

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНОВ Mo⁺ И W⁺
ПО ГЛУБИНЕ В ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ VT-6**

Л. В. Маликов

*Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, Харьков, Украина
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Украина*

Поступила в редакцию 27.09.2015

Проанализировано влияние имплантации ионов металлов W⁺ и Mo⁺ в титановые сплавы VT-6 на фазовый состав приповерхностных слоев. Уширение линии α -Ti (101) указывает на тенденцию увеличения деформации кристаллической решетки α -Ti при имплантации тяжелых ионов W⁺ и Mo⁺. Исследована температурная зависимость профилей распределения ионов Mo⁺ и W⁺ в титановом сплаве VT-6 при имплантации дозой $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ с энергией 60 кэВ. После отжига при температуре 823 К основные изменения связаны с фазой Al₃Ti. На дифрактограммах наблюдается обособленный пик (111) Al₃Ti.

Ключевые слова: имплантация, ионы, отжиг, профили распределения элементов, титановый сплав VT-6.

**ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ
РОЗПОДІЛУ ІМПЛАНТОВАНИХ ІОНІВ Mo⁺ ТА W⁺
ЗА ГЛИБИНОЮ У ТИТАНОВОМУ СПЛАВІ VT-6**

Л. В. Маликов

Проаналізовано вплив імплантації іонів металів W⁺ і Mo⁺ в титанові сплави VT-6 на фазовий склад приповерхневих шарів. Розширення лінії α -Ti (101) вказує на тенденцію збільшення деформації кристалічної ґратки α -Ti при імплантації важких іонів W⁺ і Mo⁺. Досліджено температурну залежність профілів розподілу іонів Mo⁺ і W⁺ в титановому сплаві VT-6 при імплантації дозою $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ з енергією 60 кеВ. Після відпалювання при температурі 823 К основні зміни пов'язані з фазою Al₃Ti. На дифрактограмах спостерігається відособлений пик (111) Al₃Ti.

Ключові слова: імплантация, іони, відпалювання, профілі розподілу елементів, титановий сплав VT-6.

**TEMPERATURE DEPENDENCE
OF THE DISTRIBUTION OF IMPLANTED IONS Mo⁺ AND W⁺
IN DEPTH TITANIUM ALLOY VT-6**

L. V. Malikov

The influence of ion implantation of metals W⁺ and Mo⁺ in titanium alloys VT-6 on the phase composition of the surface layers. The broadening of the line α -Ti (101) indicates a trend of increasing deformation of the crystal lattice of α -Ti in the implantation of heavy ions W⁺ and Mo⁺. The temperature dependence of ion distribution profiles Mo⁺ and W⁺ in the titanium alloy VT-6 during implantation dose $5 \times 10^{17} \text{ sm}^{-2}$ with an energy of 60 keV. After annealing at 823 K the main changes associated with the phase Al₃Ti. The diffraction patterns observed an isolated peak (111) Al₃Ti.

Keywords: implantation, ions, annealing distribution profiles of the elements titanium alloy VT-6.

ВВЕДЕНИЕ

Низкоэнергетическое ионное облучение поверхности позволяет избежать деградации объемных свойств материалов. Данное направление является особенно востребованным в современных технологиях. При бомбардировке ионными потоками

поверхности (в диапазоне кинетических энергий от десятков электронвольт до десятков и сотен килоэлектронвольт) в материале мишени и на поверхности происходит сложная и длинная цепочка взаимосвязанных физических процессов. В первую очередь, это процессы распыления поверхностных слоев

материала, десорбции атомов примесей, ионное перемешивание, диффузия, науглероживание или окисление поверхности, фазовые и структурные преобразования, дефектообразование и взаимодействие примесей с дефектами.

Ионная имплантация поверхности, как способ поверхностного легирования, позволяет в приповерхностных слоях формировать твердые растворы высокой концентрации, наноразмерные фазы внедрения, интерметаллидные соединения, улучшающие физико-механические характеристики имплантированных материалов [1].

Одним из параметров, оказывающих существенное влияние на распределение внедряемых ионов является температура подложки, влияющая на диффузионную подвижность примесных ионов [2].

Целью работы является изучение термического влияния на распределение имплантированных ионов Mo^+ и W^+ в титановый сплав ВТ-6.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве образцов для ионной имплантации Mo^+ и W^+ использовались образцы титанового сплава ВТ-6 размером $15 \times 15 \times 2$ мм. В процессе исследований имплантация осуществлялась вакуумно-дуговым имплантером «Диана-2». Подложка, на которой крепились образцы, охлаждалась водой. Температура образцов в течение всего процесса ионной имплантации не превышала 573 К.

Параметры имплантации приведены в табл. 1.

Для определения влияния температуры на диффузионную подвижность примесных ионов в начале проводилась имплантация ионов Mo^+ и W^+ дозой $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, а затем отжиг при температуре 823 К. С помощью метода резерфордского обратного рассеивания (РОР) определялась концентрация Mo и W в приповерхностном слое титанового сплава ВТ-6 (табл. 2).

Результаты рентгеновского дифракционного анализа представлены на рис. 1. Полученные результаты свидетельствуют, что фазовый состав имплантированного образца ВТ-6 представляет собой α -Ti, β -Ti, Al_3Ti и Al_2Ti фазы.

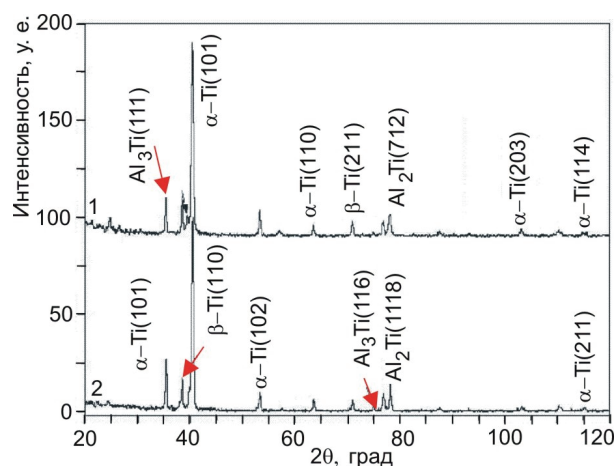


Рис. 1. Дифракционные спектры, снятые с поверхности образцов ВТ-6: 1 — после имплантации ионов Mo^+ и W^+ дозой $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ с энергией 60 кэВ; 2 — после отжига при температуре 823 К в течение 2 часов

От облученной поверхности вглубь имплантированного слоя наблюдаются две области плавно переходящие одна в другую.

Таблица 1

Физико-технологические параметры ионной имплантации Mo^+ и W^+

Параметры источника ионов	Величина	
	Mo^+	W^+
Ионы	Mo^+	W^+
Энергия ионов	60 кэВ	60 кэВ
Частота импульсов	50 Гц	50 Гц
Продолжительность импульсов	200 мкс	200 мкс
Ток ионного пучка	10 мА	10 мА
Диаметр ионного пучка	200 мм	200 мм
Доза имплантации	$2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$
Остаточное давление	10^{-3} Па	10^{-3} Па

Таблица 2

Распределение элементов по глубине образцов сплава ВТ-6

Глубина, нм	Концентрация элементов, ат. %			
	W, имплантация	Mo, имплантация	W, отжиг	Mo, отжиг
4,2	2,8	3,4	4,0	5,1
9,5	5,2	7,3	4,4	5,3
13,3	5,8	8,7	4,8	5,9
18,0	6,9	10,5	5,3	6,9
20,3	6,1	11,2	5,1	6,7
24,0	0,1	7,8	5,0	6,4

Первая область представляет собой оксидно-карбидный слой, содержащий в своем составе титан, алюминий, кислород и углерод. Далее от нижней границы ее существования формируется область, состоящая в основном из интерметаллидных фаз Al₃Ti, Al₂Ti и твердого раствора алюминия в титане.

При дозе имплантации $5 \times 10^{17} \text{см}^{-2}$ (табл. 3) максимальная концентрация W достигает 11 ат. % на глубине 8,5 нм, а Mo 27,3 ат. % на глубине 22,4 нм. Кроме элементов, входящих в состав сплава ВТ-6 и имплантированных ионов Mo⁺ и W⁺, выявлены также примеси кислорода и углерода, присутствующие в остаточной атмосфере вакуумной системы и адсорбированы поверхностью титана в процессе ионной имплантации. Примесные атомы углерода и кислорода в основном находятся в приповерхностных слоях. На глубине 8,5 нм максимальная

концентрация углерода достигает 25,6 ат. %, а кислорода 14 ат. %.

Проведенный отжиг образцов титанового сплава ВТ-6, имплантированного Mo и W, при температуре 823 К в течение 2 часов свидетельствует о появлении дополнительной линии Al₃Ti.

На рис. 2 изображены профили распределения ионов Mo⁺ и W⁺, полученные из энергетических спектров РОР после имплантации дозой $2 \times 10^{17} \text{см}^{-2}$ и последующего термического отжига в вакууме при температуре 823 К в течение 2 часов. Термический отжиг приводит к «размытию» профиля и уменьшению пиковой концентрации Mo и W.

В соответствии с известными положениями теории диффузии [3] профиль распределения ионов по глубине описывается статистической гауссовой функцией и может быть получен при расчетах с помощью программных комплексов SRIM/TRIM

Таблица 3

Концентрация элементов в приповерхностном слое титанового сплава ВТ-6 (доза имплантации $5 \times 10^{17} \text{см}^{-2}$)

Глубина, нм	Концентрация элементов, ат. %							
	W	Mo	Fe	V	Ti	Al	O	C
8,5	11,0	8,0	0,9	3,5	30,0	7,0	14,0	25,6
22,4	7,0	27,3	0,9	3,6	53,1	8,1	0	0
36,4	0,8	12,1	1,0	4,1	73,3	8,7	0	0
74,0	0,2	1,2	1,0	4,0	84,4	9,2	0	0
148,0	0,1	1,1	1,0	4,1	84,3	9,4	0	0
15630,0	0,1	1,0	1,0	4,1	84,5	9,3	0	0

$$h = \frac{x - C}{\sigma}, \quad (1)$$

где h — глубина, x — текущая координата, C — центр пика.

Величина σ определяется из соотношения

$$\sigma = (2Dt)^{1/2}, \quad (2)$$

где D — коэффициент диффузии, t — время имплантации.

Расчет «эффективных» коэффициентов диффузии в образцах ВТ-6 на основе полученных профилей проводился по следующей формуле

$$D_i = \frac{\sigma_i^2 - \sigma_t^2}{2\tau}, \quad (3)$$

где $2\sigma_i$ — ширина пика концентрации Мо и W на половине высоты при комнатной температуре; $2\sigma_t$ — ширина пика концентрации Мо и W на половине высоты после отжига при температуре 823 К в течение 2 часов; τ — время отжига.

Как следует из рис. 2б отжиг при температуре $T = 823$ К приводит к уширению изначально гауссова профиля распределения примесей и снижению концентрации в максимуме функции распределения даже без учета радиационно-стимулированной диффузии. Следует подчеркнуть, что температура подложки и локальная температура в имплантированной области образца одинаковы. Оценка величины коэффициента диффузии ионов Mo^+ и W^+ дает, соответственно следующие значения: $D_{\text{Mo}} \sim 2,8 \times 10^{-12}$ м²/с, при этом для ионов вольфрама значение коэффициента заметно меньше и составляет величину $D_{\text{W}} \sim 10^{-13}$ м²/с.

Вследствие того, что равновесная растворимость тяжелых элементов относительно низка и, основываясь на данных работы [4], они сегрегируют на межфазных и межзеренных границах [5], а иногда образуют выделения β -Ti фазы. Указанные процессы тормозят перестройку структуры в приповерхностном слое.

Таким образом, концентрация и тип дефектов при ионной имплантации зависят от условий имплантации, таких как температура мишени, доза и скорость набора дозы [6, 7].

Физические процессы, происходящие при взаимодействии ускоренных ионов с кристаллической решеткой, связаны со смещением атомов из узлов кристаллической решетки. А также с накоплением примеси в процессе имплантации, распылением материала, образованием кластеров и разупорядоченных областей (частично аморфных), а также образованием новых фаз с участием имплантированных ионов, сопутствующих газов кислорода, азота и атомов матрицы.

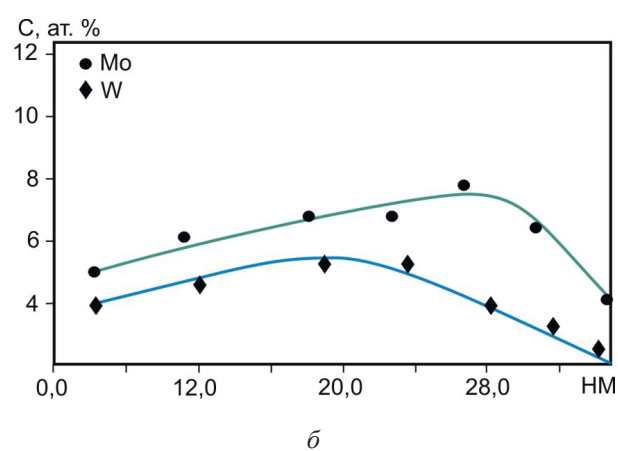
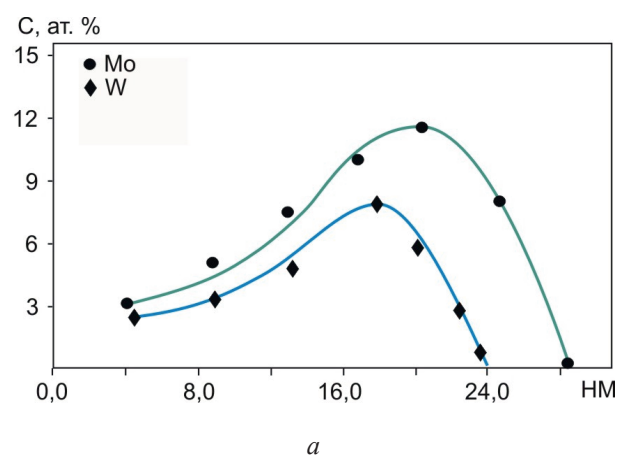


Рис. 2. Профили распределения ионов Mo^+ и W^+ в титановом сплаве ВТ-6: а — после имплантации дозой 2×10^{17} см⁻²; б — после последующего термического отжига в вакууме при температуре 823 К в течение 2 часов

Автор выражает благодарность профессору А. Д. Погребняку (Сумской государственной университету) за обсуждение результатов и ценные замечания.

Работа выполнена в рамках государственных бюджетных тем № 0115U003165 и № 0115U003166, финансируемых Министерством образования и науки Украины.

ВЫВОДЫ

1. Проанализировано влияние имплантации ионов металлов Mo⁺ и W⁺ в титановые сплавы на фазовый состав и диффузионную подвижность атомов в приповерхностных слоях. Установлено, что величина эффективного коэффициента диффузии Mo и W в титановых сплавах составляет $D_{Mo} \cong 2,8 \times 10^{-12}$ м²/с и $D_W \cong 10^{-13}$ м²/с. Уширение линии α-Ti (101) указывает на тенденцию увеличения деформации кристаллической решетки α-Ti, при имплантации тяжелых ионов W и Mo. Двойная имплантация тяжелыми ионами W⁺ и Mo⁺, имеющими большой размер и массу по сравнению с титаном приводит к замедлению межфазной и зернограничной диффузии за счет создания тонких прослоек фаз β-Ti.

2. Имплантация ионов W⁺ и Mo⁺ в титановые сплавы ВТ-6 приводит к появлению дополнительной линии (111) Al₃Ti. После отжига при температуре 823 К основные изменения связаны с фазой Al₃Ti, на дифрактограммах наблюдается обособленный пик (111) Al₃Ti.

ЛИТЕРАТУРА

1. Панова Т. К., Писчасов Н. И., Геринг Г. И., Ковивчак В. С. Фазовые превращения в титановых сплавах под действием мощных ионных пучков // Перспективные материалы. — 1998. — № 5. — С. 73–76.
2. Погребняк А. Д., Кульментьева О. П. Структурно-фазовые превращения в поверхностных слоях и свойства металлических материалов после импульсного воздействия пучков частиц // ФИП. — 2003. — Т. 1, № 2. — С. 108–136.
3. Старк Дж. П. Диффузия в твердых телах / Пер. с англ. — М.: Энергия, 1980. — 239 с.
4. Duvanov S. M., Balogh A. G. Two-stage diffusion and nanoparticle formation in heavily implanted polycrystalline Al₂O₃ // Nucl. Instr. and Meth. B. — 2000. — Vol. 171. — P. 475–480.
5. Поварова К. Я., Банных О. А., Буров И. В., Заварзина Е. К., Титова Т. Ф., Заварзин И. А., Иванов В. И. Структура и некоторые свойства литых сплавов на основе TiAl, легированных V, Nb, Ta, Hf, Zr // Металлы. — 1998. — № 3. — С. 31–41.

6. Pogrebnyak A. D., Bratushka S. N., Uglov V. V., Rusakov V. S., Beresnev V. M., Anischik V. M., Malikov L. V., Levintant N., Zukovski P. Structures and properties of Ti alloys after double implantation // Vacuum. — 2009. — Vol. 83, No. 6. — P. 241–244.
7. Погребняк А. Д., Ердыбаева Н. К., Маликов Л. В. и др. Влияние высокодозовой имплантации ионов металлов и газов на физико-механические свойства титановых сплавов // Вопросы атомной науки и техники: серия Вакуум, чистые металлы, сверхпроводники. — 2008. — № 31. — С. 81–92.

ЛИТЕРАТУРА

1. Panova T. K., Pischacov N. I., Gering G. I., Kovivchak V. S. Fazovye prevrascheniya v titanovykh splavah pod dejstviem moschnykh ionnykh puchkov // Perspektivnye materialy. — 1998. — No. 5. — P. 73–76.
2. Pogrebnyak A. D., Kul'ment'eva O. P. Strukturno-fazovye prevrascheniya v poverhnostnykh sloyah i svoystva metallicheskih materialov posle impul'snogo vozdejstviya puchkov chastic // FIP. — 2003. — Vol. 1, No. 2. — P. 108–136.
3. Stark Dzh. P. Diffuziya v tverdyh telah / Per. s angl. — M.: Energiya, 1980. — 239 p.
4. Duvanov S. M., Balogh A. G. Two-stage diffusion and nanoparticle formation in heavily implanted polycrystalline Al₂O₃ // Nucl. Instr. and Meth. B. — 2000. — Vol. 171. — P. 475–480.
5. Povarova K. Ya., Bannyh O. A., Burov I. V., Zavarzina E. K., Titova T. F., Zavarzin I. A., Ivanov V. I. Struktura i nekotorye svoystva litykh splavov na osnove TiAl, legirovannykh V, Nb, Ta, Hf, Zr // Metally. — 1998. — No. 3. — P. 31–41.
6. Pogrebnyak A. D., Bratushka S. N., Uglov V. V., Rusakov V. S., Beresnev V. M., Anischik V. M., Malikov L. V., Levintant N., Zukovski P. Structures and properties of Ti alloys after double implantation // Vacuum. — 2009. — Vol. 83, No. 6. — P. 241–244.
7. Pogrebnyak A. D., Erdybaeva N. K., Malikov L. V. i dr. Vliyanie vysokodozovoj implantacii ionov metallov i gazov na fiziko-mehanicheskie svoystva titanovykh splavov // Voprosy atomnoj nauki i tehnik: seriya Vakuum, chistye metally, sverhprovodniki. — 2008. — No. 31. — P. 81–92.