	Ni на Cu	5,7±0,1	Sn на Be 9.0	9,0±0,1
Al	4,2±0,1	Al на Cu	4,4±0,1	Ni на Mo	5,3±0,1	Sn на Al	5,5±0,1
Cu	7,4±0,1	Al на Mo	3,6±0,1	Mo на Be	1,5±0,1	Sn на Cu	6,4±0,1
Ni	6,1±0,1	Ni на Be	4,1±0,1	Mo на Al	0,8±0,1	Sn на Mo	8,7±0,1
Mo	1,7±0,1	Ni на Al	4,0±0,1	Mo на Cu	1,5±0,1	Sn	8,8±0,1

Результаты по распылению тонких пленок позволяют сделать предположение о том, что при облучении пучком ионов Ag^+ процесс распыления тонких пленок определяется развитием каскадов смещений атомов как в пленке, так и в теле подложки, и зависит от величин энергии, переданной в актах столкновений иона Ag^+ с ПВА пленки, ПВА пленки с ПВА подложки: $\beta = E_{fs}/E_{if}$, где $E_{if} = \langle E \rangle \mu_{if}$, $E_{fs} = E_{ПВА} \mu_{fs}$, $\langle E \rangle$ – средняя энергия ионов Ag^+ .

Анализ корреляции коэффициентов распыления пленок (S_{pf}) и подложек (S_{ps}) с характеристиками подложек, представленных в таблице 5 (A – атомная масса, U_0 – энергии связи, ϵ – модуль упругости) показал, что наблюдается удовлетворительное согласие отношения S_{pf}/S_{ps} с ходом зависимости изменения модуля упругости ϵ материала подложки.

Проведенные оценки по известным моделям возможных изменений коэффициентов распыления для систем «многослойная пленка-поликристаллическая подложка» позволили выявить удовлетворительное соответствие между измеренными величинами S_p и полученными в результате расчетов по модели, учитывающей частичное отражение энергии каскадов смещений на границе сред «пленка-подложка» $S_{pf} = S_p(M_f, E_f)$.

Таблица 5 – Зависимость коэффициента распыления пленок (S_{pf} , ат./ион) от параметров подложек

Пленка	Подложка	S_{pf} , ат./ион	U_{os} , эВ	A , а.е.м.	ϵ , ГПа	S_{pf}/S_{ps}
Al	Be	5,5	3,48	9	300	1,31
	Cu	4,4	3,56	64	120	1,05
	Zr	2	5,43	91	90	0,48
	Mo	3,6	6,9	96	315	0,86
	-	4,2	3,26	27	70	1,00
Ni	Be	4,3	3,48	9	300	0,70
	Al	4	3,26	27	70	0,66
	Cu	5,7	3,56	64	120	0,93
	Mo	5,3	6,9	96	315	0,87
	-	6,1	4,41	59	210	1,00
Mo	Be	1,5	3,48	9	300	0,88
	Al	0,8	3,26	27	70	0,47
	Cu	1,5	3,56	64	120	0,88
	Zr	1	5,43	91	90	0,59
	-	1,7	6,9	96	315	1,00

Согласно предложенной Н.Coufal и Н.Winters модели о перераспределении энергии падающих ионов для оценки распыления пленок на подложке ($Ar^+ \Rightarrow Au$ и Ni на Si) учитывается потеря части энергии ионов за счет рассеяния на границе «пленка-подложка» в следующем виде:

$$S_{pfilm} = S_{pMe}(E_f) \text{ при } E_f = E_i \times G(M_i, M_s), \quad (9)$$

$$G = A \left(\frac{M_i}{M_f} \right)^n + B \left(\frac{M_i}{M_f} \right)^m + C \left(\frac{M_i}{M_f} \right)^k, \quad (10)$$

где E_i – энергия ионов пучка, M_i , M_f – атомные массы, соответственно иона аргона и материала пленки, G – полином, учитывающий энергообмен между бомбардирующим ионом и атомами пленки.

В случае распыления пленок на подложках пучком ионов Ar^+ с широким энергетическим спектром для учета энергообмена между атомами пленки и подложки предложено отношение $\mu_{if}/(1-\mu_{fs})$ и получено следующее выражение для полинома G :

$$G = A_o \left[\frac{E(M_f)}{E(M_s)} \right]^j \times \left[A \left(\frac{\mu_{if}}{1 - \mu_{fs}} \right)^k + B \left(\frac{\mu_{if}}{1 - \mu_{fs}} \right)^l + C \left(\frac{\mu_{if}}{1 - \mu_{fs}} \right)^m + D \left(\frac{\mu_{if}}{1 - \mu_{fs}} \right)^n \right], \quad (11)$$

где $\mu_{if} = 2 \times M_{Ar} \times M_f / (M_{Ar} + M_f)^2$, $\mu_{fs} = 2 \times M_s \times M_f / (M_s + M_f)^2$, M_{Ar} и M_f – атомные массы ионов Ar и пленки соответственно, M_s – атомная масса материала подложки.

Например, в случае облучения систем «многослойная пленка-поликристаллическая подложка» Ar^+ со средней энергией 10 кэВ коэффициенты для вычисления полинома G имеют следующие значения: $A_o = 0,45$; $A = 1,5$; $B = 0,5$; $C = 2,0$;

$D=5,0$; $m=0,2$; $n=1,1$; $j=0,7$; $k=0,3$; $l=0,1$. А вычисление коэффициентов распыления выполнено с использованием известной полуэмпирической формулы Д.Смита:

$$S_p(M_f) = (\alpha/U_0) \times (Z_i \times Z_f)^2 \times (M_i/M_f) \times (E_f)/(E_f + 50 \times Z_i \times Z_f)^2, \quad (12)$$

где α – параметр, U_0 – энергия связи атомов распыляемого слоя, Z_i , Z_f – порядковые номера атомов иона и пленки.

Распыление двух- и многослойных пленок

Проведенные эксперименты по изучению особенностей распыления многослойных пленок на поликристаллических подложках под действием пучков ионов со средней энергией 10 кэВ показали, что процесс распыления является многостадийным, т.е. на начальном этапе облучения (до дозы $\approx 10^{18}$ ион/см²) за счет распыления происходит утоньшение верхнего слоя многослойной (например, трехслойной) пленки до $(0,5-0,7)R_p$, затем наступает процесс перемешивания атомов соседних слоев пленок. При толщинах верхнего слоя пленки порядка $(0,3-0,1)R_p$ процесс распыления определяется в основном следующим нижележащим слоем. Затем при толщинах нижележащего слоя пленки $(0,5-0,7)R_p$ процесс одновременного распыления и ионного перемешивания повторяется. Необходимо отметить, что при дозах облучения выше 1×10^{18} ион/см² процесс перемешивания охватывает все нижележащие слои (существенно больше проективного пробега ионов Ar^+ , $R_p \approx 10-20$ нм), что приводит к избирательному обогащению приповерхностного слоя поликристаллической подложки атомами пленок (рисунок 13).

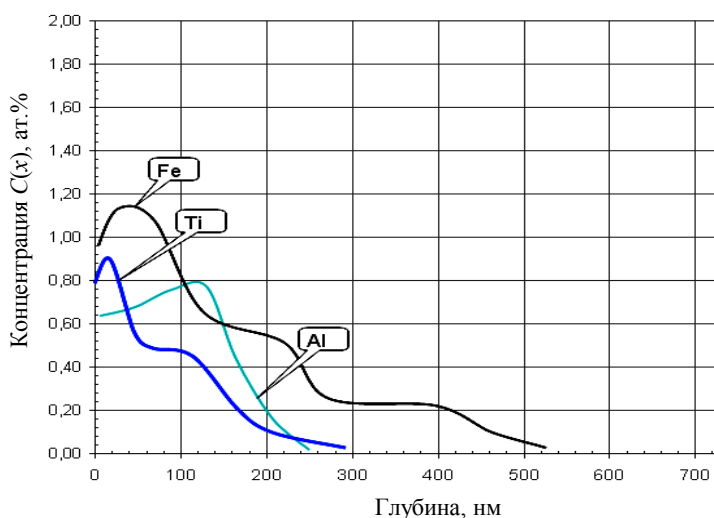


Рисунок 13 – Распределение атомов Fe, Ti, Al в поликристаллическом образце циркония марки 100 после облучения ионами Ar^+ до дозы $\Phi=2,1 \times 10^{18}$ ион/см², $T \leq 100-150^\circ\text{C}$ трехслойных пленок FeTiAl-Me

Пятая глава содержит экспериментальные данные и разработку модели модифицирования приповерхностных слоев материалов атомами отдачи.

Физическое перемешивание атомов пленок и подложки в процессе распыления тяжелыми ионами использовано для легирования поверхностных слоев различных материалов атомами пленок, т.е. модифицирования их структурно фазового состояния.

Композиция «однослойная пленка-поликристаллическая подложка».

В процессе облучения композиции систем «пленка-подложка» пучком ионов Ar^+ с широким энергетическим спектром ($\langle E \rangle = 10$ кэВ) наблюдается внедрение части атомов пленок в глубь подложек. Положение максимума распределения внедренных атомов $C(x)$ находится в интервале величин $X_c = 10\text{--}30$ нм и определяется как атомными массами материала пленки и подложки, так и энергией ионов аргона (рисунок 14). Сравнение величин X_c и коэффициентов распыления пленок для различных композиции систем «пленка-подложка» позволяет говорить об отсутствии влияния скорости распыления пленок на положение максимума распределения $C(x)$. Формирование максимума распределения внедренных атомов, видимо, связано с миграцией части атомов как к поверхности, так и вглубь подложки.

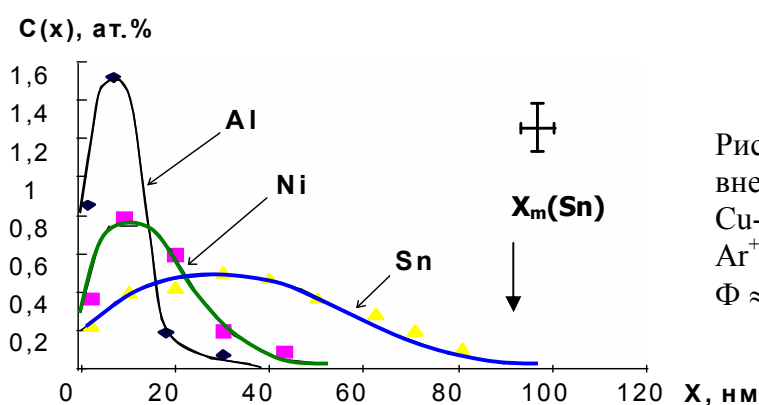


Рисунок 14 – Распределение $C(x)$ внедренных атомов Al, Ni, Sn в Cu-подложке при облучении пучком Ar^+ с $\langle E \rangle = 10$ кэВ до дозы $\Phi \approx 5,7 \times 10^{18}$ ион/см²

Учитывая, что в пучке присутствуют ионы Ar^+ с энергией выше 10 кэВ (энергия ионов в пучке находится в интервале величин 1–15 кэВ) можно предположить о более эффективном протекании процессов радиационно-стимулированной миграции внедренных атомов под воздействием пучка ионов с широким энергетическим спектром, что объясняет рост величин X_c и X_m по сравнению с R_p (см. таблицу 6).

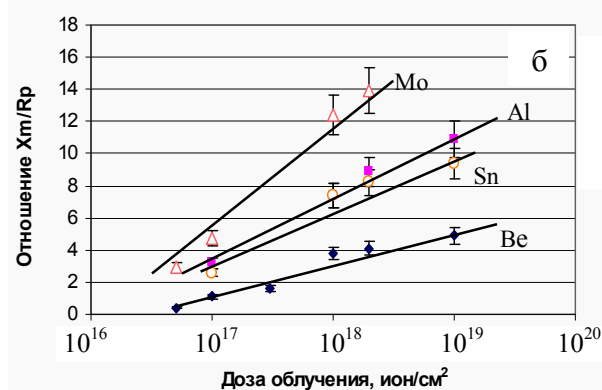
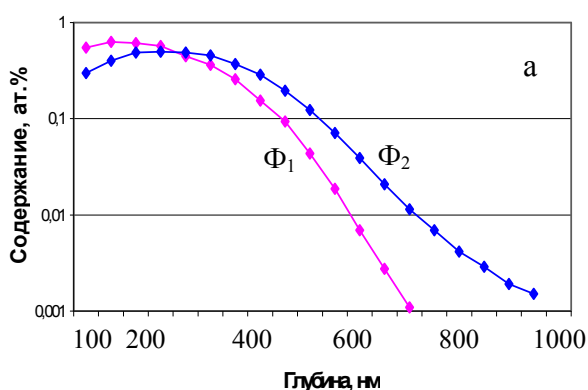
Таблица 6 – Параметры распределение внедренных атомов пленок в поликристаллических подложках

Подложка	R_p , нм	X_c , нм	X_m , нм	X_m/R_p
Внедряемый атом ^{40}Ar				
^9Be	10	48	82	8,20
^{27}Al	12	22	40	3,33
^{64}Cu	5,3	10	40	7,55
^{96}Mo	8	11	38	4,75
Внедряемый атом ^9Be				
^{27}Al	7	5	12	1,7
^{64}Cu	5	7	18	3,6
^{96}Mo	3	10	21	7,0
Внедряемый атом ^{27}Al				
^9Be	20	40	50	2,50
^{27}Al	5	9	-	-
^{64}Cu	6	11	45	7,50
^{96}Mo	7	5	30	4,29

Подложка	R_p , нм	X_c , нм	X_m , нм	X_m/R_p
Внедряемый атом ^{59}Ni				
^9Be	12	33	60	5
^{27}Al	8	25	40	5
^{64}Cu	5	20	65	13
^{96}Mo	6	11	40	6,67
Внедряемый атом ^{96}Mo				
^9Be	11	15	30	2,73
^{27}Al	8	10	20	2,50
^{64}Cu	4	7	50	12,5

Глубины положения: максимума распределения внедренных атомов – X_c , максимального проникновения внедренных атомов – X_m , значений проективных пробегов ПВА – R_p

Анализ экспериментальных данных зависимости относительной глубины проникновения X_m/R_p атомов пленок Be, Al, Ni, Mo в различные подложки (Be, Al, Cu, Mo) и изменений величин коэффициентов распыления пленок позволяет отметить, что величины коэффициентов распыления (и скорость распыления) не оказывают существенного влияния на максимальную глубину миграции внедренных атомов X_m . Основным фактором, влияющим на глубину миграции внедренных атомов, оказывается доза облучения (рисунок 15а). Вместе с тем наблюдается зависимость с ростом величины μ_{fs} (где $\mu_{fs}=4M_fM_s/(M_f+M_s)^2$ M_f – масса внедренных атомов, M_s – масса атомов материала подложки) относительная глубина проникновения увеличивается. Например, на рисунке 15б представлена зависимость относительной глубины внедрения от дозы облучения $X_m/R_p(\Phi)$ атомов однослойных пленок Be, Al, Mo, Sn в поликристаллическую медную подложку.



а – изменение распределения концентрации атомов Ti при различных дозах облучения $\Phi_1 = 0,7 \times 10^{18}$ ион/см² и $\Phi_2 = 1,2 \times 10^{18}$ ион/см²; б – зависимость относительной глубины внедрения X_m/R_p атомов однослойных пленок Be, Al, Mo, Sn от дозы облучения

Рисунок 15 – Изменение глубины внедрения атомов пленок в поликристаллические образцы меди от дозы облучения Φ ионами Ag^+ со средней энергией 10 кэВ

Оценка зависимости эффективности миграции внедренных атомов $(X_m/R_p) = f(\Phi)$ от таких величин как атомные радиусы пленки и подложки – r_f , r_s , их

отношения – r_f/r_s и кинематического параметра (приведенной массы) – μ_{fi} свидетельствуют о некоторой зависимости глубины проникновения внедренных атомов от кинематических параметров систем «пленка-подложка» (угол наклона увеличивается с ростом μ_{fi}).

Внедренные атомы	r_f , нм	r_f/r_s	μ_{fi}	α°
Be	0,113	0,883	0,459	25
Al	0,143	1,127	0,862	44
Mo	0,140	1,094	0,943	54
Sn	0,158	1,234	0,806	40

Для объяснения эффекта глубокого проникновения внедренных атомов при облучении пучком ионов с широким энергетическим спектром были рассмотрены следующие модели:

- модель логарифмического затухания $C(x)=A \times \exp(-x/L)$, где $A=f(\Phi, R_p)$, $L=0,375 \times \mu_{12} \times E_o$, E_o – энергия ионов, $\mu_{12}=4M_1M_2/(M_1+M_2)^2$, учитывающей экспоненциальный спад концентрации внедренных атомов после максимума (дает максимальную глубину проникновения до $(2-3)R_p$);
- миграция внедренных атомов в полях внутренних напряжений $C(x)=N_o(1-kx)$ (где $k=1/(B_o j t)$, B_o – коэффициент, учитывающий прочностные свойства материала, j – плотность тока пучка ионов, t – время облучения), согласно модели предложенной Ю.В.Мартыненко максимальная глубина проникновения может достигать $(5-10)R_p$.

Сравнение ожидаемой максимальной глубины проникновения (вычисленной по моделям) хотя и дает величины более близкие к наблюдаемым значениям, однако зависимость X_m/R_p от μ_{12} имеет иную закономерность. Т.е. с увеличением величины μ_{12} отношение X_m/R_p имеет значение для Ni в Al – 5, Cu – 13, Mo – 6,7. Учет экспоненциального спада $C(x)$ дает увеличение X_m/R_p с ростом μ_{12} , однако по абсолютному значению существенно меньше наблюдаемых величин (в 2,5–5 раз). По модели с учетом внутренних напряжений зависимость X_m/R_p от μ_{12} слабая (от 7,6 до 6,3), причем убывающая.

С целью объяснения наблюдаемых закономерностей для максимальной глубины проникновения атомов пленки в различных подложках нами была предпринята попытка оценить величины X_m/R_p с помощью модели изотропного перемешивания, предложенной Питером Зигмундом и Андреасом Грасс-Марти. Согласно предложенному авторами подходу, квадрат ширины зоны легирования X определяется отношением выделенной в зоне легирования энергией F_q , дозой облучения Φ , квадратом проективного пробега R_p к плотности материала N_o , энергии смещения атомов решетки E_d и $\mu_{12}^{0,5}$:

$$\frac{\langle X \rangle^2}{R_p^2} = 0,2025 \frac{F_q \Phi E_d}{N_o \sqrt{\mu_{12}}}, \quad (13)$$

где $F_q(x)$ – выделенная энергия в зоне модифицирования, Φ – доза облучения,

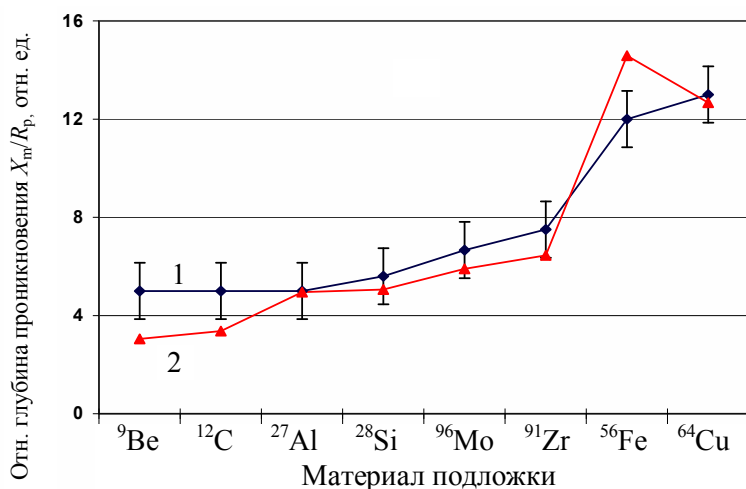
N_o – плотность материала, E_d – энергия смещения атомов решетки, μ_{12} – кинематический параметр.

В случае облучения пучком ионов Ag^+ с широким энергетическим спектром введены следующие дополнения: величину энерговыделения в имплантированном слое рассчитывали из условия, что толщина слоя равна удвоенному проективному пробегу ионов Ag^+ в соответствующей подложке $2R_p$, $F_q(x) = \langle E_o \rangle / 2 \times R_p$; кинематический параметр μ_{12} заменен отношением эффективности передачи энергии от иона атомам подложки μ_{is} к величине $1 - \mu_{fs}$, где $\mu_{fs} = 2 \times M_f \times M_s / (M_f + M_s)^2$ эта величина ответственна за сохранение кинетической энергии внедренным атомом в процессе столкновений. Относительная глубина проникновения внедренных атомов рассчитывалась по следующему выражению:

$$\frac{\langle X \rangle^2}{R_p^2} = k C_o \left(0,2025 \frac{F_q \Phi \mu_{is}}{N_o E_d (1 - \mu_{fs})} \right)^{0,5}, \quad (14)$$

где, $k = [M_i \times M_s / (M_i + M_s)^2]$, $C_o = 0,001 - 0,002$ – порог чувствительности в измерениях по внедряемой компоненте.

На рисунке 16 в качестве примера представлены зависимости величины относительной глубины проникновения X_m/R_p внедренных атомов Ni для различных подложек, полученные в экспериментах и рассчитанные по модели «изотропного перемешивания».



1 – эксперимент, 2 – расчет
Рисунок 16 – Относительная глубина проникновения X_m/R_p атомов Ni в различных поликристаллических подложках при облучении пучком Ag^+ со средней энергией ионов в пучке $E=10$ кэВ до дозы $\Phi=(7-10) \times 10^{17}$ ион/см²

Из представленного рисунка следует, что рассматриваемая модель дает удовлетворительное совпадение с экспериментальными результатами и свидетельствует о преобладающей роли процессов обмена энергией между внедренным атомом и атомами подложки при облучении пучком ионов с широким энергетическим спектром.

Композиция «многослойная пленка-поликристаллическая подложка». В многослойной пленке процесс ионного перемешивания несколько усложняется из-за перераспределения энергии смещенных атомов, что приводит к перемешиванию атомов между слоями.

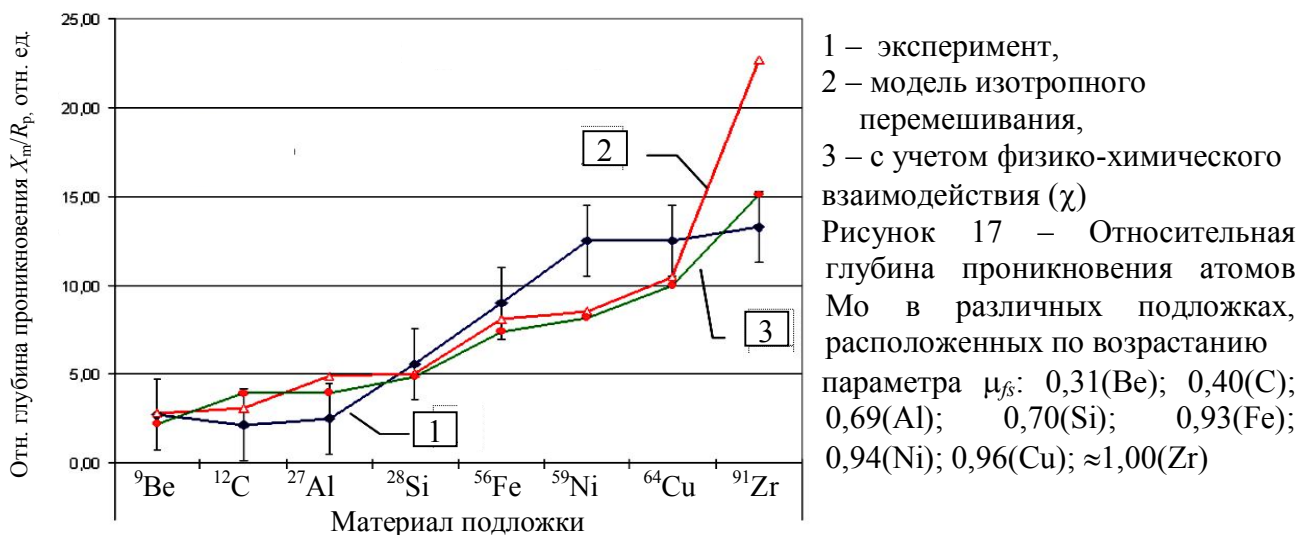
Из представленных на рисунке 16 зависимостей $C(x)$ следует, что рассматриваемая модель дает удовлетворительное совпадение с экспериментальными результатами и может свидетельствовать о преобладающей роли процессов обмена энергией между внедренным атомом и атомами подложки при облучении ПИ-ШЭС. Однако, если для «легких» атомов (Be, Al и др.) наблюдается достаточно хорошее совпадение эксперимента с расчетом, то для случая проникновения атомов со средней и большой массой наблюдается существенно различие как при легировании «легких» подложек, так и «тяжелых». Поэтому были рассмотрены различные физико-химические механизмы взаимодействия между атомами.

В качестве параметра физико-химического взаимодействия была выбрана величина электроотрицательности χ атомов (модель Полинга), которая позволила более точно описывать относительную максимальную глубину внедрения X_m/R_p :

$$\frac{X_m}{R_p} = C_o \frac{M_i M_f}{(M_i + M_f)^2} \times \left[0,202 \frac{F_q(x) \Phi \mu_{is}}{N_o E_d (1 - \mu_{fs})} \right]^{0,3} \times \Phi(|\Delta \chi|^n), \quad (15)$$

где $\Phi(|\Delta \chi|^n) = \sum_{k=0}^{k=2} A_k \chi_k^{n_k}$; A_k – коэффициенты, зависящие от материала пленки; χ_o , χ_l – электроотрицательность материала подложки и пленки, соответственно.

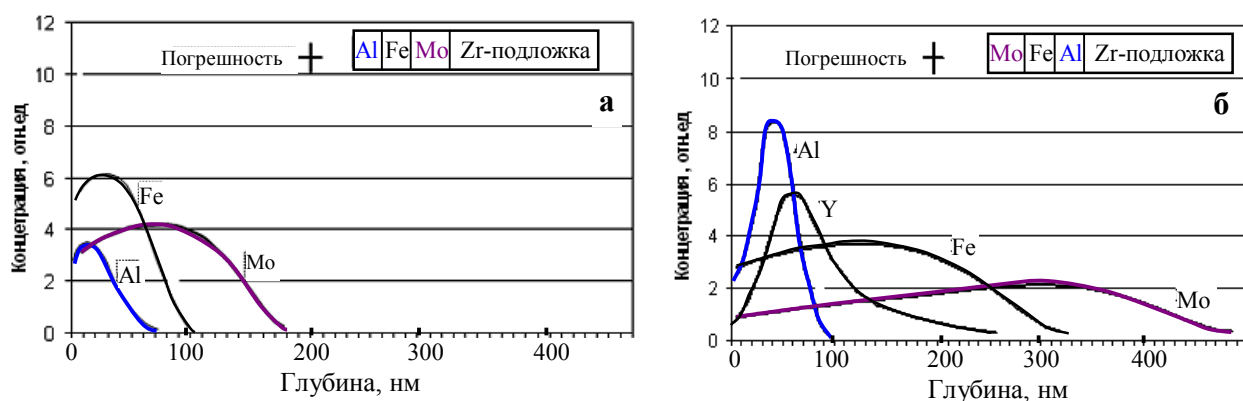
На рисунке 17 представлены значения величины X_m/R_p , измеренные с помощью ВИМС и рассчитанные по приведенному выражению для атомов Мо в ряде матриц, которые иллюстрируют удовлетворительное описание проникновения атомов молибдена в циркониевую подложку (рисунок 17, кривая 3) с учетом физико-химического взаимодействия.



В зависимости от расположения слоев возможно повышение эффективности ионного перемешивания и внедрения атомов пленок в матрицу – когда S_p внешнего слоя уменьшается [S_p (Al на Zr) = $2 \pm 0,3$ ат./ион, S_p (Мо на Zr) = $1 \pm 0,3$ ат./ион]. В качестве примера на рисунке 18 представлены результаты измерения распределения внедренных атомов Al, Fe, Мо, Y в поликристаллическом цирконии марки 100, из которого видно, что в результате ионного перемешивания легирующие атомы

проникают в глубь Zr-подложки на глубины до 80–100 нм.

Максимумы распределения для атомов Al, Fe, Mo, Y (рисунок 18а) находится на глубинах соответственно 25, 30 и 80 нм, при этом содержание внедренных атомов составляет величины 0,8; 2,0 и 1,5 ат.%, т.е. выше предела растворимости в цирконии. В случае оптимального расположения слоев пленок (рисунок 18б) возможно существенное увеличение глубины проникновения легирующих атомов до 300–500 нм, при этом их содержание составляет величину до 0,5–1 ат.%, а общая концентрация одновременно внедренных атомов достигает величин 3–5 ат.%. Необходимо отметить менее эффективное внедрение атомов Y по сравнению с атомами Al, Fe, Mo.



а – расположение слоев в трехкомпонентной пленке Al-Fe-Mo–Zr-подложка;

б – расположение слоев в трехкомпонентной пленке Mo-Fe-Al–Zr-подложка

Рисунок 18 – Распределение одновременно внедренных атомов Al, Fe, Mo, Y из многослойной пленки в поликристаллический цирконий марки 100

В качестве параметра оценки эффективности ионного перемешивания может быть использовано выражение $B = \langle X_m \rangle^2 / \Phi \cdot F_q$, где $\langle X_m \rangle$ – максимальная глубина внедрения атомов, Φ – доза облучения, F_q – энерговыделение в материале подложки. Из приведенного выражения следует, что повышение эффективности ионного перемешивания состоит в увеличении глубины проникновения легирующих атомов при одновременном уменьшении дозы облучения и снижении энерговыделения в подложке F_q .

В таблицах 7–10 приведены рассчитанные значения параметра B для средних энергий пучка ионов $\langle E \rangle = 5, 10$ и 20 кэВ и величины электроотрицательности для систем «пленка-подложка». Как следует из представленных данных (в рассматриваемом интервале энергии от 1 до 30 кэВ) параметр B и максимальная глубина проникновения атомов пленки X_m растут с повышением энергии облучения и при уменьшении энерговыделения F_q в подложке. Исключение составляют атомы Fe и Mo в Zr, для которых характерны очень большие значения X_m и B при высоких величинах F_q , что частично связано с высокой диффузионной подвижностью атомов Fe и Mo в цирконии.

Таблица 7 – Энерговыведение в подложке (Ar^+ , $\langle E \rangle = 5$ кэВ, $\Phi = 4 \times 10^{17} \text{см}^{-2}$) и эффективность ионного перемешивания B

Атомы пленки	Материал подложки	X_m , нм	$\Phi \times F_{q3}$, эВ/нм ³	$B \times 10^{-3}$, нм ⁵ /эВ
Al	Be	62	1,9	1,9
Ti		92	2,4	3,6
Mo		62	3,1	1,2
Al	Cu	28	6,5	0,1
Fe		46	7,9	0,3
Mo		31	8,4	0,1
Al	Zr	62	5,6	0,7
Fe		185	6,6	5,2
Mo		308	11,2	8,4

Таблица 9 – Энерговыведение в подложке (Ar^+ , $\langle E \rangle = 20$ кэВ, $\Phi = 1 \times 10^{17} \text{см}^{-2}$) и эффективность ионного перемешивания B

Атомы пленки	Материал подложки	X_m , нм	$\Phi \times F_{q3}$, эВ/нм ³	$B \times 10^{-3}$, нм ⁵ /эВ
Al	Be	162	0,5	54,2
Ti		244	0,6	100,5
Mo		162	0,8	34,5
Al	Cu	73	1,6	3,3
Fe		122	2,0	7,5
Mo		81	2,1	3,1
Al	Zr	162	1,4	19,0
Fe		487	1,6	144,7
Mo		812	2,8	235,3

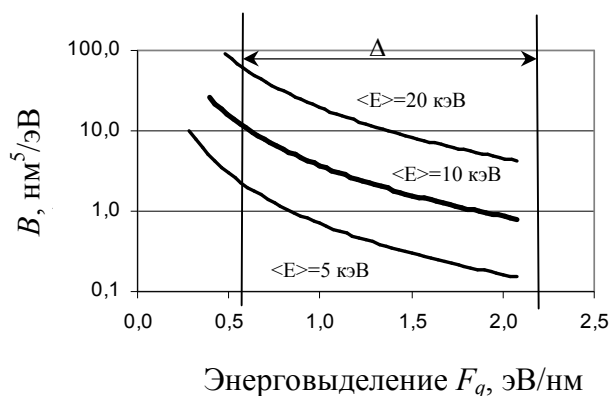
Таблица 8 – Энерговыведение в подложке (Ar^+ , $\langle E \rangle = 10$ кэВ, $\Phi = 2 \times 10^{17} \text{см}^{-2}$) и эффективность ионного перемешивания B

Атомы пленки	Материал подложки	X_m , нм	$\Phi \times F_{q3}$, эВ/нм ³	$B \times 10^{-3}$, нм ⁵ /эВ
Al	Be	100	1,0	10,3
Ti		150	1,2	19,0
Mo		100	1,5	6,5
Al	Cu	45	3,2	0,6
Fe		75	3,9	1,4
Mo		50	4,2	0,6
Al	Zr	100	2,8	3,6
Fe		300	3,3	27,4
Mo		500	5,6	44,6

Таблица 10 – Отношение атомных радиусов внедряемых элементов и атомов матрицы (r_f/r_s), электроотрицательность элементов χ и их разность $|\Delta\chi|$, ед. Полинга

Атомы пленки	Материал подложки	r_f/r_s	χ_f	χ_s	$ \Delta\chi $
Al	Be	1,30	1,61	1,57	0,04
Ti		1,43	1,54	1,57	0,03
Mo		1,44	2,16	1,57	0,59
Al	Cu	1,16	1,61	1,9	0,29
Fe		1,10	1,83	1,9	0,07
Mo		1,28	2,16	1,9	0,26
Al	Zr	0,84	1,61	1,33	0,28
Fe		0,80	1,83	1,33	0,50
Mo		0,93	2,16	1,33	0,83

На рисунке 19 представлено изменение параметра B от величины энерговыведения в подложке для трех значений средних энергий ионов $\langle E \rangle = 5, 10, 20$ кэВ, которые иллюстрируют рост B с уменьшением F_q для каждого значения $\langle E \rangle$. При этом увеличение B с ростом $\langle E \rangle$ от 5 до 10 кэВ ниже, чем от 10 до 20 кэВ. Однако увеличение энергии ионов приводит к росту скорости распыления и, следовательно, общее количество внедренных атомов в матрицу снижается.



Δ – область энерговыведений, реализованных в экспериментах
Рисунок 19 – Зависимость параметра эффективности ионного перемешивания B от энерговыведения в подложке при облучении пучком ионов Ar^+ с энергиями $\langle E \rangle = 5, 10, 20$ кэВ

Одним из возможных, путей реализации оптимальных условий легирования методом ионного перемешивания может быть одновременное облучение ионами двух масс (легких и тяжелых). Например, облучение двухкомпонентным пучком ионов $\text{He}^+ + \text{Ar}^+$ (соответственно M_{11} и M_{12}) с одной стороны снижает величину F_q , а с другой стороны уменьшает скорость распыления, т.к. эффективная масса пучка уменьшается как $M = (c_1 M_{11} + c_2 M_{12})$, где c_1 и c_2 – относительное содержание в пучке ионов с атомными массами соответственно M_{11} и M_{12} .

Важным условием глубокого проникновения внедренных атомов в материал подложки является возможность образования твердого раствора. Для оценки величины физико-химического взаимодействия между внедряемыми атомами и атомами матрицы и возможности образования твердого раствора могут быть величины электроотрицательности и отношения их атомных радиусов r_s/r_f . Например, диаграммы Даркена-Гури-Суда (критерий ДГС) позволяют сделать вывод о возможности образования твердых растворов при легировании методом ионного перемешивания, если отношения атомных радиусов r_f/r_s находятся в пределах от 0,80 до 1,40 (r_f – радиус атомов пленки, r_s – радиус атомов подложки) и разности величин их электроотрицательности $\Delta\chi \leq \pm 0,5$ ед. Полинга.

В таблице 10 приведены отношения атомных радиусов внедряемых элементов Al, Ti, Fe, Mo матриц Be, Cu, Zr и величины их электротрицательности. Условие образования твердого раствора (критерии ДГС) выполняются в Be-матрице при легировании атомами Al и Ti; в Cu-матрице – для Al, Fe, Mo; в Zr-матрице для атомов Al и Fe.

Однако глубокое проникновение внедряемых атомов в матрицы при ионном перемешивании наблюдается для всех приведенных атомов трехслойной пленки (Al, Fe, Mo), что, по-видимому, связано с особенностями перераспределения внедряемых атомов в процессе легирования под облучением пучком ионов с широким энергетическим спектром и изменения параметров модифицируемого слоя матрицы, например, увеличение межплоскостных расстояний вследствие образования нанопор или формирования градиента механических напряжений.

Таким образом, для повышения эффективности процесса ионного перемешивания необходимо учитывать следующее:

- скорость распыления пленки и легированного слоя матрицы;
- выбирать оптимальную толщину пленки и расположение слоев в многослойной пленке;
- выбирать оптимальную среднюю энергию ионов, форму энергетического спектра, ток пучка, состав ионов в пучке, температуру облучения $T < 100$ °C;
- выбирать оптимальную дозу облучения для получения интерметаллидных соединений или градиентных слоев в поликристаллической матрице.

В шестой главе изложены материалы практического применения ионного модифицирования материалов методом ионного перемешивания под воздействием пучков ионов с широким энергетическим спектром. На примере сплавов циркония Э110 и Э635 изучено изменений состояний и свойств приповерхностных слоев образцов в результате ионно-лучевой обработки (очистка, полировка) и легирования рядом атомов (Al, Fe, Mo, Y) поверхности методом ионного перемешивания под воздействием пучка ионов аргона с широким энергетическим спектром. Показано, что в результате воздействия пучков ионов с широким энергетическим спектром в приповерхностном слое формируется однородный модифицированный слой, способствующий повышению ряда важных эксплуатационных свойств оболочек твэлов (повышение коррозионной стойкости, износостойкости и оптических свойств в инфракрасном диапазоне длин волн).

Повышение коррозионной стойкости циркониевых сплавов

Процессы коррозии циркония и его сплавов в воде и паре при повышенных температурах в общем случае характеризуются наличием двух периодов – «допереломного» и «послепереломного». Толщину оксидной пленки, образующейся за время t , можно упрощенно описать следующим выражением, состоящим из нескольких стадий:

$$z(t) = \sum_{i=1}^2 k_i \times t_i^{n_i}, \quad (16)$$

где k_i и n_i – константы, для «допереломного» периода $n \approx 0,5$, а для «послепереломного» периода – $n \approx 0,5-1,0$.

Процесс образования оксидной пленки в «допереломный» период описывается параболической зависимостью. Эта пленка, имеющая «черный» цвет, состоит из нестехиометрического диоксида ZrO_{2-x} .

Поток анионов кислорода в начальный период окисления поверхности циркониевого сплава очень велик и изменяется со временем и формирование барьерного слоя (недоокисленные формы циркония разного фазового состава) происходит на нелинейном (кубическом или квадратичном) участке кривой привес-время. По окончании формирования барьерного слоя и с началом роста оксидного слоя поток анионов (O^{2-} и других окислителей) через растущий оксидный слой падает пока не сравнивается по величине со встречным потоком катионов циркония через барьерный слой. При этом транспорт анионов O^{2-} к реакционной зоне превышает участие анионов в реакции $Zr^{4+} + 2O^{2-} \Rightarrow ZrO_2$.

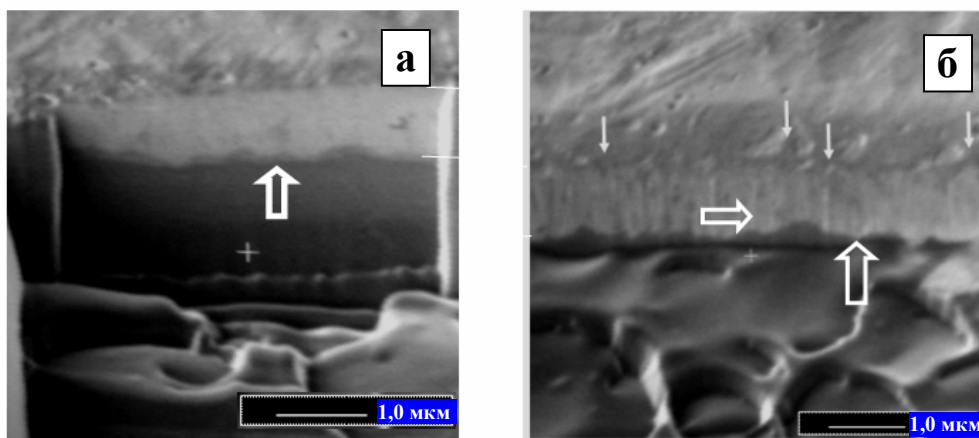
Одним из способов повышения коррозионной стойкости сплавов является повышение защитных свойств самих оксидных пленок. Их рост на цирконии и его сплавах лимитирован скоростью миграции атомов кислорода из пароводяной среды к поверхности раздела «оксид-металл». В зависимости от состава сплава и морфологии оксидной пленки процесс миграции атомов кислорода может идти как по диффузионному механизму, так и по коротким путям за счет их проникновения по

дефектам в самой оксидной пленке.

Проведенный автором расширенный поиск оптимального состава легирующих атомов для сплавов циркония Э110 и Э635 завершился выбором атомов Al, Fe, Mo, Y. Легирование выполнено методом ионного перемешивания при облучении композиции «четырёхслойная пленка – циркониевая подложка» пучком ионов Ag^+ с широким энергетическим спектром (средняя энергия ионов в пучке 10 кэВ, интервал энергий 3,0–17,5 кэВ). Коррозионные испытания проведены в пароводяной среде (давление 20 МПа, температура 350°C) в течение до 5000 ч.

Изучение состояния оксидных пленок показало, что на начальной стадии окисления на ионно-модифицированных образцах (рисунок 20а) формируется однородная оксидная пленка с псевдомоноткристаллической (аморфной) структурой, при этом фронт окисления выравнивается (на рисунке 20а положение фронта отмечено вертикальной стрелкой). Барьерный слой образуется на ранних стадиях роста окисной пленки, и он содержит значительное число зерен низших оксидов циркония: ZrO и Zr_2O_3 . У каждого из этих соединений своя структура решетки и в целом они находятся в метастабильном состоянии.

На образцах, находящихся в исходном состоянии, оксидная пленка имеет столбчатую структуру (на рисунке 20б горизонтальная стрелка) и неровный фронт окисления.



а – образец легирован атомами Al, Fe, Mo, Y; б – образец в штатном состоянии

Рисунок 20 – Поперечное строение оксидной пленки на поверхности оболочки из сплава Э110 (время окисления 600 ч, 17 МПа, 350°C)

Результаты исследования влияния модифицирования поверхности циркония и его сплавов Э110 и Э635 на коррозионную стойкость в пароводяной среде при температуре 350°C однозначно свидетельствуют о том, что коррозионный процесс протекает также нелинейно во времени. В начале испытаний (до 600 ч) коррозионный процесс модифицированных материалов характеризуется большой скоростью, большим привесом и толщиной оксидной пленки. При временах окисления выше 600 ч одновременное легирование материалов Al+Fe+Mo+Y методом ионного перемешивания приводит к замедлению коррозии. Причем для сплава Э635 этот эффект заметнее, чем для сплава Э110. Для описания такого поведения

модифицированных сплавов предложена следующая модель развития процесса коррозии.

Ионное модифицирование сплавов циркония сопровождается замедлением процесса роста оксидной пленки вследствие, во-первых, уменьшения шероховатости поверхности, т.е. уменьшение площади реагирующей поверхности, что уменьшает количество сорбируемых ионов O^- и, во-вторых, торможения взаимодействия кислорода с компонентами сплава и внедренными атомами.

Экспериментально показано, что ионное облучение поверхности сплавов в режиме полировки приводит к существенному снижению шероховатости поверхности, что предопределяет образование достаточно ровной поверхности раздела «оксид-металл» для растущего оксида и, в этом случае, заметно снижается количество дефектов в растущей пленке на границе «оксид-металл».

Действие на окисление циркония внедренных атомов Al, Fe, Mo, Y можно представить в виде, по меньшей мере, двух независимых процессов. Во-первых, ионная бомбардировка и «внедрение» атомов в подложку приводят к накоплению смещений атомов Zr в матрице, разрыву межуатомных связей поверхностных атомов, т.е. повышению уровня свободной энергии атомов. Во-вторых, в результате внедрения атомов в приповерхностном слое глубиной до $(2-3) \times 10^3$ нм подложки создаются значительные внутренние (боковые) напряжения, обусловленные дилатацией решетки внедренными атомами. Характер распределения внутренних напряжений в матрице сплава при имплантации можно описать следующей функцией (интегрирование проводится по толщине имплантированного слоя от 0 до z_t):

$$\sigma = \sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \frac{E}{1-\nu} \left[-\varepsilon_0 + \frac{1}{z_t} \int_0^z \varepsilon_0 dz + \frac{12z}{z_t^3} \int_0^z \varepsilon_0 z dz \right], \quad (17)$$

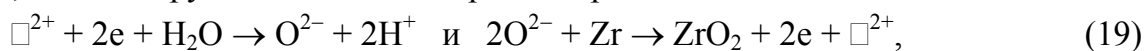
где E – модуль Юнга, ν – коэффициент Пуассона; ε_0 – объемная деформация элементарного объема.

Величина ε_0 определяется выражением, характеризующим разность двух слагаемых – произведения энергии образования внедренного атома – H_M на концентрацию атомов – C_M и произведения энергии образования вакансий – H_V на концентрацию вакансий – C_V :

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{E} [H_M C_M(z) - H_V C_V(z)]. \quad (18)$$

Качественный характер (эпюра) сжимающих внутренних напряжений в имплантированном слое показан на рисунке 21. Широкая зона сжимающих напряжений лежит в области максимумов залегания атомов Al, Fe, Mo и Y.

На начальной стадии окисления, по классической схеме окисления циркония и его сплавов, молекулы H_2O адсорбируются поверхностью образца и, захватывая электроны, диссоциируют на ионы кислорода и протоны:



где $\square$ – анионная (кислородная) вакансия, e – электрон в решетке ZrO_2 .

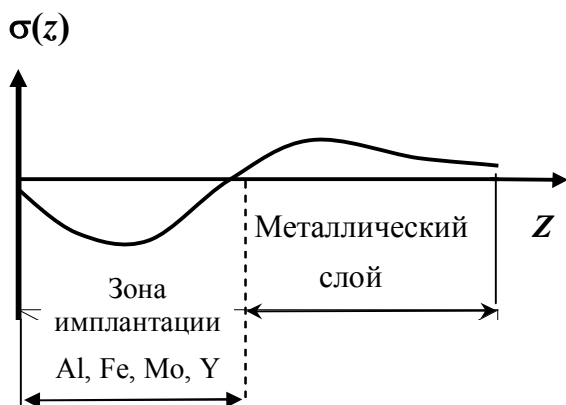


Рисунок 21 – Эпюра распределения внутренних напряжений в зоне имплантации металла

Далее кислород растворяется в металле, образуя ZrO , и когда его концентрация в поверхностном слое достигает ~ 30 ат.%, (~ 7 мас.%), на поверхности образца возникает оксидная пленка ZrO_2 . Вновь образующиеся ионы O^{2-} диффундируют сквозь пленку и, достигая металла, наращивают ее толщину. На исходных образцах циркония пленка прорастает в металл в виде столбчатых кристаллитов.

На модифицированных образцах «разрыхленная», активированная поверхность в начале процесса окисления способствует на начальном этапе более активному взаимодействию коррозионного кислорода с атомами циркония, чем на немодифицированной поверхности. Это приводит к понижению уровня свободной энергии атомов в системе $Zr-O_2$, а внутренние сжимающие напряжения способствуют деформационному «втягиванию» ионов O^{2-} внутрь металла, причем направленный поток ионов J можно оценить по формуле:

$$J = \frac{4\nu}{E} C_{O_2} D^I \frac{rw}{\rho kT} \frac{d\sigma}{dz}, \quad (20)$$

где $\frac{d\sigma}{dz}$ – градиент внутренних напряжений; $2r$ – межуатомное расстояние в цирконии; D^I – коэффициент диффузии кислорода в цирконии; w – энергия активации диффузии; C_{O_2} – концентрация кислорода в поверхностном слое; ρ – константа.

В начальной стадии коррозии наиболее важными являются процессы и реакции, протекающие на поверхности металла, т.к. при коррозии циркониевых сплавов в водных средах образуются оксидные пленки, поверхностные слои которых полностью состоят из смеси ZrO_2 и оксидов легирующих компонентов, т.е. каждый компонент сплава окисляется независимо друг от друга.

Условия роста оксидной пленки таковы, что коррозионный фронт достаточно равномерно продвигается в глубь материала, формируя, как показано выше, однородную квазимонокристаллическую (или аморфную) пленку. Движущая сила коррозионного процесса определяется избытком свободной энергии атомов ($\Delta G = \Delta G_{хим} + \Delta G_{упр}$) металла, при значительном вкладе упругой составляющей свободной энергии вследствие искажений кристаллической решетки. Однако, в процессе роста оксидной пленки происходит заметное оттеснение внедренных атомов Fe и Mo из оксида на границу раздела «оксид-металл». Оттеснение атомов Al и,

особенно Y, более слабое по сравнению с Fe и Mo вследствие высокого сродства иттрия и алюминия к кислороду [$\Delta G(Y_2O_3) = -996$, $\Delta G(Al_2O_3) = -865$, $\Delta G(MoO_3) = -812$, $\Delta G(Fe_2O_3) = -452$ кДж/г-ат.Ме], сравнимого со сродством к кислороду циркония – $\Delta G(ZrO_2) = -1145$ кДж/г-ат.Ме. Оттесняемые примеси фактически образуют псевдосплав с новым химическим составом, обогащенным внедренными элементами и тормозят процесс продвижения кислорода и фронта окисления вглубь металла. Одновременно с ростом оксидной пленки протекает процесс релаксация внутренних напряжений и, следовательно, уменьшается движущая $-\Delta G_{упр}$ относительно быстрого роста оксида. В рассматриваемом случае согласно теории окисления Вагнера-Хауффе твердотельная химическая реакция идет в тонком реакционном слое толщиной $d_{реак}$ и скорость роста оксидного слоя может быть записана в виде:

$$\frac{d[z_{ZrO_2}]}{dt} = k_+[Zr^{4+}] \times [O^{2-}]^2, \quad (21)$$

где k_+ – константа потока катионов в зону реакции.

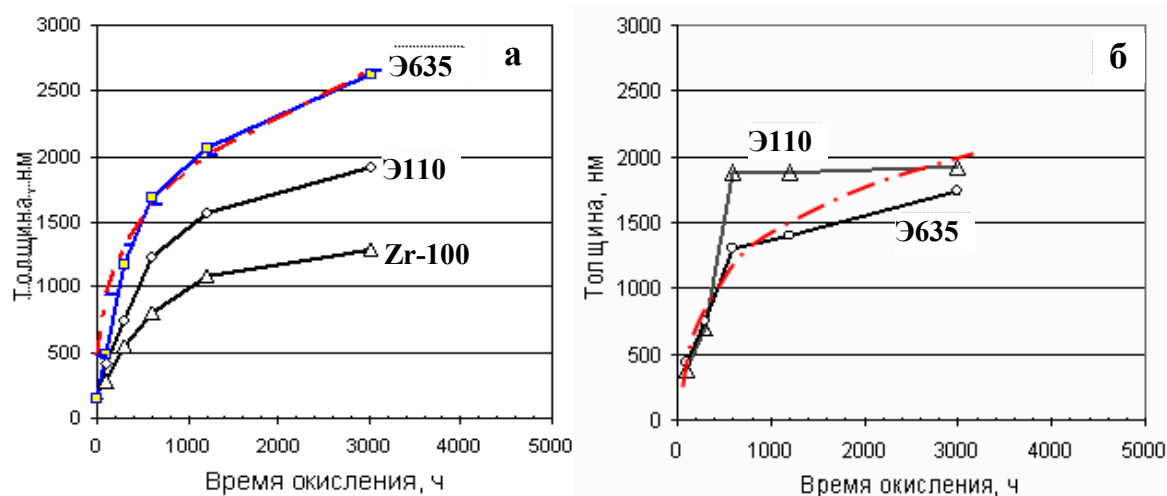
При этом анионы кислорода в реакционной зоне окисляют не только катионы циркония, но и все легирующие элементы, входящие и ионно-внедренные в металлический сплав. Для каждого из них может быть записано уравнение аналогичное (21), т.е. они выступают в качестве "конкурентов" Zr и тем самым замедляют рост пленки (при определенных концентрациях уменьшают количество анионов O^- взаимодействующих с Zr).

Накопление оттесняемых внедренных атомов на фронте образования оксида и релаксация напряжений вызывают изменение кинетики роста пленки, торможение процесса фронтального роста оксидной фазы. Механизм такого торможения, по-видимому, сродни процессу образования ячеистой структуры. Рост оксидной фазы в условиях накопления внедренных атомов вблизи межфазной границы изменяет фронтальный рост оксида на локальный рост, который начинается с образования морфологической неустойчивости на относительно ровной межфазной границе раздела в виде выступа оксидной фазы в металл. Этот выступ является зародышем зерна (кристаллита) оксида, на фронте которого скапливается такое количество внедренных атомов, что продвижение фронта прекращается – внедренные атомы тормозят диффузию кислорода. Избыток внедренных атомов на фронте диффузионным образом перераспределяется на боковые поверхности зародыша оксида, окружая его. Так формируется мелкое зерно оксида.

Рядом растущие зерна попадают в аналогичные условия. После диффузионного перераспределения внедренных атомов с фронта на боковые стороны открывается путь движению кислорода в металл. Накопление кислорода в локальных местах металла приводит к образованию оксидной фазы, из которой внедренных атомов вытеснены на периферию зерна и сдерживают рост зерна. Так формируется мелкокристаллический оксид и тормозится процесс окисления циркония.

На рисунке 22 представлены кинетические кривые роста толщины оксидной пленки на исходных (рисунок 22а) и ионно-модифицированных образцах

(рисунок 22б). Установлено, что при больших временах коррозионных испытаний модифицированных сплавов Э110 и Э635 формирование оксидной пленки на поверхности идет по близким процессам, и свойства оксидных пленок в основном определяются условиями ионного легирования.



а – в исходном состоянии, б – после ионного легирования Al, Fe, Mo (штриховой линией приведен ход степенной зависимости $\sim t^n$ при $n=0,33$)

Рисунок 22 – Изменение толщины оксидных пленок, выросших на поверхности циркония и его сплавов (данные привесов)

В процессе окисления происходит диффузионное перераспределение по глубине оксида внедренных атомов, образуются дополнительные максимумы их концентраций на глубинах до 3 мкм (рисунок 23).

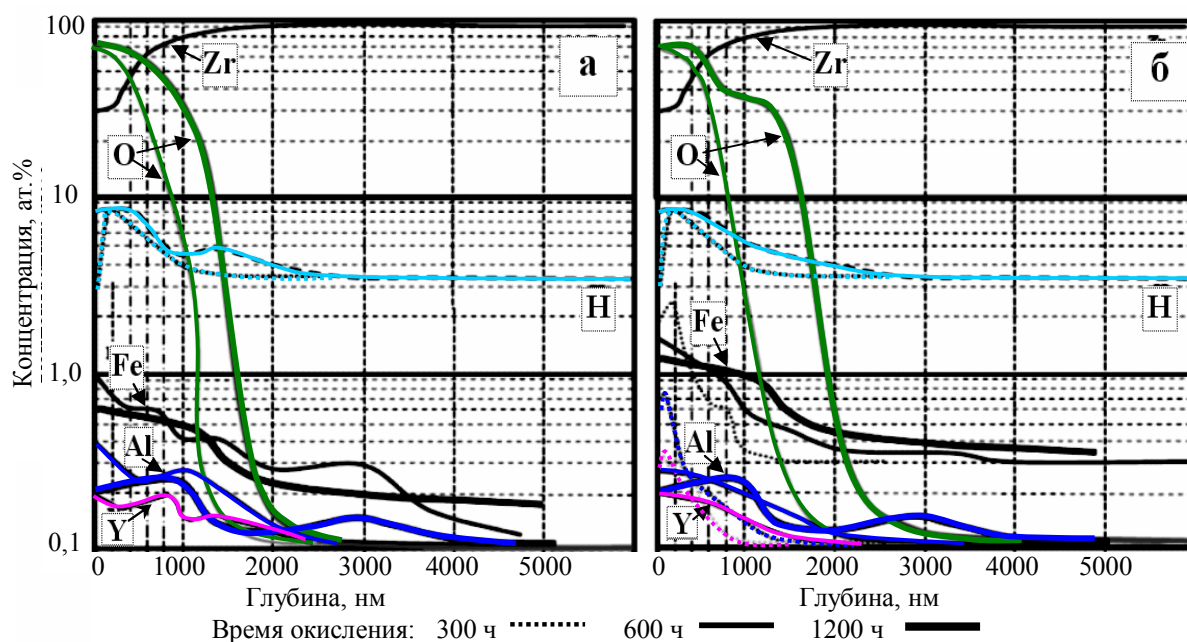


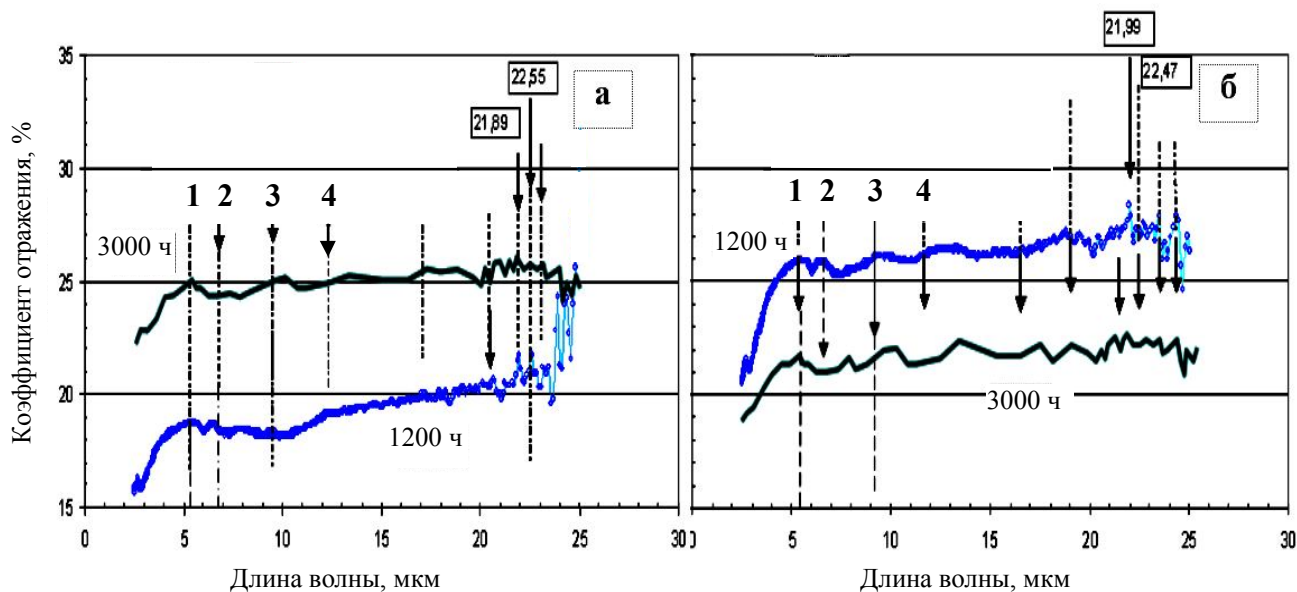
Рисунок 23 – Распределение внедренных атомов по глубине оксидной пленки в сплавах Э110 (а) и Э635 (б), одновременно легированных атомами AlFeMoY (содержание атомов H_2 приведено в отн. ед. для 300 и 600 ч)

С увеличением времени окисления наблюдается перераспределение внедренных атомов вглубь материала, при этом типичная куполообразная форма (рисунок 23а – время испытаний 600 ч) трансформируется в более сложное распределение. Аналогичная картина наблюдается и на образцах сплава Э635 (рисунок 23б).

Распределение содержания атомов кислорода также имеет некоторую неоднородность, которая в большей степени проявляется для сплава Э635 (время испытаний 1200 ч) и находится на глубине 800–1600 нм. Необходимо подчеркнуть, что толщина оксидной пленки на сплаве Э635 несколько выше, чем на сплаве Э110.

Для выявления особенностей состояния оксидных пленок на металлической подложке была разработана и использована методика измерения оптических параметров оксидных пленок. В качестве наиболее информативной величины была предложена величина коэффициента отражения электромагнитной волны от системы «оксид-металл» $R(\lambda)$ в интервале длин волн 1–30 мкм.

Типичные ИК-спектры отражения от окисленной поверхности легированных образцов после коррозионных испытаний в течение 1200 и 3000 ч представлены на рисунке 24. Из сравнения спектров видно, что с увеличением времени окисления появляются новые максимумы. Часть пиков на спектре отражения удается идентифицировать как соответствующие соединениям типа Me-OH, CH_2 и $\text{Fe}(\text{CO})_x$.

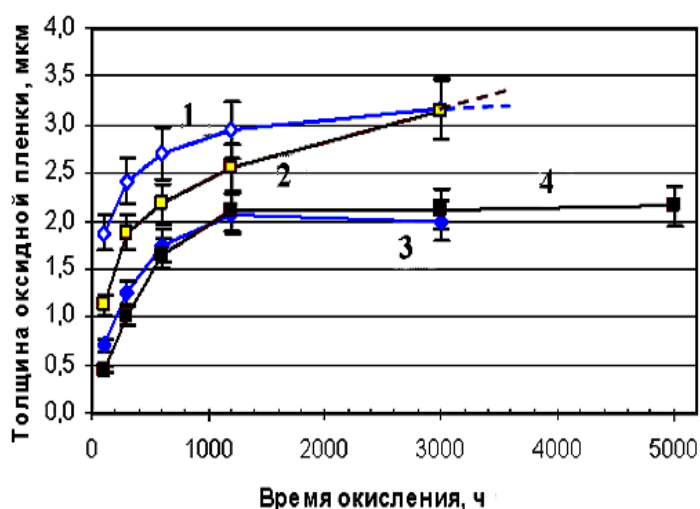


а – сплав Э635, б – сплав Э110; 1 – 5,46 мкм, $\text{Fe}(\text{CO})_x$; 2 – 6,90 мкм, CH_2 деформирована; 3 – 9,09 мкм, группа Me-OH (где Me – атомы металла), деформирована, 4 – 11,9 мкм, ZrO_2
 Рисунок 24 – Спектры отражения в ИК-области от оксидной пленки на ионно-модифицированных образцах сплавов циркония после коррозионных испытаний в течение 1200 и 3000 ч (измерения выполнены при нормальном угле падения первичной волны и угле регистрации отраженной волны – 45°)

Анализ полученных результатов позволяет предполагать, что оксидные пленки на модифицированных образцах более избирательно захватывают атомы водорода и кислорода, и это может быть эффективным механизмом торможения их проникновения на границу «металл-оксид».

Поскольку оксид прозрачен в интервале длин волн 0,2–10 мкм, показатель преломления может быть определен как $n = (1+R^{0,5})/(1-R^{0,5})$ и по его величине можно судить о плотности оксидной пленки, т.е. о наличии микропор и нарушении «сплошности» в ней. Если толщина пленки соизмерима с длиной волны падающего светового потока λ (или больше), то по интерференционным «минимумам» возможно определение средней толщины пленки $z_t = 0,25\lambda(2k+1)$, где k – число ($k = 1, 2, 3, \dots$).

При временах окисления более 600 ч толщина оксидных пленок составляет единицы микрометров, то методами ИК-спектроскопии возможно определение толщины оксидных пленок с высокой точностью, и погрешность не превышает точности измерения положения пика отражения $\pm 0,025$ мкм. На рисунке 25 представлены зависимости изменения толщины оксидных пленок образцов сплавов Э110 и Э635 в исходном состоянии и легированных атомами Al+Fe+Mo. В интервале времен окисления 100–1200 ч толщина пленок на исходной поверхности сплава Э110 выше, чем на поверхности сплава Э635 (рисунок 25, кривые 1 и 2, соответственно).



- 1 – Э110 в исходном состоянии,
- 2 – Э635 в исходном состоянии,
- 3 – Э110 легирован атомами AlFeMo,
- 4 – Э635 легирован атомами AlFeMo

Рисунок 25 – Изменение толщины пленки от времени окисления в пароводяной среде образцов циркониевых сплавов, определенное по интерференционным пикам ИК-спектров отражения

При временах окисления выше 1200 ч изменение толщины пленки снижается, причем у Э110 это изменение оказывается ниже по сравнению с Э635. Как видно из рисунка 25, кинетика роста оксидных пленок на ионно-легированных образцах сплавов отличается от её роста на образцах в исходном состоянии. Кинетика роста оксидной пленки $z(t)$ на ионно-легированной поверхности для обоих сплавов различается в пределах измерений (рисунок 25, кривые 3 и 4), а при временах окисления выше 1200 ч скорость роста значительно замедляется и может быть представлена зависимостью для обоих сплавов $z(t) = a_1 \ln(t) + a_2 t^{n_1} + a_3 t^{n_2} + a_4$, где n_1 и n_2 – показатели степени. Выявленная закономерность вида $z(t) \sim \ln(t)$ свидетельствует о том, что на ионно-легированной поверхности образуются оксидные пленки с повышенными защитными (антикоррозионными) свойствами.

Таким образом, из представленных данных следует, что метод оптической инфракрасной спектроскопии может быть применен для изучения кинетики роста и структурных особенностей оксидных пленок на металлической поверхности.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Создана методика получения 3-компонентных пучков ионов с широким энергетическим спектром, включая средства измерения параметров пучков, которая продемонстрирована в конкретных исследованиях ионной обработки поверхности материалов атомной техники.
2. Получена совокупность экспериментальных данных по значениям коэффициентов распыления материалов и сплавов, легированию и распределению в приповерхностных слоях материалов атомов из осажденных на их поверхность пленок (однослойных и многослойных) при облучении пучками ионов с широким энергетическим спектром.
3. Предложены методики расчета коэффициентов распыления материалов, однослойных и многослойных пленок на поверхности поликристаллических образцов и методика легирования приповерхностных слоев материалов в процессе ионного перемешивания в композициях «пленка-подложка» при облучении пучком ионов с широким энергетическим спектром.
4. При анализе и обобщении экспериментальных данных выявлены следующие особенности:
 - при внедрении атомов в подложку из многослойной пленки процесс перемешивания идет во всех слоях, что может способствовать синтезу интерметаллидных соединений в подложке;
 - в расчетах эффективного коэффициента распыления материалов при облучении многокомпонентным пучком ионов с широким энергетическим спектром необходимо учитывать вклад неупругого рассеяния;
 - предложен критерий эффективной ионной очистки поверхности материалов от сорбированных примесей в виде отношения коэффициентов распыления атомов примеси и подложки ($S_{pf}/S_{ps} > 1$).
5. В рамках модели изотропного перемешивания установлено, что изменение величины относительной глубины проникновения внедренных атомов пленки (X_m/R_p) при облучении композиции «пленка-подложка» пучком ионов Ag^+ с широким энергетическим спектром описывается с учетом эффективности сохранения собственной энергии внедренного атома и физико-химического взаимодействия с его окружением, при этом максимальная глубина проникновения внедренных атомов пленок линейно зависит от дозы облучения.
6. Предложена модель повышения сопротивления окислению сплавов циркония в перегретой воде путем ионного модифицирования приповерхностного слоя сплавов циркония, основанного на уменьшении шероховатости поверхности в результате ионного распыления и замедлении диффузии кислорода в сплаве легирующими атомами Al, Fe, Mo, Y, внедренными в режиме ионного перемешивания.

7. На основе результатов коррозионных испытаний в воде при температуре 350–400⁰С на временной базе до 5000 ч модифицированных циркониевых сплавов Э110 и Э635 установлено, что кинетика роста оксидной пленки определяется в основном структурно-фазовым состоянием модифицированного слоя и слабо зависит от состава сплава, что повышает значимость модифицирования с позиций эксплуатации сплавов.
8. Установлено, что в процессе окисления сплавов циркония в перегретой воде на временах 600–1000 ч на модифицированном слое поверхности формируется оксидная пленка, имеющая двухслойную структуру: внешний слой – пористый оксид (толщиной до 0,2–0,4 мкм), внутренний слой – мелкокристаллический защитный оксид (размер кристаллитов менее 0,1–0,3 мкм) с преимущественно моноклинной кристаллической решеткой, который контактирует с диффузионной зоной кислорода в сплаве (толщиной до 0,2 мкм), содержащей вытесненные внедренные атомы и тормозящей процесс окисления.
9. На основе метода ИК-спектроскопии высокого разрешения разработаны методики неразрушающего контроля фазового состояния, толщины оксидов на металлических поверхностях и показано, что на ионно-легированной поверхности сплавов циркония формируются однородные оксидные пленки с пониженной концентрацией дефектов.

Список основных публикаций

1. Калин Б.А., **Волков Н.В.**, Аталикова И.Х., Рыбалко В.Ф. и др. Распыление и перемешивание систем «пленка-подложка» при воздействии полиэнергетического пучка ионов Ar^+ со средней энергией 10 кэВ. // Известия РАН. Серия: Физическая. – 1997. – Т.62. – №7. – С.1477–1482.
2. Kalin B.A., **Volkov N.V.**, Egorov V.K. Distribution of Al, Ti, V atoms implanted into polycrystalline copper by means of ion mixing under irradiation with the beam of Ar^+ ions. // Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov. – 2000. – №1. – P.13–16.
3. Kalin, B.A., **Volkov, N.V.**, Atalikova, I.Kh. Sputtering the Al, Ni, Mo and Sn films on polycrystalline substrates under irradiation with Ar^+ ion beam with mean energy of 10 keV. // Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov. – 2000. – № 2. – P.9–11.
4. Калин Б.А. **Волков Н.В.** Влияние ионного перемешивания на процесс распыления двухслойных Al-Fe пленок на бериллии при облучении полиэнергетическим пучком ионов Ar со средней энергией 10 кэВ. ВАНТ. Серия: Термоядерный синтез. – 2001. – Вып.3. – С.75–81.
5. Калин Б.А., **Волков Н.В.** Некоторые особенности распыления поликристаллических материалов при облучении систем «многослойная пленка-поликристаллическая подложка» пучком ионов Ar^+ с широким энергетическим спектром. // ВАНТ. Серия: Термоядерный синтез. – 2002. – Вып.3–4. – С.91–101.
6. Kalin B.A., **Volkov N.V.** Sputtering of multilayer coatings on polycrystalline substrates by irradiation of a poly-energy ion beam with the mean energy of 10 keV. // Izvestiya Akademii Nauk. Ser. Fizicheskaya. – 2002. – № 7. – V.66. – P.1027–1030.
7. **Волков Н.В.**, Калин Б.А. Особенности распыления многослойных Al, Ti, Fe, Mo пленок на бериллии при облучении пучком ионов He^+ и Ar^+ со средней энергией 10 кэВ. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2003. – №5. – С.38–42.

8. Калинин Б.А., Волков Н.В., Осипов В.В., Олейников И.В., Соловьев Г.И. Структура оксидных пленок, полученных на ионно-легированной поверхности циркониевых сплавов Э110 и Э635. // ФИЗХОМ. – 2004. – №1. – С.13–21.
9. Калинин Б.А., Волков Н.В. Распыление образцов Be, Cu, Fe, Mo, W при облучении пучком ионов ($H^+ + He^+$) со средней энергией 10 кэВ. // ВАНТ, серия: Термоядерный синтез. – 2004. – Вып.2. – С.72–80.
10. Калинин Б.А., Волков Н.В., Осипов В.В., Олейников И.В. Особенности легирования материалов методом ионного перемешивания при облучении систем «многослойная пленка - поликристаллическая подложка» пучком ионов Ar^+ со средней энергией 10 и 20 кэВ. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – №8. – С.48–52.
11. Калинин Б.А., Волков Н.В., Олейников И.В. Влияние интерметаллидных фаз системы Al-Ti на рельеф поверхности и распыление поликристаллических материалов (Be, Al, Ti, Cu, Fe, W) при облучении пучком ионов с широким энергетическим спектром. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – №5 – С.29–32.
12. Volkov N.V., Kalin B.A. Influence of gas content in the near surface layers on sputtering the metals under irradiation by H^+ , He ions with a mean energy of 10 and 20 keV. In the-book of 7-th WorkShop “Hydroge isotopes in metals” Portland, USA. – 2004. – P.54–100.
13. Калинин Б.А., Волков Н.В., Олейников И.В. Повышение стойкости к распылению Be, Fe, Cu путем одновременного легирования их поверхности атомами Al и Ti. // ФХОМ. – 2004. – № 2. – С.12–15.
14. Калинин Б.А., Волков Н.В., Олейников И.В. Особенности комплексного легирования поверхности металлов методом ионного перемешивания при облучении пучком ионов с широким энергетическим спектром. // ФХОМ. – 2004. – № 3. – С.25–29.
15. Олейников И.В., Калинин Б.А., Волков Н.В., Наквасин С.Ю., Тимошин С.Н., Щербаков О.В. Оптические свойства оксидных пленок, полученных на ионно-модифицированной поверхности циркония. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2006. – №10. – С.5–10.
16. Калинин Б.А., Волков Н.В., Олейников И.В., Наквасин С.Ю. Многокомпонентное легирование металлических поверхностей со сложной геометрией методом ионного перемешивания. // Известия вузов. Физика. – 2007. – Т.50. – № 9. – Приложение. С.162–166.
17. Волков Н.В., Калинин Б.А. Изменение свойств ZrO_2 -пленок при одновременном легировании атомами Al и Be методом ионного перемешивания. // Известия вузов. Физика. – 2007. – № 9. – Приложение. – С.475–478.
18. Волков Н.В., Калинин Б.А. Влияние состава рабочего газа на параметры источника, генерирующего пучки ионов с широким энергетическим спектром. Известия вузов. Физика. – 2007. – № 9. – Приложение. – С.158–161.
19. Калинин Б.А., Волков Н.В., Якушин В.Л. Радиационно-пучковое воздействие – метод создания градиентного структурно-фазового состояния в материалах атомной техники. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2007. – (90). – № 2. – С.164–171.
20. Калинин Б.А., Волков Н.В., Осипов В.В., Олейников И.В. Легирование ZrO_2 -пленок, методом ионного перемешивания. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – № 5. – С.72–79.
21. Калинин Б.А., Волков Н.В., Олейников И.В. Свойства оксидных пленок в ИК-диапазоне, выращенных в пароводяной среде на ионно-легированной поверхности Zr. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – №10. – С.13–16.
22. Kalin B.A., Volkov N.V., Oleinikov I.V. Infrared spectroscopic characterization of the properties of oxide films grown on Zr surfaces doped under ion-beam irradiation in a vapor-water medium. // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron

Techniques. – **2008**. – V.2. – №5. – P.783–786.

23. Kalin B.A., **Volkov N.V.**, Oleinikov I.V., Nakvasin S.Yu. Doping of ZrO₂ by ion mixing. // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – **2008**. – V.2. – №3. – P.385–391.
24. Kalin B.A., **Volkov N.V.**, Sabo S.E., Zaitsev S.V. Radiation damage of material surfaces under prolonged irradiation with He⁺ and Ar⁺ ions with broad energy spectra. // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – **2010**. – V.4. – №5. – P.845–851.
25. **Volkov N.V.**, Kalin B.A. Creating multilayer gradient surface layers with wide energy spectrum ion beams. Abstracts V Russian Chinese Workshop PPT-2009, 30.09–04.10 **2009**, Tomsk, RFBR, TPU. – P.11
26. Kalin, B.A., **Volkov, N.V.**, Anan'eva, E.A. Wear resistance of the ion-modified surface of zirconium-alloy tubes irradiated by He⁺ and Ar⁺ ion beams with wide energy spectra. // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – **2010**. – V.4. – №3. – P.538–542.
27. Калинин Б.А., **Волков Н.В.**, Филиппов В.П., Петров В.И., Лауэр Д.Э. Изменения состояния атомов железа в приповерхностных слоях циркониевых сплавов при облучении ионами Ar⁺. // Известия РАН. Серия Физическая. – **2010**. – Т.74. – №3. – С.374–378.
28. **Volkov N.V.**, Oleinikov I.V., Anan'eva E.A. Optical properties of ion-modified metal surface in the infrared range. // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – **2011**. – V.5. – №2. – P.236–239.
29. **Volkov N.V.** Modification of thin oxide films on Be, Si, Al, Ti, Zr, and W under bombardment by He⁺ and Ar⁺ ion beams with a broad energy spectrum. // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – **2011**. – V.5. – №2. – P.240–245.
30. **Volkov N.V.** Ion mixing in multilayer films and the doping of the near-surface layers of polycrystalline substrates under irradiation by ion beams with a wide energy spectrum. // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – **2012**. – V.6. – №5. – P.764–767.
31. Kalin B.A., **Volkov N.V.**, Krivobokov V.P. Ion-Beam Installation for Finishing Treatment of Dispersion Fuel Claddings. // Известия вузов. ФИЗИКА. – **2012**. – Т.55. – № 10/3. – С.142–146.
32. Kalin B.A., **Volkov N.V.**, Oleinikov I.V. Ion mixing in multilayer films and the doping of the near-surface layers of polycrystalline substrates under irradiation by ion beams with a wide energy spectrum. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – **2012**. – V.76. – №6. – P.690–695.
33. **Volkov N.V.**, Kalin, B.A., Oleynikov I.V., Valikov R.A., Nekrasova L.P. Identification of emission peaks in the spectra of oxide films on a metal surface in the infrared wavelength range. // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – **2014**. – 8(5). – P.932–936.
34. **Volkov N.V.**, Kalin B.A., Valikov R.A. Enhancement of the wear resistance of a surface of E110-alloy tubular samples by the method of ion mixing under the action of a radial beam of Ar⁺ ions. // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – **2014**. – № 6. – V.8. – P.1161–1164.
35. Калинин Б.А., **Волков Н.В.**, Валиков Р.А., Яшин А.С., Якуткина Т.В. Многокомпонентное легирование приповерхностных слоев материалов под воздействием пучков ионов с широким энергетическим спектром. Международная школа-конференция «Материалы для экстремальных условий эксплуатации: Разработка, получение и применение». М.: НИЯУ МИФИ, **2015**. – С.100.
36. **Волков Н.В.**, Якуткина Т.В. Динамические закономерности ионного перемешивания в многослойных пленочных системах под воздействием пучков ионов с широким энергетическим спектром. Труды XXII международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2015» М.: НИЯУ МИФИ, **2015**. – Т.3. – С.72–75.