

УДК 621.039.531:546.881

## ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТА ДАЛЬНОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ИОНЫ АРГОНА–ВАНАДИЙ И ЕГО СПЛАВ V–4.51Ga–5.66Cr

© 2019 г. И. В. Боровицкая<sup>1</sup>, \*, С. Н. Коршунов<sup>2</sup>, А. Н. Мансурова<sup>2</sup>, \*\*, А. Б. Михайлова<sup>1</sup>, В. В. Парамонова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup>НИЦ “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

\*E-mail: symp@imet.ac.ru

\*\*E-mail: ang.2008@mail.ru

Поступила в редакцию 12.02.2018 г.

После доработки 18.02.2018 г.

Принята к публикации 20.02.2018 г.

Представлены экспериментальные результаты исследования эффекта дальнего действия при имплантации ионов аргона в ванадий и его сплав V–4.51Ga–5.66Cr. Облучение проводили в ускорителе ИЛУ. Энергия ионов Ag<sup>+</sup> составляла 20 кэВ, доза  $1.0 \times 10^{22} \text{ м}^{-2}$  при плотности потока ионов  $6 \times 10^{18} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Температура мишеней в процессе облучения достигала ~700 К. Установлено, что облучение материалов в указанном режиме приводит к эффектам дальнего действия, которые проявляются в увеличении микротвердости как облученной, так и противоположной облучению стороны образцов, в двухстороннем изменении текстуры и топографии поверхности мишеней. Полученные данные находятся в качественном согласии с механизмами и моделями, предложенными в настоящее время для объяснения эффекта дальнего действия. В их основе лежит генерация дислокаций в статических полях напряжений в результате внедрения примеси при высокодозной имплантации и их перемещение в объем вещества на большие глубины.

**Ключевые слова:** ионы аргона, эффект дальнего действия, ванадий, поверхность.

**DOI:** 10.1134/S0207352819020033

### ВВЕДЕНИЕ

Ионная имплантация металлических материалов является одним из современных методов модификации их поверхностных свойств, но ее применение часто ограничено вследствие малой глубины проникновения ионов при энергии десятки и сотни кэВ. В то же время экспериментально было установлено, что для ряда комбинаций ион–мишень при определенных условиях облучение способно вызывать значительные изменения структурных и физико-химических свойств в слое, толщина которого на четыре–пять порядков величины превышает толщину слоя торможения ионов [1–5]. Это явление было названо эффектом дальнего действия, который исследуют уже в течение многих лет, но до сих пор нет его однозначного объяснения. И хотя само существование эффекта дальнего действия сомнений не вызывает, до конкретного эксперимента невозможно предсказать, будет ли наблюдаться этот эффект, в каком виде и в какой степени он будет проявляться в случае той или иной комбинации ион–мишень.

Кроме того, если практические задачи, связанные с радиационной обработкой материалов,

включая ионную имплантацию для модификации поверхностей, уже в значительной степени решены и внедрены в непрерывный технологический процесс, то научные аспекты такой обработки требуют проведения дальнейших исследований. Поэтому систематическое изучение проявлений эффекта дальнего действия и влияющих на него факторов позволит существенно расширить накопленные к настоящему времени знания о воздействии облучения на металлические материалы.

В связи с этим в настоящей работе представлены результаты исследования эффекта дальнего действия при имплантации ионов аргона в ванадий, который является основой ряда сплавов, разрабатываемых для применения в качестве конструкционных и функциональных материалов термоядерного реактора, и для сравнения в сплав V–4.51Ga–5.66Cr. Так как это малоактивируемый сплав ванадия системы V–Ga, его рассматривают в качестве одного из перспективных материалов для использования в термоядерных реакторах будущих поколений.

**Таблица 1.** Составы\* и механические свойства\*\* ванадия и сплава

Образец	Состав сплавов, ат. %	$\sigma_{0.2}$ , кг/мм <sup>2</sup>	$\sigma_B$ , кг/мм <sup>2</sup>	$\delta$ , %	$\Psi$ , %
1	V	22.1	26.3	24.0	97.2
2	V-4.51Ga-5.66Cr	46.9	52.8	24.1	92.8

Примечание. \* Образцы исследованных сплавов содержали примеси внедрения: O – 0.025; N – 0.003; C – 0.021 мас. %.

\*\* Механические свойства листовых образцов при испытании на растяжение. ( $T = 20^\circ\text{C}$ ):  $\sigma_{0.2}$  – предел текучести,  $\sigma_B$  – предел прочности,  $\delta$  – относительное удлинение,  $\Psi$  – относительное сужение.

**Таблица 2.** Микротвердость (МПа) поверхности образцов после облучения ионами аргона в сравнении с исходными образцами при нагрузке на индентор 50 г

Материал	Исходный образец	Облученная сторона	Противоположная облучению сторона
V	1190	1420	1340
V-4.51Ga-5.66Cr	2040	2820	2300

Примечание. Каждое значение микротвердости есть результат усреднения значений, полученных на основе не менее чем 15 отпечатков, максимальная ошибка измерений согласно расчетам по ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 составляет 50 МПа.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для выплавки V-4.51Ga-5.66Cr использовали алюотермический ванадий марки ВНМ-1. Составы и механические свойства исходных образцов приведены в табл. 1.

Эксперименты по имплантации ионов  $\text{Ar}^+$  в сплав и в ванадий проводили на ускорителе с масс-сепарацией ионов ИЛУ [6]. Перед имплантацией образцы полировали механически и электролитически. Энергия ионов аргона составляла 20 кэВ, доза  $1.0 \times 10^{22} \text{ м}^{-2}$  при плотности потока ионов  $6 \times 10^{18} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Температура мишеней в процессе облучения достигала  $\sim 700 \text{ К}$ .

Твердость материалов определяли, используя метод Виккерса, путем измерения микротвердости ( $H_\mu$ ) на приборе 401/402 MVD при нагрузках

25, 50 и 100 г. Топографию поверхности образцов исследовали до и после облучения в растровом электронном микроскопе JSM-35CF в режиме детектирования вторичных электронов.

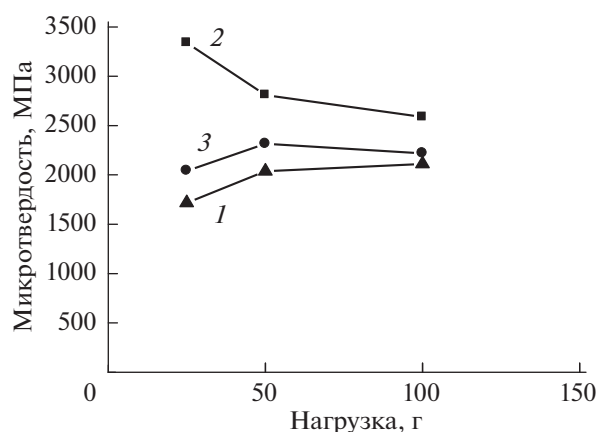
Дифрактограммы образцов были получены на дифрактометре UltimaIV фирмы Rigaku (Япония) ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение), оборудованном высокоскоростным полупроводниковым детектором D/teX.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

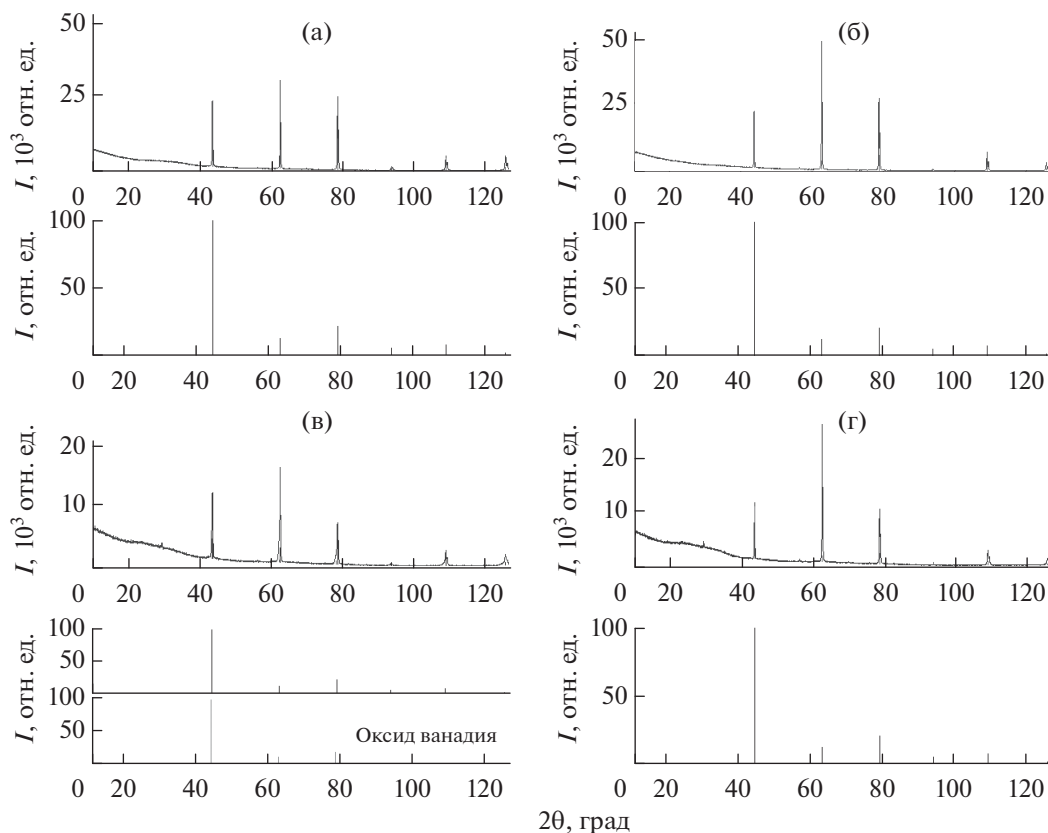
На рис. 1 показаны зависимости микротвердости облученной (кривая 2) и противоположной облучению (кривая 3) поверхности сплава V-4.51Ga-5.66Cr от нагрузки на индентор в сравнении с исходным образцом (кривая 1).

В табл. 2 представлены значения микротвердости при нагрузке на индентор 50 г (исходных образцов сплава V-4.51Ga-5.66Cr и после имплантации ионов аргона) облученной и противоположной облучению сторон в сравнении с чистым ванадием. Из анализа рис. 1 и табл. 2 следует, что результатом имплантации аргона в мишень является упрочнение поверхности указанных материалов, причем как с облученной стороны образцов, так и со стороны, противоположной облучению. Стоит отметить, что в [7] наблюдали эффект повышения микротвердости образцов меди, алюминия и нержавеющей стали (толщиной  $\sim 1 \text{ мм}$ ) по всей толщине мишени.

Характерно, что наряду с упрочнением этих материалов с обеих сторон наблюдались также изменения на дифрактограммах (рис. 2). Из сопоставления представленных на рис. 2 данных следует, что на дифрактограмме исходного образца нет никаких дополнительных пиков кроме пиков ванадия, причем до облучения дифрактограммы обеих сторон мишени очень похожи. Изменение



**Рис. 1.** Микротвердость поверхностных слоев сплава V-4.51Ga-5.66Cr до (1) и после (2, 3) имплантации ионов  $\text{Ar}^+$  ( $E = 20 \text{ кэВ}$ ,  $D = 10^{22} \text{ м}^{-2}$ ) при различных нагрузках индентора (2 – облученная сторона, 3 – противоположная облучению сторона).



**Рис. 2.** Дифрактограммы поверхности ванадия до и после облучения ионами  $Ag^+$  с энергией 20 кэВ дозой  $10^{22} \text{ м}^{-2}$ ,  $T_{\text{обл}} \approx 700 \text{ К}$ : а, б – исходный образец с обеих сторон (а – сторона до облучения, б – противоположная сторона до облучения); в – облученная сторона, г – противоположная облучению сторона.

соотношения интенсивностей пиков на дифрактограммах свидетельствует об изменении текстуры поверхностных слоев образцов в результате ионной обработки. Так, после облучения необработанная сторона представляет собой выраженную текстуру [200]. Облученная сторона тоже является аналогичной текстурой, но менее выраженной. Кроме того, на дифрактограмме обработанной стороны наблюдается выраженная асимметрия пиков: левая часть пика уширена, а правая – нет (рис. 2в). Более наглядно асимметрия проявляется при детализации этой дифрактограммы в более узких диапазонах углов Брэгга (рис. 3). Асимметрия, по-видимому, возникает в результате наложения на пик ванадия другого пика, который согласно базе данных центра ICDD идентифицируется как неравновесная фаза – оксид ванадия. Так как пики ванадия и его оксида практически совпадают, то последние накладываются на первые, вызывая их асимметрию в случае облученного образца. Известно, что ванадий легко поглощает кислород, а воздействие ионов аргона, когда возникает множество различных дефектов, способствует взаимодействию ванадия с кислородом камеры ускорителя и образованию

оксида. Необходимо также обратить внимание на тот факт, что после имплантации ионов аргона изменяется топография поверхности как облученной, так и противоположной облучению стороны образца (рис. 4).

Таким образом, согласно представленным данным эффект дальнего действия при бомбардировке ванадия и его сплава ( $V-4.51Ga-5.66Cr$ ) в указанном режиме состоит в упрочнении исследованных материалов, перестройке кристаллической структуры и изменении топографии поверхности как стороны облучения мишеней, так и противоположной облучению стороны образцов, причем глубина воздействия потока ионов аргона на образцы, толщина которых составляет  $\sim 1 \text{ мм}$ , более чем на четыре порядка превышает максимальный теоретический проективный пробег ( $R_p + \Delta R_p$ ) ионов  $Ag^+$  с энергией 20 кэВ в ванадии ( $2.3 \times 10^{-2} \text{ мкм}$ ) [8]. Но это теоретическое значение пробега в четыре раза меньше реально наблюдаемого максимального проникновения ионов аргона в материал ( $9 \times 10^{-2} \text{ мкм}$ ) [9].

Отметим, что профили распределения основных компонентов и примесей в образцах определяли на ускорителе Ван-де-Граафа методом ре-

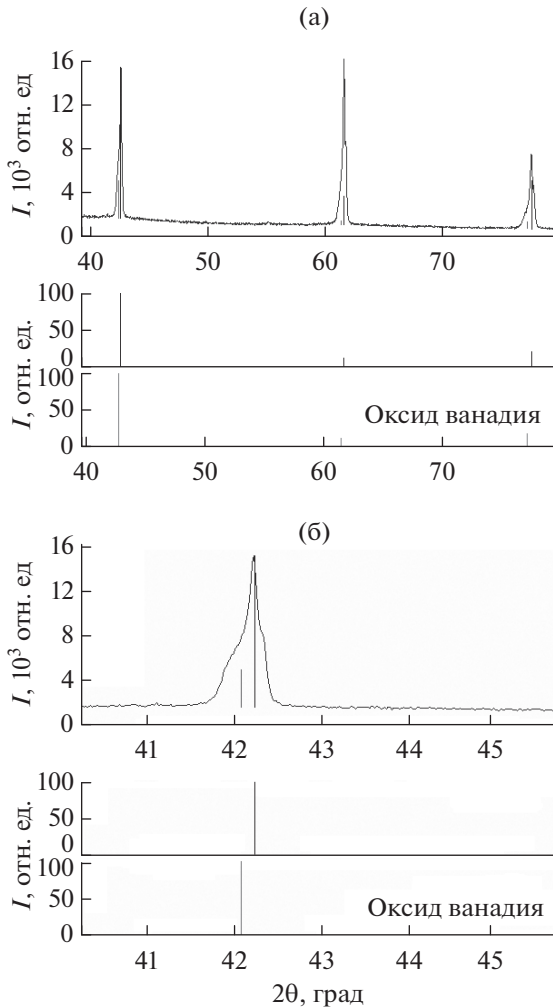


Рис. 3. Дифрактограмма облученной стороны образца ванадия, диапазон углов Брэгга  $2\theta$ : а –  $40^\circ$ – $80^\circ$ ; б –  $40^\circ$ – $45^\circ$ .

зерфордовского обратного рассеяния ионов  $\text{He}^+$  с энергией 2 МэВ. Рассеянные на угол  $160^\circ$  ионы гелия регистрировали поверхностно-барьерным детектором. Характерно, что химические составы

обеих сторон облученной мишени были идентичны, но на противоположной облучению стороне образца не был зафиксирован аргон [9]. Кроме того, после бомбардировки мишеней на поверхности образцов отсутствовал углерод [9, 10]. Таким образом, из результатов исследования химического состава образцов следует, что наблюдаемые сверхглубокие изменения свойств материалов не связаны с наличием в поверхностных слоях образцов значительного количества примесей внедрения и аргона.

Однако полученные в работе результаты находятся в качественном согласии как с результатами экспериментов, так и с механизмами и моделями, предложенными в [2–5, 11, 12]. Как показали исследования последних лет, термин “эффект дального действия” объединяет целый ряд эффектов, различающихся природой и масштабом дального действия. Некоторые из них характеризуются меньшей глубиной дального действия: эффект каналирования, эффект атомной фокусировки, эффекты радиационно-стимулированной диффузии и трибодиффузии и так далее [7]. Проявление такого вида дального действия (радиационно-стимулированную диффузию примеси) можно наблюдать в [9], где максимальное проникновение ионов аргона в материал ( $9 \times 10^{-2}$  мкм) в четыре раза превышает максимальный теоретический проективный пробег ( $R_p + \Delta R_p$ ) ионов  $\text{Ag}^+$  с энергией 20 кэВ в ванадии ( $2.3 \times 10^{-2}$  мкм).

Другие механизмы дального действия, характеризующиеся наибольшей глубиной воздействия, связаны с генерацией дислокаций при высокодозной имплантации в статических полях напряжений, возникающих в результате внедрения примесей. Напряжения, в свою очередь, также могут способствовать глубокому проникновению имплантируемой примеси. Кроме того, на перенос имплантируемой примеси могут влиять и сами дислокации. Согласно Мартыненко [12] в мишени наблюдаются два распределения примесных атомов: одно распределение –  $C(x)$  – характеризует поведение атомов в приповерхностном слое

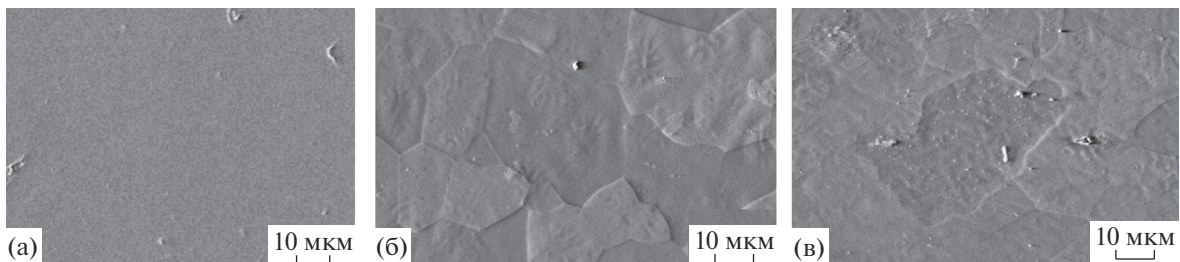
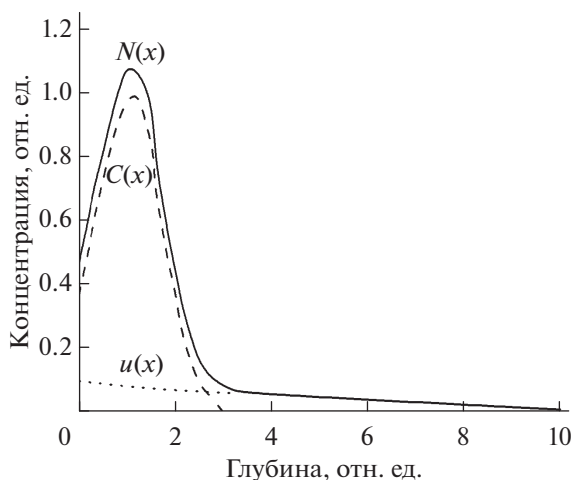


Рис. 4. Типичные топограммы поверхности образцов сплава ванадия до и после облучения ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 20 кэВ до дозы  $10^{22} \text{ м}^{-2}$ ,  $T_{\text{обл}} \approx 700 \text{ К}$ : а – исходный образец; б – облученная сторона; в – сторона, противоположная облучению.



**Рис. 5.** Схема распределений концентрации примеси по глубине [12]:  $C(x)$  — примесные атомы, находящиеся в объеме зерен (в основном у поверхности);  $N(x)$  — общая концентрация примесных атомов;  $u(x)$  — примесные атомы, диффундирующие по дислокациям.

толщиной, соответствующей толщине слоя легирования, а другое —  $u(x)$  — характеризует примесные атомы, диффундирующие по дислокациям (рис. 5).

Примесный атом, попавший на дислокацию, диффундирует вдоль линии дислокации гораздо быстрее, чем в объеме материала, где диффузия чаще всего идет по вакансиям и, следовательно, энергия миграции примесного атома не может быть меньше энергии миграции вакансии, обычно  $\sim 1$  эВ. Примесный атом на дислокации ведет себя примерно так же, как и собственный одиночный атом на дислокации, у которого энергия миграции вдоль дислокации составляет обычно  $E_m \sim 0.1$  эВ. Следовательно, коэффициент диффузии примесного атома на дислокации будет больше, чем в объеме. В некоторых работах наблюдалось сквозное проникновение примеси и накопление ее на обратной стороне образца [4]. В настоящих экспериментах, вероятно, два распределения примесных атомов (одно в приповерхностном слое со стороны легирования, второе — скопление аргона с обратной облучению стороны мишеней в результате диффузии по дислокациям) явились причиной изменения топографии поверхности материала, наблюдаемого на обеих сторонах образца (рис. 4). Однако необходимо отметить, что аргон с обратной стороны мишеней не наблюдался. Вероятно, он вышел из образца в процессе облучения. В пользу этого предположения свидетельствует наличие на поверхности мишеней под отшелушенными участками пузырьков газа и каналов, выходящих на поверхность. Они возникают при объединении

пузырьков, и по ним газ может выделяться из образца.

Результаты работы подтверждают также условия, при которых, согласно литературным данным, возможно сверхглубокое модифицирование свойств материалов при ионной имплантации: большая интенсивность ионного пучка; большая доза имплантации; нагрев образцов в процессе или после имплантации; напряжения, создаваемые в образце во время облучения или после него [5, 12].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что облучение ванадиевого сплава V–4.51Ga–5.66Cr и ванадия ионами  $Ag^+$  с энергией 20 кэВ, дозой  $1.0 \times 10^{22} \text{ м}^{-2}$  при плотности потока ионов  $6 \times 10^{18} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  и температуре мишени в процессе облучения  $\sim 700$  К приводит к эффектам дальнего действия, которые проявляются в увеличении микротвердости как с облученной, так и с противоположной облучению стороны образцов, в двухстороннем изменении текстуры мишени и топографии поверхности материалов. На дифрактограммах облученной стороны образцов обнаружены асимметричные пики: левая часть пика уширена, а правая — нет.

Эффект дальнего действия проявляется в результате радиационно-стимулированной диффузии примеси, когда реальное максимальное проникновение ионов аргона в материал ( $9 \times 10^{-2}$  мкм) в четыре раза превышает максимальный теоретический проективный пробег ( $R_p + \Delta R_p$ ) ионов  $Ag^+$  с энергией 20 кэВ в ванадии ( $2.3 \times 10^{-2}$  мкм).

Полученные в работе данные, касающиеся сверхглубокого воздействия ионного облучения, находятся в качественном согласии с механизмами и моделями, предложенными в настоящее время для объяснения эффекта дальнего действия. В их основе лежит генерация дислокаций в статических полях напряжений, источником которых является внедряемая примесь при высокодозной имплантации, и их перемещение в объем вещества на большие глубины.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по государственному заданию № 007-00129-18-00.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусева М.И., Смыслов А.М. // Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исслед. 2000. № 6. С. 68.
2. Диденко А.Н., Козлов Э.В., Шаркеев Ю.П. и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1989. № 3. С. 120.

3. *Sharkeev Yu.P., Kozlov E.V., Didenko A.N. et al.* // Surf. Coat. Tech. 1996. V. 83. P. 15.
4. *Тетельбаум Д.И., Баянкин В.Я.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2005. № 5. С. 77.
5. *Бондаренко Г.Г.* Радиационная физика, структура и прочность твердых тел. М.: Изд-во Лаборатория знаний, 2016. 462 с.
6. *Гусев В.М., Бушаров Н.П., Нафтулин С.М. и др.* // Приборы и техника эксперимента. 1969. Т. 4. С. 19.
7. *Тельминов С.А., Махинько Ф.Ф., Овчинников В.В.* // Тр. XXIIV Междунар. конф. “Радиационная физика твердого тела”. Севастополь, 2014. Т. 2. С. 682.
8. *Кумахов М.А., Мухалев В.А., Аверьянов Е.Г. и др.* Проективные пробеги и разбросы пробегов для 1240 комбинаций ион–мишень в интервале энергий  $20 \leq E \leq 100$  кэВ. М.: НИИЯФ МГУ, 1974. 266 с.
9. *Данелян Л.С., Коршунов С.Н., Мансурова А.Н. и др.* // ВАНТ. Сер. Термояд. синтез. 2011. Вып. 2. С. 46.
10. *Данелян Л.С., Коршунов С.Н., Мансурова А.Н. и др.* // ВАНТ. Сер. Термояд. синтез. 2009. Вып. 3. С. 10.
11. *Овчинников В.В.* // Тр. XXV Междунар. конф. “Радиационная физика твердого тела”. Севастополь: ГНУ “НИИ ПМТ” совместно с МИЭМ, 2015. Т. 2. С. 11.
12. *Мартыненко Ю.В., Московкин П.Г.* // Матер. XIV Междунар. конф. “Взаимодействие ионов с поверхностью” (ВИП-14). Звенигород, 1999. Т. 2. С. 57.

## Long-Range Effect in the Argon Ions–Vanadium and V–4.51Ga–5.66Cr Alloy Systems

I. V. Borovitskaya, S. N. Korshunov, A. N. Mansurova, A. B. Mikhailova, V. V. Paramonova

Experimental results of the study of long-range effect under argon ion implantation into vanadium and its V–4.51Ga–5.66Cr alloy are presented. Irradiation was carried out at the accelerator ILU. The energy of  $\text{Ar}^+$  ions was 20 keV with a dose of  $1.0 \times 10^{22} \text{ m}^{-2}$  and ion flux density of  $6 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . The target temperature during the irradiation process reached  $\sim 700$  K. The irradiation of materials under this mode was shown to lead to long-range effects appeared as increasing in the microhardness of both irradiated and non-irradiated sides of the samples, two-sided changes in the texture and topography of the target surface. The data are in qualitative agreement with the mechanisms and models proposed at the present time to explain the long-range effect. They are based on the generation of dislocations in static stress fields arising as a result of the introduction of impurities under high-dose implantation and their migration into the bulk material at great depths.

**Keywords:** argon ions, long-range effect, vanadium, surface.