

## Изменение элементного состава, морфологии и микроструктуры алюминия после ионной имплантации с одновременным энергетическим воздействием на поверхность

*А.И. Иванова, О.С. Корнева, И. Мерзляков\*, А.В. Гурулев, Д.Д. Зайцев, И.А. Божко*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*

*\*im15@tpu.ru*

**Аннотация.** Данная работа посвящена изучению особенностей и закономерностей пространственного распределения легирующей примеси, модификации морфологии поверхности и микроструктуры алюминия под воздействием субмиллисекундных импульсных пучков ионов титана с высокой плотностью мощности, зависящая от энергетических параметров ионного пучка и массогабаритных характеристик мишени. Время облучения мишеней ионами титана при различных режимах варьировалось от 60 до 120 мин при частоте импульсов от 6 до 20 имп/с. Обработка проводилась со средней энергией ионов до 70 кэВ с различной длительностью импульсов от 250 до 450 мкс. Плотность ионного тока варьировалась от 1 до 2 А/см<sup>2</sup>. В работе представлены результаты исследования ионно-легированного слоя методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии.

**Ключевые слова:** ионная имплантация, высокая интенсивность, сверхвысокие флюенсы, импульсно-периодическое энергетическое воздействие

### 1. Введение

Улучшение эксплуатационных характеристик материалов за счет изменения их физико-механических свойств играет важную роль в современной промышленности. В настоящее время разработаны и активно используются различные методы воздействия на поверхность и приповерхностные области материала [1–5]. К ним относят ионно-лучевую обработку, азотирование, модификацию сильноточными электронными пучками и лазерным излучением [6–11].

Метод ионной имплантации представляет большой интерес для модификации элементного состава, микроструктуры и свойств различных материалов. Однако при реализации метода ионной имплантации возникает проблема ограничения глубины проникновения ионов в твердое тело [12]. Высокая плотность ионного тока и температура – факторы, влияющие на радиационно-стимулированную диффузию и, как следствие, на толщину ионно-модифицированного слоя [13]. Однако для достижения залегания легирующих примесей на глубине от одного до десятков микрон необходимо нагреть образец до температур, при которых может ухудшаться микроструктура всего матричного материала. Метод решения этой проблемы основан на синергии высокоинтенсивной ионной имплантации и энергетического воздействия ионного пучка высокой импульсной мощности на поверхность мишени [14]. Данный подход предполагает импульсный нагрев приповерхностного слоя материала до температуры, ускоряющей диффузионное проникновение атомов легирующей примеси на глубины, значительно превышающие проективный пробег ионов. В этом случае матричный слой облучаемой мишени не нагревается до температур, при которых происходит деградация материала во всем его объеме. Статья посвящена исследованию морфологии, микроструктуры и глубин залегания примеси в массивной алюминиевой мишени после высокоинтенсивной ионной имплантации с одновременным импульсно-периодическим энергетическим воздействием пучка ионов титана.

## 2. Схема эксперимента и методика исследования

Высокоинтенсивная имплантация ионов титана с одновременным энергетическим воздействием на поверхность осуществлялась на комплексной установке для ионно-лучевой и плазменной обработки материалов «Радуга-5М», схема которой представлена на Рис. 1. Формирование импульсно-периодического пучка субмиллисекундной длительности проводилось при ускоряющем напряжении 35 кВ из плазмы непрерывного дугового разряда. Высокоинтенсивный пучок ионов формировался за счет экстракции ионов со свободной плазменной границы с последующим ускорением в высоковольтном слое разделения заряда вблизи сеточного электрода в виде части сферы с последующей баллистической фокусировкой ионов в пространстве дрейфа [15].

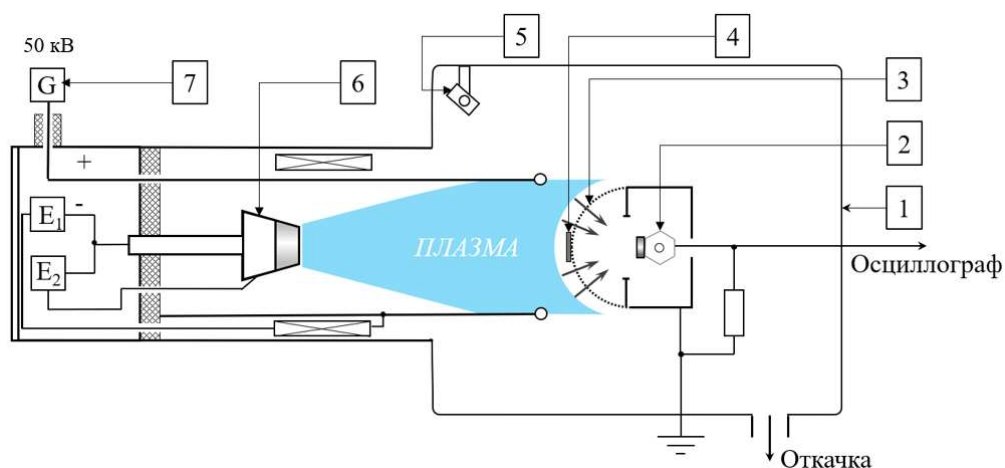


Рис. 1. Схема экспериментальной вакуумной установки: 1 – вакуумная камера; 2 – подложкодержатель с образцами; 3 – сеточный электрод; 4 – отсекающий электрод; 5 – бесконтактный пирометр; 6 – вакуумно-дуговой источник металлической плазмы; 7 – высоковольтный импульсно-периодический генератор.

В качестве образцов использовались массивные алюминиевые мишени диаметром 75 мм и толщиной 9 мм. Размеры образца обеспечивали эффективный теплоотвод, поскольку в процессе энергетического воздействия температура на поверхности мишени в импульсе могла превышать температуру плавления. Использование более тонкого образца приводило к оплавлению матричной части материала мишени. Модификация поверхности алюминия проводилась при частоте импульсов в диапазоне от 6 до 20 имп./с. Время облучения при различных режимах варьировалось от 60 до 120 мин.

Температура мишени в течение времени облучения контролировалась с помощью термопары типа К, а после достижения температуры 350 °С измерение проводилось и с помощью импульсного пирометра KLIEBER 740-LO. В ходе эксперимента температура образцов поддерживалась в диапазоне от 250 до 500 °С, а плотность ионного тока изменялась от 1 до 2 А/см<sup>2</sup> в зависимости от режимов ионно-плазменной обработки мишени, представленных в Таблице 1. Плотность мощности составляла 35 кВт/см<sup>2</sup>, ускоряющее напряжение – 35 кВ. Флюенсы достигали сверхвысоких значений в диапазоне от 10<sup>19</sup> до 10<sup>20</sup> ион/см<sup>2</sup>.

С помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400 N, оснащенного энергодисперсионной приставкой Bruker XFlash 4010, были получены микрофотографии поверхности, элементный состав поверхности и модифицированного слоя на поперечных шлифах образцов. Шероховатость поверхности исходных и модифицированных образцов исследовалась на трёхмерном бесконтактном профилометре Micro Measure 3D Station. Электронно-микроскопические исследования образцов алюминия осуществлялись на

просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). Фольга для ПЭМ-исследований изготавливалась по схеме «поперечное сечение» методом ионного травления пучком ионов аргона на установке ION-SLICER EV-09100IS.

Таблица 1. Режимы облучения образцов.

№	Температура, °С	Плотность ионного тока, А/см <sup>2</sup>	Длительность импульса, мкс	Время обработки, мин	Флюенс · 10 <sup>19</sup> , ион/см <sup>2</sup>
I	250	1	450	60	3.3
II	300	1	450	60	7.6
III	350	1	450	60	8.6
IV	250	1	450	120	11.1
V	500	2	450	60	6.4
VI	500	2	250	60	5.0
VII	400	2	250	60	4.0
VIII	300	2	250	60	3.1

### 3. Результаты и их обсуждение

Процессы ионной имплантации с одновременным энергетическим воздействием на поверхность определяются суперпозицией средней температуры мишени и её динамическим изменением в течение импульса. Совместное действие средней и импульсной температур может сопровождаться даже импульсным расплавлением приповерхностного слоя с последующим сверхбыстрым охлаждением, изменяющим его морфологию и микроструктуру. На Рис. 2 представлена гистограмма шероховатости  $R_a$  и  $R_z$  поверхности образцов. У исходного образца она составила  $R_a = 0.07$  мкм,  $R_z = 0.04$  мкм.

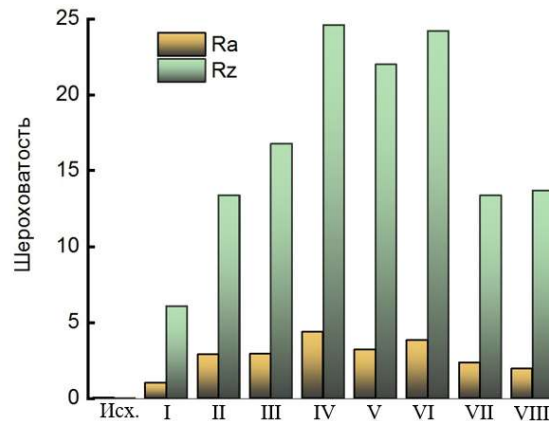


Рис. 2. Значения шероховатости  $R_a$ ,  $R_z$  для образцов I-VIII.

Данные показывают, что образец I, облученный при температуре 250 °С, имеет шероховатость  $R_z$  немногим превышающую 6 мкм. Увеличение температуры мишени до 300 °С приводит к увеличению шероховатости до  $R_z = 13.4$  мкм. Дальнейшее увеличение общего нагрева мишени привело к увеличению  $R_z$  до 16.8 мкм. Образец, облученный в течение 120 мин, при температуре 250 °С показал существенно большее увеличение шероховатости поверхности до 24.6 мкм. При уменьшении длительности импульса до 250 мкс (образец VI) энергетическое воздействие пучка также приводило к частичному оплавлению поверхности, параметр шероховатости составил  $R_z = 24.2$  мкм.

Последующее снижение средней температуры образца при длительности импульса 250 мкс привело к уменьшению значений шероховатости, так для образцов VII и VIII  $R_z \sim 13.5$  мкм.

Исследование элементного состава образцов методом сканирующей электронной микроскопии показало, что на образцах I–IV содержание титана составляло до 2 ат.%. Малая концентрация титана может означать, что глубина ионного легирования алюминия титаном многократно меньше, чем глубина анализа элементного состава электронным пучком с энергией 5 кэВ по поверхности образца. Концентрация титана в образцах V–VIII варьировалась от 20 до 30 ат.%. Увеличение концентрации в данном случае, как будет показано ниже, обусловлено формированием ионно-легированного слоя с толщиной существенно превышающей глубину анализа электронным пучком.

На Рис. 3 представлены микрофотографии поверхностей исходного и модифицированных образцов в режимах V, VI.

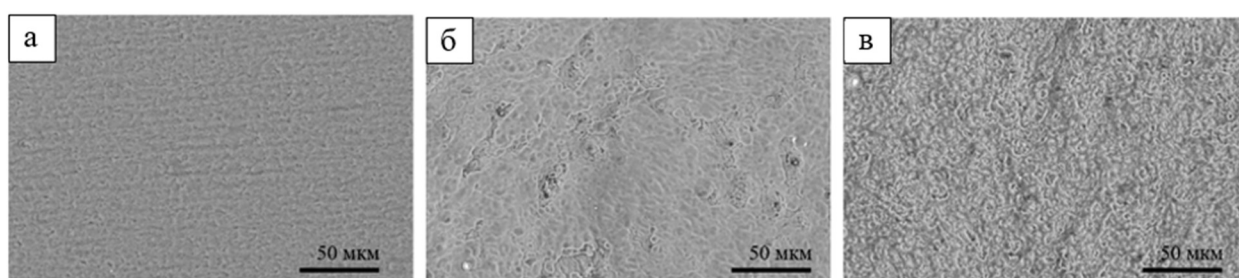


Рис. 3. Микрофотографии поверхности образцов: а – исходный образец, б – образец V, в – образец VI.

Наблюдается значительное изменение морфологии поверхности. В ходе эксперимента средняя температура образцов поддерживалась на уровне 500 °С, а в импульсе температура поверхности достигала предплавления при используемых параметрах пучка. Данные микрофотографии хорошо коррелируют с данными шероховатости (Рис. 2). Наиболее мощный режим воздействия (Рис. 3б) приводит к сглаживанию поверхности образца.

Микрофотография шлифа образца V и график распределения примеси представлены на Рис. 4 и 5.

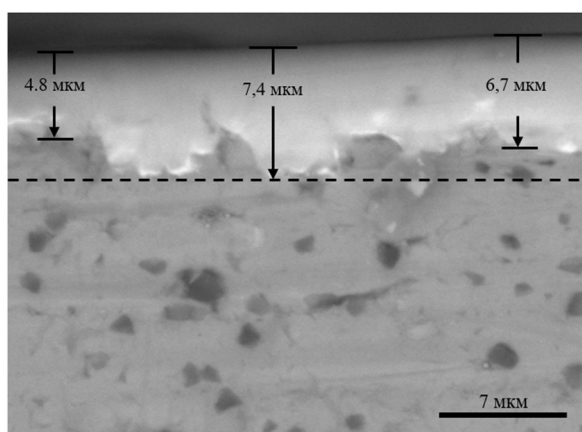


Рис. 4. Микрофотография шлифа образца V.

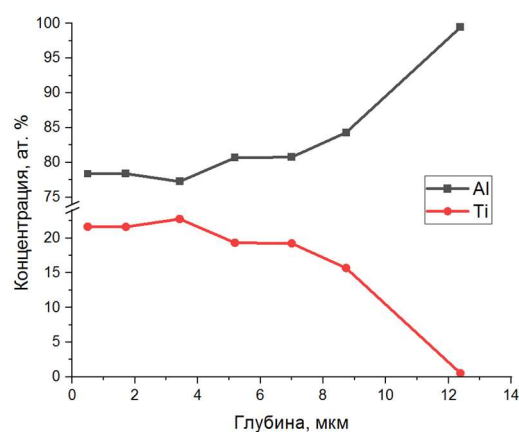


Рис. 5. График распределения титана и алюминия по глубине в образце V.

Из Рис. 4 видно, что в алюминиевом образце V в результате имплантации ионов титана формируется неоднородный по толщине ионно-легированный слой. На данной

микрофотографии толщина слоя варьируется в интервале от 4.8 до 7.4 мкм. Полученный имплантированный слой в своем составе содержит только два элемента – титан и алюминий. Максимальная концентрация титана на глубине до 4 мкм составляла 22 ат.%. Очевидно, что на глубину диффузии титана в алюминий образца V повлиял не только импульсно-периодический энергетический нагрев приповерхностного слоя, но и общий нагрев алюминия до 500 °С.

По данным РФА установлено, что образец содержит алюминиды титана  $TiAl_3$  и  $TiAl$ , а также в следовых количествах твердый раствор алюминия на основе  $\alpha$ -Ti.

Анализ образца VI, облученного при той же температуре, но с меньшей длительностью импульса, то есть с меньшим импульсным энергетическим воздействием, также показал глубокое легирование титаном алюминия. Микрофотография шлифа образца VI и распределение титана по глубине алюминия представлены на Рис. 6 и 7. Как и в случае с предыдущим образцом, титан проникает на значительную глубину. Его концентрация составляет около 20 ат.%. Распределение по глубине до 3 мкм практически однородно с последующим постепенным уменьшением концентрации до 0 на глубине около 7 мкм.

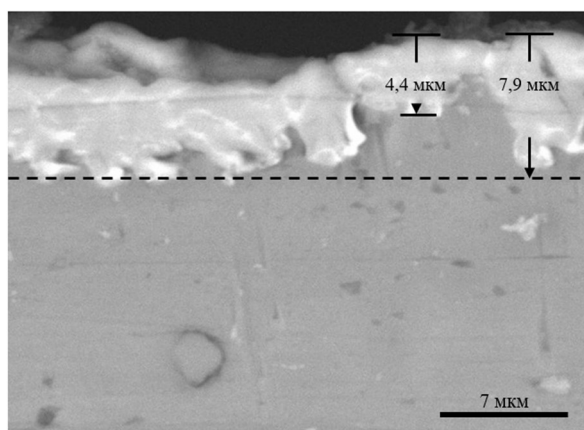


Рис. 6. Микрофотография шлифа образца VI.

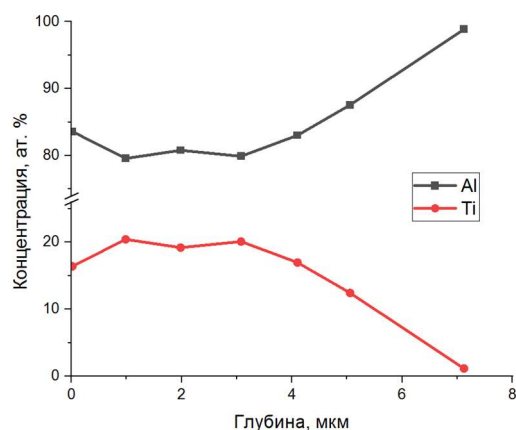


Рис. 7. График распределения титана и алюминия по глубине в образце VI.

Микрофотография шлифа показывает значительную неоднородность по глубине, что может быть связано с эффектом расплавления приповерхностного слоя.

По данным РФА установлено, что, образец VI содержит алюминиды титана  $TiAl_3$  и  $TiAl$ , оксид титана  $TiO$ , а также в следовых количествах твердый раствор алюминия на основе  $\alpha$ -Ti.

На Рис. 8 представлены электронно-микроскопические изображения поперечного сечения поверхностных слоев алюминия, имплантированного ионами титана (образец VI).

Из светлопольного изображения (Рис. 8а) видно, что формируемый при выбранных условиях ионной имплантации ионно-легированный слой содержит в своем составе нанодисперсные частицы интерметаллидной фазы, которые равномерно распределены по всей глубине модифицированного слоя образца. В результате индифференцирования микродифракционной картины (Рис. 8б и 8в) было установлено, что в поверхностных слоях имплантированного образца VI формируемые нанодисперсные частицы представляют собой кристаллиты интерметаллидной фазы  $TiAl$ .

Исследование элементного состава приповерхностного слоя в образцах VII и VIII показало незначительное содержание титана по глубине, несмотря на его высокую концентрацию на поверхности. Это может быть связано с малой температурой общего нагрева образца, недостаточной для обеспечения эффективной диффузии примеси.



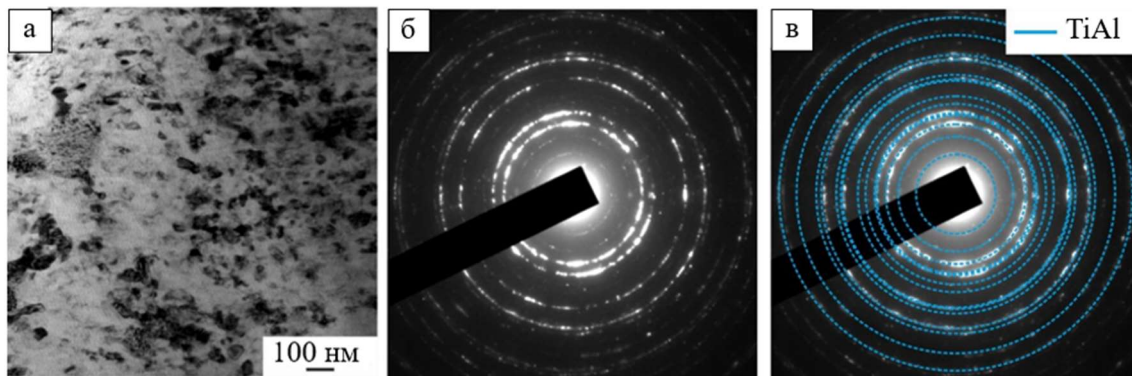


Рис. 8. Электронно-микроскопические изображения поверхностных слоёв алюминиевого образца после имплантации ионов титана (обр. VI): а – светлопольное изображение; б, в – микродифракционная картина и схема её индирования

#### 4. Заключение

Впервые показано, что высокоинтенсивная имплантация с одновременным энергетическим воздействием пучком ионов титана со сверхвысокими флюенсами  $10^{19}$ - $10^{20}$  ион/см<sup>2</sup> приводит к изменению морфологии поверхности. Результаты исследований шероховатости образцов, модифицированных в различных режимах, демонстрируют увеличение значений  $R_a$ ,  $R_z$ , что связано с изменением микроструктуры поверхности образцов, в том числе и за счёт её импульсного расплавления. Анализ полученных данных показал, что на глубину диффузии титана в алюминий влияет не только импульсно-периодический энергетический нагрев приповерхностного слоя, но и общий нагрев образца. Часовое облучение алюминия пучком ионов титана при плотности ионного тока  $2 \text{ A/cm}^2$ , ускоряющем напряжении 35 кВ, средней температуре образцов  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , с длительностями импульсов 250 и 450 мкс были получены ионно-модифицированные слои толщинами до 10 мкм, со средней концентрацией примеси титана по глубине 20 ат.%. Рентгенофазовый анализ ионно-модифицированного слоя показал наличие алюминидов титана  $\text{TiAl}_3$  и  $\text{TiAl}$ , а также в следовых количествах твердый раствор алюминия на основе  $\alpha\text{-Ti}$ . Данные, полученные с помощью ПЭМ, показали наличие нанодисперсных частиц, представляющих собой кристаллиты интерметаллидной фазы  $\text{TiAl}$ , равномерно распределенные по всей глубине модифицированного слоя.

Характерная особенность облучения массивной мишени из алюминия связана со значительной неоднородностью по толщине ионно-легированного слоя, что может быть обусловлено эффектом расплавления приповерхностного слоя, наблюдаемого во всех образцах.

#### Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10061, <https://rscf.ru/project/22-79-10061/>.

#### 5. Список литературы

- [1] L.C. Zhang, L.Y. Chen, L. Wang, Surface Modification of Titanium and Titanium Alloys: technologies, developments, and future interests, *Adv. Eng. Mater.*, vol. 5(22), 1901258, 2020; doi: 10.1002/adem.201901258
- [2] A. Metel, S. Grigoriev, Y. Melnik, M. Volosova, E. Mustafaev, Surface hardening of machine parts using nitriding and TiN coating deposition in glow discharge, *Machines*, vol. 8(3), 42, 2020; doi: 10.3390/MACHINES8030042

- 
- [3] D.A. Zatsepin, et al., Effect of long-term storage on the electronic structure of semiconducting silicon wafers implanted by rhenium ions, *J. of Mater. Sci.*, vol. **56**(3), 2103, 2021; doi: 10.1007/s10853-020-05319-6
- [4] A. Kozlovskiy, D. Shlimas, I. Kenzhina, O. Boretskiy, M. Zdorovets, Study of the effect of low-energy irradiation with O<sup>2+</sup> ions on radiation hardening and modification of the properties of thin TiO<sub>2</sub> films, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. **31**(2), 790, 2021; doi: 10.1007/s10904-020-01787-0
- [5] X. Xie, C. Chen, J. Luo, J. Xu, The microstructure and tribological properties of M50 steel surface after titanium ion implantation, *Appl. Surf. Sci.*, vol. **564**, 150349, 2021; doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150349
- [6] P. Rajput, M. Kumar, U.B. Singh, S. Potdar, A. Gome, V.R. Reddy, D. Bhattacharyya, S.N. Jha, S.A. Khan, F. Singh, The Preparation of Amorphous ZrC/Nanocrystalline Ni Multilayers and the Resistance to He<sup>+</sup> Irradiation, *Materials*, vol. **26**, 101431, 2021; doi: 10.3390/ma15093059
- [7] A.I. Ryabchikov, O.S. Korneva, A.I. Ivanova, A.A. Chernyshev, V.A. Tarbokov, Study of the influence of a powerful pulsed ion beam on titanium deeply-doped with aluminum, *Vacuum*, vol. **217**, 112527, 2023; doi: 10.1016/j.vacuum.2023.112527
- [8] V.A. Shulov, N.A. Nochovnaya, G.E. Remnev, F. Pellerin, P. Monge-Cadet, High-power ion beam treatment application for properties modification of refractory alloys, *Surf. Coat. Technol.*, vol. **99**(1–2), 74, 1998; doi: 10.1016/S0257-8972(97)00408-8
- [9] Г.Е. Ремнев, В.А. Тарбоков, С.К. Павлов, Модифицирование материалов при воздействии мощных ионных пучков, *Физика и химия обработки материалов*, vol. **2**, 5, 2021; doi: 10.30791/0015-3214-2021-2-5-26
- [10] V.V. Shugurov, N.N. Koval, O.V. Krysina, N.A. Prokopenko, QUINTA equipment for ion-plasma modification of materials and products surface and vacuum arc plasma-assisted deposition of coatings. *In J. Phys: Conf. S.*, vol. **1393**, 012131, 2019; doi: 10.1088/1742-6596/1393/1/012131
- [11] T. Aasen, S. Johnstone, L. Vidal-Brime, K.S. Lynn, and M. Koval, Connexins: Synthesis, post-translational modifications, and trafficking in health and disease. *Int. J. Mol. Sci.*, vol. **19**(5), 1296, 2018, doi: 10.3390/ijms19051296
- [12] J.M. Poate, G. Foti, D.C. Jacobson, Surface modification and alloying: by laser, ion, and electron beams, *Springer*, 1983.
- [13] S.H. Valiev, T.S. Pugacheva, F.G. Jurabekova, S.A. Lem, Y. Miyagawa, The radiation stimulated diffusion role in high dose, low energy, high temperature ion implantation, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, vol. **127**, 265, 1997; doi: 10.1016/S0168-583X(96)00937-8
- [14] A.I. Ryabchikov, High-Intensity Implantation With an Ion Beam's Energy Impact on Materials. *IEEE T Plasma Sci.*, vol. **49**(9), 2529, 2021; doi: 10.1109/TPS.2021.3073942
- [15] A.I. Ryabchikov, D.O. Vakhrushev, S.V. Dektyarev, Features of the formation and diagnostics of powerful metal ion beams with submillisecond duration, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A*, vol. **1057**, 168711, 2023; doi: 10.1016/j.nima.2023.168711