

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТИТАНЕ ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ ДЕЙТЕРИЯ И ПОСТИМПЛАНТАЦИОННЫХ ОТЖИГАХ

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

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,

г. Харьков, Украина, morozov@kipt.kharkov.ua,

**Харьковский педагогический университет им. Г.С. Сковороды*

Досліджено вплив імплантованих іонів дейтерію на кристалічну структуру Ті та структурні зміни в опромінених зразках, що викликаються відпалом. Показано, що імплантатія дейтерію в титан приводить до структурних змін у імплантованому шару і що природа структурного переходу чисто хімічна, а структурний перехід обумовлений утворенням гідрида титана TiD_2 . Відпал опромінених плівок призводить до розкладання гідрида TiD_2 , що виникло в результаті іонної імплантатії. Процес розкладання починається при температурі ~ 500 К і закінчується при температурі ~ 600 К при достатній тривалості відпалу.

Исследовано влияние имплантированных ионов дейтерия на кристаллическую структуру Ті и структурные изменения в облученных образцах, вызываемых высокотемпературным отжигом. Показано, что имплантация дейтерия в титан приводит к структурным изменениям в имплантированном слое и что природа структурного перехода чисто химическая, а структурный переход обусловлен образованием гидрида титана TiD_2 . Высокотемпературный отжиг облученных пленок приводит к разложению гидрида TiD_2 , возникшего в результате ионной имплантации. Процесс разложения начинается при температуре ~ 500 К и заканчивается при температуре ~ 600 К при достаточной длительности отжига.

Bombardment of Ti with a deuterium ion beam has revealed that the implantation into titanium leads to structural transformations in the implanted layer. It was shown that the nature of structural transformation was purely chemical, and the structural transition was due to the formation of titanium hydride TiD_2 . A high-temperature annealing of irradiated films leads to the disintegration of TiD_2 which was formed as a result of ion implantation. The process of decomposition starts at a temperature of ~ 500 K and ends at ~ 600 K with a sufficient duration of heating.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время возрастает интерес к изучению общих закономерностей и свойств системы «металл-водород», поскольку взаимодействие водорода с металлами и сплавами в широком диапазоне температур является особенно важной проблемой в физическом материаловедении.

Несмотря на многочисленные исследования взаимодействия водорода с титаном [1-4] многие закономерности до сих пор недостаточно изучены.

В настоящей работе представлены результаты исследований влияния имплантированных ионов дейтерия на кристаллическую структуру титана и структурные изменения в облученных образцах, вызываемых высокотемпературным отжигом. Проведено сопоставление структурных исследований с результатами исследований термодесорбции ионно-имплантированного дейтерия. Предложена модель процесса взаимодействия имплантированного дейтерия с титаном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОЦЕДУРА

Для исследований использовали образцы титана в виде свободных поликристаллических пленок титана толщиной $\sim 100 \pm 10$ нм, полученных электронно-лучевым испарением иодидного титана в вакууме $P = 1 \times 10^{-7}$ Па и осаждением паров на подложку NaCl. После осаждения пленки имели средний размер зерна 15...20 нм.

Две идентичных по структуре партии пленок титана были облучены различными дозами ионов D_2^+ с энергией 20 кэВ при двух температурах облучения: первая партия – при ~ 110 К, вторая – при ~ 350 К.

Пучок ионов при облучении падал приблизительно по нормали к поверхности. Плотность тока в процессе облучения поддерживалась на уровне 2...3 мкА·см⁻². Энергия ионного пучка была выбрана так, чтобы максимум профиля залегания имплантированных ионов дейтерия приходился на середину толщины пленки.

Дозы облучения варьировали в диапазоне 1×10^{16} ... 5×10^{18} D·см⁻².

Кристаллическую структуру исходных и облученных пленок, а также ее изменения при высокотемпературных отжигах исследовали на электронном микроскопе ЭМВ-100Л. Отжиг пленок проводили непосредственно в колонне электронного микроскопа. В процессе отжига велась регистрация электронограмм на фотопластинках.

Изменение структуры пленок исследовали при двух режимах отжига: 1) в случае линейного повышения температуры пленок от ~ 300 К до ~ 1000 К со скоростью ~ 2 Кс⁻¹ и 2) в условиях изотермического отжига при температурах ~ 630 К и ~ 730 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Зависимость структуры титановых пленок от дозы облучения

Исходные (необлученные) пленки титана имели ГПУ—решетку с параметрами $a=0.296$ нм и $c=0.469$ нм, характерными для α -Ti [5].

Электроннограмма исходной пленки титана показана на рис.1. Она содержит характерный для ГПУ—структуры триплет, который в совокупности с еще восемью видимыми кольцами позволяет надежно идентифицировать ГПУ решетку α -Ti с параметрами, соответствующими табличным [5]. Расшифровка электроннограммы приведена в табл.1. Следует отметить, что некоторое несоответствие относительной интенсивности колец в экспериментально полученной электроннограмме по сравнению со справочными данными связано, по-видимому, с текстурой, возникающей в процессе приготовления пленок, а слабое размытие колец в электроннограмме - с малыми размерами кристаллитов в пленке (~20 нм).

Облучение пленок ионами дейтерия приводит к изменению их кристаллической структуры. Причем изменения структуры происходят постепенно, по мере увеличения дозы.

На рис.2 приведен набор электроннограмм, соответствующих пленкам, облученным последовательно возрастающими дозами ионов D_2^+ при температу-

ре ~110 К. Расшифровка этих электроннограмм приведена в табл.1.

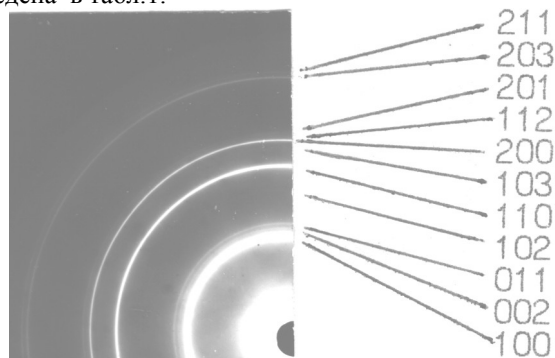


Рис.1. Идентификация колец электроннограммы от исходной пленки титана

Анализ данных, приведенных на рис.2 и в табл.1, показывает, что в результате облучения исходная ГПУ—структура пленки переходит в кубическую структуру с параметром решетки $a=0.44$ нм, что соответствует гидриду титана TiD_2 [4, 5], тип структуры которого CaF_2 . На электроннограммах наблюдается только структура подрешетки титана в гидриде TiD_2 , представляющая собой ГЦК—структуру с параметром $a=0,44$ нм. Идентификация одной из электроннограмм приведена на рис.3. В дальнейшем, для удобства, эту кубическую структуру гидрида TiD_2 (структура типа CaF_2) мы будем называть ГЦК—фазой.

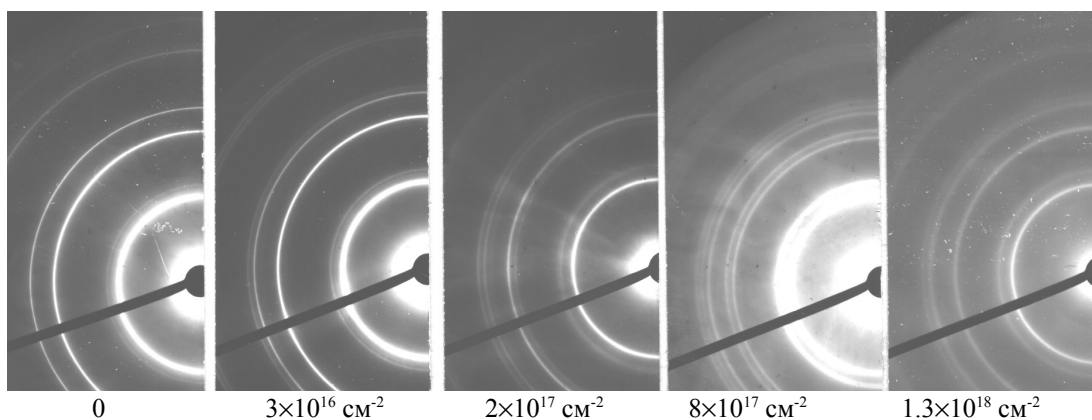


Рис.2. Электроннограммы пленок Ti, облученных различными дозами ионов дейтерия при температуре 110 К

Обращаем внимание на тот факт, что зарождение новой ГЦК—фазы прослеживается уже при дозе облучения $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ по появлению слабого дополнительного кольца (220) ГЦК—фазы.

Увеличение дозы до $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ приводит к исчезновению средней линии триплета (002), усилению интенсивности кольца (220) и появлению еще одного кольца ГЦК фазы (200), возникающего за третьим кольцом триплета ГПУ—фазы. Одновременное присутствие в электроннограмме близко расположенных, но хорошо разрешенных колец (011) ГПУ и (200) ГЦК структур позволяет избежать путаницы и надежно идентифицировать принадлежность последнего из названных колец к ГЦК—фазе.

Повышение дозы облучения до $8 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ вызывает дальнейший рост интенсивности колец (200), (220) ГЦК—фазы, ослабление колец (011), (110) и исчезновение кольца (102) ГПУ фазы. Наблюдаемое при этом повышение яркости в области колец (100), (103) и (200) ГПУ—фазы обусловлено, по-видимому, ростом интенсивности накладывающихся на них колец (111), (311) и (222) возникающей ГЦК—фазы.

При дозе $1.3 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ на электроннограмме остается только система колец, полностью вписывающихся в ГЦК структуру. Рефлексы ГПУ фазы отсутствуют. Это означает, что при дозе $1.3 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ структурный переход ГПУ \Rightarrow ГЦК полностью завершается. Дальнейшее увеличение дозы вплоть до $3 \times$

10^{18} см^{-2} дополнительных изменений в электронограмме не вызывает.

Завершение структурного перехода в титановой пленке при дозе $1.3 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ легко объяснить, если учесть, что именно при этой дозе достигается соот-

ношение числа имплантированных атомов дейтерия к числу атомов титана в пленке становится равное их стехиометрическому соотношению в гидриде (TiD_2).

Таблица 1

Межплоскостные расстояния исходного и облученного различными дозами ионов D^+ титана

Расчетные данные $\alpha\text{-Ti}$		Данные измерений					Расчетные данные TiH_2	
		Дозы, ат. D/см ²						
		–	3×10^{16}	3×10^{17}	8×10^{17}	$1,3 \times 10^{18}$		
hkl	d, нм	d, нм					hkl	d, нм
100	0,256	0,256	0,256	0,253	0,252	0,251	111	0,254
002	0,234	0,234	0,234	–	–	–	–	–
011	0,224	0,224	0,224	0,222	0,222	–	–	–
–	–	–	–	0,216	0,217	0,219	200	0,220
102	0,173	0,173	0,173	–	–	–	–	–
–	–	–	0,154	0,153	0,153	0,154	220	0,156
110	0,148	0,147	0,147	0,146	0,146	–	–	0,134
103	0,133	0,133	0,133	0,131	0,131	0,132	311	0,128
200	0,128	0,126	0,127	0,126	0,126	0,126	222	–
112	0,125	0,124	–	–	–	–	–	–
201	0,123	0,122	0,122	0,122	0,122	0,122	331	0,122
203	0,098	0,096	0,096	0,096	0,096	0,096	420	0,099
211	0,094	0,094	0,094	0,094	0,094	0,093	422	0,091
$\alpha\text{-Ti}$ (H_i) a = 0,296 нм c = 0,469 нм							подрешетка титана в гидриде TiD_2 (структура типа CaF_2) a = 0,44 нм	

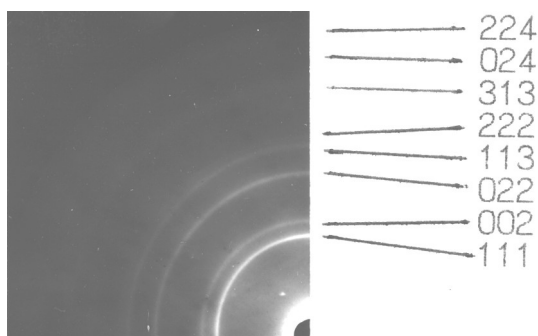


Рис.3. Идентификация колец электронограммы от пленки титана облученной ионами дейтерия до дозы $\sim 1.3 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$

Это обстоятельство, в совокупности с приведенными выше данными о том, что тип и параметр решетки, возникающей в результате облучения, соответствует типу и параметрам решетки гидрида титана, позволяет сделать заключение, что наблюдаемый структурный переход ГПУ \Rightarrow ГЦК обусловлен превращением $\alpha\text{-Ti}$ в гидрид TiD_2 .

Эволюционный характер структурных изменений с ростом дозы облучения, отсутствие скачков, свидетельствует о чисто *химической природе процессов*, лежащих в основе структурного превращения. Иными словами, изменение структуры титановой пленки обусловлено протеканием химической реакции, в результате которой возникает новое ве-

щество – гидрид титана, структура которого отличается от структуры исходного материала.

Исследование электронограмм пленок, облученных при температуре $\sim 350 \text{ K}$, показало, что и в этом случае происходит структурный переход ГПУ \Rightarrow ГЦК. Однако, в отличие от облучения при $\sim 110 \text{ K}$, полного фазового превращения не происходит даже при очень высоких дозах облучения. Так, даже при дозе $\sim 5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ в электронограмме остаются слабые рефлексы ГПУ-фазы исходного $\alpha\text{-Ti}$ (т.е. фактически наблюдается гидрид TiD_{2-x}).

Структурные изменения при нагреве титановых пленок

Исследования отжига облученных пленок, перетерпевших полный или частичный структурный переход ГПУ \Rightarrow ГЦК, показали, что отжиг, в конечном счете, приводит к восстановлению исходной ГПУ-структуры.

Так при линейном нагреве пленок Ti , предварительно облученных дозой $1.3 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ при температуре $\sim 110 \text{ K}$ до завершения ГПУ \Rightarrow ГЦК превращения, полное восстановление ГПУ-структуры до чистого $\alpha\text{-Ti}$ происходит при температуре $\sim 750 \text{ K}$ (см. рис. 4). Восстановление структуры титановой пленки обусловлено разложением гидрида TiD_2 и выделением дейтерия в газовую фазу, что подтверждается данными исследования термодесорбции имплантированного дейтерия из титана [6].

Восстановление структуры α -Ti (переход ГЦК \Rightarrow ГПУ) начинается при температуре ~ 500 К и протекает плавно с ростом температуры вплоть до полного завершения.

Исследование изотермического отжига облученных пленок при температурах вблизи ~ 630 К показало, что такой отжиг, при достаточной его продолжительности, также приводит к полному восстанов-

лению структуры титана до исходной (см. рис. 6). При этом последовательность смены фаз такая же, как и при линейном нагреве (рис. 4). В этом случае разложение гидрида TiD_2 также происходит через промежуточную ОЦК-фазу. Полное восстановление структуры пленки до α -Ti происходит за время 30...35 мин. с момента установления температуры отжига (~ 630 К).

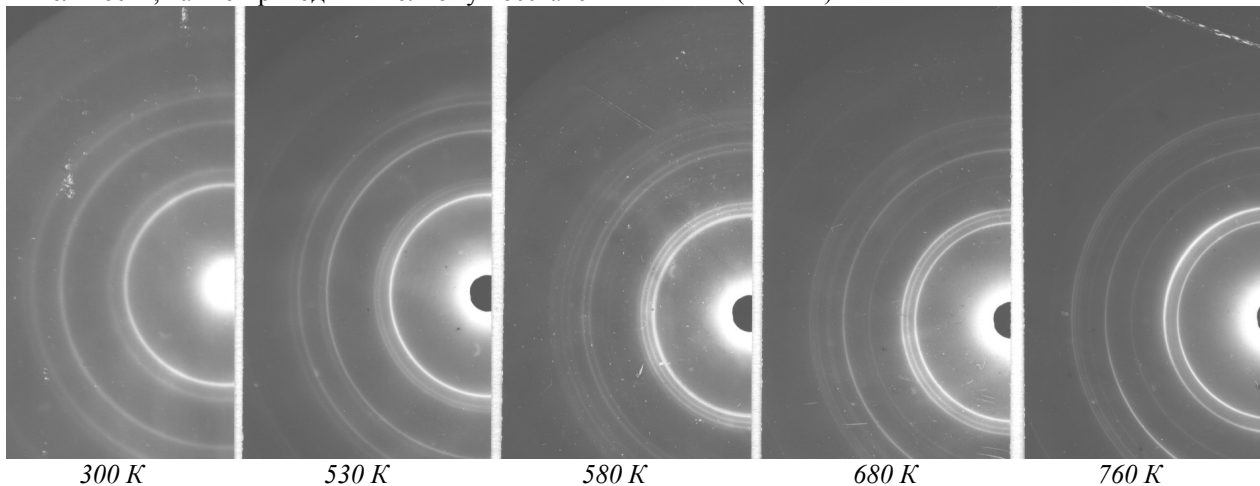


Рис.4. Электронограммы титановой пленки, облученной ионами дейтерия до дозы $\sim 1.3 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ при температуре ~ 110 К и подвергнутой линейному нагреву в диапазоне температур 300...1000 К

Таблица 2
Идентификация рефлексов ОЦК-фазы, наблюдаемой при отжигах

Данные измерения	Табличные данные α -Ti		Табличные данные β -Ti	
	hkl	d, нм	hkl	d, нм
0,255	100	0,256	—	—
0,237	002	0,234	110	0,234
0,225	011	0,224	—	—
0,173	102	0,173	—	—
0,167	—	—	200	0,165
0,148	110	0,148	—	—
0,137	—	—	211	0,135
0,134	103	0,133	—	—
0,128	200	0,128	—	—
0,125	112	0,125	—	—
0,123	201	0,123	220	0,117
0,106	202	0,107	310	0,105
0,099	203	0,098	—	—
0,096	—	—	222	0,096
0,095	211	0,094	—	—
0,092	114	0,092	—	—
0,089	122	0,090	321	0,088
$a_1 = 0,294$ нм $c_1 = 0,468$ нм $a_2 = 0,335$ нм	α -Ti (H ₁) $a = 0,296$ нм $c = 0,469$ нм		β -Ti (K ₂) $a = 0,331$ нм	

Варьирование температурой отжига показало, что время восстановления структуры титана есть функция от температуры; так, в случае отжига при T ~ 730 К полное восстановление структуры пленки до α -Ti происходит за время ~ 15 мин

Следует отметить, что при кратковременных циклах нагрев – охлаждение в диапазоне температур 300...580 К мы наблюдали многократное по-

вление обратимого перехода ГПУ+ГЦК \Leftrightarrow ГПУ+ОЦК, завершающееся полным восстановлением ГПУ-фазы α -Ti в результате ухода из образца дейтерия.

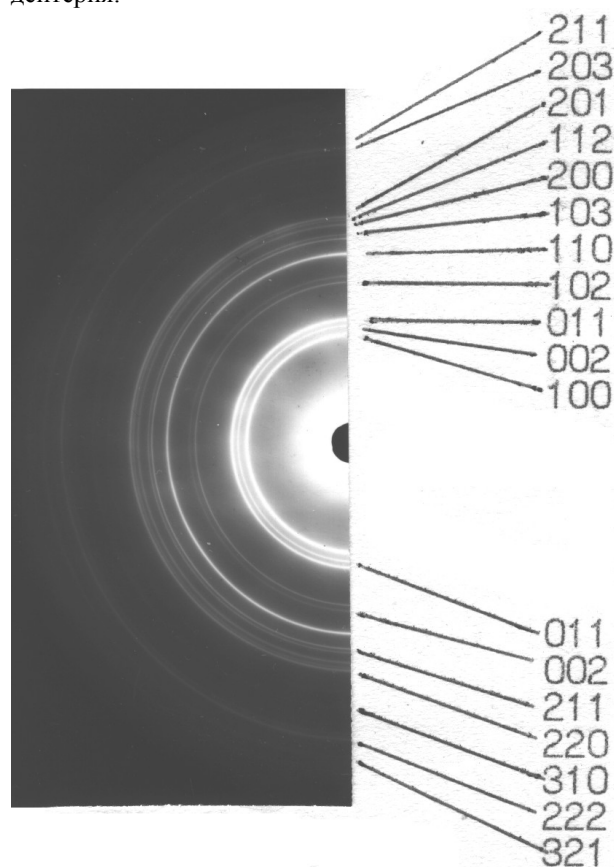


Рис.5. Идентификация колец электронограммы от пленки титана облученной ионами дейтерия до дозы $\sim 1.3 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ и нагретой до температуры ~ 650 К

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Имплантация дейтерия в титан приводит к структурным изменениям в имплантированном слое. *Структурный переход обусловлен образованием гидрида титана* TiD_2 (ГПУ-решетка $\alpha-Ti$ преобразуется в ГЦК-решетку TiD_2). Появление зародышей гидрида наблюдается уже при дозе $\sim 3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (первые следы линий ГЦК-решетки). Начиная с этой дозы, наблюдается дополнительный пик в спектре термодесорбции [6], который связан с образованием гидрида титана. Увеличение дозы имплантации (и, соответственно, концентрации вне-

дренного дейтерия) приводит к увеличению концентрации (судя по возрастанию интенсивности линий ГЦК-решетки (см. рис. 2, табл. 1) гидрида TiD_2 и уменьшению концентрации чистого титана (по уменьшению интенсивности линий ГПУ-решетки $\alpha-Ti$). При дозе $\sim 1.3 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (см. рис. 4) структурный переход ГПУ ($\alpha-Ti$) \rightarrow ГЦК (TiD_2 - γ -фаза) полностью завершается. Концентрация имплантированного дейтерия в этом случае составляет $\sim 65 \text{ ат.}\%$, что соответствует стехиометрическому соотношению $Ti/D = 1/2$, характерному для стехиометрии гидрида TiD_2 . Т.о. полное структурное превращение в ГЦК-фазу происходит только при достижении требуемого для этого стехиометрического соотношения компонентов (подтверждено данными ТДС и ЭГ).

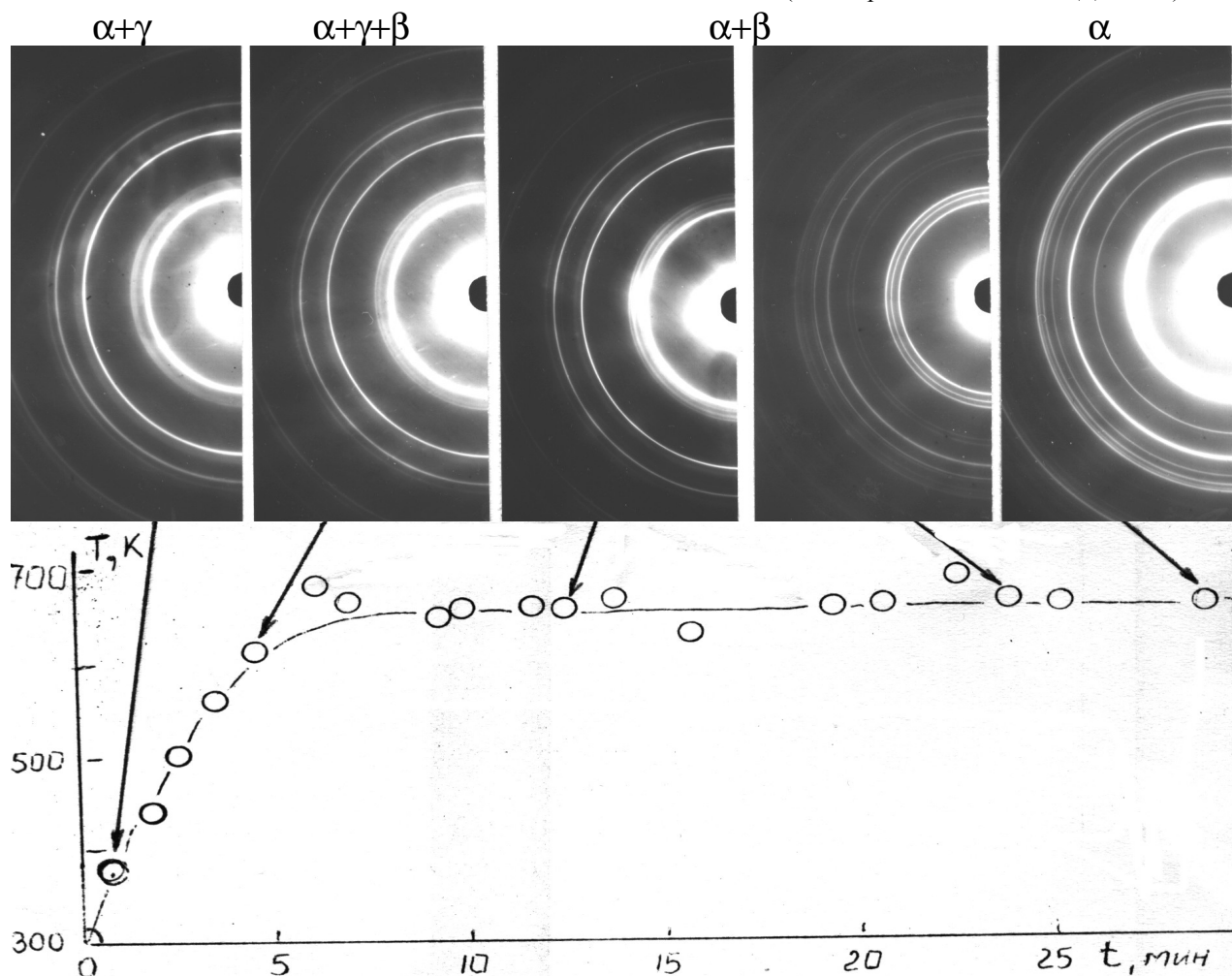


Рис. 6. Изменение структуры титановой пленки, облученной ионами дейтерия до дозы $\sim 1.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ при температуре $\sim 350 \text{ K}$, в процессе изотермического отжига при $T \sim 630 \text{ K}$

При дозах ниже $1.3 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$, когда концентрация имплантированного дейтерия недостаточна для обеспечения стехиометрии компонент 1:2, в электронограммах наряду с рефлексами ГЦК-фазы (TiD_2) наблюдаются рефлекссы ГПУ—структуры с параметрами $\alpha-Ti$.

2. Плавность перехода ГПУ структуры $\alpha-Ti$ в ГЦК-фазу (TiD_2) с ростом дозы (концентрации) имплантируемого дейтерия и завершение перехода в TiD_2 (ГЦК-фазу) только после достижения требуемой концентрации дейтерия свидетельствует о хи-

мической природе наблюдаемых структурных изменений.

3. Высокотемпературный *отжиг* облученных ионами дейтерия пленок титана *приводит к разложению гидрида* TiD_2 , возникшего в результате ионной имплантации. Процесс разложения начинается при температуре $\sim 500 \text{ K}$ и завершается при $\sim 600-700 \text{ K}$ при достаточной длительности нагрева.

Процесс разложения TiD_2 протекает через образование промежуточной кристаллической структуры с ОЦК решеткой. Эта фаза существует в мате-

риале вплоть до полного восстановления исходной структуры (рис. 4, 5, 6; табл. 2).

Таким образом, начиная с $T \sim 500-600$ К происходит изменение кристаллической структуры образца: вместо ГЦК-решетки (TiD_2 , $a=0,44$ нм) возникает ОЦК-решетка ($a=0,33$ нм) и начинается выделение (термодесорбция) дейтерия из мишени, т.е. возникает пересыщенный дейтерием твердый раствор β -Ti. По мере ухода дейтерия из образца происходят структурные изменения - уменьшение интенсивности колец ОЦК-фазы и увеличение интенсивности колец ГПУ-решетки и это происходит вплоть до полного восстановления исходной структуры титана (ГПУ-фаза).

4. На основе анализа полученных данных, кинетика накопления имплантированного дейтерия в титане представляется следующим образом. При дозах внедрения ниже 3×10^{16} см⁻², что соответствует концентрации в максимуме профиля залегания ≤ 1 ат.%, имплантированный дейтерий не образует гидрида (наши ЭГ данные). При более высоких дозах, несмотря на еще достаточно низкие концентрации, образуется гидрид титана. Образование гидрида Ti при средних концентрациях, далеких от стехиометрии TiD_2 , подтверждают наши электронографические данные, а также результаты исследования с помощью электронографии и темнопольной электронной микроскопии, полученные в работе [8], где показано, что зарождение γ -фазы (гидрида титана TiD_2) происходит не по всему объему зерна, а в виде дискретных выделений. Благодаря этому при низких и средних концентрациях дейтерия в Ti локальные концентрации оказываются достаточными для образования гидрида TiD_2 . Дальнейший рост гидрида происходит вследствие увеличения количества и размеров выделений γ -фазы до полного перехода слоя внедрения в TiD_2 .

ВЫВОДЫ

Результаты выполненных исследований показывают, что имплантация дейтерия в титан приводит к структурным изменениям в имплантированном слое. **Природа структурного перехода чисто химическая. Структурный переход обусловлен образованием гидрида титана TiD_2 .** На основании данных, полученных при двух различных температурах облучения, можно предполагать, что этот процесс протекает уже при температурах ~ 110 К.

Высокотемпературный **отжиг** облученных пленок **приводит к разложению гидрида TiD_2** , воз-

никшего в результате ионной имплантации. Процесс разложения начинается при температуре ~ 500 К и завершается при ~ 600 К при достаточной длительности нагрева.

Процесс разложения TiD_2 протекает через образование промежуточной кристаллической структуры - β -фазы титана с ОЦК-решеткой

При кратковременных циклах нагрев - охлаждение в диапазоне температур $300 \dots 580$ К **наблюдается многократное повторение обратимого перехода $ГПУ + ГЦК \Leftrightarrow ОЦК + ГПУ$** , завершающееся полным восстановлением ГПУ-фазы α -Ti в результате ухода из образца дейтерия.

The research described in this publication was made possible in part by Grant No VA5000 from the International Science Foundation.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Л.Арбузов, В.Б.Выходец, А.Г.Распопова. Накопление имплантированного водорода в титане // *Металлы*. 1995, №4, с.148-161.
1. *Hydrogen in Metals I, II & III* / Edited by G.Alefeld & J.Völkl / Berlin, Heidelberg, New York, 1978, 1978, 1997; М.: Мир, 1981, 475 p. & 430 p.
2. *Взаимодействие водорода с металлами*. В.Н.Агеев, И.Н.Бекман, О.П.Бурмистрова и др. М.: Наука, 1987, 296с.
3. Yuh Fukai. *The Metal-Hydrogen System*. Basic Bulk Properties. (Springer Series in Materials Science. 21). Spriger-Verleg, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barselona, Budapest, 1993.
2. Л.И.Миркин. *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов*. М.: Госиздат. физ.-мат. литературы, 1961, 864с.
3. В.Ф.Рыбалко, И.М.Неклюдов, В.Г.Кулиш, С.В. Пистряк, А.Н.Морозов. Термодесорбция ионно-имплантированного дейтерия из тонких пленок и массивных образцов титана // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: "Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение"*. 1992, вып. 1(58)-2(59), с.59-65.
4. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. Справочник (Под редакцией Н.П. Лякишева). Том 2. М.: Машиностроение, 1997, с.863.
5. J.Roth, W.Eckstein and J. Bohdansky. Depth Profiling of D Implanted Into Ti at Different Temperatures // *Radiation Effects*. 1980, v. 48, p.231-236.