Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева

На правах рукописи

Нуркенов Серик Амангельдинович

ИССЛЕДОВАНИЕ БАРЬЕРНОГО СЛОЯ В МЕТАЛЛАХ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА КИНЕТИКУ И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СЛОИСТОЙ СИСТЕМЕ Fe-Be

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

Кукетаев Темиргали Абильдинович,

д.ф.-м. н., профессор

Научный консультант:

Кутербеков Кайрат Атажанович,

д.ф.-м. н., профессор

Астана – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ……4
ГЛАВА 1. ПРОЦЕССЫ ДИФФУЗИИ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СЛОИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ……13
1.1 Кинетика процессов диффузии и фазообразования…….……..….13
1.2 Методы создания термически стабильных слоистых металлических систем……16
1.2.1 Термодинамический подход к созданию слоев……..……19
1.2.2 Создание барьерного слоя методом ионной имплантации…..…...….…21
Заключение по первой главе……24
ГЛАВА 2. КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНО - МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ……..……25
2.1 Ионная имплантация как метод модификации поверхностных слоев…..…25
2.2 Ускорители низких энергий, используемые для ионного внедрения…….28
2.3 Методы ионно-плазменного и термического распылений……..35
2.4 Мессбауэровская спектроскопия……....38
2.5 Метод рентгеновской дифрактометрии……52
2.6 Метод резерфордовского обратного рассеяния……56
Заключение по второй главе……..…58
ГЛАВА 3. ПРОЦЕССЫ ДИФФУЗИИ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ИМПЛАНТИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ $Cu:O^+$, $Fe:O^+$ и $12X18H10T:O^+$……59
3.1 Имплантация ионов кислорода в образцы меди……61
3.2 Имплантация ионов кислорода в образцы альфа-железо……..…67
3.3 Имплантации ионов кислорода в образцы нержавеющей стали 12Х18Н10Т……78
Заключение по третьей главе…….....87
ГЛАВА 4. КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СЛОИСТЫХ СИСТЕМАХ $Fe–Be–^{57}Fe$ и $Fe:O^+–Be–^{57}Fe$……..…89

4.1 Бинарная система железо-бериллий……..……..…89

4.2 Подготовка слоистых систем Fe–Be–^{57}Fe и Fe:O^{+}–Be–^{57}Fe к проведению исследований……..…94

4.3 Анализ результатов мессбауэровских исследований……96

4.4 Распределение имплантированных атомов кислорода по глубине слоистой системы (по данным RBS)……...113

4.5 Анализ результатов исследований, полученных методом рентгеновской дифракции с обеих сторон слоистых систем……117

4.6 Метод восстановления функции распределения концентрации атомов Be в растворе α-Fe(Be) по данным рентгеновской дифракции ……..……125

4.7 Кинетика процессов взаимной диффузии атомов Fe и Be в растворе α-Fe(Be) для обеих сторон систем с барьерным слоем и без него……..132

Заключение по четвертой главе……..137

ЗАКЛЮЧЕНИЕ……..……...138

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ……140

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ……...141

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. На современном этапе развития науки, разработка новых эффективных технологий получения материалов, работающих в условиях агрессивных сред, при механических, термических, радиационных и других нагрузках является актуальной задачей современного материаловедения [1].

Для практической реализации получения этих технологий, значительный интерес представляет собой метод ионной имплантации, который позволяет вводить атомы в различные твердые тела независимо от термодинамических условий и точно контролировать процентное содержание атомов. Таким образом, можно создавать разнообразные материалы с новыми и подчас уникальными свойствами. Ионную имплантацию применяют также для исследования разнообразных явлений в металлах, включая образование неравновесных сплавов, радиационное повреждение, поверхностные изменения и коррозию [2-4].

Имплантация химически активных ионов в металлы приводит к существенным изменениям химического и фазового составов поверхностных слоев, а также к модификации многих физико-химических свойств металлов. Однако, при имплантации больших доз (10^{16}–10^{18}) см$^{-2}$ ионов кислорода в переходные металлы в поверхностных слоях образуются окислы и процессы фазообразования, происходящие в результате этого, остаются малоизученными. Практически отсутствует информация о составе окисных фаз, об их распределении по глубине имплантированных образцов в зависимости от дозы и энергий имплантации [5, 6].

Для направленной модификации приповерхностных слоев металлических материалов с целью улучшения их поверхностных свойств широко применяются методы ионно-плазменного нанесения покрытий [7]. При магнетронном осаждений бериллия, используется последующая термическая обработка материала, приводящая к улучшению адгезии покрытия с подложкой, образованию и гомогенизации фаз в диффузионной зоне. Исходно неравновесное пространственное распределение атомных компонентов и последующий

термический отжиг приводят к пространственной направленности процесса фазообразования и создания слоистой системы. Для практического применения таких систем необходимо создавать термически стабильное неоднородное распределения фаз по глубине образца. Разработка новых методов получения пространственно - неоднородного распределения фаз, стабильного к воздействию высокой температуры, представляют собой важную задачу [8-10].

В рамках термодинамического подхода и ионно-плазменных методов обработки материалов в работе [11] предложено решение проблемы химической совместимости жаростойких поверхностных слоев с жаропрочными сплавами. Основная идея такого подхода состоит в определении состава и фазово-структурных состояний для подложки и покрытия, что обеспечивается отсутствием градиентов химических потенциалов для всех компонентов сплава при данной температуре. В этом случае подложка и покрытие находятся в равновесном состоянии и обладают различными функциональными свойствами [12-19]. Предложенный подход был апробирован на слоистой системе Fe-Be, для которой был получен термически стабильный слой, состоящий из (β–$FeBe_{2+\delta}$), тогда как в объеме выявлено наличие предельного раствора бериллия в α-Fe(Be) [20–23].

В этой связи, для целенаправленного улучшения параметров материалов требуется информация о влиянии имплантированного слоя кислорода на состав поверхностных слоев, а также особенности термически индуцированных процессов диффузии и фазовых превращений в этих системах.

В качестве защитных покрытий представляют значительный интерес бериллиды, так как они обладают комплексом наиболее важных физических, химических и механических свойств [24–27]. Бериллий является одним из наиболее ценных конструкционных реакторных материалов. Его уникальные тепловые характеристики способствуют снижению термических напряжений в активной зоне атомных реакторов. Бериллий не подвержен коррозии под напряжением и обладает высокой коррозионной стойкостью на воздухе, во влажном CO_2, в Na, Bi и Pb при температурах до (500–600)°C. Основные физические и механические свойства бериллия относительно стабильны – при воздействии радиационных

излучений. Весьма ценным свойством Be для атомной техники является высокое отношение прочности к удельному весу, особенно при повышенных температурах [28-30]. Медные сплавы, содержащие бериллий или алюминий, применяются в конденсаторах или теплообменниках, в виду их коррозионной стойкости, предел их текучести можно повысить до ~1000 МПа и выше – методом термической обработки, а прочность на растяжение до~1300 МПа [31]. Нержавеющая сталь при любых температурах прочнее бериллия. Железо также является основным компонентом многих конструкционных материалов [32-34].

Целью диссертационной работы является создание барьерных слоев в металлах и в стали (12Х18Н10Т) – путем имплантации ионов кислорода, и исследование его влияния на кинетику и фазообразование в слоистой системе «железо-бериллий».

В соответствии с целью решались следующие **основные задачи**:

- создание барьерного слоя в металлах Cu, Fe и стали (12Х18Н10Т) путем имплантации ионов кислорода при низких энергиях на ускорителях УКП-2-1 и DC-60, а также проведение соответствующих отжигов – для установления термической стабильности кислородного слоя;
- исследование влияния барьерного слоя на кинетику термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в исследуемых слоистых системах;
- определение относительного содержания фаз и направленности фазовых преобразований в приповерхностных слоях и в объеме образцов слоистых систем – при последовательном изотермическом отжиге;
- реализация метода замедления процессов диффузии и фазообразования в полученных слоистых системах – с помощью барьерного слоя;
- разработка метода восстановления функции распределения концентрации атомов примеси в твердом растворе «матрица-примесь» по данным рентгеновской дифракции;
- оценка возможности использования диаграмм состояния бинарных систем Cu-O, Fe-O и Fe-Be – при описании кинетики процессов диффузии и фазовых

преобразований, а также при получении термически стабильных слоистых систем.

Работа выполнена в рамках научно-технической программы «Развитие нанонауки и нанотехнологий в Республике Казахстан» и Проектам Грантового финансирования Министерства образования и науки РК «Изучение термической стабильности, структуры, физико-механических свойств захороненных барьерных слоев, сформированных низкоэнергетичной имплантацией кислорода на ускорителе DC-60» на (2007 – 2009) годы.

Объектом исследования являлись образцы меди (d_{Cu})=1,0 мм, железа (d_{Fe})=10,0 мкм и стали $d_{(12X18H10T)}$=1,0 мм, подвергнутые последовательному гомогенизирующему отжигу при температуре T=700°C в течение 3 часов, а также слоистые системы Fe(10 мкм):O^+–Be(0.7 мкм)–^{57}Fe(0.1 мкм) и Fe(10 мкм)–Be(0.7 мкм)–^{57}Fe(0.1 мкм).

В качестве экспериментальных методов исследования использовались мессбауэровская спектроскопия с регистрацией γ- квантов в геометрии «на прохождение» (МС) и регистрацией электронов конверсии в геометрии обратного рассеяния (КЭМС), а также методы рентгенофазового анализа (РФА) и резерфордовского обратного рассеяния протонов (РОР).

Выбор методов исследования обусловлен следующими факторами:

- метод МС дает информацию о фазовом состоянии, усредненном по всей толщине образца;
- метод КЭМС дает информацию о приповерхностном слое образца толщиной ~ 0.1 мкм;
- метод РФА позволяет получить информацию о структуре и фазовом состоянии в поверхностном слое и в глубине (до ~3 мкм);
- метод РОР позволяет определить глубину проникновения кислорода в Fe и концентрацию кислорода по глубине образца.

Предмет исследования: исследование барьерных слоев в металлах Cu, Fe и в стали (12Х18Н10Т) при термическом воздействий, а также возможность применения данных систем в качестве подповерхностного слоя для бериллиевого

покрытия; влияние барьерного слоя на кинетику термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистой системе железо-бериллий.

Научная новизна работы.

Экспериментально установлено условие термической стабильности имплантированного слоя в системе $Fe:O^+$ при энергий частиц E=1.6 МэВ, на основе которой, показана возможность применения данной системы в качестве подповерхностного слоя для бериллиевого покрытия. Концентрация кислородного слоя составила ~20 ат.% и с увеличением температуры отжига в интервале ~(180÷600)°C данный слой не меняется.

В имплантационной системе $Cu:O^+$ при энергий частиц E=100 кэВ, установлены закономерности формирования фаз и обнаружено, что при температуре отжига ~180ºC происходит «расползание» кислородного слоя по «глубине», а также, при отжиге $t_{отж}$=3 ч на глубине 850 нм от поверхности, кислородный слой составил ~14 ат.%. Отмечено, что, кислородный слой в данной системе не может быть применен в качестве подповерхностного барьерного слоя.

Предложен и реализован метод замедления процессов диффузии и фазообразования в слоистой системе «железо-бериллий» с помощью барьерного слоя: были получены значения параметров кинетического уравнения для системы с имплантационным слоем кислорода и без него: $\tau(Fe:O^+–Be) = (4.38 \pm 0.18)$ ч и $\tau(Fe–Be) = (3.26 \pm 0.11)$ ч.

В рамках систематических исследований – методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe, рентгенофазового анализа и резерфордовского обратного рассеяния протонов – установлено, что кислородный слой ограничивает зону растворения бериллия в приповерхностном слое образца и показано влияние барьерного слоя на кинетику термически индуцированных процессов диффузии и фазовых превращений в слоистой системе Fe–Be.

Экспериментально определена последовательность и характерные времена термически индуцированных процессов фазовых превращений в приповерхностных слоях и в объеме для систем Fe(10 мкм):O^+–Be(0.7 мкм)–^{57}Fe(0.1 мкм) и Fe(10 мкм)–Be(0.7 мкм)–^{57}Fe(0.1 мкм).

По данным рентгеновской дифракции для системы Fe(10 мкм):O^+–Be(0.7 мкм) –^{57}Fe(0.1мкм) обнаружено образование твердого раствора α–Fe(Be) со стороны железа (Fe-side) только при t=15 часов, в отличие от системы Fe(10 мкм)–Be(0.7 мкм)–^{57}Fe(0.1 мкм).

Предложен и реализован метод восстановления функции распределения концентрации атомов примеси в твердом растворе «матрица-примесь» по данным РФА анализа–для дифракционного рефлекса (310) - для обеих слоистых систем.

Определена кинетика процессов взаимной диффузии атомов Fe и Be в растворе α–Fe(Be) и установлено, для системы без барьерного слоя со стороны Be-side $I_{(\alpha\text{-Fe})}$ –интенсивность распределения атомов железа заканчивается при $t_{отж}$~5 ч., со стороны Fe-side при $t_{отж}$~7,5 ч., для случая с барьерным слоем $I_{(\alpha\text{-Fe})}$ распределения со стороны Be-side – при $t_{отж}$~20 ч., со стороны Fe-side при $t_{отж}$~40 ч.

В результате предложенного метода восстановления функции распределения концентрации атомов железа и бериллия в твердом растворе α-Fe(Be) для обеих систем были определены - среднее и максимальное значение - 2ϑ; стандартное отклонение - $S_{p(2\vartheta)}$; ширина линий Гр(2ϑ) по данным рентгеновских дифрактограмм; было установлено, начиная с $t_{отж}$=30 ч и до $t_{отж}$=60 часов отжига включительно в обеих системах наблюдается плавное выравнивание средней концентрации атомов бериллия по всей глубине α-Fe, а до $t_{отж}$=30 часов отжига в слоистой системе α-Fe:O^+-Be-^{57}Fe – характерные процессы миграции атомов бериллия замедленны.

Практическая ценность работы.

В технологиях получения термически устойчивых покрытий в многослойных металлических системах учтены условия оптимального подбора соответствующих подложек, характерные времена и условия термических воздействий.

Установленный факт замедления процессов диффузии и фазообразования в приповерхностном слое необходимо учитывать при разработке новых материалов с заданными параметрами.

Основные результаты экспериментальных исследований слоистых систем Fe–Be–^{57}Fe и Fe:O^+–Be–^{57}Fe – используются в учебном процессе в рамках курса

«Физические основы мессбауровской спектроскопии» на кафедре «Ядерная физика, новые материалы и технологии» Физико-технического факультета РГП «ЕНУ им. Л.Н. Гумилева».

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Низкая растворимость кислорода в железе способствует установлению термической стабильности барьерного слоя в системе $Fe:O^+$ в интервале температур отжига ~(180÷600)°C. Подобный процесс в системах $Cu:O^+$ и $(12X18H10T):O^+$ не обнаружен, так как происходит диффузионное «расползание» кислорода.

2. Кислород-содержащий барьерный слой оказывает существенное влияние на процессы диффузии и фазовых превращений в слоистой системе Fe-Be.

3. Имплантация ускоренных ионов кислорода в образец α-Fe создает барьерный слой, который меняет кинетику процессов взаимной диффузии атомов бериллия и железа, а также снижает интенсивность их миграции в системе $\alpha\text{-}Fe:O^+\text{-}Be\text{-}^{57}Fe$.

Личный вклад автора

В процессе выполнения исследований автор принимал непосредственное участие в создании экспериментальных методик, проведении измерений, в обработке и анализе мессбауэровских спектров, а также рентгеновских дифрактограмм и при проведении расчетов по восстановлению функции распределения. Определяющим был вклад автора при формулировке основных положений и выводов, проведенных совместно с научным руководителем.

Апробация работы

Основные результаты докладывались и обсуждались: на XI-ой международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» г. Ялта, 31 августа-10 сентября 2015 г., на международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы и инновационные тенденции современного образования и науки» (26–27 января 2017 года, г. Туркестан, Казахстан), в работе международной конференции «Радиационные технологии: достижения и перспективы развития-2014» (21 – 23

октября 2014 г. г. Ялта, Республика Крым), на международной конференции по ядерной физике INCP (2-7 июня 2013 г., Firenze, Italy), на IV Евразийской конференции «Ядерная наука и ее применение» (31 окт.–03 ноября 2006г. Баку, Азербайджан), на VII-ой международной конференции «Взаимодействие излучения с твердым телом» (ВИТТ-2007г., г.Минск, Белоруссия), на Международной конференции по применению эффекта Мессбауэра (ICAME - 2007 г., г. Канпур, Индия), на VI-ой Международной конференции «Ядерная и радиационная физика (ICNRP'07, г. Алматы, Казахстан), а также на VII-ой конференции–конкурсе НИОКР молодых ученых и специалистов НЯЦ РК и молодых ученых «Наука и образование» ЕНУ (2006-2009 г).

Диссертант является обладателем международной стипендии Президента Республики Казахстан и проходил научно-исследовательскую стажировку в Аргоннской национальной лаборатории Университета Чикаго, США (2013-2014 г).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 8-и статьях (2-в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 6-в других журналах), в 9 материалах и в 4-тезисах международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованных источников. Объем работы составляет 152 страниц, в том числе 19 таблиц, 57 рисунков и список использованных источников, включающий 130 наименований.

Автор диссертационной работы выражает глубокую благодарность научному руководителю: д.ф.-м.н., проф. Т.А. Кукетаеву, а также д.ф.-м.н., проф. К.А. Кутербекову – за неоценимую помощь и консультации; искреннюю признательность и благодарность д.ф.-м.н., профессору К.К. Кадыржанову, особую признательность и благодарность д.ф.-м.н., профессору МГУ имени М.В. Ломоносова В.С. Русакову – за помощь в обработке MS-спектров и уникальный программный комплекс MSTools - за полезные рекомендации и внимательное отношение, за сотрудничество оказавшее важную роль на мое становление как специалиста.

Благодарность сотрудникам лаборатории UKP-2-1 и циклотрона DC-60 за помощь в проведений работ по ионной имплантации, а также к.ф.-м. н. Ю.Ж. Тулеушеву и В.С. Жданову за качественное распыление атомов бериллия (Be) и ^{57}Fe. Выражаю слова благодарности, к.ф.-м.н. М.Ф. Верещаку и С.Б. Кислицину – за сотрудничество и плодотворное обсуждение результатов НИР. Выражаю признательность сотрудникам международной кафедры ядерной физики, новых материалов и технологий ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, огромное спасибо моей маме - за терпение и понимание, друзьям и коллегам – за поддержку.

1 Процессы диффузии и фазообразования в слоистых металлических системах

1.1 Кинетика процессов диффузии и фазообразования

В настоящее время, при анализе экспериментальных результатов по взаимной диффузии в бинарных металлических системах основной является феноменологическая теория Даркена с учетом эффекта Киркендалла [35]. Теория построена на ряде допущений, главным из которых является предположение о локальном квазиравновесном распределении вакансий. Для вывода основных соотношений теории Даркена используем следующее выражение для полного потока $J_i^{(полн)}$ компонента i (i=1,2):

$$J_i^{(полн)} = J_i + J_i^{(конв)}, \qquad (1)$$

где J_i - диффузионный поток, ответственный за наблюдаемые диффузионные процессы; $J_i^{(конв)}$ - конвективный поток из-за смещения кристаллических слоев как целых в результате эффекта Киркендалла. Сущность эффекта Киркендалла заключается в появлении результирующего потока вещества из-за различия парциальных коэффициентов диффузии (D_1 и D_2) компонентов.

При полном отсутствии избыточных вакансий должно выполняться соотношение

$$J_1^{(полн)} + J_2^{(полн)} = 0, \qquad (2)$$

из которого с учетом (1) следует:

$$J_1^{(конв)} + J_2^{(конв)} = -(J_1 + J_2) \qquad (3)$$

Обозначив скорость смещения кристаллических слоев как целых через u (в случае бинарной системы $u=u_1=u_2$), конвективный поток $J_i^{(конв)}$ для каждого из компонентов можно записать следующим образом:

$$J_i^{(конв)} = C_i u, \tag{4}$$

Из (3) с учетом (4) и соотношения $C_1+C_2=1$, получим:

$$u = -(J_1 + J_2). \tag{5}$$

которое является вторым соотношением Даркена.

Подставляя (4) в (1) с учетом (5) для обоих компонентов имеем:

$$\begin{aligned} J_1^{(полн)} &= C_2 J_1 - C_1 J_2, \\ J_2^{(полн)} &= -C_2 J_1 + C_1 J_2. \end{aligned} \tag{6}$$

Далее, используя закон Фика

$$J_i = -D_i \cdot \mathrm{grad} C_i, \tag{7}$$

с учетом $\mathrm{grad}C_2=-\mathrm{grad}C_1$ в случае бинарной системы для полных потоков:

$$\begin{aligned} J_1^{(полн)} &= -(C_2 D_1 + C_1 D_2)\mathrm{grad}C_1, \\ J_2^{(полн)} &= -(C_2 D_1 + C_1 D_2)\mathrm{grad}C_2. \end{aligned} \tag{8}$$

Воспользуемся теперь гидродинамическим уравнением непрерывности

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\mathrm{div} J_i^{(полн)}, \tag{9}$$

которое является следствием закона сохранения массы и предположения об отсутствии деформации решетки в процессе диффузии. В результате получим уравнение, описывающее процесс взаимной диффузии компонентов в бинарной металлической системе с учетом эффекта Киркендалла:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \mathrm{div}(D \cdot \mathrm{grad} C_i), \tag{10}$$

где коэффициент

$$D = C_1 D_2 + C_2 D_1 \tag{11}$$

называется коэффициентом взаимной диффузии. Соотношение (11), связывающее коэффициент взаимной диффузии D с парциальными коэффициентами диффузии D_1 и D_2, называется первым соотношением Даркена.

Закон Аррениуса и коэффициенты диффузии. В настоящее время теоретически и экспериментально достаточно хорошо установлено наличие линейной зависимости между логарифмом парциального коэффициента диффузии компонента в сплаве и величиной, обратной абсолютной температуре, в температурном интервале действия одного механизма диффузии. Такого рода экспоненциальную зависимость для коэффициента диффузии называют законом Аррениуса:

$$D_i = D_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_i}{RT}\right); \qquad (12)$$

где D_i^0 –предэкспоненциальный множитель (частотный фактор);

Q_i - энергия активации диффузии для соответствующего компонента (атома), R - газовая постоянная [36].

Приведем литературные данные о значениях парциальных коэффициентов диффузии для исследуемой нами слоистой бинарной системой Fe-Be. На рисунке 1 показаны температурные зависимости (сплошные линии) парциальных коэффициентов диффузии атомов железа в бериллии D_{FeBe} и атомов бериллия в железе D_{BeFe}, которые были получены в работах [37-39].

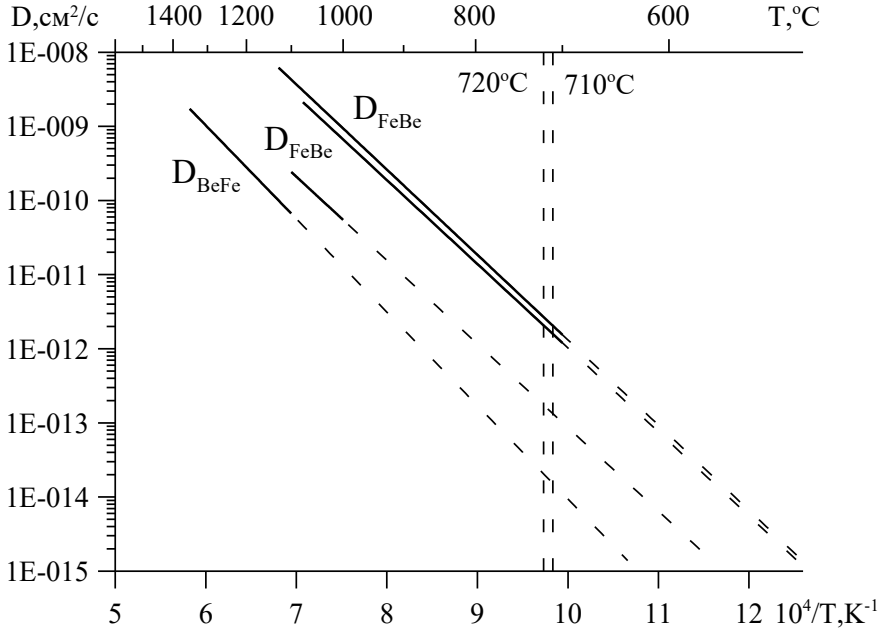


Рисунок 1 – Температурные зависимости парциальных коэффициентов диффузии атомов железа в бериллии D_{FeBe} и атомов бериллия в железе D_{BeFe}

Штриховые линии на рисунке 1 являются результатом экстраполяции

зависимостей температур ($T_{отж}$=710°C и 720°C). В этой области температур парциальные коэффициенты диффузии D_{FeBe} различаются более чем на порядок, и в соответствии с данными различных авторов определены не однозначно.

1.2 Методы создания термически стабильных слоистых металлических систем

Технология формирования термически устойчивых многослойных сплавов состоит в получении необходимого распределения компонентов сплава по глубине с помощью ионного облучения с тем, чтобы при рабочих температурах изделия обеспечить физико-химическую совместимость слоев друг с другом.

Термодинамический подход. Для определения термодинамического равновесия в многокомпонентных многофазовых системах весьма перспективными являются методы аналитической термодинамики, в которых проводятся самосогласованные расчеты фазовых диаграмм на основании полной базы данных по термодинамическим свойствам и экспериментально определенным фазовым границам сплавов. Для гарантии стабильной работы изделия, фазовый состав сплава должен находиться в термодинамическом равновесии при температуре эксплуатации [40].

При проектировании современных конструкционных сплавов должна быть заложена не только полная информация о фазовых равновесиях, но и определенные требования, предъявляемые к характеристикам упрочняющих фаз (их когерентности с основной фазой и другие).

Анализ процессов образования метастабильных состояний в ионно-имплантированных слоях может быть проведен на качественном уровне с использованием метастабильных фазовых диаграмм. Однако, для построения физических основ ионных технологий необходима база данных по термодинамическим свойствам всех возможных метастабильных состояний

сплава, появление которых зависит от кинетических процессов зарождения и конкуренции фаз в условиях облучения.

Диффузионный переход атома в кристалле рассматривают как мономолекулярную реакцию разрыва одной связи в многоатомной молекуле. Такой подход широко используют в теории скоростей химических реакций. Поскольку в кристалле почти все степени свободы являются колебательными, естественно, что определяющую роль в диффузии играют колебания атомов, колебательный спектр кристалла. Диффузионное перемещение атомов в кристалле – очень сложное явление. Диффузионный скачок означает ослабление большого числа связей. Современная теория твердого тела не дает возможности количественно рассчитывать связи в металлах, особенно переходных, даже в простой модели парных взаимодействий с центральными силами.

При диффузионном скачке смещение атомов из положения равновесия очень велико, оно достигает значений, сопоставимых с периодом решетки. Между тем колебания атомов носят гармонический характер лишь при малых отклонениях от положения равновесия, вблизи дна потенциальной ямы. Следовательно, колебание, приводящее к диффузионному скачку, содержит большой ангармонический вклад. Кроме того, диффузионный скачок всегда происходит в области решетки, содержащий дефект. Между тем даже гармоническая теория колебаний для решеток с дефектами разработана только для простых случаев, и большая часть расчетов выполнена для модельных систем. Многие из этих трудностей только сформулированы, и строгой теории пока не существует. Практическая реализация методов химико-термической обработки для создания поверхностных слоев заключается в том, что для данной температуры выбирается термодинамически неравновесная пара А и В (толщина А на много меньше В).

В результате прохождения диффузионных процессов, обусловленных градиентом химического потенциала, эта система приходит в равновесие. При этом, необходимо так подобрать составы А и В, чтобы после термического отжига – получить поверхностные слои с заданными свойствами (толщина, состав). Выбор

диффузионной пары, находящейся в метастабильном состоянии, необходим для обеспечения механического соединения двух сплавов за счет взаимной диффузии.

Основными ограничениями химико-термических методов получения поверхностных слоев являются:

1) Детерминированность процесса, заключающаяся в последовательном появлении в диффузионной зоне всех промежуточных однофазных областей между состояниями А и В на равновесной фазовой диаграмме. Это приводит к значительным сложностям при выращивании на поверхности сплава той или иной конкретной фазы. Отсутствие двухфазных областей для бинарной системы А-В следует из квазистационарности процесса, и, как следствие, справедливости правила фаз Гиббса.

2) Сложность прогнозирования конечного состояния поверхности, обусловленная недостаточной разработанностью теории диффузионных процессов и отсутствием необходимых данных по взаимной диффузии в многокомпонентных сплавах.

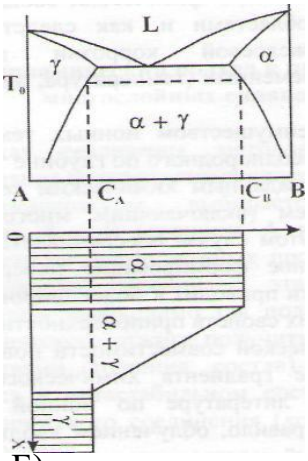
3) Малая скорость прохождения диффузионных процессов, особенно в химических системах, одним из компонентов которых является тугоплавкий элемент: Cr, W, Mo, Ta и других.

4) Появление скачков в физических свойствах на границах между однофазными областями и, как следствие, возможность отслаивания и межслоевой коррозии при изменениях термодинамических переменных (температура, давление) и условий при эксплуатации.

Важнейшим преимуществом ионных технологий является возможность создания неоднородного по глубине термодинамически равновесного сплава с заданным химическим составом и фазово-структурным состоянием (включающим многофазные области). Межслоевая когезия в этом случае обеспечивается за счет ионного перемешивания. Активное формирование поверхности методами ионно-лучевой обработки приводит к более широким возможностям модификации физических свойств приповерхностных слоев.

1.2.1 Термодинамический подход к созданию слоев

Проблема химической совместимости поверхностных слоев и матрицы (отсутствие градиента химического потенциала по глубине материала) в литературе по ионной имплантации не рассматривалась. Как правило, облучением вводилась примесь, не входящая в химический состав матрицы, которая чаще всего являлась чистым металлом. В этом случае, конечное равновесное состояние соответствует однородно распределенной примеси по глубине. Появление диффузионного хвоста на рисунке 2 свидетельствует о такой тенденции. Поэтому, образованные в поверхностных слоях чистых материалов – фазы, в состав которых входят имплантированные ионы, термически нестабильны и, можно говорить лишь о квазиравновесном состоянии. Повышение температуры приводит к «размазыванию» примеси по всему кристаллу. Поэтому, для обеспечения химической совместимости методами ионных технологий – необходимо создавать поверхностные слои с одинаковыми элементными составами как у облучаемой матрицы и с постоянными химическими потенциалами компонентов сплава по глубине образца (от поверхности к объему). На рисунке 2 изображена некая равновесная фазовая диаграмма сплава А-В.



А) – диаграмма спава А-В Б) – термодинамически равновесное распределение фазового состава по глубине материала.

Рисунок 2 – Равновесная фазовая диаграмма сплава А-В

Возьмем произвольную температуру T_0. Пусть химический состав сплава соответствует двухфазной области α+γ. Представим себе, что мы имеем возможность каким-либо способом пространственно разделить эти фазы, вынося одну из них на поверхность образца, а другую, оставляя в объеме. При этом, химический состав одной из фаз в состоянии равновесия будет соответствовать пересечению прямой T_0 с линией сольвуса γ/α+γ, а с другой – пересечению T_0 с линией α/α+γ. Если пренебречь – граничными эффектами, исходя из предлагаемой фазовой диаграммы, мы получим систему сплавов на поверхности образца и в объеме, термодинамически равновесных при некоторой температуре T_0: две равновесные фазы с различными фазово-структурными состояниями (γ и α) и химическими составами (C_A и C_B). Создавая с использованием, например, методов ионно-лучевой (плазменной) обработки поверхности со структурой α-фазы и химическим составом C_B на матрице, имеющей структуру γ-фазы и состав C_A, получим термодинамически равновесную двухслойную систему поверхность-объем в которой должна отсутствовать диффузия компонентов сплава при данной температуре T_0.

В этой связи, основная идея реализации предлагаемого термодинамического подхода к созданию покрытий состоит в низкотемпературной генерации таких неоднородных профилей залегания внедряемых ионов методами ионных технологий, которые в условиях отжига при рабочей температуре изделия дают искомое распределение фаз по глубине образца [35-40].

1.2.2 Создание барьерного слоя методом ионной имплантации

В работе предлагается создание барьерного слоя методом ионной имплантации (фаза отличная от матрицы), являющаяся барьером для диффузии вглубь нанесенного на поверхность материала покрытия. В результате последовательного применения методов ионной имплантации и ионно-плазменного распыления формируется слоистая система – матрица с расположенным под поверхностью барьерным слоем и защитное покрытие. Эта система может быть стабильной до тех температур, до которых стабилен барьерный слой [41, 42].

Диффузионное формирование одного из слоев. Рассмотрим процесс диффузионного проникновения элемента с поверхности вглубь изделия. В любой точке диффузионной зоны на расстоянии x от поверхности изделия концентрация раствора C изменяется со временем τ в соответствии со вторым законом Фика:

$$\partial C/\partial \tau = D\partial^2 C/\partial x^2 \qquad (13)$$

Для упрощения принимаем, что коэффициент диффузии D не зависит от концентрации. Уравнение диффузии (13) решают, выбрав определенные граничные условия. В нашем случае, можно использовать решение для диффузии в полубесконечное пространство с постоянной концентрацией на поверхности. В точке, на расстоянии x от поверхности образца – концентрация C(x, τ) зависит от концентрации на этой поверхности $C_п$, исходной концентрации в объеме C_0, коэффициента диффузии D и времени выдержки τ от начала процесса:

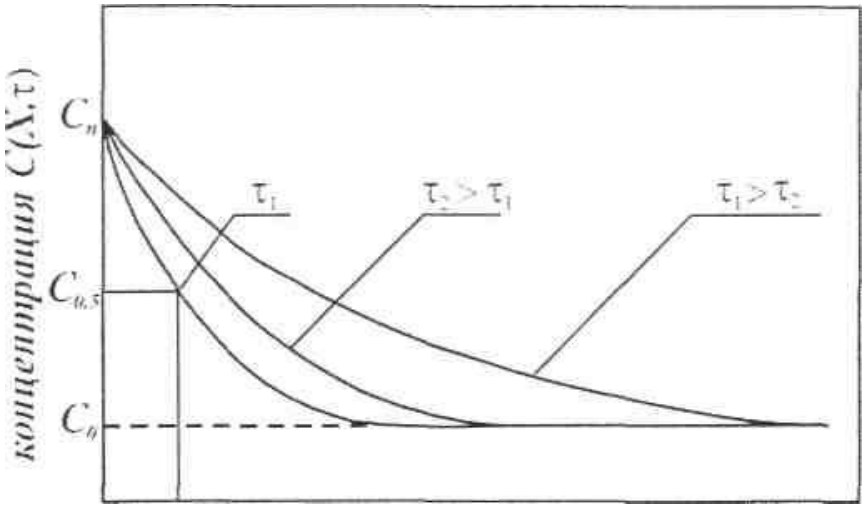
$$C(x,\tau) = C_п-(C_п - C_o)\mathrm{erf}/(x/2\sqrt{D\tau}). \qquad (14)$$

Величину *erf*(z), называют функцией ошибок.

С увеличением времени выдержки диффузионная зона расширяется, а содержание диффундирующего элемента в ней возрастает.

Если в качестве показателя глубины проникновения диффундирующего элемента выбрать расстояние *x* от поверхности до точки с любой заданной

концентрацией как показано на рисунке 3, то из уравнения (14) следует, что x/*2* $\sqrt{D\tau}$ = *const,* откуда: $x = k\sqrt{D\tau}$, где *k* - константа.



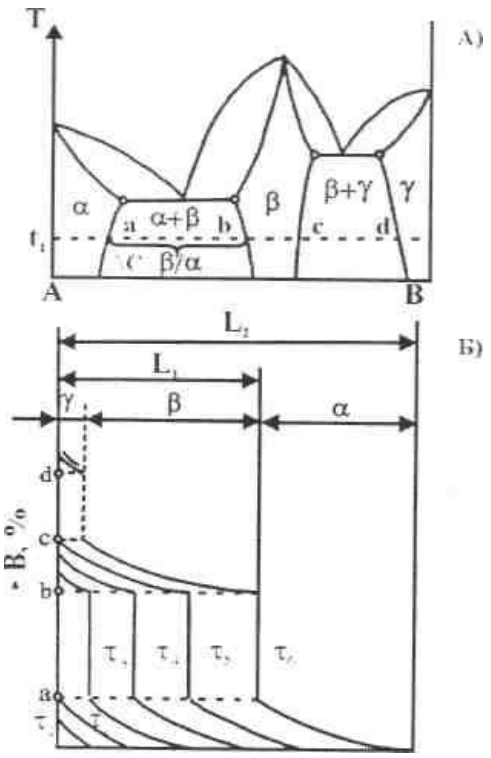
$X_{0.5}$→ расстояние от поверхности X

Рисунок 3 – Распределение концентрации в однородной зоне диффузионного обогащения в разные моменты времени при постоянной концентрации на поверхности $C_П$.

Независимое создание одного из слоев. Диффузию, сопровождающуюся появлением новых фаз, называют реактивной (или реакционной).

Принципиальную возможность протекания реактивной диффузии устанавливают по диаграмме состояния. В системе с непрерывным рядом твердых растворов реактивная диффузия невозможна, а в любой системе с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии она может протекать.

Рассмотрим диффузию элемента *B* в матрице из элемента *A* при температуре t_1 (рисунок 4). С увеличением времени выдержки в поверхностном слое плавно возрастает концентрация элемента В в α-растворе (рисунок 4), пока при достаточной активности внешней среды не будет достигнут предел растворимости (точка ***a*** на рисунке 4А). По достижении этого момента при дальнейшем поступлении элемента *B* из внешней среды α-фаза пересыщается этим элементом, и в поверхностном слое из нее выделяется β-фаза состава ***b*** (рисунок 4А). В результате в поверхностном слое концентрация скачком возрастает на ***ab***.



А - диаграмма состояния двойной системы А – В;

Б - распределение концентрации элемента В в диффузионной зоне после насыщения металла А при температуре t_1 в разные моменты времени τ_1-τ_6.

Рисунок 4 – Диффузионный процесс состояния двойной системы

Продолжающееся поступление элемента В из внешней среды плавно повышает его концентрацию во всем слое β-фазы. Атомы В непрерывно диффундируют от поверхности изделия к границе раздела β- и α- фаз, поступают в α- фазу и поддерживают ее в пересыщенном состоянии вблизи границы β/α. Поэтому при непрерывном поступлении элемента В из внешней среды на границе β/α из пересыщенного раствора непрерывно выделяется β – фаза, и эта граница перемешается вглубь изделия (см. положения границ слоев в моменты τ_3 и τ_4 на рисунке 4Б).

Когда в поверхностном слое достигается предельная (для данной температуры) концентрация элемента В в β – фазе (точка *c* на рисунке 4А) и β- фаза становится пересыщенной, то в этом случае образуется γ- фаза состава, соответствующего точке *d*. При дальнейшем поступлении компоненты В концентрация его в γ - фазе плавно возрастает, приводя к смещению границы *γ/β* вглубь вещества.

Можно отметить следующие характерные особенности образования многофазной диффузионной зоны. Последовательность образования фаз при диффузионном изменении состава соответствует последовательности их расположения на диаграмме состояния (α→β→γ) на рисунке 4А.

Заключение по первой главе

Приведен краткий обзор современного состояния данной проблемы и представлены основные сведения о процессах диффузии и фазообразования в слоистых металлических системах; рассмотрены способы создания термически стабильных слоистых металлических систем. Проанализированы преимущества ионных технологий как предпосылки создания неоднородного по глубине термодинамически равновесного сплава с заданным химическим составом и фазово-структурным состоянием (включающим многофазные области). Активное формирование поверхности методами ионно-лучевой обработки приводит к более широким возможностям модификации физических свойств приповерхностных слоев. Другие обзорные материалы, относящиеся непосредственно к изложенным в настоящей работе главам, приведены в соответствующих параграфах.

2 Комплексный подход и методы получения и исследования поверхностно-модифицированных материалов

Для исследования слоистых систем каким являются многослойные сплавы – необходимо применять комплексные подходы и использовать различные взаимодополняющие методы. Ниже изложены основные экспериментальные методы получения и исследования поверхностно-модифицированных материалов, их особенности, преимущества и недостатки.

2.1 Ионная имплантация как метод модификации поверхностных слоев

Ионная имплантация является современным методом поверхностного легирования материалов. Начало зарождения этой технологии можно отнести к 70-м годам (полупроводники) и к 80-м годам (металлы) XX - века. За прошедшие годы эта технология интенсивно развивалась в техническом направлении и находила все большее применение в различных областях [41-43].

Особенности и возможности метода ионной имплантации. Метод ионной имплантации основан на внедрении (имплантации) в твердое тело ускоренных ионизированных атомов и молекул. При этом, возможны любые комбинации ион-мишень. Энергия ионов может изменяться от нескольких килоэлектронвольт (кэВ) до мегаэлектронвольт (МэВ). Глубина внедрения ионов зависит не только от энергии, но и от массы ионов, а также от массы атомов мишени.

Концентрация внедренных атомов примеси имеет некоторое распределение по глубине, которое в общем случае можно описать гауссовым (нормальным) распределением со средним проецированным пробегом R_p и стандартным отклонением ΔR_p.

Метод ионной имплантации имеет ряд преимуществ, важных как с технологической точки зрения, так и с точки зрения проектирования и создания новых типов электронных и оптоэлектронных приборов и интегральных схем. К ним относятся:

1) сокращение длительности процесса введения примеси в 10^2-10^4 раз, однородность распределения по поверхности и воспроизводимость параметров;

2) возможность точного контроля количества вводимых атомов примеси простым интегрированием тока ионов на мишень, что особенно важно при пониженных концентрациях, например, сдвиг порогового напряжения в МОП (металл-оксид-полупроводник) - транзисторах;

3) высокая чистота процесса, поскольку в ускорителях ионы разделяются по массам с помощью масс-сепараторов;

4) низкая температура процесса;

5) простота методов маскирования участков на поверхности кристалла, которую следует или не следует легировать путем применения массивных оксидных, нитридных металлических или фоторезисторных слоев;

6) возможность легирования через тонкие пассивирующие слои (например, SiO_2 или Si_3N_4);

7) малая глубина внедрения ионов (обычно менее нескольких микрон, а иногда до десятков нанометров), что дает возможность легирования тонких приповерхностных слоев с очень крутым градиентом концентрации примеси (например, для сверхбольших интегральных схем (СБИС) – с субмикронными размерами элементов, лавинно-пролетными диодами и др.);

8) методом многоступенчатой имплантации посредством изменения ускоряющего напряжения (полиэнергетическая имплантация) можно создавать профили распределения имплантированных атомов любой заданной формы;

9) благодаря незначительному боковому рассеянию становится возможным изготовление особо миниатюрных приборов (субмикронная технология), обладающих низкими паразитными емкостями.

К достоинствам метода следует отнести также универсальность, легкость управления ионными пучками с помощью ЭВМ, т.е. возможность полной автоматизации, а также возможность создания неравновесных метастабильных систем, совместимость с процессами планарной технологии.

В практике применения ионных пучков диапазон флюенсов ионов на единицу площади (ион/см^2), зависящий от изменяемого состава облученного материала, обычно охватывает область от 10^{11} до 10^{18} ион/см^2. Методы регистрации ионного тока на мишень дают информацию об интенсивности пучка в мкКл/см^2 или ион/см^2·с. Для того, чтобы определить интегральную дозу облучения поверхности образца D (или просто дозу), необходимо интенсивность пучка J умножить на время облучения t:

$$D=J*t.$$

Наиболее существенным недостатком ионного внедрения является нарушение кристаллической структуры материала (полупроводника, металла или диэлектрика) – появление дефектов в результате первичных соударений ионов с атомами мишени или вторичных соударений ионов уже смещенных из узлов кристаллической решетки быстрых атомов с другими атомами матрицы. Эти дефекты вызывают в частности, изменение электрофизических свойств полупроводников. Кроме этого, большинство имплантированных атомов занимают нерегулярные положения в решетке и поэтому, электрически не активны. Для устранения образовавшихся нарушений, а также перевода имплантированных атомов в электрически активные положения в решетке (активации атомов примеси) необходимо проведение соответствующих термообработок ионно-легированных образцов. Это может быть равновесный отжиг в печах или неравновесный (быстрый) фотонный, электронный, лазерный отжиги [42-44].

2.2 Ускорители низких энергий, используемые для ионного внедрения

Как известно [45 - 47] установки по ионной имплантации бывают малых и средних доз, больших доз с интенсивными ионными пучками, а также высокоэнергетические. Токи ионного пучка установок малых и средних доз составляют от единиц микроампер до 500-800 мкА, установок больших доз (сильноточных) – от единиц до 200 мА. Оба типа установок работают в области энергий от 20 до 200 кэВ. Максимальная энергия высокоэнергетических установок может превышать 1 МэВ.

Появление новых ускорителей тяжелых ионов при низких энергиях дало новый импульс исследованиям в области радиационной физики твердого тела и привело к появлению нового направления физики твердого тела: модификации свойств материалов посредством радиационной обработки, и в первую очередь ионной имплантации [48]. Ограниченный диапазон свойств твердых материалов является основной причиной, сдерживающей успешное развитие технологий их обработки. Использование интенсивных корпускулярных пучков уже в настоящее время обеспечивает осуществление целенаправленной модификации свойств основных конструкционных металлов и сплавов, а также позволяет создавать в них новые уникальные свойства.

Экспериментальные работы по имплантации ионов кислорода в исследованные образцы проводились на ускорителях DC-60 (г. Астана) и UKP-2-1 (г. Алматы). Уникальный ускоритель DC-60 разработан в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна, РФ). Физический запуск данного ускорителя был осуществлен впервые в 2006 году в г. Астане при Евразийском национальном университете имени Л.Н. Гумилева [47, 48]. Комплекс DC-60 предназначен для прикладных исследований, которые могут проводиться как на пучках ионов ЭЦР источника с напряжением экстракции до 25 кВ, так и на ускоренных ионах от углерода до ксенона.

На рисунке 5 представлена схема расположения циклотрона DC-60 и каналов транспортировки пучка. Ионно-оптическая система обеспечивает транспортировку выведенного пучка в три канала:

- технологический канал, предназначенный для производства трековых мембран;
- экспериментальный канал, предназначенный для проведения работ в области физики твердого тела;
- экспериментальный канал, предназначенный для проведения работ в области астрофизики, атомной физики и микроанализа с использованием ионных пучков.

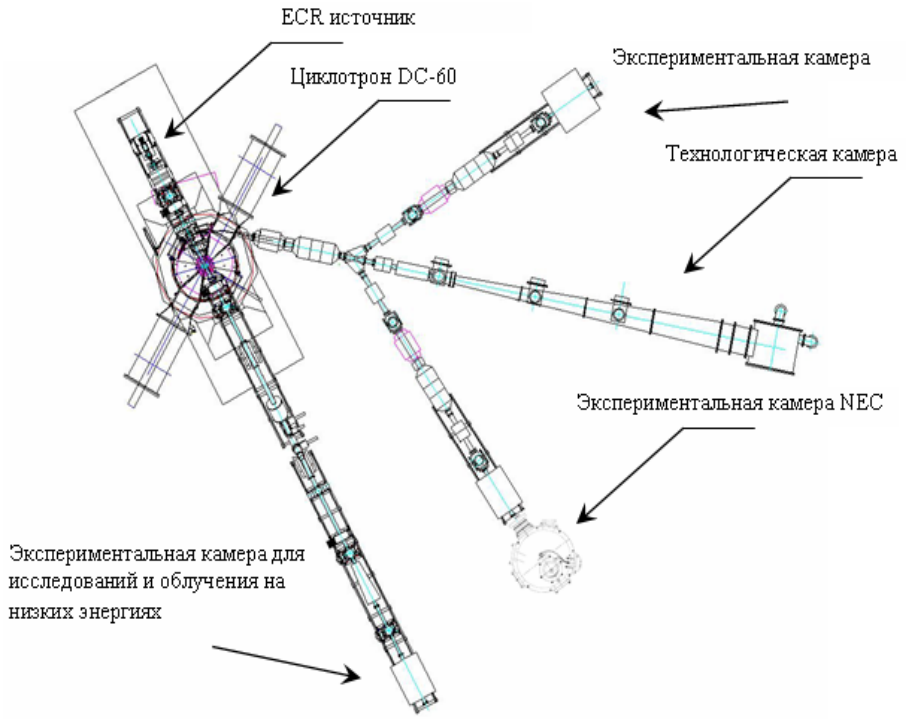


Рисунок 5 – Схема расположения циклотрона DC-60 и каналов транспортировки

Основные технические параметры циклотрона DC-60:

1) Диапазон ускоряемых ионов: ^{6}Li - ^{132}Xe
2) Диапазон ускоряемых ионов по отношению массы к заряду:

A/Z = 6 –12.

3) Максимальная энергия ускоренных ионов: 1.67 МэВ/нуклон.

4) Вариация энергии ионов в диапазоне от 0.42 до 1.67 МэВ/нуклон обеспечивается за счет изменения заряда ускоряемых частиц и магнитного поля циклотрона.

5) ECR источник оснащен дополнительным оборудованием для получения ионов твердых веществ.

6) Инжектор тяжелых ионов на базе ЭЦР источника оснащен дополнительным ионно-оптическим каналом для проведения работ по облучению образцов пучками ионов низких энергий (до 25 кэВ/заряд).

Таблица 1 – Интенсивности пучков ионов (еμА) ЭЦР источника для циклотрона DC-60 в обычном режиме эксплуатации (Q - заряд иона) [46]

Q	1+	2+	4+	5+	6+	7+	8+	9+	10+	11 +	12+	13+	17+	19+	21 +
^{4}He	1000	100													
^{7}Li	100	100													
^{11}B		100	20												
^{14}N			250	250	20										
^{16}O			250	250	100	20									
^{20}Ne			100	100	60	35	20								
^{40}Ar							200	100	-50	30					
^{84}Kr							70	50	40	30	20	20			
^{132}Xe												30	15	15	5

О назначении экспериментальных и технологических камер:

1) экспериментальная камера для облучения физических мишеней пучками ионов низких энергий с системой контроля тока пучка, однородности поля облучения, а также контроля и регулирования температуры мишени;

2) технологическая камера для облучения полимерных пленок;

3) экспериментальная камера для облучения физических мишеней пучками тяжелых ионов с системой контроля тока пучка, однородности поля облучения, а также контроля и регулирования температуры мишени;

4) экспериментальная камера для спектрометрических работ.

Таблица 2 – Ускоренные и выведенные пучки DC-60 [46]

Ion	E, MeV/n	E, MeV	I extracted., pps
^{12}C	0.42	5.0	$1*10^{14}$
^{14}N	1.22	17	$6*10^{13}$
$^{16}0$	0.94	15	$6*10^{13}$
^{19}F	0.66	12.6	$6*10^{13}$
	1.5	28	$4*10^{13}$
^{20}Ne	0.6	12	$6*10^{13}$
	1.35	27	$4*10^{13}$
^{32}S	0.53	16.9	$4*10^{13}$
	0.94	30	$3*10^{13}$
	1.46	47	$2*10^{13}$
$^{35}C1$	0.44	15.4	$4*10^{13}$
	0.78	27.4	$3*10^{13}$
	1.22	43	$6*10^{13}$
^{40}Ar	0.6	24	$3*10^{13}$
	0.94	38	$2*10^{13}$
	1.35	54	$2*10^{13}$
^{84}Kr	0.42	35	$8*10^{12}$
	0.54	45.7	$7*10^{12}$
	0.69	57.9	$6*10^{12}$
	1.03	86	$3*10^{12}$
	1.22	103	$3*10^{12}$
	1.44	121	$2*10^{12}$
	1.67	140	$2*10^{12}$
^{132}Xe	0.42	55	$3*10^{12}$
	0.5	65.5	$3*10^{12}$
	0.58	76.8	$3*10^{12}$
	0.67	89.9	$2*10^{12}$
	0.77	102.3	$2*10^{12}$
	1.0	132	$1*10^{12}$
	1.12	147	$1*10^{12}$
	1.24	164	$1*10^{12}$
	1.38	182	$1*10^{12}$
	1.52	200	$1*10^{12}$
	1.67	220	$1*10^{12}$

В настоящее время ускоритель DC-60 позволяет получать ионы в широком диапазоне масс от ^{6}Li до ^{132}Xe.

Ускоритель UKP-2-1 [47]. Электростатический перезарядный ускоритель УКП-2-1, расположенный в техническом корпусе №12 Института ядерной физики ИЯФ НЯЦ РК, был разработан и изготовлен в 1987 году в НИИЭФА им. Ефремова. Он включает два независимых канала транспортировки пучка, объединенных одним ускоряющим потенциалом до 1 МВ. Каскадный генератор типа Кокрофта-Уолтона обеспечивает ускоряющее напряжение до 1 МВ. Один из каналов предназначен для ускорения ионов водорода и инертных газов, получаемых из дуоплазматрона. Второй канал включает источник с цезиевым распылением и предназначен для ускорения тяжелых ионов. Турбомолекулярные и магниторазрядные насосы,

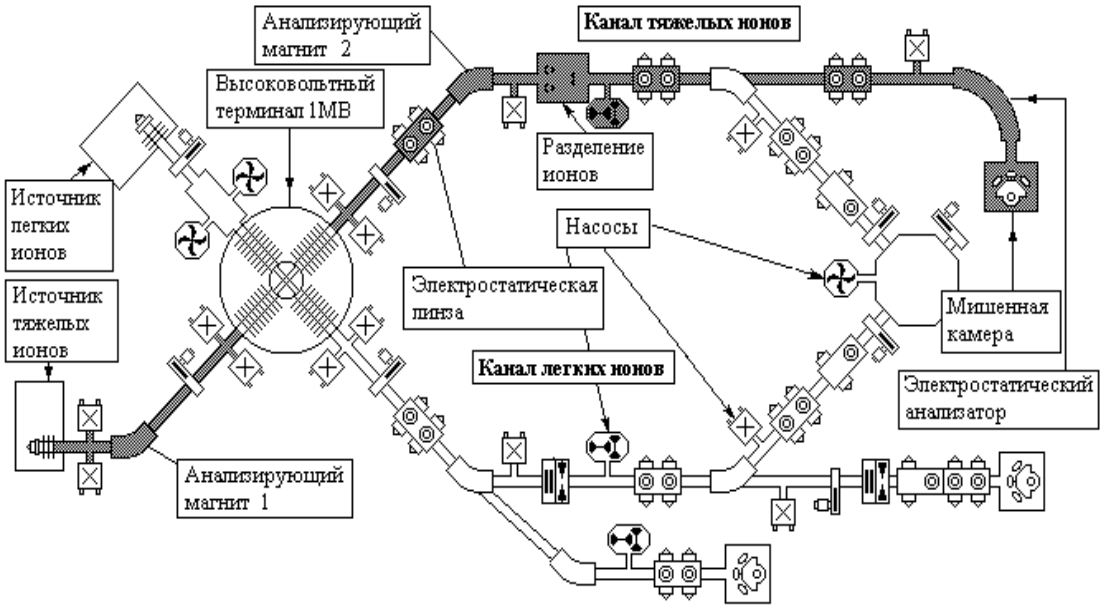
используемые для откачки трактов, обеспечивают вакуум в каналах $(2 \div 3) \times 10^{-7}$ мм рт. ст. В состав каналов транспортировки входят дублеты электростатических квадрупольных линз, управляемых с помощью высоковольтных блоков от компьютера. Анализирующий магнит, включающий ЯМР-стабилизацию магнитного поля, имеет разрешение по массе DM/M ≈ 200. Для обеспечения однородного облучения образцов большой площади используются электростатические сканирующие устройства. Технические характеристики ускорителя УКП-2-1 приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Основные технические характеристики УКП-2-1 [47]

Общие характеристики	
Ускоряющее напряжение	0.2 ÷ 2 МэВ
Диапазон ускоряемых масс	1 ÷ 250 а.е.м.
Разрешение по массе DM/M	~ 200
«Легкий» тракт	
Энергетический разброс в протонном пучке	~ 0.01 %
Ток протонного пучка на мишени	до 40 мкА
Ток пучка $^{4}He^{+}$ на мишени	до 1.7 мкА
Ток пучка $^{4}He^{2+}$ на мишени	до 40 нА
Нестабильность тока пучка на мишени в течение 8 часов работы	не более 10 %
Эмиттанс протонного пучка при энергии 1 МэВ и токе 1мкА	~ 2 мм·мрад
Размер протонного пучка на мишени	до 3 мм
Развертка протонного пучка на мишени	до 20 мм × 20 мм
«Тяжелый» тракт	
Ускоряющее напряжение	~ 40 кэВ
Эмиттанс	2÷4 мм·мрад·$(МэВ)^{1/2}$
Количество загружаемых мишеней	до 40
Диаметр катодов	~ 3 мм

Смена типа получаемых ионов	без развакуумирования системы
Тип мишеней	твердотельные
Стабильность источника	10 мкА $^{12}C^-$ в течение не менее 10 часов
Ток пучка $^{1}H^-$ (в качестве мишени используется титановый катод)	до 100 мкА
Ток пучка $^{7}Li^-$	3 мкА
Ток пучка $^{11}B^-$	56 мкА
Ток пучка $^{12}C^-$	100 мкА
Ток пучка $^{13}C^-$	5 мкА
Ток пучка CN^- ($^{15}N^-$)	20 мкА
Ток пучка $^{28}Si^-$	500 мкА
Ток пучка $^{31}P^-$	100 мкА

Схема ускорителя приведена на рисунке 6.



1-высоковольтный источник; 2-инжектор 1; 3- инжектор 2; 4-нейтрализатор; 5-Цилиндр Фарадея; 6-квадрупольная линза; 7-анализирующий магнит; 8-электростатический сканер; 9, 10- мишенные камеры

Рисунок 6 – Ускоритель тяжелых ионов UKP-2-1

В настоящее время в исследованиях свойств приповерхностных слоев образцов на ускорителе используются методы резонансных ядерных реакций (NRRA), резерфордовского обратного рассеяния (RBS) и ионно-индуцированного рентгеновского излучения (PIXE).

Кроме аналитических работ, ускоритель УКП-2-1 используется также для получения имплантированных слоев в работах по физике твердого тела. Для этого была разработана и изготовлена высоковакуумная камера со встроенным сканирующим устройством, позволяющая производить равномерную имплантацию с заданной дозой и глубиной залегания имплантируемого слоя. Имплантируемые ионы – все элементы, кроме благородных газов [47-49].

2.3 Методы ионно-плазменного и термического распылений

Существующие распылительные системы можно разделить на две основные группы:

1. Ионно-плазменные, когда мишень находится в газообразной плазме, создаваемой с помощью тлеющего, дугового или ВЧ – разрядов, а распыление происходит за счет бомбардировки мишени ионами, извлекаемыми из плазмы.

2. Термовакуумный, когда происходит испарение вещества в высоком вакууме.

Ионно-плазменное распыление. Ионно-плазменное распыление поверхностных слоев осуществлялось на установке «АРГАМАК» Института ядерной физики НЯЦ РК [50-52]. Она позволяет получать высококачественные покрытия с заданным химическим составом и фазовым состоянием. Данная установка состоит из магнетронной распылительной системы, вакуумной системы и системы подготовки рабочего газа.

Магнетронная распылительная система (МРС) допускает широкое разнообразие формы распыляемой поверхности мишени, пространственного расположения и перемещения подложек в процессе осаждения пленок.

Основными достоинствами применяющейся МРС являются:

1) универсальность процесса, позволяющая получать пленки металлов, сплавов, полупроводников и диэлектриков;

2) высокая скорость осаждения (до нескольких мкм./мин.) и возможность ее регулирования в широких пределах;

3) сохранение соотношения основных компонентов при распылении веществ сложного состава;

4) высокая чистота пленок;

5) высокая адгезия пленок к подложке;

6) возможность изменения структуры и свойств пленок за счет потенциала смещения на подложке, давления и состава газовой среды;

7) возможность одновременного распыления нескольких мишеней;

8) низкая пористость пленок даже при малых толщинах;

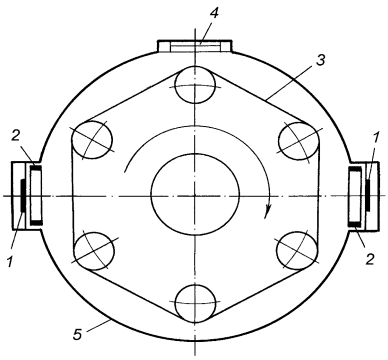
9) более низкое по сравнению с обычной диодной распылительной системой тепловое воздействие на подложку;

10) возможность проведения процесса в реактивной среде разреженного газа, что позволяет синтезировать пленки нитридов, карбидов, оксидов и других соединений.

Для обеспечения отсутствия существенной диффузии материала покрытия в подложку необходимо размещение подложки на массивном (медном) держателе, температура которого вместе с подложкой во время напыления не должна превышать 150°С.

Для обеспечения лучшей адгезии покрытия из бериллия подложка подвергалась ионному травлению с помощью паров аргона. Ионное травление и осаждение бериллиевого покрытия производились в едином вакуумном цикле.

Возможность объединения в одном цикле предварительной обработки поверхности детали с помощью ионного травления и формирования покрытия имеет большое значение с точки зрения технологии, поскольку осаждение на атомарно-чистую поверхность подложки приводит к образованию двухслойного сплава с высокой адгезией.



1 – мишень; 2 – анод магнетрона; 3 – карусельное устройство; 4 – смотровое окно; 5 – корпус

Рисунок 7 – Магнетронная установка

При напылении бериллиевого покрытия на подложки из железа необходимо, чтобы поверхность напыляемых образцов была совершенно чистой как от жировых загрязнении, так и от оксидных пленок. Поэтому образцы, сначала подвергаются чистке изопропиловым спиртом, а затем четыреххлористым углеродом. Но органические растворители могут удалить только жировые загрязнения. Для полной очистки перед напылением образцы подвергаются ионно-плазменной чистке в плазме тлеющего разряда. Для этого образцы на держателях размещаются на карусельном устройстве, на котором они затем будут покрываться бериллием. На карусельное устройство подается отрицательный потенциал, равный катодному потенциалу магнетрона. В камеру подается очищенный аргон при давлении, недостаточном для горения магнетронного разряда – (0,03–0,05) Па, и зажигается тлеющий разряд путем подачи на катод магнетрона и на карусельное устройство отрицательного потенциала (-300 – -350) В. При этом, сила тока тлеющего разряда вначале составляет 1–5 мкА, а затем, по мере очистки поверхности, снижается до (0,5 – 0,8) мкА. Чистка поверхности образцов в плазме тлеющего разряда длится в течение 60 минут [51].

Термическое распыление. В литературе имеется достаточно информации по этому способу, поскольку до недавнего времени термовакуумный метод (испарение и конденсация веществ в высоком вакууме) был наиболее распространенным способом получения тонких пленок [52].

Широкому распространению термовакуумного метода способствовали: низкая стоимость и простота реализации процесса; универсальность, которая дает возможность в одной и той же установке получать пленки самых различных материалов; стерильность процесса, позволяющая при наличии высокого (и при необходимости сверхвысокого) вакуума получать пленки, практически свободные от загрязнений; возможность не только осаждать пленки на подложку, но и одновременно получать требуемую конфигурацию напыляемой поверхности при использовании масок; высокая скорость испарения веществ и возможность регулирования ее в широких пределах путем изменения подводимой к испарению мощности; возможность вести процесс в высоком вакууме и в окислительной или

восстановительной среде разреженного газа; высокая производительность при групповой загрузке и обработке подложек.

К достоинствам этого метода относятся низкая стоимость оборудования, сравнительно высокая степень использования испаряемого материала, отсутствие радиационных дефектов в создаваемой структуре, возможность осаждения пленок сплавов с различными точками плавления компонентов, а к недостаткам – разбрызгивание испаряемого материала на подложку, высокие требования к качеству материала тигля.

В ходе подготовки образцов для исследований - на образцы α-железа с имплантированным слоем кислорода и без, были нанесены слой ^{57}Fe (0,1 мкм) с целью увеличения чувствительности метода мессбауэровской спектроскопии, а после, слой бериллия толщиной ~0,7 мкм. Распыление атомов ^{57}Fe выполнено термовакуумным методом, а атомы бериллия методом ионно-плазменного напыления. Таким образом были получены, следующие слоистые системы: Fe(10 мкм)-Be(0.7мкм)─^{57}Fe(0.1мкм) и Fe(10 мкм):O^+─Be(0.7 мкм)─^{57}Fe(0.1мкм).

Подготовка данных образцов, прокатка, гомогенизирующие отжиги, а также включая все исследования этих слоистых систем, проводились при одинаковых термовакуумных условиях.

2.4 Мессбуаэровская спектроскопия

Методы регистрации спектра и геометрия эксперимента. Для каждого из исследованных образцов снимались мессбауэровские спектры регистрацией γ - квантов на "поглощение" (МС) [53-54]. В данном случае мессбауэровская спектроскопия дает информацию о фазовом состоянии, усредненную по всей толщине образца. Источник γ - лучей в оптимальном варианте должен обладать определенными свойствами: иметь большой период полураспада материнского ядра, энергия мессбауэровского перехода должна быть относительно малой (иначе

энергия отдачи может превышать энергию связи атома в кристалле), линия излучения – узкой (это обеспечивает высокое разрешение), а вероятность бесфононного излучения – большой [55].

Для ядерной гамма - резонансной спектроскопии соединений и сплавов железа этим требованиям удовлетворяет материнский изотоп ^{57}Co для изотопа ^{57}Fe. В данной работе использовался источник ^{57}Co в матрице Cr активностью от 10 до 30 мКи.

Источник γ-квантов обычно получают введением мессбауэровского изотопа в металлическую матрицу посредством диффузионного отжига. Материал матрицы должен иметь кубическую решетку (чтобы исключить квадрупольное расщепление) и быть диа - или парамагнетиком (исключается зеемановское расщепление ядерных уровней). Наибольшее распространение получили источники ^{57}Co в платине, палладии, хроме, меди, нержавеющей стали.

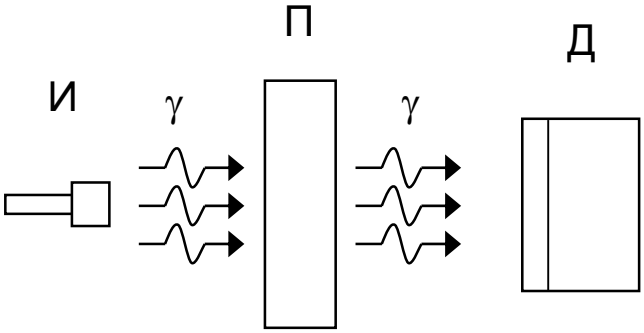
Исходя из задачи эксперимента, был использован мессбауэровский спектрометр СМ2201, который предназначен для автоматической регистрации ядерных гамма - резонансных спектров эмиссии, пропускания и рассеяния при проведении широкого круга физико-химических исследований.

Спектрометр СМ2201 является многофункциональным прибором и обеспечивает автоматизированную регистрацию спектров пропускания и эмиссии, обратного рассеяния, резонансного рассеяния, автоматическое накопление спектров по 4096 каналам, запись на диск и цветное отображение спектров, сжатие и растяжение, нормировку и оцифровку полученных спектров, диалоговый режим обработки данных, документирование результатов в табличном и графическом виде.

МС – спектры были получены при комнатной температуре в режиме постоянных ускорений с пилообразной формой временной зависимости доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя.

На первом канале спектрометра для регистрации γ-излучения с энергией 14.4 кэВ использовался резонансный детектор с кристаллом NaJ(Tl).

Схема регистрации мессбауэровских спектров приведена на рисунке 8.



И – источник γ - квантов, П – исследуемый образец, Д – детектор

Рисунок 8 – Схема регистрации мессбауэровского спектра

Для регистрации γ-квантов, прошедших через образец, наиболее широко применяют сцинтилляционные и пропорциональные счетчики. Излучение, прошедшее через поглотитель, преобразуется счетчиками в электрические импульсы, которые затем усиливаются и подаются в дискриминатор. Для регистрации импульсов используют пересчетное устройство. Число импульсов $N(v_i)$, набираемое при заданном значении скорости v_i определяется поставленной задачей. Обычно $N(v_i)$ имеет порядок 10^5-10^6. С увеличением $N(v_i)$ относительная статистическая ошибка i-того измерения уменьшается, но возрастает вклад систематических погрешностей [56-57].

Сверхтонкие параметры мессбауэровского спектра. Наибольшую информацию о сплаве удается получать, изучая мессбауэровские спектры, обусловленные взаимодействием мессбауэровского ядра с внутрикристаллическими полями [58].

Рассмотрим характеристики атомного ядра, обуславливающие его чувствительность как зонда. Как известно, ядро характеризуется зарядом q, квадрупольным электрическим моментом Q и дипольным магнитным моментом. Характер ядерных сил запрещает ядру иметь магнитный квадрупольный и электрический дипольный моменты. Поэтому, ядро-зонд имеет три «датчика», характеризуемые значениями q, Q и μ. Эти «датчики» улавливают три характеристики вещества: 1) электронную плотность на ядре, 2) тензор градиента электрического поля (ГЭП) на ядре, 3) магнитное поле на ядре. Опишем физику процесса их влияния – на спектр наиболее распространенного мессбауэровского

изотопа ^{57}Fe. Электронная плотность на ядре оказывает влияние на смещение мессбауэровского спектра по шкале энергий, как целого. Такое смещение спектра, называемое изомерным сдвигом, пропорционально разности электронной плотности на ядрах источника и поглотителя.

Электронная плотность на ядре обусловлена *S*-электронами мессбауэровского атома, и их волновые функции отличны от нуля в области ядра. *p*- и *d*-электроны оказывают косвенное экранирующее влияние на *S*-электроны и, тем самым, дают косвенный вклад в электронную плотность на ядре и изомерный сдвиг спектра. Структура электронных оболочек атома зависит от его окружения: это и дает возможность получить сведения об их структуре по величине изомерного сдвига. Необходимо отметить, что интерпретация изомерного сдвига, как правило, неоднозначна, особенно в сплавах переходных металлов, для которых не построена строгая электронная теория. Для точной интерпретации изомерного сдвига необходимы достоверные данные о структуре вещества и электронной оболочки атомов, которые удается получить методами структурных исследований (рентгеновскими, нейтронографическими).

Тензор градиента электрического поля на ядре (ГЭП на ядре) обуславливает расщепление ядерных уровней для ядер, спин которых больше ½. Такие ядра имеют отличный от нуля квадрупольный момент. Квадрупольный момент характеризует отклонение распределения заряда в ядре от сферически симметричного. Мессбауэровский изотоп ^{57}Fe имеет спин основного состояния 1/2, а возбужденного – 3/2; под воздействием ГЭП, возбужденный уровень способен расщепляться на подуровни. При этом, оказывается возможным по мессбауэровскому спектру через определение компонентов тензора ГЭП исследовать связанные с ним особенности окружения мессбауэровского атома.

Тензор ГЭП – тензор второго ранга $V_{\alpha\beta}$, декартовы компоненты которого определяются, как вторые производные от электрического потенциала в кристалле V:

$$V_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} - \frac{1}{3}\sum_\gamma \frac{\partial^2 V}{\partial x_\gamma^2}. \qquad (15)$$

Этот тензор характеризует неравномерность электрического поля в кристалле в точке, где находится ядро, обусловленную отклонением симметрии окружения ядра. Тензор ГЭП может быть приведен к собственным ортогональным осям $Ox'y'z'$, в которых он имеет диагональный вид, причем его диагональные компоненты удовлетворяют соотношениям:

$$|V'_{zz}| \geq |V'_{xx}| \geq |V'_{yy}|;\ V'_{zz}+V'_{xx}+V'_{yy}=0 \qquad (16)$$

В системе собственных осей тензор ГЭП характеризуют двумя параметрами:

1) величиной ГЭП $V=V'_{zz}$;

2) параметром асимметрии $\eta=(V'_{xx}-V'_{yy})/V'_{zz}$.

Величина ГЭП равна максимальному градиенту электрического поля в заданной точке. Если $\eta=0$, то ГЭП называют аксиально-симметричным.

В случае ядра ^{57}Fe уровень 3/2 расщепится и спектр из одиночной линии превращается в так называемый квадрупольный дублет, междублетное расстояние определяется формулой:

$$\Delta E = \frac{QV}{2}\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}. \qquad (17)$$

Соотношение интенсивностей линий в дублете зависит от взаимной ориентации осей тензора ГЭП. В случае аксиально-симметричного ГЭП интенсивности линий зависят только от угла θ между осью Oz' и направлением падающего гамма-излучения и задаются формулами:

$$J_1=2+\sin^2\theta,\ J_2=3+3\cos^2\theta. \qquad (18)$$

Если образец представляет собой нетекстурированный поликристалл, в котором ориентации собственных осей аксиально-симметричного ГЭП равновероятны, и вероятность эффекта Мессбауэра также изотропна, дублет оказывается симметричным ($J_1=J_2$). В случае неаксиально - симметричного тензора ГЭП значения интенсивностей могут быть найдены численными методами.

Величина ГЭП зависит от отклонения окружения мессбауэровского атома от симметричного. В случаях, когда окружение мессбауэровского атома имеет кубическую симметрию, компоненты тензора ГЭП будут нулевыми. В случае тетрагональной или гексагональной симметричности окружения, тензор ГЭП оказывается аксиально-симметричным, а ось тетрагональности совпадает с главной осью Oz' тензора ГЭП. В других случаях ГЭП, как правило, не является аксиально-симметричным. Например, если мессбауэровское ядро находится в центре элементарной ячейки с ромбической симметрией, то ГЭП буде неаксиально-симметричным, причем его собственные оси будут совпадать с трансляциями элементарной ячейки.

В сплавах симметрия окружения мессбауэровского атома нарушается в большинстве случаев из-за наличия атомов внедрения или замещения, тогда следует ожидать появления квадрупольного расщепления и, согласно, компоненты тензора ГЭП будут тем больше, чем сильнее атомы примеси отличаются от атомов матрицы и чем ближе примесь находится к мессбауэровскому ядру. Аналогично, квадрупольное расщепление тем больше, чем ближе расположена примесь внедрения к мессбауэровскому ядру.

Как и в случае изомерных сдвигов, интерпретация параметров, описывающих квадрупольное расщепление, неоднозначна; при интерпретации большую роль играет информация, даваемая другими методами исследований.

Магнитное поле на ядре приводит к расщеплению уровня ядра со спином J на $2J+1$ энергетическое состояние со значениями энергии, задаваемыми формулой:

$$E_m=-g_J\cdot\mu_n\cdot H\cdot m_J, \qquad (19)$$

где $\mu_n\cdot$ – ядерный магнетон, g_J – гиромагнитное отношение, $H\cdot$-внешнее магнитное поле, m_J – магнитное квантовое число, принимающее $2J+1$ значений от $-J$ до $+J$.

В случае изотопа ^{57}Fe возбужденный уровень расщепляется на четыре подуровня, а основной – на два. С учетом правила отбора, в случае магнитного дипольного излучения $\Delta m=m_e-m_g=0;\pm1$ [56-58], то получится, что спектр будет состоять из шести разрешенных линий. Взаимное расположение линий

определяется величинами магнитных моментов в основном и возбужденном состоянии. Относительные положения линий E_i от центра спектра задается числами –1:-0.5778:-0.1575:0.1575:0.5778:1. Величина магнитного поля H на ядре определяет «растяжение» спектра по шкале энергий от его центра, положение же центра спектра определяется величиной сдвига.

Соотношение интенсивностей линий I_i в спектре зависят от угла θ между направлением магнитного поля и направлением распространения гамма-излучения, что позволяет определять ориентацию магнитного поля на ядре ^{57}Fe, связанную со структурой сплава. Эти соотношения задаются формулами:

$$J_1 = J_6 = \frac{3}{2}\left(1+\cos^2\theta\right),$$

$$J_2 = J_5 = 2\sin^2\theta, \qquad (20)$$

$$J_3 = J_4 = \frac{1}{2}\left(1+\cos^2\theta\right).$$

Удобно характеризовать соотношение интенсивностей линий одним параметром $x=4\sin^2\theta/(1+\cos^2\theta)$, тогда интенсивности линий относятся как 3:x:1:1:x:3.

В случае сферической симметричности ориентировок магнитных полей в образце и изотропности вероятности эффекта Мессбауэра, соотношения интенсивностей линий оказываются равными 3:2:1:1:2:3, что отвечает углу θ=54.74 градусов.

Величина H очень чувствительна к ближайшему окружению атомов железа. Это открывает возможность по величинам H, полученным при анализе мессбауэровских спектров, надежно определять концентрации некоторых элементов в фазах и сплаве, в том числе, и в тех случаях, когда из-за малости размеров выделений фаз оказываются неприменимыми другие методы.

Совокупность численных значений мессбауэровских параметров и их сочетание строго индивидуально для каждого химического соединения и фазы, что

позволяет однозначно определять состав исследуемого образца. Перечислим основные параметры мессбауэровского спектра и ту информацию, которую может “нести” в себе каждый из параметров [57].

Интенсивность (площадь) мессбауэровского спектра. В случае “тонкого образца”, когда справедлив принцип суперпозиции, интенсивность мессбауэровского спектра I может быть использована для проведения качественного и количественного фазового анализа вещества, а также для получения данных об атомном распределении по неэквивалентным позициям в веществе.

Сдвиг мессбауэровской линии позволяет идентифицировать валентное состояние атомов, получать информацию, с одной стороны, о фазовом составе исследуемого вещества, а с другой, об особенностях электронной и кристаллической структур исследуемого соединения.

Квадрупольное смещение компонент спектра дает полезную информацию как о симметрии ближайшего окружения мессбауэровских ядер и о числе неэквивалентных позиций, так и об электронной конфигурации и валентности атомов.

Сверхтонкое магнитное поле зачастую является самым чувствительным параметром к дефектам кристаллической структуры, примесным атомам, локальной неоднородности. Величина и направление сверхтонкого поля H_n несут в себе информацию об особенностях электронной и магнитной структур исследуемого объекта и могут быть использованы, в частности, для идентификации парциальных спектров и определения числа магнитных подрешеток.

Ширина компонент спектра может содержать в себе информацию о таких факторах, как неоднородность состава, отклонение от стехиометрии, нарушения структурного и магнитного упорядочения.

Методы обработки и анализа спектров. Обработка спектров проводится с помощью программного комплекса MSTools [59 -61].

Программный комплекс MSTools предусматривает основные методы обработки и анализа мессбауэровских спектров, а также расчет большинства

параметров спектра и обработку их временных, полевых и температурных зависимостей. Основу программного комплекса MSTools составляют программы: prespec, spectr , distri, phasan.

Задачи, решаемые с помощью программного комплекса MSTools:

1. Улучшение качества спектра и эффективное шумоподавление в спектре (с расчетом аппаратных функций, оперативных характеристик, функций корреляций, частотных спектров шума) (prespec);

2. Модельная расшифровка мессбауэровских спектров с использованием априорной информации об условиях опыта и объекте исследования (spectr);

3. Одновременное восстановление нескольких независимых функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров с разными ядрами – сверхтонкого магнитного поля, мессбауэровского линейного сдвига, квадрупольного смещения ширины мессбауэровской линии (distri);

4. Количественный и качественный фазовый анализ с использованием спектров эталонных образцов (phasan).

Часто возникает необходимость улучшить качество спектра: эффективно подавить шум или повысить разрешение. Статистический шум или конечная ширина линии источника излучения в экспериментальном спектре иногда не позволяют детально исследовать спектр. Для решения этой задачи используется программа Prespect. Для этого перед обработкой спектра производятся различные операции со спектром. Программа позволяет инвертировать спектр, вырезать часть спектра, суммировать интенсивности и т.д. Программа дает возможность преобразовать спектр, получаемый со спектрометра, работающего в режиме, когда зависимость скорости от времени является функцией косинуса в форму спектра для режима постоянного ускорения.

Для расшифровки, т.е. уточнения значений набора физических параметров, которые однозначно описывают мессбауэровский спектр, используется программа Spectr. В случае, когда исследуемое вещество имеет регулярную кристаллическую и магнитную структуры, а образец однороден по составу мессбауэровских спектров программа Spectr позволяет широко варьировать модельные представления об

условиях эксперимента и об объекте исследования. Основу метода обработки этой программы составляют метод наименьших квадратов и принцип суперпозиции парциальных спектров. Благодаря использованию различных форм резонансной и базовой линий, наложению “жестких” и “нежестких” условий на варьируемые параметры, реализации условий типа неравенств, заданию областей игнорирования достигается наилучшее описание мессбауэровского спектра [61]. В некоторых случаях бывает трудно описать мессбауэровский спектр достаточно малым дискретным набором парциальных спектров. Это наблюдается при наличии заметного количества примесей, как замещения, так и внедрения, или же, когда локально неоднородные системы находятся в аморфном состоянии с точки зрения своих как кристаллической, так и магнитной структур. При обработке таких спектров возникает задача восстановления функций распределения параметров спектра. Программа DISTRI позволяет восстанавливать одновременно несколько независимых функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров с разными ядрами (таких, как эффективное магнитное поле на ядрах, мессбауэровский линейный сдвиг, квадрупольное смещение).

Основу метода составляет метод регуляризации в его итеративном варианте, отличительными характеристиками которого являются: восстановление одновременно нескольких функций распределения параметров; оценка ошибок и факторов корреляции всех искомых параметров и дискретных значений функций распределения; возможность осуществлять выборочную регуляризацию вдоль дискретных представлений функций распределения; возможность ограничивать (фиксировать) любые варьируемые параметры и дискретные значения функций распределения; возможность использовать имеющуюся априорную информацию о функциях распределения.

При анализе многофазных систем, когда важно знать о факте содержания каждой фазы, а не свойства фаз, возникает задача сравнения мессбауэровского образца со спектрами образцов-эталонов. Для решения этой задачи необходимо иметь высококачественные спектры эталонных образцов, т.е. спектры с малым уровнем шума. Метод состоит в поиске оптимального сочетания спектров образцов-

эталонов и основан на применении метода наименьших квадратов и принципа суперпозиции. Реализация метода осуществлена в программе Phasan. В результате обработки спектра можно получить как весовое, так и изотопное содержание эталонов в исследуемом образце.

В основу метода обработки и анализа спектров положено представление о суперпозиции парциальных спектров. Имея в виду обработку спектров сложной многофазной системы, следует отметить некоторые важные отличительные особенности программы Spectr: включение с помощью линейных преобразований в число варьируемых параметров величин, непосредственно используемых при интерпретации результатов исследований; варьирование в широких пределах модельных представлений об объекте исследования в соответствии с имеющейся априорной информацией (использование жестких и нежестких связей, а также связей типа неравенств, накладываемых на варьируемые параметры).

С целью избежания неудобств, связанных с "нефизичностью" параметров (к=1,..., p; где p- число резонансных линий в спектре), а также необходимостью наложения требований на варьируемые параметры в соответствии с выбранной моделью расшифровки, можно воспользоваться заменой переменных:

$$b_1 = \sum_j t_{1j} a_j \quad (j=1,2,...,3p+1). \qquad (21)$$

Введение физически разумных величин, например, в случае спектров парамагнитного типа для ядер ^{57}Fe или ^{119}Sn - сдвига мессбауэровской линии δ и квадрупольного смещения ε - в число варьируемых параметров достигается с помощью следующей замены переменных (для случая парциального спектра ядер ^{57}Fe в магнитоупорядоченной системе):

$$\delta=0.5v_1+0.5v_2, \qquad (22)$$

$$\varepsilon=-0.5v_1+0.5v_2. \qquad (23)$$

Преобразования амплитуд $\{A_k\}$ и ширин $\{\Gamma_k\}$ компонент сверхтонкой структуры определяются аналогичным образом, используя предположения о попарном равенстве амплитуд и ширин компонент спектра.

Всей совокупности линейных комбинаций, посредством которых осуществляется переход от параметров $\{a_i\}$ к $\{b_i\}$ будет соответствовать матрица t, которая разбивается на квазидиагональную матрицу: скаляр t_{N_∞}, и три матрицы t_A, t_Γ, t_v, размерностью p каждая. Это обусловлено тем, что линейные комбинации разнородных параметров физически неинтересны, а это значит, практически исключены. В процессе расшифровки спектра многофазной системы возникает необходимость уменьшения числа варьируемых параметров путем наложения на них дополнительных связей. В зависимости от однозначности соответствия между двумя и более варьируемыми параметрами удобно использовать так называемые "жесткие" и "нежесткие" связи. Обе разновидности связей по своему смыслу являются следствием характерных, достоверно установленных особенностей спектра. В программе SPECTR "жесткие" связи реализуются с помощью начальных условий и линейных преобразований варьируемых параметров, а "нежесткие" связи - с помощью минимизации комбинированного функционала. Всего предусмотрено два типа "нежестких" связей в виде следующих комбинаций параметров спектра:

$$\begin{cases} 1)\sum_{j=1}^{p} c_j \cdot s_j = 0; \\ 2)\ \dfrac{s_i}{s_j} - \dfrac{s_k}{s_m} = 0. \end{cases} \qquad (24)$$

здесь s_j - площадь j - ой резонансной линии в спектре: $\{c_j\}$ - совокупность задаваемых чисел. Первый из типов "нежестких" связей позволяет задать равной нулю любую линейную комбинацию площадей как парциальных спектров, так и отдельных компонент. Второй - задать равные отношения площадей любых компонент спектра. Степень "жесткости" каждой из связей задается с помощью величины ΔW, играющей роль допустимого стандартного отклонения.

Восстановление функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров. Достаточно сложный характер структурно-фазового состояния исследуемого образца может привести к тому, что в мессбауэровском спектре не удастся выделить дискретный набор парциальных спектров. Такая ситуация соответствует наличию большого числа неэквивалентных позиций

резонансных ядер. Причинами их возникновения могут быть: большое количество фаз в исследуемой системе, нестехиометрия состава этих фаз, наличие примесей, аморфное состояние и нарушения структурного и (или) магнитного порядка в фазах. В таком случае используется описание экспериментального спектра, основанное на линейной суперпозиции парциальных спектров с квазинепрерывным распределением сверхтонких параметров. Для обработки спектров использовалась программа Distri, которая позволяет восстанавливать несколько независимых функций распределения мессбауэровских параметров парциальных спектров с разными ядрами (максимально возможное их число - пять).

В основу метода положен так называемый обобщенный метод регуляризации - минимизация функционала χ^2 вида:

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^{n}\left(\frac{N_j - \left(N_\infty - const\sum_{s=1}^{S}\sum_{k=1}^{r_s} D_{jk}^s p_k^s\right)}{S_j}\right)^2 +$$

$$+\sum_{s=1}^{S} u^s \sum_{k=1}^{r_s}\left(\frac{\sum_{l=1}^{r_s} T_{kl}^s p_l^s}{\sigma_k^s}\right)^2 + \sum_{s=1}^{S} w^s \sum_{k=1}^{r_s}\left(\frac{P_k^s - p_k^s}{\sigma_k^s}\right)^2 \qquad (25)$$

Здесь: $\{N_j\}$ - исходный экспериментальный спектр (j=1,2,...,n; n - число экспериментальных точек); $\{S_j\}$ - стандартные отклонения статистических ошибок в спектре; $\{p_k^s\}$ - искомая функция распределения параметров для s-го ядра ($k=1,...,r_s$; r_s - размерность s-ой функции распределения; s=1,...,S; S - число реставрируемых распределений); $\{D_{jk}^s\}$ - матрица, описывающая для s - ого ядра парциальный спектр, который соответствует k-ому набору параметров δ, ε, H_n и δГ; $\{T_{kl}^s\}$ - матрица конечных разностей, определяемая степенью производной, по которой осуществляется процесс регуляризации; $\{P_k^s\}$ - предполагаемое в соответствии с априорно имеющейся информацией распределение параметров, в

области которого осуществляется поиск функции распределения; u^s, w^s - параметры регуляризации для s-ой функции распределения; $\{\sigma_k^s\}$ - "жесткость" регуляризации в точках представления функции распределения, имеющая смысл стандартного отклонения.

Программа позволяет осуществить поиск возможных линейных корреляций между параметрами спектра в рамках каждого из распределения. Это обстоятельство особенно важно при обработке мессбауэровских спектров сложных объектов. Если предположить существование линейной корреляции между параметрами: ε, H_n и δГ, то для каждого из распределений этих параметров:

$$\delta_k = \delta + \frac{k-1}{r-1}\Delta\delta, \tag{26}$$

$$\varepsilon_k = \varepsilon + \frac{k-1}{r-1}\Delta\varepsilon, \tag{27}$$

$$H_k = H + \frac{k-1}{r-1}\Delta H, \tag{28}$$

$$\delta\tilde{A}_k = \delta\tilde{A} + \frac{k-1}{r-1}\Delta\delta\tilde{A} \tag{29}$$

Таким образом, параметры $\{\delta_k\}$, $\{\varepsilon_k\}$, $\{H_k\}$ и $\{\delta\Gamma_k\}$ будут определяться только начальными значениями {δ, ε, H, δГ} и величинами {Δδ, Δε, ΔH, ΔδГ} интервалов возможных значений, а также размерностью r самого распределения.

В процессе реставрации функции распределения $\{p_k\}$ осуществляется поиск оптимальных значений параметров $\{N_0$, c, v_0, A2/A1, A3/A1, δ, Δδ, ε, Δε, H, ΔH, δГ, ΔδГ, $\varepsilon_D\}$. Первые три параметра описывают базовую линию, следующие два - соотношения амплитуд резонансных линий в сверхтонкой структуре спектра, следующие восемь - параметры δ, ε, H, δГ и возможные линейные корреляции между ними, последний параметр является квадрупольным смещением

мессбауэровской линии в отсутствии магнитного сверхтонкого взаимодействия (в общем случае $\varepsilon_m \neq \varepsilon_p$).

Для анализа любой части любой из реставрированных функций распределения $\{p_k\}$ вычисляются следующие величины: площадь $I = \sum_k p_k$; центр распределения (среднее значение) $\bar{x} \equiv M(x) \equiv \sum_k x_k p_k \,/\, \sum_k p_k$;наивероятнейшее значение на данном интервале (мода) x_{max}; середина интервала на половине высоты x_{mid}; дисперсия $D(x) \equiv M((x-\bar{x})^2)$; среднее квадратичное отклонение $S(x) \equiv (D(x))^{1/2}$; ширина распределения $\Gamma_{p(x)}$ на половине высоты; коэффициент асимметрии $\chi \equiv M((x-\bar{x})^3) \,/\, S^3(x)$; коэффициент эксцесса $\eta \equiv M((x-\bar{x})^4) \,/\, S^4(x) - 3$, характеризующий остроту" функции $\{p_k\}$ на выбранном интервале [59- 61].

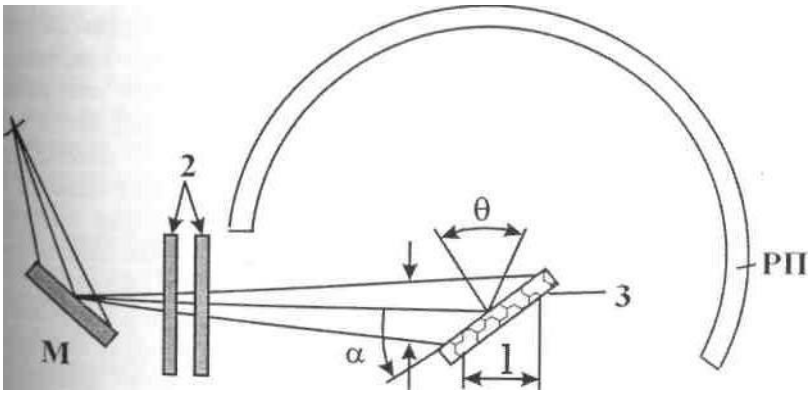
2.5 Метод рентгеновской дифрактометрии

Комплексный подход к изучению такого объекта, каким является многослойный сплав, вызван необходимостью получать информацию о структуре и фазовом составе поверхности образца и матрицы, профиле компонентов сплава, радиационных дефектов, морфологии фазовых включений, их текстуре, трансформации свойств модифицированного слоя в результате термообработки и другие [62, 63].

Рентгенодифрактометрические исследования выполнялись на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Advance с цифровой записью результатов измерения, установленный в институте ядерной физики Республики Казахстан. Съемка проводилась в геометрии расходящегося рентгеновского пучка с фокусировкой по Брэггу-Брентано (B-B) и в геометрии параллельного рентгеновского луча при скользящем облучении поверхности образца рентгеновским пучком с малым углом падения (GR). Это позволило получить информацию раздельно о структурно-

фазовом составе в поверхностном слое толщиной около 1 мкм и в объеме вещества до глубины 3-4 мкм.

Геометрия Брегга-Брентано. Одним из наиболее распространенных методов исследования структуры и фазового состава поверхностных слоев сплавов является рентгеновская дифракция при скользящем падении лучей. Преимуществом рентгенографического метода является возможность регистрации дифракционных линий малых интенсивностей при длительной экспозиции, что весьма важно для исследования тонких поверхностных слоев материала, полученных методами ионных технологий. На рисунке 9 приведена схема эксперимента.



1-источник рентгеновского излучения (рентгеновская трубка); 2-система формирования рентгеновского пучка; 3-образец; α-угол скольжения пучка; θ-угол дифракции; l- часть образца, облучаемого анализирующим пучком; М-монохроматор; РП- рентгеновская пленка.

Рисунок 9 – Схема эксперимента. Метод скользящего рентгеновского пучка

Основные параметры метода рентгеновской дифрактометрии: базовая геометрия по Брэггу-Брентано “θ–θ”; минимальный шаг сканирования 0.0001°; абсолютная точность (θ и 2θ)≤±0.005°; фиксированные и изменяемые щели; максимальное количество шагов на скан 15000; время на шаг от 0.1 до 655.35 с; сцинтилляционный счетчик; зеркало Гёбеля; высокотемпературная камера (вакуум ≤2–5×10^{-5}мм рт.ст. при $T_{макс}$=1200° С).

Существенным недостатком метода скользящего рентгеновского пучка является большая относительная ошибка при определении межплоскостных расстояний (d), которая связана с уширением дифракционных линий при малых углах скольжения, а также, большая экспозиция, особенно в случае легких матриц (например, Al, Ti, Si), и, как следствие, невозможность изучения динамических процессов, происходящих на поверхности металла непосредственно под пучком ионов или в результате термообработки; сложность проведения высокотемпературных экспериментов из-за больших экспозиций при рентгеносъемке; трудность анализа формы линии на рентгеновской пленке и в связи с этим малая информативность метода. Малоугловое падение лучей – это устройство, сконструированное для измерения тонких пленок, поверхностей и многослойных структур. Применение малых углов падения (от 0,1 до 3°) рентгеновских лучей приводит к существенному уменьшению глубины их проникновения в образец и увеличению размера зоны облучения. Параллельный дифрагированный пучок выделяется щелевым устройством Соллера и монохроматизируется с использованием плоского LiF-монохроматора.

Применение малых углов падения (от 0,1 до 3°) рентгеновского пучка приводит к существенному уменьшению глубины проникновения рентгеновских лучей и увеличению размера зоны облучения. При скользящем облучении поверхности образца под углом φ (Grazing Incidence) основная часть рентгеновского пучка поглощается в приповерхностном слое толщиной *x*:

$$J_1 = J_0 * e^{-\mu s} \qquad (30)$$

Толщина слоя *x*, для которого $J_1=0{,}01J_0$, равна:

$$x=4.61\cdot \sin\varphi / \mu^{*}\cdot\rho$$

При ослаблении дифрагированного пучка в *e* – раз используется 63,2% интенсивности первичного пучка и глубина проникновения *x(e)* равна:

$$x(e) = \sin\varphi / \mu^{*}\rho$$

Поскольку угол скольжения φ«*θ*, дополнительным ослаблением интенсивности J_2 можно пренебречь.

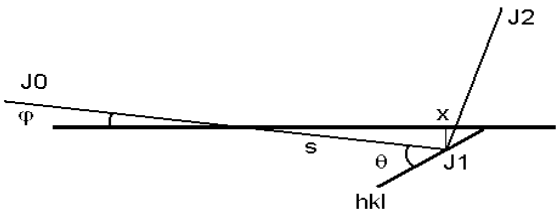


Рисунок 10 – Глубина проникновения первичного рентгеновского луча при скользящем облучении под углом φ (Grazing Incidence)

Ниже приводятся теоретически рассчитанные значения *x(m)* - максимальной толщины приповерхностного слоя образца, соответствующие 99 % вклада в интенсивность дифрагированного луча и *x(e)*- толщины приповерхностного слоя образца, соответствующей ослаблению интенсивности первичного пучка в *e* раз (вклад в интенсивность дифрагированного луча при этом составляет 63,2 %. Физические характеристики титана (см. табл. 4) - приведены ниже $T_{пл}$ =1668˚ С.

Таблица – 4 Физические характеристики титана [63]

Плотность	4,5 г/(см^3)
Атомная масса	47,867 а.е.м.
Атомный радиус	$R_{ат}$ =2,0 Å; $R_{ков}$ = 1,32 Å
Массовый коэффициент поглощения	μ^* = 205,1 см^2/г
Линейный коэффициент поглощения	μ = 923,2 1/см для излучения Cu K α

В таблице 5 - приведена зависимость глубины проникновения от поглощения излучения Cu–K $_\alpha$ в образце титана при скользящем облучении поверхности образца.

Таблица – 5 Зависимость глубины проникновения от поглощения Cu – K $_\alpha$ в образце титана [63]

Поглотитель	Излучение Cu – K $_\alpha$						
Ti	φ, *град*	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
	x(m), мкм	0,44	0,87	1,31	1,74	2,18	2,61
	x(e), мкм	0,09	0,19	0,28	0,38	0,47	0,57

Использование устройства малоуглового падения позволяет исследовать тонкослойные покрытия с глубиной проникновения рентгеновского пучка ~ (0,1–

0,5) мкм. Проведенные теоретические расчеты значений *x(m)* - максимальной толщины приповерхностного слоя образца, соответствующие ~99% вклада в интенсивность дифрагированного луча и *x(e)* - толщины приповерхностного слоя образца, соответствующей ослаблению интенсивности первичного пучка в ~*e* раз (вклад в интенсивность дифрагированного луча при этом составляет ~63,2 %) показали, что поглощение излучения Cu–K_α в образце титановой фольги при записи дифракционного спектра происходит в приповерхностном слое толщиной x(m) от ~(7 до 21) мкм и x(e) от ~(2 до 4) мкм [62 - 64].

2.6 Метод резерфордовского обратного рассеяния

Пусть скорость [65, 66] энергетических потерь ионов (протонов) на единицу длины равна ~dE/dx. Тогда полная потеря энергии ΔE для иона, достигшей глубины t, пропорциональна ~t:

$$\Delta E = \int_0^t (dE/dx)\cdot dx \approx dE/dx\big|_{вх}\cdot t\,, \qquad (31)$$

где $dE/dx\big|_{вх}$ - потери энергии частицей до рассеяния, вычисляемые для средней энергии между начальной энергией E_0 и E_0 - t·(dE/dx). На глубине t частица имеет энергию:

$$E(t) = E_0 - t\cdot dE/dx\big|_{вх} \qquad (32)$$

После рассеяния на большой угол энергия частицы становится равной ~k·E(t), где кинематический множитель k определяется из выражения:

$$k = [(M_1\cdot\cos\theta+(M_2^2-M_1^2\cdot\sin^2\theta)^{1/2})/(M_1+ M_2)], \qquad (33)$$

здесь M_1, M_2 - массы иона (протона) и ядра мишени, соответственно, - угол рассеяния.

Измерения энергии рассеянных ионов при известном угле рассеяния позволяет определить M_2. Изменив направление движения, частица продолжает тормозиться на обратном пути к детектору и достигает его, имея энергию

$$E_l(t) = k\cdot E(t) - (t/\cos\theta)\cdot dE/dx\,\big|_{вых} =$$

$$= -\,t\cdot(k\cdot dE/dx_{\,вх} + (1/\cos\theta)\cdot\, dE/dx\,\big|_{вых}) + k\cdot E_{0.} \qquad (34)$$

Тогда ширина энергетического спектра ΔE частиц, обратно рассеянных пленкой толщины ~Δt, равна:

$$\Delta E = \Delta t\cdot(k\cdot dE/dx\,\big|_{вх} + (1/\cos\theta)\cdot dE/dx\,\big|_{вых}) \qquad (35)$$

Таким образом, зная ширину энергетического спектра ΔE и используя равенство (2.21) можно определить толщину пленки. Спектрометрия обратного рассеяния позволяет определять изменение состава с глубиной. Связь между разрешением по энергии δE_1 и разрешением по глубине δt задается в виде:

$$\delta t = \delta E_l/(k\cdot dE/dx\,\big|_{вх} + (1/\cos\theta)\cdot dE/dx\,\big|_{вых}) \qquad (36)$$

Наилучшая чувствительность по глубине имеет место в том случае, когда максимальны потери энергии, сопутствующие рассеянию в глубине образца. Это достигается применением скользящей геометрии, позволяет получить с помощью стандартных полупроводниковых детекторов разрешение по глубине до 2нм. При этом необходимо учитывать факторы, влияющие на разрешающую способность, как-то: конечный угол захвата детектора, шероховатость поверхности, энергетический страгглинг. Как видно из равенства 33 величина k зависит от угла рассеяния. Это изменение минимально при угле θ=180°C. Разница от обратно рассеянных частиц от элементов с разными Z также максимальна при угле рассеяния~180°C. Поэтому спектрометрия обратного рассеяния, как правило, реализуется при углах, близких к ~180°. Здесь энергетический разброс, вносимый ограниченностью телесного угла детектора, является минимальным, а возможность разделения атомов образца с различными массами максимальна. В настоящее время для этих целей разработаны специальные кольцевые поверхностно-барьерные детекторы с отверстием для пучка в центре [65].

Для обработки спектров обратно рассеянных ионов и анализа распределения элементов по глубине с помощью РОР метода использовалась программа RUMP. Концентрационный профиль элементов в программе RUMP представляется в форме последовательного чередования слоёв варьируемой толщины и состава,

концентрация элементов в которых задается в виде стехиометрической формулы. Количество однородных по составу слоёв ограничено 100, число элементов в слое не ограничено. Помимо симуляции теоретического спектра и процедуры подгонки в диалоговом режиме, программа позволяет проводить автоматическую подгонку теоретического спектра к экспериментальному с числом варьируемых параметров, не превышающих 8. Погрешность измерения толщины пленки путём подгонки теоретического спектра под экспериментальный спектр не превышает $\Delta t/t \approx 6\%$ [66].

Для исследования методом РОР данные образцы помещались в мишенной камере. Энергия протонного пучка составляла ~800 кэВ. Рассеянный пучок регистрировался поверхностно-барьерным детектором, расположенным под углом θ~135° к пучку. Чувствительность детектора составляла ~15 кэВ.

Заключение по второй главе

Приведены сведения о методах получения и исследования поверхностно-модифицированных материалов. Рассмотрены особенности и возможности метода ионной имплантации. Имплантация ионов кислорода, в исследуемые материалы выполнялись на ускорителях: UKP-2-1 и циклотроне тяжелых ионов DC-60. Описаны возможности и технические характеристики ускорителей, а также описаны возможности методов ионно-плазменного напыления атомов бериллия и термовакуумного распыления атомов ^{57}Fe.

3 Процессы диффузии и фазообразования в имплантированных системах $Cu:O^+$, $Fe:O^+$ и 12Х18Н10Т:O^+

В данной главе приведены экспериментальные результаты исследований по созданию имплантированных слоев методом ионной имплантации в металлах (Cu, Fe) и стали - 12Х18Н10Т.

Экспериментальные исследования по обучению - проводились на ускорителях УКП-2-1 РГП «Институт ядерной физики» г.Алматы и DC-60 при РГП «Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева» г. Астана.

В качестве объектов исследования были использованы образцы меди, армко-железа и нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Ниже приведены условия облучения и характеристики данных образцов (см. таблицу 6).

Таблица 6 – Основные характеристики и условия облучения образцов

№	Образец	Толщина образца	Имплан-тируемый ион	Тип ускорителя	Энергия облучения	Доза обл-ия (ион/см^2)	Пробег ионов (R, нм)
1	Cu (медь)	1 мм	O^+	DC-60	100 кэВ	$2*10^{18}$	290
2	Fe (α-железо)	10мкм	O^+	UKP-2-1	1,6 МэВ	$1,1*10^{18}$	950
3	12Х18Н10Т (сталь)	1 мм	O^+	DC-60	100 кэВ	$1*10^{18}$, $2*10^{18}$	550, 550

Как известно, медь обладает многочисленными уникальными свойствами: устойчивостью к коррозии, хорошей технологичностью, достаточно долгим сроком службы [67]. Очень важная область применения меди - производство сплавов. Один из самых полезных и наиболее употребляемых сплавов - латунь (или желтая медь). Ее главные составные части: медь и цинк. Добавки других элементов позволяют получать латуни с самыми разнообразными свойствами. Такие свойства

меди, как электропроводность и теплопроводность, обусловили основную область применения меди - электротехническая промышленность [68-69].

Примеси и легирующие добавки уменьшают электро - и теплопроводность меди, поэтому сплавы на медной основе значительно уступают меди. Значения параметров основных физических свойств меди в сравнении с другими металлами приведены ниже в таблице 7:

Таблица – 7 Значения параметров основных физических свойств меди [68]

Показатели	Единица измерения	Медь	Сталь 12Х18Н10	Латунь, Л63, ЛС	Бронза (БрАЖ)
удельное электросопротивление	мкОм*м	0.0172 – 0.0179	0.725	0.065	0.123
теплопроводность	Вт/м*град	386 - 390	15	106	59

Однофазные стали имеют устойчивую структуру однородного аустенита с незначительным содержанием карбидов Ti (для предупреждения межкристаллитной коррозии, такая структура получается после закалки с температур ~(1050°С-1080°С). Стали аустенитного и аустенитно-ферритного классов имеют относительно небольшой уровень прочности ~(700-850 МПа). Хром, содержание которого в этой стали составляет ~(17-19)%, представляет собой основной элемент, обеспечивающий способность металла к пассивации и обеспечивающий ее высокую коррозионную стойкость. Легирование никелем переводит сталь в аустенитный класс, что имеет принципиально важное значение, так как позволяет сочетать высокую технологичность стали с уникальным комплексом эксплуатационных характеристик [70-71]. В присутствии ~0,1% углерода - сталь имеет при температуре >900°С полностью аустенитную структуру, что связано с сильным аустенит образующим воздействием углерода. Соотношение концентраций хрома и никеля оказывает специфическое воздействие на стабильность аустенита при охлаждении температуры обработки на твердый раствор ~(1050-1100)°С. Кроме влияния основных элементов,

необходимо учитывать также присутствие в стали кремния, титана и алюминия, способствующих образованию феррита [72].

3.1 Имплантация ионов кислорода в образцы меди

Фазовая диаграмма бинарной системы медь-кислород.

Диаграмма состояния Cu-O приведена на рисунке 11 по обобщенным данным работы [73-74]. На рисунке 11 – указаны также изобары, соответствующие давлению O_2 в 10, 10^4 и 10^5 Па. В системе существуют три фазы: (Cu), Cu_2O и CuO не имеют областей гомогенности. Соединение Cu_2O плавится конгруэнтно при температуре 1225±5ºС или 1229ºС. Соединение CuO плавится инконгруэнтно при температуре 1122≤5ºС, когда давление О составляет 0,1 МПа.

В работе [73] указывается, что соединение CuO плавится конгруэнтно при температуре 1230ºС при давлении O_2, равном 2,45 МПа. В системе имеется область не смешиваемости. Критическая точка монотектического купола соответствует температуре 1345ºС и содержанию 21,5%(ат.)О. [74].

Растворимость О в жидкой Cu_2O возрастает с увеличением давления О, как показано на рисунке 11 [73].

Давление О, кПа	3,55	20,3	43,57
Растворимость О, % (ат)	36,2	37,86	38,67

Таблица 8 – Кристаллическая структура соединений системы CuO [74]

Соединение	прототип	Символ Пирсона, пр.гр.	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	b	c	
Cu_2O (куприт)	Cu_2O	cP6, Pn3m	0.4250 (5)	-	-	[67]

CuO (тенорит)	CuO	mC8, C2/c	0.4684	0.3425	0.5129	При температуре 26º С, β=99,48º [68]

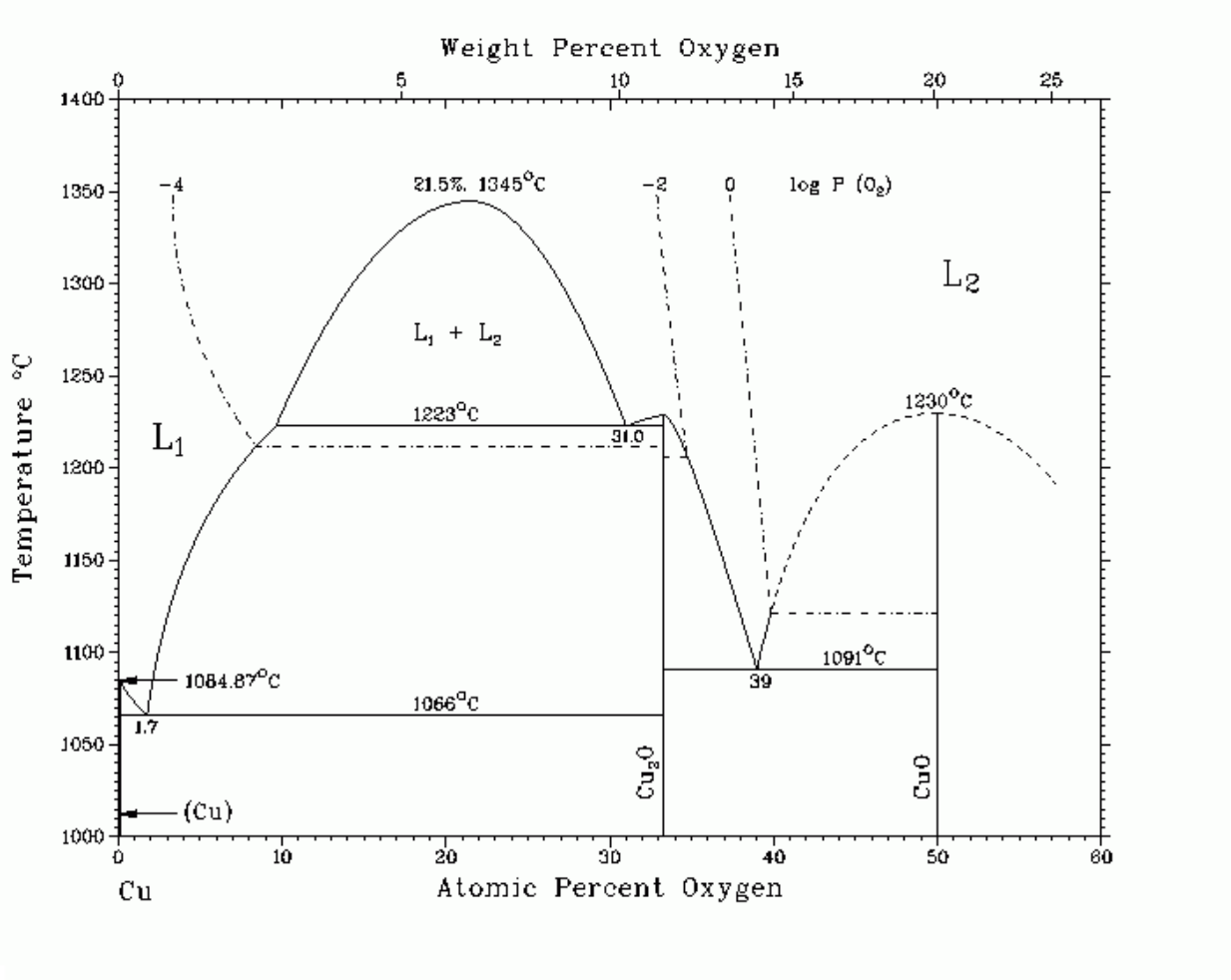


Рисунок 11 – Диаграмма состояния Cu-O

Подготовка образцов меди для имплантации ионами кислорода проводилась в несколько стадий: разделка образцов; механическая полировка и шлифовка; электролитическая полировка. Для снятия напряжений и карбидных пленок, возникших в результате разделки образцов, был проведен последовательный гомогенизирующий отжиг при температуре ~850°С в течение двух часов. Имплантация ионов кислорода в образец меди технической чистоты был проведен на низкоэнергетическом канале ускорителя DC-60 с энергией ионов ~100 кэВ при температуре, не превышающей ~(100º -150º) С. Доза ионов кислорода составила

~2*10^{18}ион/см^2. После облучения были проведены исследования эволюции распределения кислорода в меди при термических отжигах. Распределение концентраций и сформировавшаяся фазовая структура при имплантации изучались методами РОР протонов и РФА в двух геометриях – Брегга-Брентано и скользящим пучком рентгеновских лучей. Термические отжиги системы медь-кислород. В результате обработки данных, выявлено следующее, практически весь кислород сосредоточен в приповерхностном слое практически до глубины ~290 нм. Концентрация кислорода от поверхности до 290 нм практически постоянна (с учетом точности РОР метода на протонах, которая составляет ~15-20%).

Существует ряд программ, созданных для обработки и анализа RBS данных. Наиболее известная из них с большим спектром возможностей – RUMP [77]. Программа RUMP специально создана для обработки накопленных в анализаторе спектров обратно рассеянных частиц, позволяя моделировать экспериментальные спектры RBS, рассчитывать послойно элементный и композиционный состав образцов и строить профили распределения элементов в образце. Метод RBS как метод профилирования состава сплава по глубине в совокупности с применением программы RUMP дает возможность изучать экспериментально малые концентрации легирующих элементов, начиная с 0,001 ат. % [77].

Результат обработки RBS спектра программой RUMP показан на рисунке 12.

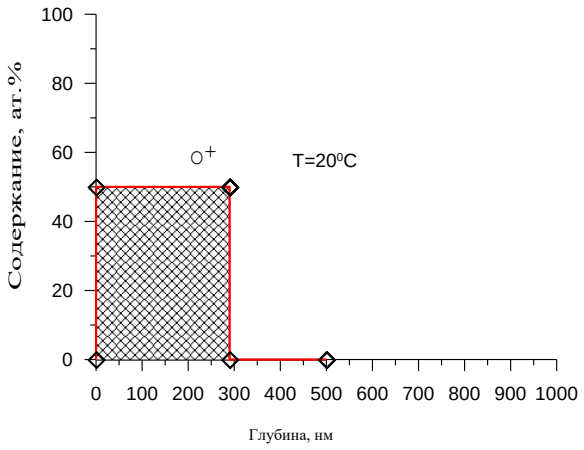


Рисунок 12 – Глубина и профиль распределения кислородного слоя в матрице меди по данным РОР после имплантации

Термические отжиги по системе медь-кислород проводились при температуре $T_{отж}$=180ºС в течение $t_{отж}$=2 ч с шагом Δτ=1 ч. Отжиги осуществлялись в вакуумной печи стандартной конструкции при вакууме P=5×10^{-6} мм рт. ст. Выбор режимов термических отжигов осуществлялся с учетом особенностей фазовой диаграммы систем Cu–O^+. Температура контролировалась хромель-алюмелевой термопарой с точностью ±5°С. Выход на заданную температуру - 30 мин, остывание осуществлялось вместе с печью в течение 2 часов. После каждого термического отжига, проводились измерения с использованием методов рентгенофазового анализа и резерфордовского обратного рассеяния протонов на UKP-2-1. Распределение имплантированных атомов кислорода по глубине в матрице меди (по данным RBS и RUMP).

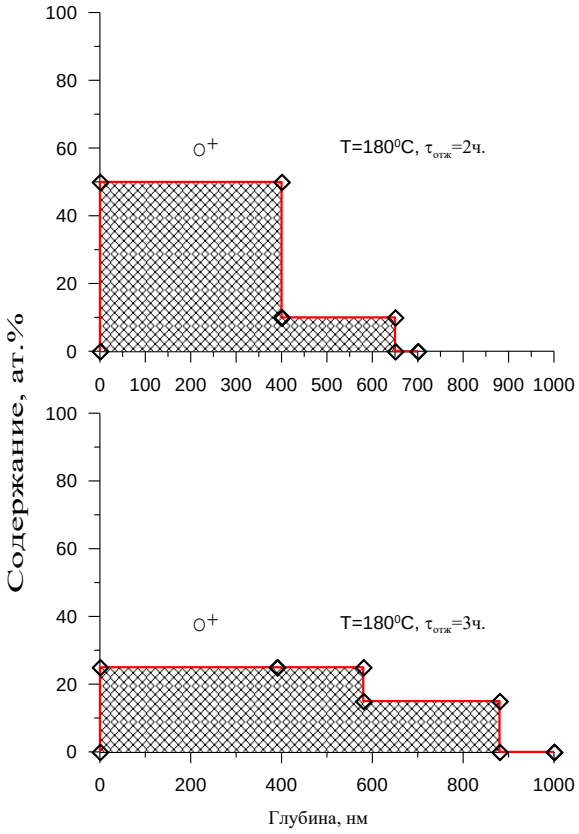


Рисунок 13 – Глубина и профиль распределения кислородного слоя в матрице меди по данным РОР и RUMP после термических отжигов при температуре $T_{отж}$=180ºС

Результаты обработки по данным РОР исследований показали, что уже при температуре отжига ~ 180ºС в этой системе происходит смещение кислородного

профиля вправо практически до глубины 650 нм. Дальнейший термический отжиг в течение $t_{отж}$=1 ч (общее время отжига 3 ч.) при той же температуре приводит к значительному уменьшению концентрации кислорода до ~25 ат.% и смещению профиля - вправо. На рисунке 13 - глубина и профиль распределения слоя в матрице меди по данным РОР после термических отжигов при температуре $T_{отж}$=180ºС. Таким образом, кислородный слой обнаруживается на глубине ~290 нм от поверхности; и слой, насыщенный барьерным слоем распространяется до глубины ~650 нм с течением времени. Концентрация кислорода уменьшается с расстоянием от поверхности [78]. Мы наблюдаем, что уже при температуре отжига 180ºС происходит «расползания» слоя по глубине матрицы меди и уже при общем времени отжига $t_{отж}$=3 ч на глубине 850 нм от поверхности концентрация слоя составила ~14 ат.%. В связи с этим, последующие отжиги для данной системы не проводились, в виду не стабильности кислородного слоя. Полагаем, что в дальнейшем, этот факт будет интересен, и может быть учтен при выборе соответствующих подложек для создания многослойных слоистых систем. Также, мы приводим результаты исследований, выполненные методом рентгенофазового анализа в геометрии Брегга-Брентано при малых углах, так как для нас было интересно наблюдать и приповерхностный слой образца. На рисунке 14 представлены фрагменты рентгеновских дифрактограмм образца меди, как со стороны облучения, так и со стороны меди, полученные после имплантации и отжигов. Таким образом, мы на полученных дифрактограммах наблюдали лишь дифракционные рефлексы меди, а ожидаемых образовании окислов CuO и Cu_2O не обнаружено.

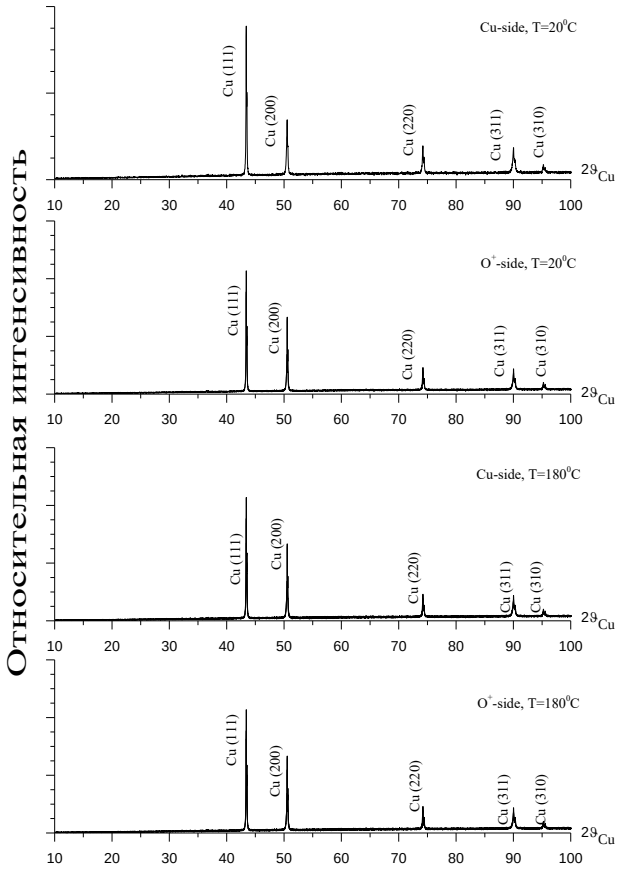


Рисунок 14 – Фрагменты рентгеновских дифрактограмм образца меди имплантированной ионами кислорода

Для более детального анализа образца меди имплантированной ионами кислорода мы провели малоугловое рассеяние в интервале от 30º< 2ϑ <42º для обеих сторон. На рисунке 15, можно обнаружить рефлексы со стороны имплантации - эти рефлексы характерны для окислов - CuO и Cu_2O. Со стороны подложки (с обратной стороны) ничего не обнаружено. Рентгено фазовый анализ при малых углах не позволяет нам установить наличие двух фаз: CuO и Cu_2O.

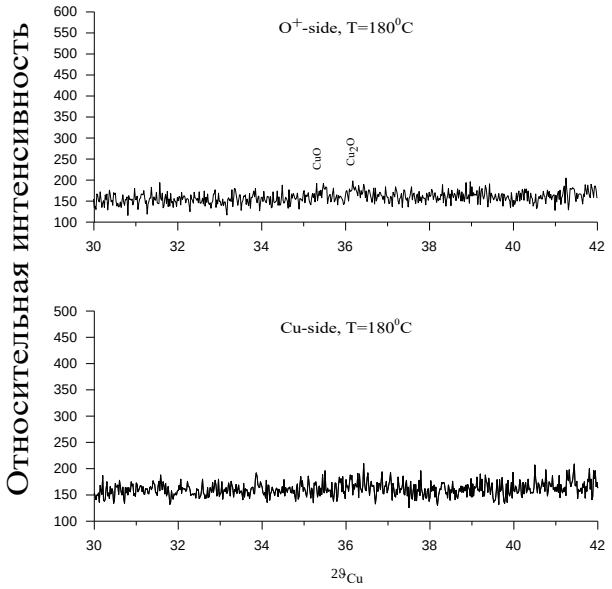


Рисунок 15 – Дифрактограмма образца меди имплантированной ионами кислорода при температуре отжига T=180°C 1ч

По данным РФА анализа - отсутствие интенсивностей линий для CuO и Cu_2O, можно объяснить тем, что кислородный слой очень быстро мигрировал в глубь и уже при начальных временах отжига ничего не обнаружено. В этой связи, дальнейшие исследования по данной системе не имеют смысла.

3.2 Имплантация ионов кислорода в образцы альфа-железо

Бинарная система железо-кислород. Система Fe—O подвергалась неоднородным исследованиям в области богатых железом сплавов. Было установлено, что растворимость кислорода в жидком железе незначительна и при температуре, близкой к температуре плавления железа, лежит в пределах 0,18—0,29% [79]. В ряде работ [80 - 83] было также установлено, что с повышением температуры растворимость кислорода в жидком железе возрастает. Значительно более низкая растворимость кислорода в жидком железе была найдена методом

вакуумной плавки в работе Б.В. Линчевского и А.М. Самарина [84]. Растворимость кислорода в α-Fe и γ-Fe мала. Величины растворимости, полученные разными авторами, сильно отличаются друг от друга, что связано в первую очередь с чистотой используемых образцов. Чем более чистыми являются образцы, тем ниже экспериментально определенная растворимость кислорода. Растворимость не зависит от температуры и равна ~$2.4*10^{-3}$ ат. % O в α-Fe и ~$3.4*10^{-4}$ ат. % O в γ-Fe.

Таблица 9 – Растворимость кислорода в жидком железе [84]

Температура, °C	1550	1582	1630	1643	1663
Растворимость кислорода, %	0,042	0,0477	0,0677	0,0391	0,0494

При содержании кислорода более 0,16% в системе имеет место разрыв растворимости в жидком состоянии, простирающийся по данным различных исследователей, до 21,5 -22,6%. Данные о растворимости кислорода в твердом железе, полученные различными исследователями, значительно расходятся между собой, данные приведены в таблице 10. Из таблицы 10 следует, что большинство исследователей устанавливают незначительную растворимость кислорода во всех модификациях твердого железа. В работе [84] определялась растворимость кислорода в γ-Fe при 1325—1423°. Техника эксперимента заключалась в нагревании и выдержке при заданной температуре тонкой полоски фольги из чистого железа в атмосфере контролируемой газовой смеси $CO+CO_2$ определялось по количеству водяного пара, образующего при выдержке экспериментального образца железа в атмосфере чистого водорода при 1275°.

Таблица 10 – Растворимость кислорода в твердом железе [85]

Исследователь	Растворимость кислорода, вес. %
Мацубара [80]	6—7% между 900 и 1200°
Истман и Эванс [79]	5% при 1100°
Триттон и Хансон [80]	Около 0,05%
Виммер [81]	0,035% (при 0,38% Mn)
Обергоффер, Шифлер и Хессенбрух [81]	Около 0,05%

Шенк и Дингман [82]	2,05% при 700°; 2,8% при 1000°
Крингс и Кемпкенс [83]	0,11% при 715°; 0,095% при 800°
Шенк и Хенглер [84]	В γ–Fe 0,2%
Эссер [84]	Менее 0,05% в интервале 0—1500°, вероятно близко к 0,01%
Циглер [79]	Менее 0,01 в интервале 0—800°; увеличивается до 0,1% при 1000°
Слемэн [82]	Менее 0,05—0,1% до 1000°
Фишер, Энде [83]	В δ–Fe 0,05—0,06% при 1528°;
Сейболт [84]	В α–Fe~0,008% при 700° и возрастает до ~0,03% при 900°

В работе [85] исследования растворимости кислорода производились методами микроскопического анализа.

А. Сейболт [86] насыщал кислородом пластинки очень чистого железа (~0,003%C и ~0,006%O) толщиной 0,5 мм путем нагревания их в атмосфере кислорода при ~700-900° в течение 24-72 часов. Определение растворимости производилось методами микроскопического анализа. При этом было установлено, что при повышении температуры от 900 до 925° растворимость кислорода уменьшается примерно в 10 раз, что связано с резким уменьшением растворимости при переходе из области α-Fe в область γ-Fe. Кислород, растворенный в железе, уменьшает постоянную кристаллической решетки последнего от a=2,8662 Å до a=2,8656 Å при содержании 0,03% (растворимость кислорода при 900°), ε-фаза (FeO, вюстит) имеет кубическую структуру типа NaCl.

В работе [87] было найдено, что при изменении содержания кислорода от 52,8 ат.% до 51,5 ат.% постоянная кристаллической решетки ε-фазы при 290°К увеличивается от 4,2800Å до 4,3088Å. При понижении температуры до 198°К кубическая решетка ε-фазы слегка искажается и переходит в ромбоэдрическую.

Кислород в количестве до 0,073% не оказывает влияния на макроструктуру и твердость железа. Твердость по Бринеллю железа, содержащего кислород в

указанном пределе, не зависит от его содержания и равна (55-58) кг/мм^2. Однако при содержании 0,073% О железо восприимчиво к термической обработке и твердость его по Бринеллю после закалки от 680° и последующего отпуска при 200° повышается до 74 кг/мм^2. Железо, содержащее 0,007% О, подвергнутое такой же обработке, не обнаружило изменения твердости. Увеличение содержания кислорода выше 0,003% вызывает прогрессивное возрастание хрупкости железа высокой чистоты, содержащего (0,0014-0,0082) %С. При низких температурах разрушение железа, содержащего более 0,003%О, происходит по границам зерен, причем предел прочности при растяжении при -196° снижается, а температура перехода в хрупкое состояние повышается. По данным этих исследователей [84-86] влияние кислорода на эти свойства железа особенно заметно в интервале концентраций ~(0,003-0,011) %, хотя включения FeO по границам зерен микроскопически обнаруживаются только при содержании кислорода выше 0,007%. Железо, содержащее 0,0034% О, сохраняет свою пластичность до -196°, при повышении содержания кислорода до 0,021% оно становится совершенно хрупким ниже-153,2°. Пластичность железа, содержащего 0,021% О, при низких температурах может, восстановлена повышением содержания углерода в нем до 0,006%, а также предварительной деформацией при 27°. Фазовая диаграмма. Сплавам системы Fe–O посвящены многие исследования, и результаты обобщены в обзорных трудах Хансена и Андерко, Элиотта и Шанка. Данные диаграммы состояния были основаны на результатах, найденных Даркеном и Гарри - положения фазовых границ, так как полученные ими данные согласуются как с положением фазовых границ, определенным прямыми методами, так и со значениями термодинамических параметров. На рисунке приведена диаграмма состояний системы железо-кислород.

В этой системе существуют следующие стабильные фазы: растворы кислорода в α- и γ-железе, Fe_x O (вюстит), Fe_3O_4 (магнетит) и Fe_2O_3 (гематит) [87-88]. Постоянная решетки для α-Fe(O) почти линейно уменьшается с увеличением концентрации кислорода от 0.4311 нм при 51.32 ат.% О до 0.4280 нм при 52.8 ат.% О. Широкий интервал гомогенности вюстита не охватывает стехиометрического состава, что свидетельствует о высокой концентрации дефектов решетки в этом

окисле. Причем, существует два типа дефектов – катионные вакансии и "дырки" (электронные дефекты, представляемые ионами Fe^{3+}) [87]. Оксид Fe_3O_4 обладает кубической решеткой типа шпинели.

Таблица 11– Характеристики фаз в бинарной системе железо-кислород [87]

Фаза	состав	концентрация кислорода ат. %	тип решетки	параметры, элементарной ячейки, нм
Феррит	α-Fe(O)	0.0024	ОЦК	a=0.286
Вюстит	$Fe_x O$	51.3-52.8	ГЦК	a=0.4311÷0.4280
Магнетит	Fe_3O_4	57.1	Куб.типа	a=0.8397
Гематит	α-Fe_2O_3	60	Ромбоэдр.	a=0.54271; α=$55^0 16'$
	γ- Fe_2O_3		Кубическ.	a=0.834
	δ- Fe_2O_3		Гексагон.	a=0.510; c=0.442
	β-Fe_2O_3		Кубическ.	a=0.940
	ε- Fe_2O_3		Монокл.	a=1.299; b=1.021; β=95^0 20'

При температуре T=-154°C эта решетка превращается в ромбическую или ромбоэдрическую. Магнетит также существует с избытком кислорода, но этот избыток меньше, чем в случае вюстита, таким образом, концентрация дефектов ниже. В элементарной ячейке магнетита 32 иона кислорода расположены в узлах гранецентрированной кубической решетки, а ионы железа занимают положения внедрения с тетраэдрическим и октаэдрическим кислородным окружением. Восемь тетраэдрических (A) положений заселены ионами Fe^{3+}, восемь октаэдрических (B) – ионами Fe^{2+} и восемь октаэдрических положений - Fe^{3+}. Приведенные значения заселенностей соответствуют стехиометрическому составу. Если магнетит не является стехиометрическим, то вакансии или примесные ионы другого металла имеют тенденцию располагаться в октаэдрических положениях [87].

Ферримагнетизм магнетита обусловлен двумя магнитными подрешетками с антиферромагнитным взаимодействием между ними. Одна подрешетка образована магнитными моментами ионов Fe в тетраэдрических положениях, вторая – в октаэдрических. Температура Кюри для магнетита равна 858^0C. Оксид $Fe_x O$ имеет ГЦК решетку типа NaCl. На рисунке 16 представлена диаграмма состояния системы железо-кислород.

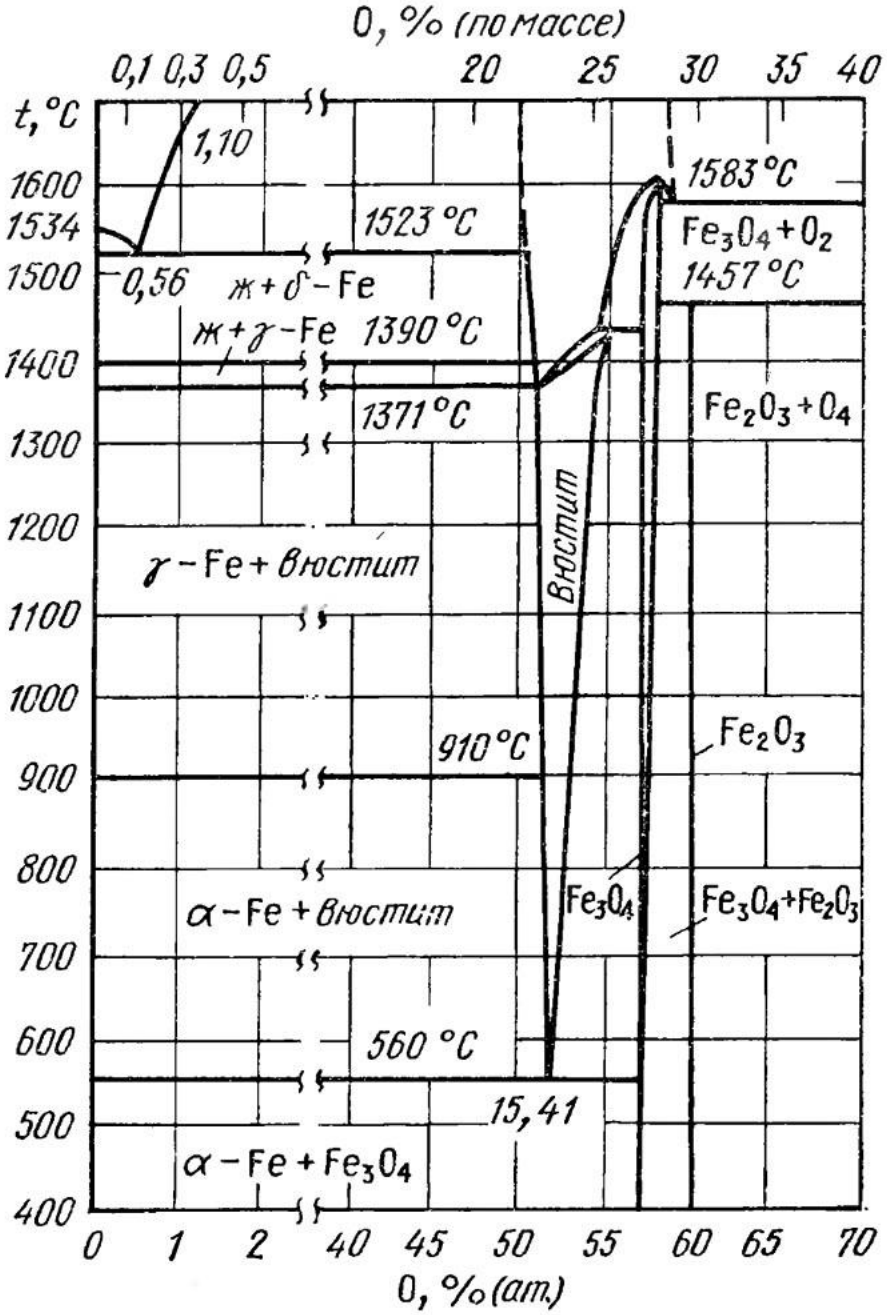


Рисунок 16– Диаграмма состояния системы железо-кислород

Высший оксид Fe_2O_3 существует в стабильной α-фазе и нескольких метастабильных модификациях (см. таблицу 8). α- Fe_2O_3 имеет ромбоэдрическую

решетку типа корунда-α-Al_2O_3. Гематит в области низких температур до температуры Морина $T_м$=263.5°С является антиферромагнетиком, а в области выше $T_м$ до температуры Нееля T_N=953°С он проявляет слабый ферромагнетизм. Градиент электрического поля (ГЭП) на ядрах железа является аксиально-симметричным, и его максимальная компонента направлена вдоль оси <111>. Метастабильная модификация γ- Fe_2O_3 ферромагнитна и обладает кубической решеткой типа шпинели. δ- Fe_2O_3-гексагональная ферромагнитная модификация. Кристаллическая решетка β-Fe_2O_3–кубическая, типа Mn_2O_3. Возможно существование ε - модификации с моноклинной решеткой (a=1.299 нм; b=1.021 нм; c=0.844 нм; β=95°20') [87]. Наименее стойким из всех окислов железа является FeO, который легко окисляется и переходит в Fe_2O_3. Механизм и кинетика восстановления окислов желез различными восстановителями рассмотрены в работах [86-88].

Все окислы железа нерастворимы в холодной и горячей воде, а также в спирте. Окись железа растворима в соляной кислоте, а закись железа – также и в других кислотах. Параметры мессбауэровских спектров фаз системы. Поскольку равновесная концентрация кислорода в феррите мала, то H_n для феррита не отличается от соответствующего значения для α-Fe (приведены в табл.12), так как пренебрежимо малое число атомов железа в феррите имеют в качестве ближайших соседей атомы кислорода. При рассмотрении кристаллических решеток химических соединений (в частности - окислов) полезно представлять их как комбинацию нескольких составляющих, вдвинутых одна в другую решеток, каждая из которых составлена атомами (или ионами) одного химического элемента данной валентности. Кристаллографическая система каждой составляющей решетки и размеры элементарной ячейки остаются такими же, как и у всей составной решетки данного химического соединения. В общем случае, расположение атомов (ионов) в составляющих решетках может быть различным.

Таблица 12 – Параметры мессбауэровских спектров фаз в системе Fe-O [87]

Фаза	δ, мм/с	ε, мм/с	H, кЭ
α- Fe(O)			330
$Fe_x O$ x=0.941 x=0.919 x=0.915	1.15 1.15 1.15	0.15 0.17 0.16	
Fe_3O_4 A B $Fe_{2.97}O_{3.97}$ A B	0.64 1.05 0.41 0.77	0.02 -0.02 0.02 0.02	495 470 498 463
α- Fe_2O_3	0.39	0.42	518
γ- Fe_2O_3	0.005	0.001	505

При образовании твердых растворов по типу замещения, ионы постороннего металла (соответствующей валентности) встают на те места (узлы) решетки, которые в чистом компоненте (данного стехиометрического состава) нормально занимаются ионами основного металла [88].

Рассмотрим поведение имплантированного слоя кислорода в матрице армко-железа. Подготовка образцов альфа-железо. Для проведения исследований были подготовлены фольги армко - железа, чистотой ~99.8%, толщиной 10 мкм и площадью S = (10*15) мм^2. Приготовление железных подложек включала в себя две стадии: прокатка чистого железа на вальцах, исходная толщина которого составляла 1 мм до 10 мкм с промежуточными отжигами в вакууме 5×10^{-6} мм. рт. ст. при температуре ~850°C в течение ~3 часов. Толщина подложек определялась стандартным микрометром. Погрешность измерений микрометра составляла ±1 мкм. Образцы после прокатки до толщины ~10 мкм были подвергнуты гомогенизирующему отжигу [89-90].

Мессбауэровский спектр исходного образца после прокатки.

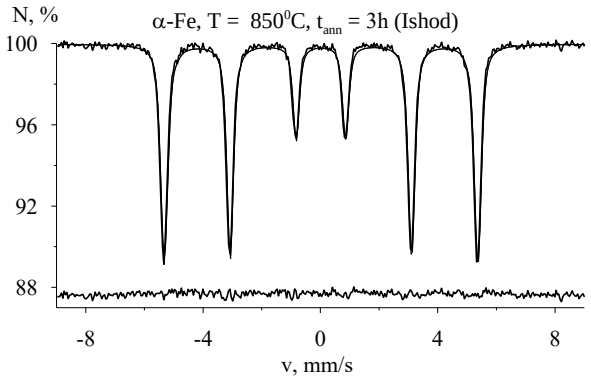


Рисунок 17 – Мессбауэровский спектр исходного образца армко-железа

Имплантация ионов кислорода в α-железо проводилась на ускорителе UKP-2-1 ИЯФ НЯЦ РК, энергия облучения 1.6 МэВ - флюенс ионов кислорода, составил ~$1.1*10^{18}$ ион/см^2. Концентрация кислорода составила ~20 ат. % на глубине R_p =0.9 мкм с шириной ~0.3 мкм, что соответствует "TRIM"-расчетам. Плотность тока при облучении составляла ~(2-3) мкА/см^2. Для однородного облучения поверхности пучок сканировался по образцу, при этом температура не превышала ~100°C. На рисунке 18 представлен спектр до и после имплантации, а также профиль распределения кислородного слоя в матрице железа, полученной с помощью метода РОР на ускорительном перезарядном комплексе UKP-2-1 [91].

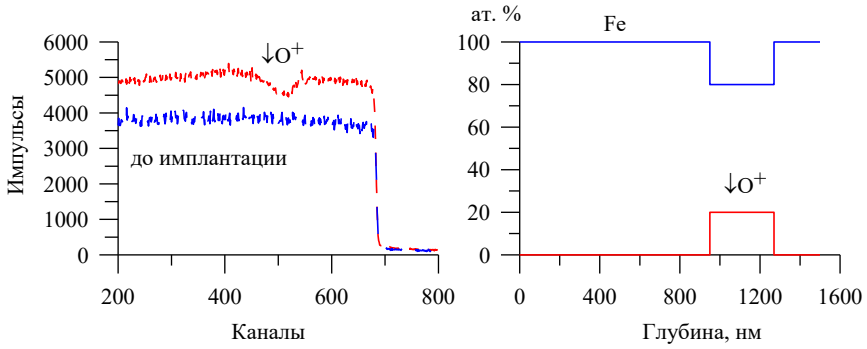


Рисунок 18 – РОР спектр до и после имплантации, а также профиль распределения кислородного слоя в матрице железа по данным обработки программой RUMP

Была определена глубина проникновения кислорода в α-Fe и концентрация кислорода по глубине образца после имплантации программой RUMP.

Таблица 13 – Глубина проникновения ионов кислорода в матрице железа

Толщина слоя, нм	Fe, ат.%	O, ат.%
0-950	100	0
950-1170	80	20
1170	100	0

После имплантации образцы α-Fe с имплантированным слоем кислорода и без него, были подвергнуты термическому воздействию. Отжиги образцов осуществлялись в вакууме ~$5\cdot10^{-6}$мм.рт.ст. в вакуумной печи стандартной конструкции, выход на заданную температуру-30 минут, остывание вместе с печью, погрешность определения температуры не более ±5°С.

На рисунке 19 представлены мессбауэровские спектры после имплантации, отожженные в вакуумной печи при температурах Т=180°С, Т=600°С.

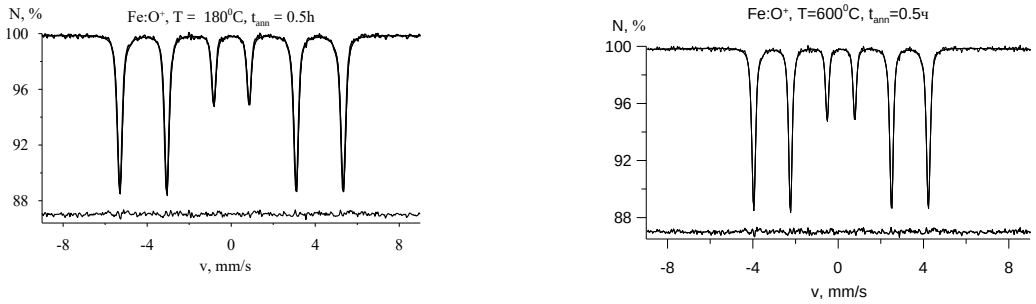


Рисунок 19 – Мессбауэровские спектры системы $Fe:O^+$ после соответствующих отжигов

На рисунке карбидных и других примесей не наблюдается. По данной системе методом резерфордовского обратного рассеяния протонов и программой обработки данных - RUMP были определены - глубина залегания и концентрация имплантированных ионов кислорода. На рисунке 20 - представлен профиль слоя, полученные после имплантации и соответствующих термических отжигов. Кислородный слой начинается примерно с ~950 нм с шириной слоя порядка ~300 нм и концентрацией ~20 ат.%. Наблюдается, что с увеличением времени термического отжига профиль кислородного слоя не меняется - в отличие от системы медь–кислород. Это важное условие позволило продолжить наши исследования.

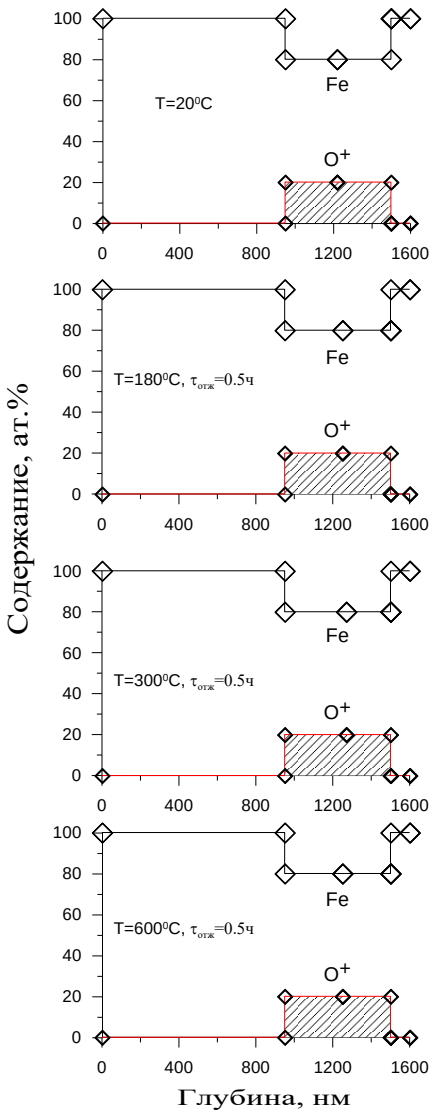


Рисунок 20 – Глубина и профиль распределения кислородного слоя в матрице железа по данным РОР после соответствующих термических отжигов с применением программы RUMP

Таким образом, экспериментально установлено, что профиль слоя кислорода с увеличением температуры отжига ~180°C, 300°C, 600°C не меняется, и этот факт позволил нам применить данные образцы в качестве подповерхностного барьерного слоя и проведения дальнейших исследований в соответствии с целью настоящей работы.

3.3 Имплантация ионов кислорода в образцы нержавеющей стали 12Х18Н10Т

Нержавеющая сталь 12Х18Н10Т и его физические свойства. Исследования по распределению границ зерен в нержавеющей аустенитной стали 12Х18Н10Т по разориентировкам, формирующееся в процессе динамической или статической рекристаллизации, подробно рассмотрено в работе [92]. Показано преобладание двойниковых границ в структуре, полученной путем статической рекристаллизации. Отличия в спектрах границ зерен после различных обработок определяют особенности механических свойств исследованной стали. Способ производства и свойства многокомпонентной стали типа марейджинг (V2B), содержащей менее 0,07% C, 19-19,5% Cr, 9,75-10,25% Ni, 2,75-3,25% Si, 0,5-0,75% Mn, 2-2,5% Cu, 3-3,5% Mo, 0,1-0,2% Be, описан в работах [93-94]. Сталь хорошо обрабатывается, износостойка и имеет следующие механические свойства $\sigma_в \leq 1100$ МПа, $\sigma_т$=889 МПа, δ=3%, твердость 363 *HB*. Такой уровень свойств достигается после закалки от 1090°С и старения при 500°С в течение 8 ч. По коррозионной стойкости эта сталь не уступает другим нержавеющим сталям. Высокая износостойкость позволяет использовать ее для изготовления деталей подверженных сильному изнашиванию и работающих при высоких температурах.

Для изучения [95] мартенситного превращения ГЦК - решетки в ОЦК -решетку на нескольких монокристаллах состава Fe-18Cr-12Ni изменялись намагниченность насыщения I_s в зависимости от холодной деформации в различных кристаллографических направлениях. Монокристаллы получены из расплава в высоковакуумной печи. I_s и магнитная анизотропия измерялись после 10% деформации прокаткой. Было найдено, что I_s растет при прокатке монокристаллов по плоскостям и в направлениях (001)[100], (001)[110], (110)[110] и никогда не увеличивается для системы (110)[001]. Так как ГЦК решетка может быть изображена как ОЦК решетка, сжатие вдоль одного из ребер куба будет способствовать мартенситному превращению ГЦК в ОЦК решетку. В работе [96] разработан механизм влияния частичных дислокаций в ГЦК решетках на мартенситное превращение решетки. В таблице 14 - представлены физические свойства стали 12Х18Н10Т.

Таблица 14– Физические свойства стали 12Х18Н10Т [96]

Температура испытания,°С	20	100	200	300	400	500	600	700
Модуль нормальной упругости Е, ГПа	198	194	189	181	174	166	157	147
Модуль упругости при сдвиге кручением G, ГПа	77	74	71	67	63	59	57	54
Коэффициент теплопроводности Вт/(м ·°С)	15	16	18	19	21	23	25	26
Уд. электросопротивление р, (НОм· м)	725	792	861	920	976	1028	1075	—
Коэффициент линейного расширения -α, (10-6 1/°С)	16.6	17.0	17.2	17.5	17.9	18.2	18.6	19.3
Удельная теплоемкость С, (Дж/(кг ·°С))	462	496	517	538	550	563	575	—

Взаимодействие атомов бериллия (Be) с нержавеющей сталью начинается при 500°С и сопровождается образованием диффузионного слоя. В работах [97-99] определены абсолютные значения толщины слоев взаимодействия. Нет единого мнения о природе образующегося соединения. По данным [99] в зоне контакта появляются бериллид железа и твердый раствор бериллия в сталях, а по результатам [99,100] продуктом взаимодействия является интерметаллид никеля.

В работе [100] делается предположение, что в области температур 500-700°С продукт реакции - интерметаллид никеля, а при 700-1100°С - интерметаллид железа.

В.А. Парфеновым [101], отмечалось, что насыщение поверхности стальных деталей Be представляет интерес с точки зрения увеличения стойкости против химической коррозии при высокой температуре и повышения износостойкости деталей. В проведенной им работе вместо порошка Be в реагирующую смесь вводилась более дешевый BeO. При этом происходили одновременно процесс

восстановления Be из BeO, образование хлорида бериллия и взаимодействие последнего с насыщаемой поверхностью стали. Экспериментами была показана возможность применения BeO для диффузионной бериллизации углеродистой стали, установлен состав реагирующей смеси и рекомендованы режимы бериллизации, позволяющие получать достаточную глубину насыщения и высокую твердость диффузионного слоя.

Лессю изучена [102] закономерность диффузии бериллия в электролитическое железо и в различные стали с содержанием углерода от 0,12 до 0,9%. Образцы железа и стали были упакованы вместе с порошком технически чистого бериллия или ферробериллия (C_{Be}=80%) и подвергнуты термической обработке в восстановительной атмосфере при температурах 800°-1000°С продолжительностью от 2 до 10 ч. Отмечено, что диффузия бериллия в железо начинает происходить заметно уже при температуре 800°С и с повышением температуры скорость ее быстро возрастает. Показано, что после диффузионного насыщения железа образуется слой твердого раствора бериллия в железе и несколько зон эвтектики Fe-$FeBe_2$ переменного состава. Обнаружено, что при бериллизации стали под диффузионным слоем образуется обезуглероженная зона.

Гордеевым и Спиридоновым [103-105] исследованы - стали близкого состава 12Х18Н9, Х17Н8, 07Х16Н6 в широком интервале температур деформации ($T_{деф}$): $M_д<T_{деф}<M_к$. Построена обобщенная схема влияния температуры деформации на прочностные свойства хромоникелевых сталей. Максимальный уровень свойств достигается при температуре деформации, близкой к $M_н$. Усредненный коэффициент деформационного упрочнения при $M_н$ по пределу текучести составляет (2,7-5,0) кгс/мм^2. Деформация при более низких температурах позволяет получить более высокую пластичность и вязкость стали при равных значениях предела текучести, если $\sigma_{0,2}$>(80-140) кгс/мм^2. При меньших значениях предела текучести деформированных сталей высокие пластичность и вязкость достигаются в процессе деформации при более высоких температурах.

В работах [106-108] исследовано влияния холодной пластической деформации на свойства ряда промышленных сортов аустенитных нержавеющих сталей.

Приведены данные о влиянии температур деформации, расчет химического состава для придания высокой прочности или для получения малого деформационного упрочнения, а также результаты исследований и выводы. Рассмотрим поведение имплантированного слоя кислорода в матрице нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Подготовка образцов нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Первым этапом подготовки образцов была разделка исходной массивной пластины на пластины с габаритными размерами 20×20×1 мм. В процессе механической и электроэрозионной резки поверхность образцов подвергается наклепу, что может существенно изменить его механические свойства. Поэтому следующим этапом была механические шлифовка и полировка для снятия, модифицированного при резке слоя толщиной ~20 мкм, после была проведена электролитическая полировка, которая окончательно устраняла слой наклепа на поверхности. Последним этапом был гомогенизирующий отжиг при температуре 850°С в течение двух часов.

Для изучения эволюции имплантированного слоя кислорода в нержавеющую сталь проведены исследования структуры и физико-механических свойств исходных образцов (до имплантации) этой марки стали. Элементный состав образцов нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Анализ элементного состава образцов конструкционной стали проводился энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным методом [109]. Для анализа использовался рентгеновский спектрометр, включающий Si(Li) детектор SLP10180 производства Canberra с активной площадью около 80 мм^2, толщиной 5 мм и энергетическим разрешением на линии 5.9 кэВ порядка 180 эВ. Входное окно детектора выполнено из Be толщиной 0.025 мм; многоканальный анализатор DSPEC производства Ortec с цифровой обработкой входных импульсов с числом каналов – 16384; блок возбуждения рентгеновского излучения на основе изотопа ^{109}Cd с основной возбуждающей линий 22.1 кэВ. Для набора спектра рентгеновского излучения анализируемых образцов в обычных условиях образцы располагались в аналитической кювете с дном из лавсановой бумаги. Кювета располагалась на поверхности блока возбуждения так, чтобы рентгеновское излучение образцов во входное окно детектора. При этом конструкция блока возбуждения разработана

таким образом, чтобы исключить попадание прямого излучения источника возбуждения в окно детектора. Пример спектра рентгеновского излучения образца стали 12Х18Н10Т и окно программы для компьютерной обработки спектра показано на рисунке 21.

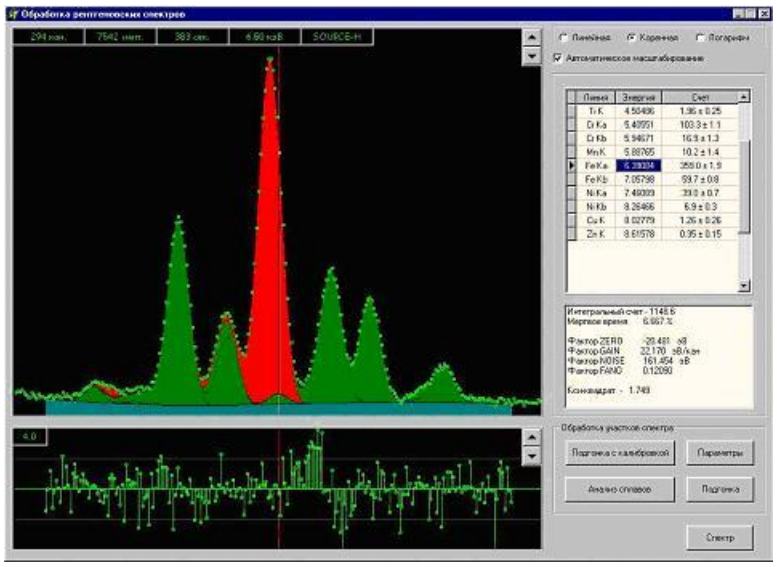


Рисунок 21– Спектр рентгеновского излучения образца стали 12Х18Н10Т

Для расчета содержаний использовался метод фундаментальных параметров, предполагающий, что рентгеновское излучение всех элементов образца может быть зарегистрировано. Результаты обработки спектра, т.е. содержание элементов, приведено в таблице 15. Аппаратурные ограничения, однако, позволяют регистрировать рентгеновское излучение элементов с атомными номерами, не ниже 19-20, что может привести к недоучету по таким элементам как C, Al, Si и др.

Поэтому, при интерпретации результатов необходимо иметь в виду, что относительные содержания элементов, не учитывают содержаний C, Al и Si, иногда присутствующих в образцах стали.

Таблица 15 – Элементный состав образца стали 12Х18Н10Т [110]

Элемент, вес. %	Ti	C	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
12Х18Н10Т	0.63 ± 0.08	16.6 ± 0.3	1.5 ± 0.2	69.8 ± 0.4	11.2 ± 0.2	0.18 ± 0.05	0.05 ± 0.02

Изучение элементного состава образцов, показало, что это образцы – стали (12Х18Н10Т), используемые в реакторостроении в качестве конструкционного

материала. Структура и механические свойства исходных образцов. Изучение исходного состояния образцов включали в себя измерение гидростатической плотности, удельного электросопротивления, металлографические исследования, измерение микротвердости, определение характеристик прочности и пластичности материала [110]. Гидростатическая плотность, удельное электросопротивление и микротвердость. Плотность материала, полученная по результатам гидростатического взвешивания, составила -7,8643 г/см^3, микротвердость по Виккерсу (H_μ) ~202 кг/мм^2, что соответствует хорошо отожженной нержавеющей стали 12Х18Н10Т. На рисунке 22 показана микроструктура образца стали. На всей поверхности можно наблюдать большое количество мелкодисперсных карбидов (>1 мкм), расположение которых в материале не зависит от границ аустенитных зерен. Значения механических свойств образцов, полученные по результатам механических испытаний на статическое растяжение, такие как предел текучести $\sigma_{0.2}$, предел прочности σ_B, равномерное удлинение, полное удлинение соответствуют марке стали 12Х18Н10Т. РФА исследования показывают, что образец представлен монофазой аустенитного типа с параметром кристаллической решетки a=3,5910±0,0006Å.

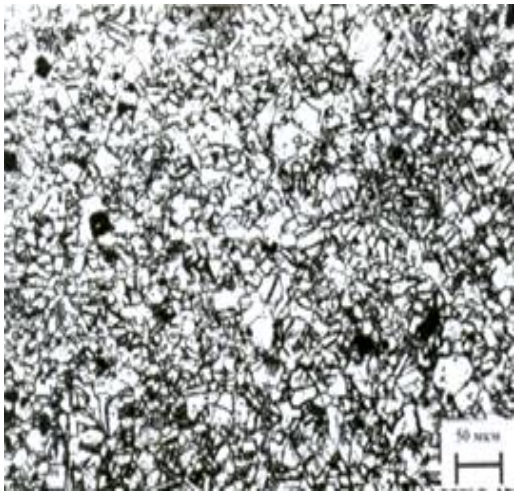


Рисунок 22 –Микроструктура образца стали

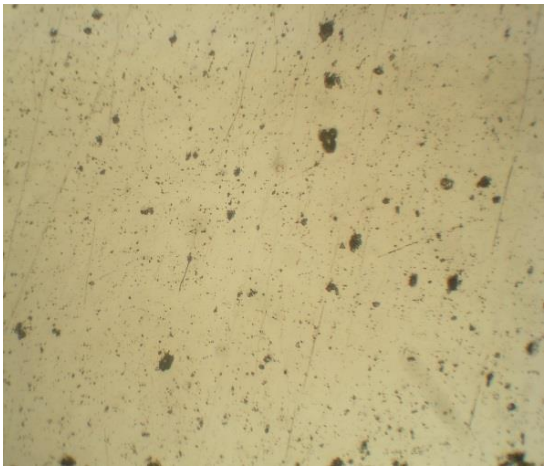


Рисунок 23 –Карбидные и нитридные включения на поверхности образца

На полированной поверхности образца стали, марки 12Х18Н10Т, наблюдаются карбидные и нитридные включения, см. рисунок 23.

Таблица 16 – Механические свойства образцов стали12Х18Н10Т [111].

Предел текучести $\sigma_{0.2}$, МПа	Предел прочности $\sigma_{В}$, МПа	Равномерное удлинение $\delta_{р}$ %	Полное удлинение δ, %
550	1030	17	21

Вид дифрактограммы представлен на рисунке 24.

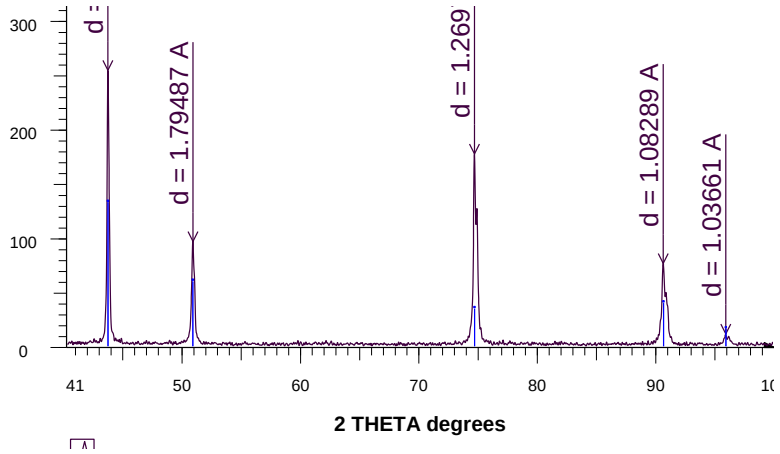


Рисунок 24 – Диффрактограмма образца нержавеющей стали 12Х18Н10Т

Имплантация образцов стали 12Х18Н10Т кислородом на низкоэнергетическом канале ускорителя DC-60. Облучение проводилось методом ионной имплантации на низкоэнергетическом канале (ЭЦР источник) ускорителя DC-60.

Облучение данных образцов проводилось по аналогичной схеме, образец №1: доза облучения: $1*10^{18}$ ион/см^2; энергия ионов кислорода – 100 КэВ; площадь облучения - 1 см^2, равномерное облучение поверхности, температура при облучении не выше ~(100°-150°)С; Образец №2: доза облучения: $2*10^{18}$ ион/см^2; энергия ионов кислорода – 100 КэВ; площадь облучения-1 см^2, равномерное облучение поверхности, температура при облучении не выше~ (100°-150°)С.

На рисунке 25 показан теоретически рассчитанный концентрационный профиль имплантированного кислорода (согласно расчетам программы TRIM). Максимум концентрации кислорода расположен на глубине ~ 1 мкм.

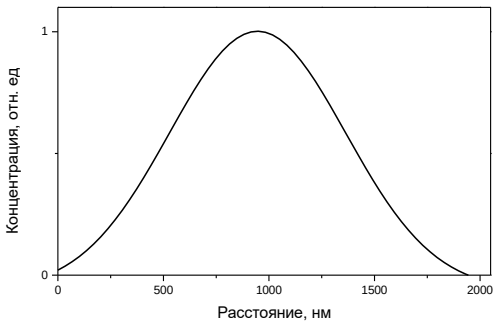


Рисунок 25 – Распределение кислорода по глубине, имплантированного в образец стали 12Х18Н10Т при энергии ионов 100 кэВ

Результаты обработки спектров стали - 12Х18Н10Т, обработанные методом РОР позволили определить, что практически весь слой кислорода сосредоточен в приповерхностном слое на глубине ~550 нм от поверхности. Концентрация кислорода от поверхности до глубины ~400 нм - не меняется, далее концентрация кислорода уменьшается по мере увеличения расстояния от облученной поверхности. На рисунке 26 представлена – глубина залегания ионов кислорода и профиль распределения в матрице стали - 12Х18Н10Т. На рисунке 26 видно, что после имплантации ионов кислорода на данные образцы, но при различных дозах ($D=1*10^{18}$ион/см^2 и при $D=2*10^{18}$ион/см^2) глубина залегания ионов одинаковая. Однако, данные распределения глубин залегания не согласуются с расчетами - TRIM, вероятно - это обусловлено с частичным распылением ионов кислорода с поверхности образцов.

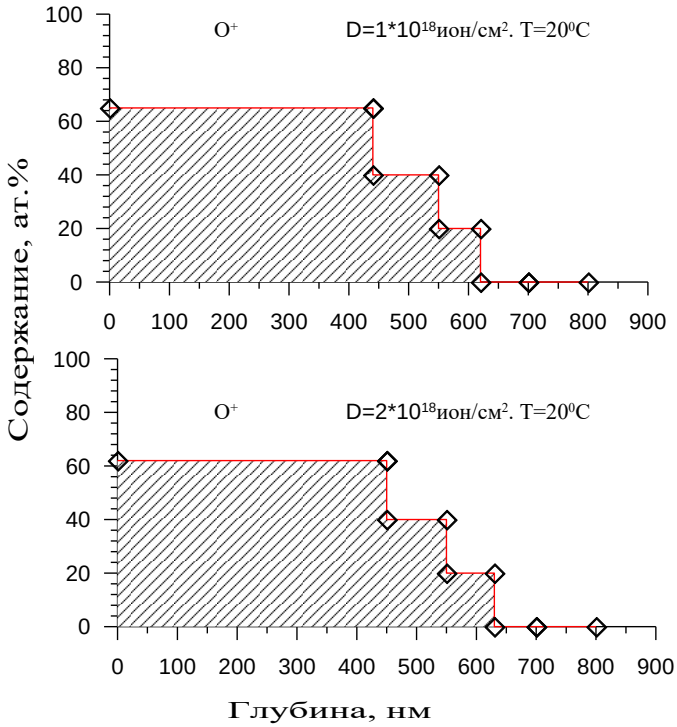


Рисунок 26 – Глубина и профиль распределения кислородного слоя в матрице стали по данным РОР и после обработки программой RUMP

.

Также отметим и трудности, возникшие при интерпретации результатов РОР: они связаны с тем, что рассеяние протонов на атомах компонентов стали – железа, хрома и никеля - практически неразличимо вследствие близости атомных масс и зарядов, поэтому, термические отжиги проводить по данной системе мы не стали, в виду того, что главная задача — это использовать кислородный слой в качестве подповерхностного.

Заключение по третьей главе

В системе $Fe:O^+$ с увеличением времени отжига, начиная со 180°С, 300°С, 600°С при длительности отжига ~0.5 часов – профиль и концентрация кислородного слоя в матрице α-железа не меняется. Согласно работе Б.В. Линчевского и А.М. Самарина – растворимость кислорода в α-Fe и γ-Fe мала. Величины растворимости, связаны в первую очередь с чистотой используемых образцов и чем более чистыми являются образцы, тем ниже экспериментально определенная растворимость.

В системе 12Х18Н10Т-кислород на основе результатов обработки спектров методом РОР - наблюдаем, что практически весь кислородный слой сосредоточен в приповерхностном слое на глубине ~550 нм и концентрация кислорода от поверхности до глубины ~400 нм практически не меняется, далее концентрация кислорода уменьшается по мере увеличения расстояния от облученной поверхности образца. С учетом данных исследований по имплантации ионов кислорода в металлы и сплавы, было экспериментально обнаружена термическая стабильность имплантированного слоя в системе $Fe:O^+$ и показана возможность его применения в качестве подповерхностного барьерного слоя для бериллиевого покрытия. Экспериментальные исследования в системе $Cu:O^+$ позволили установить закономерности формирования фаз в этой системе; показано, что уже при температуре отжига ~180ºС происходит «расползание» кислородного слоя по «глубине» образца, в частности, уже при общем времени отжига $t_{отж}$=3 ч на глубине 850 нм от поверхности, кислородный слой составил ~14 ат.%. Полагаем, что, кислородный слой в матрице меди, не может быть применен в качестве подповерхностного барьерного слоя, в отличие, например, от железа, где имплантированный слой остается стабильным при гораздо более высоких температурах. Проведены исследования структуры и физико-механических свойств образцов стали - 12Х18Н10Т с имплантированным слоем и было установлено, что исходные образцы соответствуют отожженному материалу с аустенитной структурой, а также, было отмечено, что имплантация кислородом не приводит к

образованию оксидных фаз компонентов стали в области торможения ионов кислорода.

В следующей главе приводятся результаты по исследованию слоистой системы железо-кислород-бериллий.

4 Кинетика процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах Fe–Be–^{57}Fe и Fe:O^{+}–Be–^{57}Fe

В данной главе приведены экспериментальные результаты систематических исследований – методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe, рентгенофазового анализа и резерфордовского обратного рассеяния протонов.

4.1 Бинарная система железо-бериллий

Первые сведения о строении богатых железом сплавов, полученных методами термического и микроскопического анализа, были опубликованы Эстерхельдом в 1916 году [110]. В этой работе изложены результаты опытов по кристаллизации сплавов с атомным содержанием до 62% Be, определены линии ликвидуса и солидуса, практически не отличающиеся от результатов последующих исследований, местоположение α-β-эвтектики (T=1155°C, C_{Be}=9,2 масс. %), а также температура магнитного превращения сплавов. Кроль в 1929 году [111] подробно изучил свойства двойных и многокомпонентных сплавов на основе железа, содержащих бериллий, и определил оптимальные для использования свойства и условия их термообработки. Последующие исследования позволили восполнить пробелы и уточнить данные, полученные Эстерхельдом и Кролем в их работах [112, 113].

По электро- и теплопроводности бериллий уступает лишь серебру, меди, золоту и алюминию. Однако, при равном весе бериллий оказывается самым лучшим проводником электричества и тепла среди металлов. При низких температурах он превосходит их и по абсолютным значениям указанных характеристик. Теплопроводность бериллия в 4 раза лучше, чем у стали, и в 8 раз больше, чем у титана. Редкостное сочетание высокой теплоемкости и

теплопроводности делает бериллий перспективным теплозащитным материалом для космических летательных аппаратов (КЛА). Обладая низкой плотностью и более высокой, чем у стали, жесткостью, бериллий имеет рекордно высокий удельный модуль, в 5-6 раз превосходящий эту характеристику для других конструкционных материалов, в том числе композиционных. Это свойство следует отнести к числу наиболее важных преимуществ бериллия по сравнению с конструкционными материалами авиационной и космической техники, так как высокая жесткость является основным параметром конструкции летательных аппаратов [113]. Из других характеристик бериллия, важным для практических приложений отметим его размерную стабильность, высокое сопротивление к износу и ползучести, демпфирующую способность, и близкую к нулю магнитную восприимчивость, совместимость со сталями по термическому расширению. Такое сочетание благоприятно для использования бериллия в точных приборах и в устройствах, где необходимо соединение разнородных материалов.

В атомных реакторах бериллий или его соединение (главным образом, BeO) можно использовать для изготовления отражателей, замедлителей, конструкционных элементов реакторов, оболочек твэлов, а также в качестве основной части дисперсионных ядерных топлив. В качестве отражателя нейтронов бериллий и его окись в разное время использовались более чем в 30 реакторах, построенных в разных странах. Однако, не все из них эксплуатируются в настоящее время. Использование отражателей из бериллия позволяет уменьшить размеры активной зоны, повысить рабочую температуру, снизить до минимума потери нейтронов и обеспечить более равномерное распределение их потока. Это позволяет, увеличит мощность реактора. Процесс распада (старение) пересыщенных сплавов Fe-Be (атомное содержание <30 ат.%) при температуре (300°-500°) С и структура квазипериодических метастабильных фаз, образующихся на разных стадиях этого процесса, изучены в работах [114–115]. При старении образуется модулированная сверхструктура «FeBe», а также промежуточная метастабильная фаза с тетрагонально искаженной решёткой типа CsCl ($a = 0.284_{9\pm5}$

нм, с = $0.277_{0\pm5}$ нм). Вторая метастабильная фаза имеет параметры решетки *a* = 0.576 нм и *c* = 0.512 нм.

Фазовая диаграмма для бинарной системы FeBe. В соответствии с фазовой диаграммой (см. рисунок 27) состояний бинарная система Fe-Be, кроме областей растворимости Be в Fe и Fe в Be, имеет в своем составе несколько интерметаллических соединений: $FeBe_2$, $FeBe_5$ и $FeBe_x$ [114]. Соединение $FeBe_2$, или β-фаза, имеет ГПУ кристаллическую структуру типа $MgZn_2$ (пр. гр. симм. $P6_3/mmc$) и является ферромагнетиком. Область существования этой фазы находится в пределах атомного содержания c_{Be} = (67÷79)ат.%. В связи с этим, в дальнейшем будем обозначать эту фазу $FeBe_{2+\delta}$ ($0\leq\delta\leq1,8$). При увеличении концентрации бериллия в β-фазе температура Кюри уменьшается с 645°C (при δ=0) до ~300°C (при δ~1,8). Соединение $FeBe_5$ или ε-фаза, имеет кубическую кристаллическую структуру типа UNi_5 с пространственной группой симметрии Fm3c (по другим данным – структуру типа $MgCu_5$ с пространственной группой симметрии Fd3m). ε-фаза является ферромагнетиком с температурой Кюри T_C<20°C, так что при комнатной температуре она находится в парамагнитном состоянии. Бериллиды с наибольшим содержанием бериллия и общей формулой $FeBe_x$ ($11,2\leq x\leq11,8$) имеют гексагональную структуру с пространственной группой P6m2 и являются парамагнетиками.

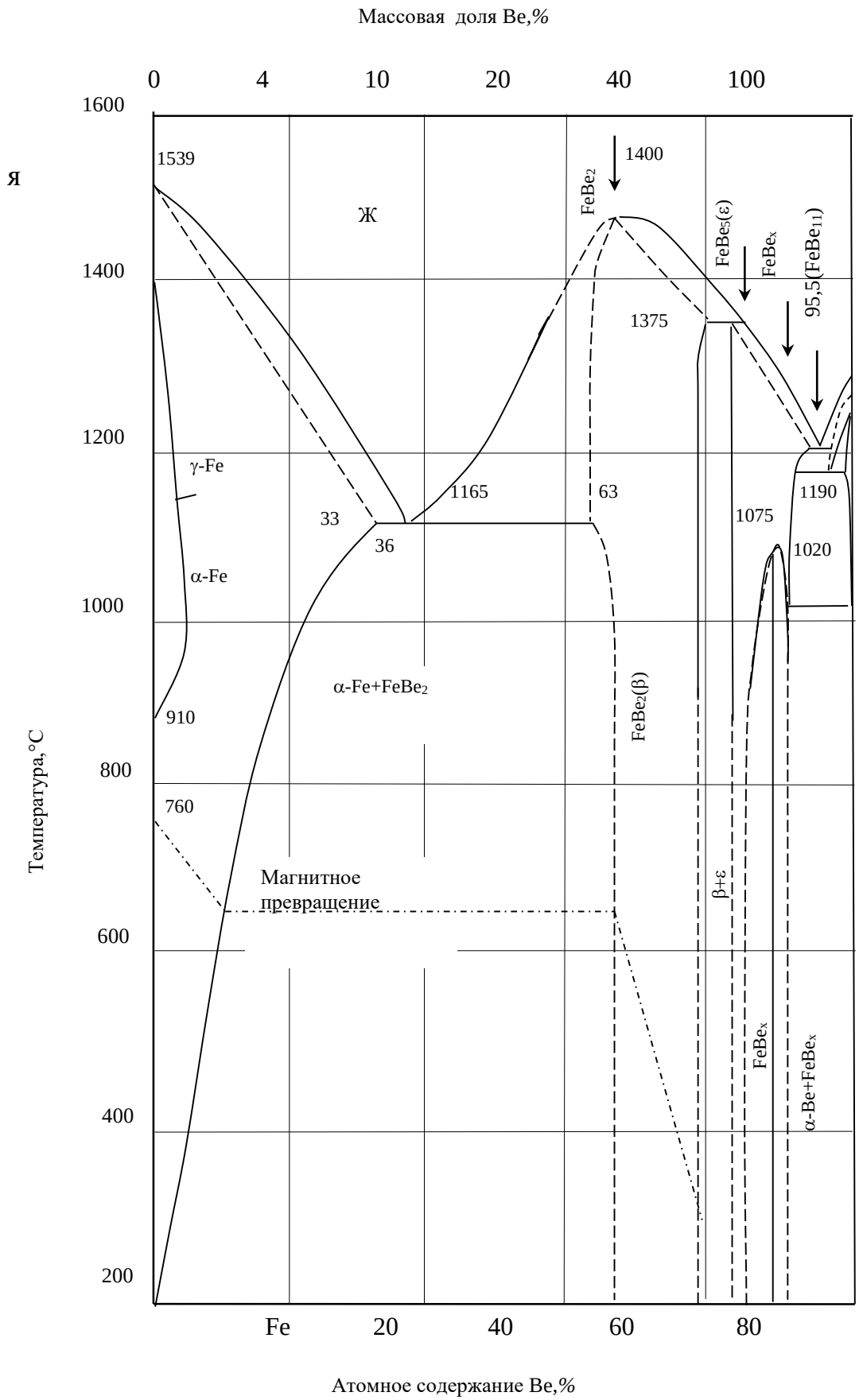


Рисунок 27 – Диаграмма состояния бинарной системы Fe-Be

Параметры мессбауэровских спектров фаз системы Fe-Be. Раствор бериллия в железе имеет ОЦК кристаллическую структуру (пространственную группу симметрии Im3m) и является ферромагнетиком с температурой Кюри от 645°С до 760°С, зависящей от концентрации бериллия. Предельная концентрация растворенного бериллия существенно зависит от температуры и достигает 21 ат.% при 860°С. Раствор железа в бериллии имеет ГПУ кристаллическую структуру и является парамагнетиком. Содержание бериллия в растворе при 850°С составляет ~0,2 ат. %. В табл. 17, приведены основные структурные характеристики и свойства фаз бинарной системы Fe-Be, необходимые для анализа и интерпретации результатов.

Таблица 17 – Основные структурные характеристики и свойства фаз бинарной системы Fe-Be [114]

Фаза	Хим. форм.	$FeBe_x$ x	$Fe_{100-y}Be_y$ y	Кристалли-ческая структура	Температуры превращений
α	Fe(Be)	при 860^0С—0,27 при 1165^0С—0,49	при 860^0С — 21 при 1165^0С —33	о.ц.к., z=2 Im3m, O^9_h	~645°С≤T_C≤ ~760°С; $T_{\alpha\to\gamma}$ =910°С
β	$FeBe_{2+\delta}$	2÷3,8	66÷85	гекс., $MgZn_2$, C14, $P6_3/mmc$, D^4_{6h}	~300°С≤T_C≤ ~645°С
ε	$FeBe_5$	4,9÷5,7 при 1200^0С—4,6÷11,5	83÷85 при 1200^0С—82÷92	г.ц.к., UNi_5, $C15_в$, Fm3c, O^6_h г.ц.к, $MgCu_2$, C15, Fd3m, O^7_h	T_C<20°С
ζ	$FeBe_x$	11,2÷11,8	91,8÷92,2	гекс., 18ат. в эл. яч. $P\bar{6}m2$, D^1_{3h}	при 20°С – в парамагнитном состоянии
α	Be(Fe)	при 850^0С—499 при 1200^0С — 113	при 850^0С—99,8 при 1200^0С—99,12	г.п.у. z=2 $P6_3/mmc$, D^4_{6h}	парамагнетик

Ниже в таблице приведены параметры диффузии для системы железо-бериллий.

Таблица 18 - Параметры диффузии для системы железо-бериллий [114]

Матрица	Диффундирующий элемент	Интервал температур, К	Параметры диффузии, $см^2/с$, кДж/моль	Параметры диффузии, $мкм^2/с$, Дж/моль
Fe-Be				
Fe	Be	1373-1623	$1.0*10^{-5}exp(-241/RT)$	$1.0*10^{7}*exp(-24.1*10^{4}/RT)$
Be	Fe	1073-1373	$1.0*10^{-4}exp(-222/RT)$	$1.0*10^{8*}exp(-22.2*10^{4}/RT)$
Be	Fe	1273-1373	$5.3*10^{-6}exp(-216/RT)$	$5.3*10^{6*}exp(-21.6*10^{4}/RT)$
Be	Fe	973-1349	$6.7*10^{-5}exp(-216/RT)$	$6.7*10^{7*}exp(-21.6*10^{4}/RT)$
Be	Fe	1173-1423	$4.0*10^{-5}exp(-231/RT)$	$4.0*10^{7*}exp(-23.1*10^{4}/RT)$

4.2 Подготовка слоистых систем $Fe:O^{+}$-Be-Fe^{57} и Fe-Be-Fe^{57} к проведению исследований

После проведенных термических отжигов на образцы с имплантированным слоем кислорода и без, были нанесены методом ионно-плазменного осаждения – слой бериллия толщиной ~0,7 мкм. Для увеличения чувствительности методов МС в геометрии на «пропускание» и КЭМС – методом термовакуумного распыления нанесли слой железа Fe^{57} толщиной ~0,1 мкм [117]. Термические отжиги данных слоистых систем проводились при температуре отжига $T_{отж.}$=700°С, время отжига начиналось с τ=0,5ч. с шагом $\Delta\tau$=2,5 ч. Отжиги осуществлялись в вакуумной печи стандартной конструкции при вакууме~5×10^{-6} мм рт. ст. Выбор режимов термических отжигов осуществлялся с учетом особенностей фазовой диаграммы систем α-$Fe:O^{+}$ и α-Fe-Be. Температура контролировалась хромель-алюмелевой

термопарой с точностью ±5°С. Выход на заданную температуру составило 30 мин, остывание осуществлялось вместе с печью в течение ~(2-2,5) часов.

На каждом этапе после соответствующих термо-отжигов, проводились измерения методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe с привлечением рентгенофазового анализа и резерфордовского обратного рассеяния протонов. На рисунке 28, представлены мессбауэровские спектры для обеих систем - Fe:O^{+}-Be-Fe^{57} и Fe-Be-Fe^{57}, полученные после проведения термического отжига продолжительностью τ=0,5 ч при температуре отжига Т=700°С. На данном рисунке видно, что мессбауэровские спектры исследуемых систем представляют собой сложную суперпозицию нескольких парциальных спектров [118, 119].

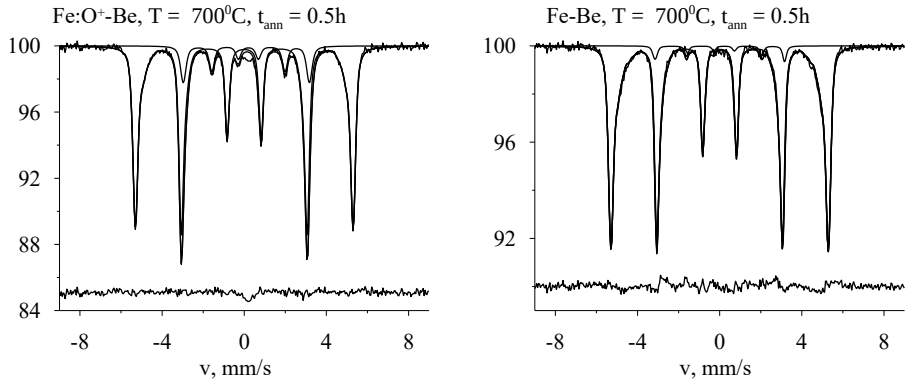


Рисунок 28 – Мессбауэровские спектры систем Fe:O^{+}-Be-Fe^{57} и Fe-Be-Fe^{57} после отжига 0,5 ч при Т = 700°С.

На рисунке 29 приведены фрагменты рентгеновских дифрактограмм в интервале углов 20°≤2ϑ≤120°, полученных для обеих систем Fe:O^{+}-Be-Fe^{57} и Fe-Be-Fe^{57} после отжига 0.5 ч при Т = 700°С.

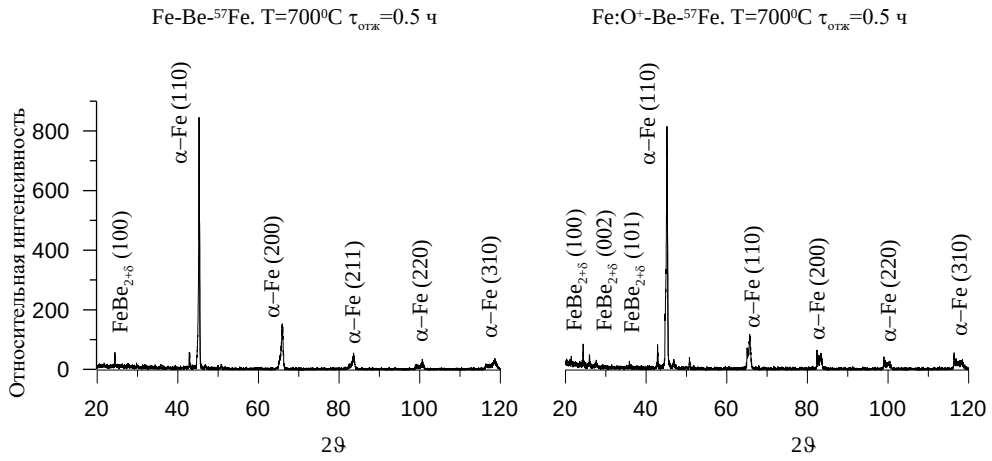


Рисунок 29 – Рентгеновские дифрактограммы систем Fe–Be–^{57}Fe и Fe:O^{+}–Be–^{57}Fe, полученных после $t_{отж}$=0,5ч при температуре отжига T=700°C

Вначале исследований в обеих системах как по MS так и по РФА-данным, наблюдается изменение интенсивностей в спектрах, в частности, если посмотреть на мессбауэровский спектр с кислородным слоем - то интенсивность линий в спектре - заметно больше, в отличие от системы без барьерного слоя. Аналогичное можно сказать и по РФА данным. «Стратегия» обработки мессбауэровских спектров и более детальные рассуждения - изложены ниже.

4.3 Анализ результатов мессбауэровских исследований

Мессбауэровские исследования в геометрии на прохождение с регистрацией γ-квантов проведены при комнатной температуре. Для обработки и анализа мессбауэровских спектров был использован метод восстановления функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров, реализованный в программе DISTRI программного комплекса MSTools [59-61]. Восстановление функции распределения сверхтонкого магнитного поля парциальных спектров и их идентификация.

На рисунках 30 и 31 представлены наиболее характерные МС- спектры ядер ^{57}Fe в системах Fe–Be–^{57}Fe и Fe:O^{+}–Be–^{57}Fe после проведения последовательных изотермических отжигов ($t_{отж}$ – временной интервал отжигов) при температуре $T_{отж}$ = 700°C. Видно, что в общем случае мессбауэровские спектры представляют собой совокупность парциальных спектров парамагнитного и магнитоупорядоченного типов с уширенными резонансными линиями. Каждый из парциальных спектров может быть представлен либо в виде суперпозиции большого числа квадрупольных дублетов, либо зеемановских секстетов с близкими значениями сверхтонких параметров [120, 121]. В кристаллической структуре β -бериллида $FeBe_{2+\delta}$ (пр. гр. $P6_3/mmc$), так же, как и в растворе α-Fe(Be) (пр. гр. Im3m), атомы железа занимают одну кристаллографическую позицию. Однако, из-за отклонения от стехиометрии бериллида (δ>0) и наличия бериллия в растворе α-Fe(Be) атомы железа оказываются в неэквивалентных положениях из-за разного числа атомов железа в первой и последующих координационных сферах [86, 87]. По этой причине наблюдаемые парциальные спектры состоят из большого числа зеемановских секстетов с близкими значениями сверхтонких параметров. В связи с этим, обработка и анализ спектров проводились методом восстановления нескольких независимых функций распределения сверхтонких параметров, с помощью программы DISTRI [59-61]. Как видно на рисунке 30, в системе Fe–Be–^{57}Fe после отжига $t_{отж}$ = 0,5 ч была обнаружена совокупность двух спектров магнитоупорядоченного типа, что позволило нам восстановить две независимые функции распределения. Функция распределения $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe при 192 кЭ ≤ H_n ≤ 200 кЭ и сдвиге линии δ ≠ 0 мм/с была отнесена нами к интерметаллиду $FeBe_{2+\delta}$. Функция распределения $p(H_n)$ при 260 кЭ ≤ H_n ≤ 350 кЭ и δ ≅ 0 мм/с относится к твердому раствору α-Fe(Be). Увеличение времени отжига $t_{отж}$ приводит к уменьшению относительного содержания фазы $FeBe_{2+\delta}$ и увеличению количества твердого раствора α-Fe(Be). При $t_{отж}$ = 5 ч интерметаллидная фаза $FeBe_{2+\delta}$ в системе Fe–Be–^{57}Fe практически

исчезает, а освободившийся бериллий уходит на образование твердого раствора α-Fe(Be).

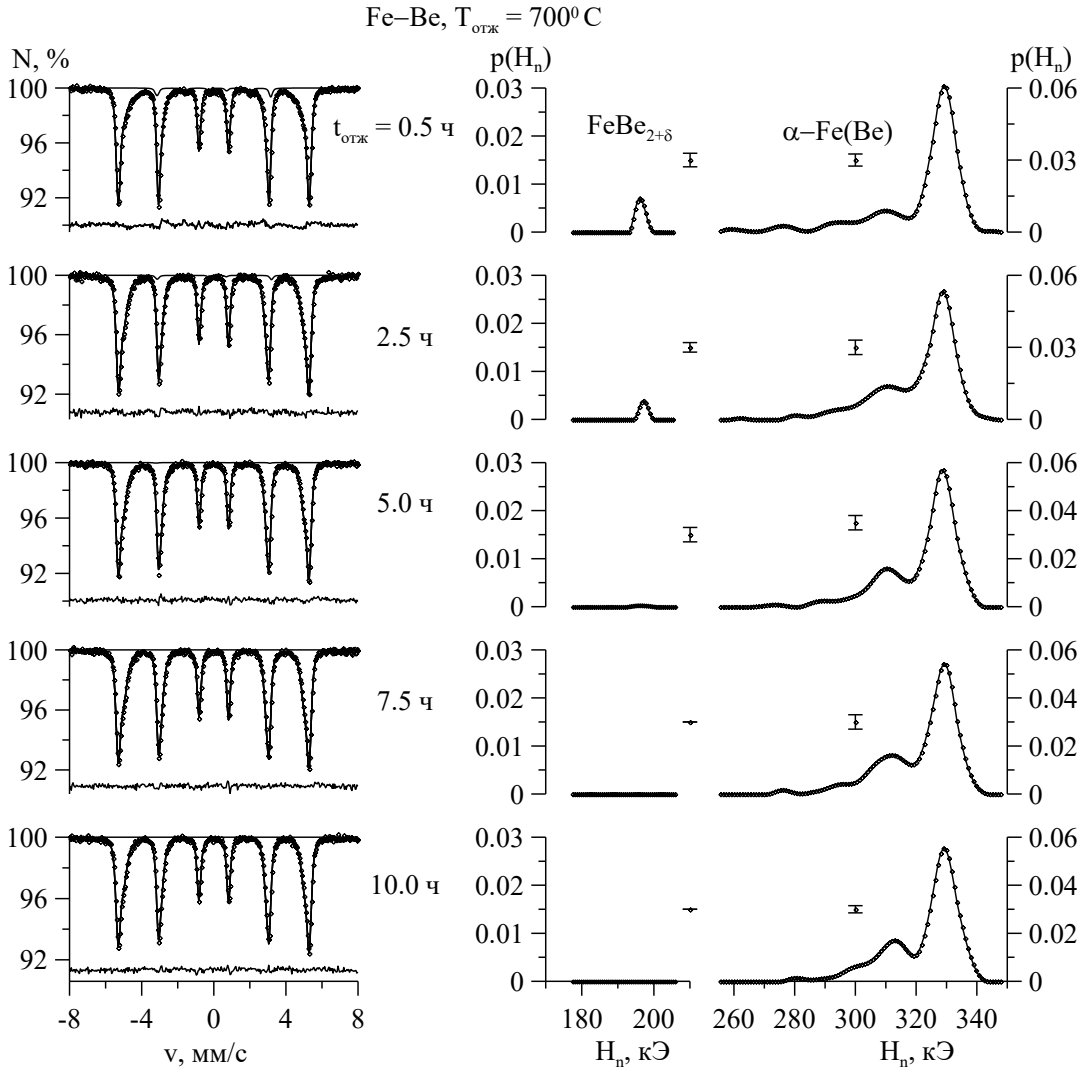


Рисунок 30–Мессбауэровские спектры и результат восстановления функций распределения $p(H_n)$ эффективных магнитных полей H_n на ядрах ^{57}Fe в системе Fe-Be- ^{57}Fe ($t_{отж}$=0,5 ч до 10,0 ч) после последовательных изотермических отжигов при температуре $T_{отж}$ = 700°C

На рисунке 31 представлены характерные мессбауэровские спектры и результат восстановления функций распределения $p(H_n)$ эффективных магнитных полей H_n на ядрах ^{57}Fe в системе $Fe{:}O^{+}$–Be–^{57}Fe после последовательных изотермических отжигов при температуре $T_{отж}$ = 700°C. На рисунке видно, что вплоть до $t_{отж}$ = 7,5 ч наиболее отчетливо видны пики магнитоупорядоченных типов.

Мессбауэровские спектры раскладываются на два секстета, соответствующие интерметаллидной фазе $FeBe_{2+\delta}$ и твердому раствору α-Fe(Be). Как видно на

рисунке 31, увеличение времени отжига $t_{отж}$ приводит к уменьшению относительной интенсивности парциального спектра от $FeBe_{2+\delta}$. При сравнении величин интенсивностей β-фазы $FeBe_{2+\delta}$ для обеих систем, следует важный вывод, что процессы «распада» интерметаллидной фазы $FeBe_{2+\delta}$ с образованием твердого раствора в системе с барьерным слоем кислорода происходит значительно медленнее.

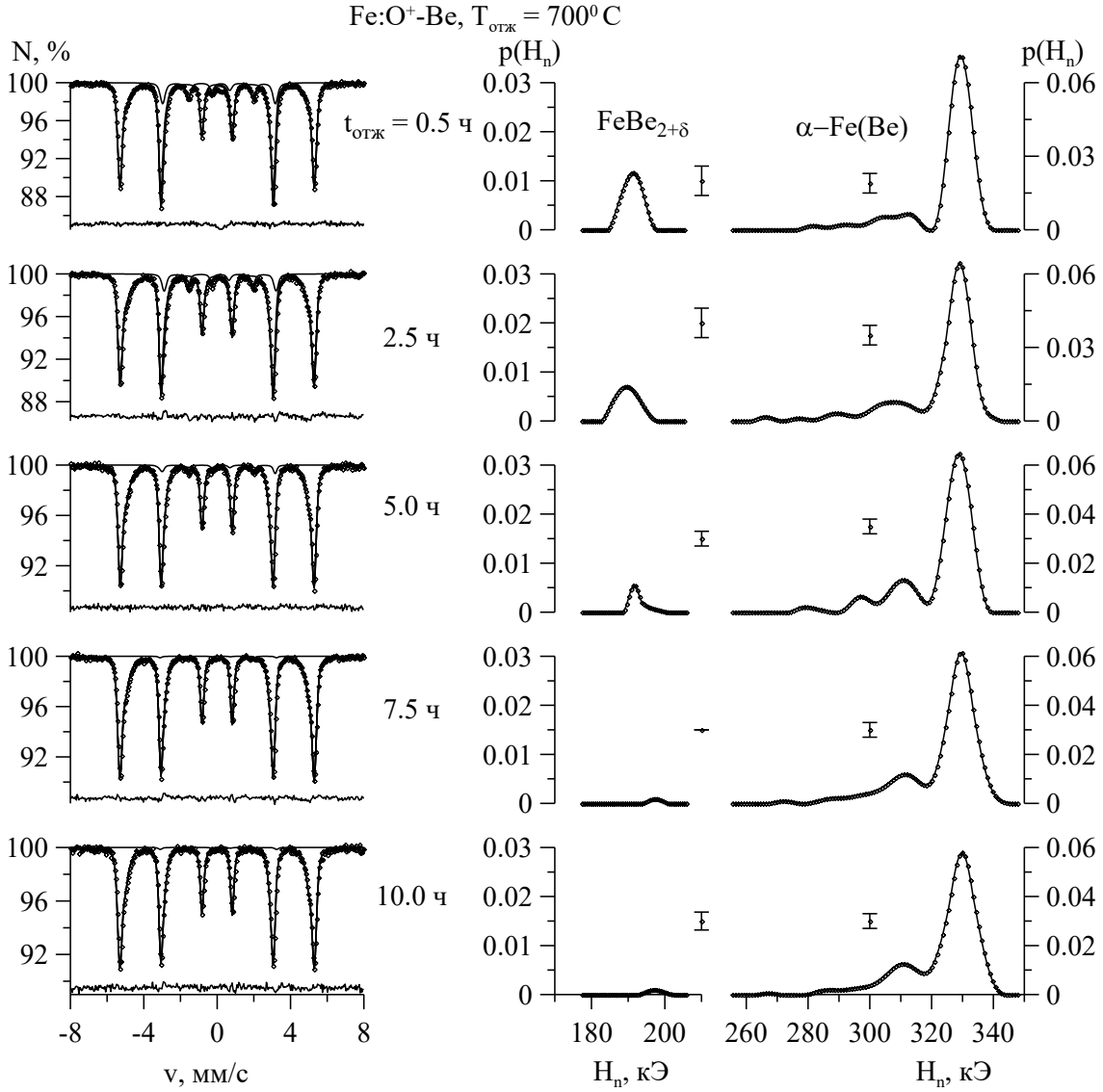


Рисунок 31 – Мессбауэровские спектры и результат восстановления функций распределения $p(H_n)$ эффективных магнитных полей H_n на ядрах ^{57}Fe в системе $Fe:O^+$-Be- ^{57}Fe ($t_{отж}$=0,5 ч до 10,0 ч) после последовательных изотермических отжигов при температуре $T_{отж}$ = 700°C

На рисунке 32 – представлены мессбауэровские спектры и результат восстановления функций распределения $p(H_n)$ эффективных магнитных полей H_n на ядрах ^{57}Fe в системе Fe-Be- ^{57}Fe в интервале времени от $t_{отж}$=15,0 ч до 60ч

включительно после последовательных изотермических отжигов при температуре $T_{отж}$ = 700°C.

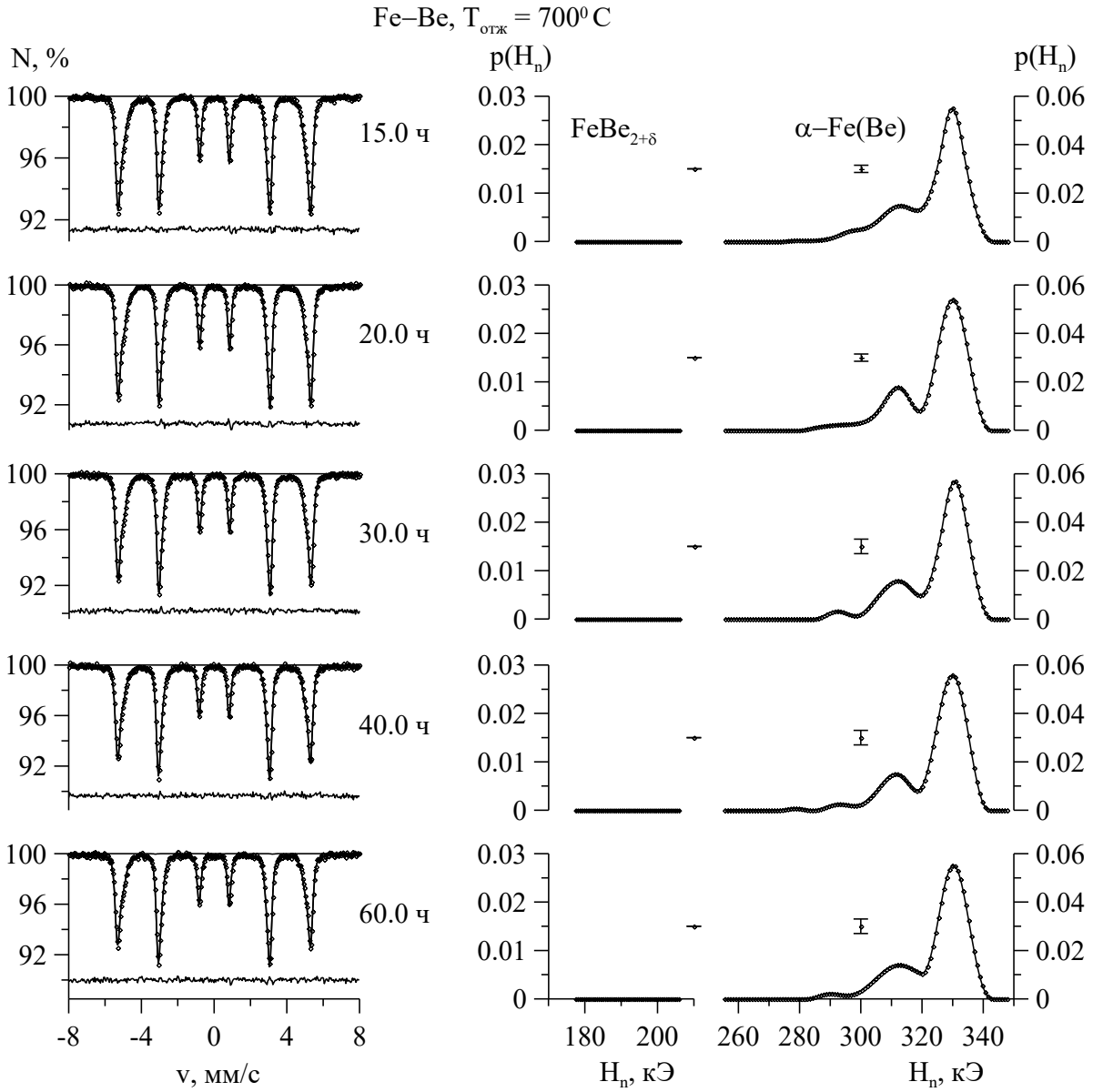


Рисунок 32 – Мессбауэровские спектры и результат восстановления функций распределения p(H_n) эффективных магнитных полей H_n на ядрах ^{57}Fe в системе Fe-Be- ^{57}Fe ($t_{отж}$=10,0 ч до 60,0 ч) после последовательных изотермических отжигов при температуре $T_{отж}$ = 700°C

Анализ результатов мессбауэровских спектров в указанном интервале показывает, что происходит полное растворение интерметаллидной фазы $FeBe_{2+\delta}$. С увеличением времени изотермического отжига - вклад твердого раствора в области 280 и 320 кЭ увеличивается. На рисунке 33 – представлены мессбауэровские спектры и результат восстановления функций распределения p(H_n) эффективных магнитных полей H_n на ядрах ^{57}Fe в системе Fe:O^+-Be- ^{57}Fe в

интервале времени от $t_{отж}$=15,0 ч до 60 ч включительно после последовательных изотермических отжигов при температуре $T_{отж}$ = 700°C.

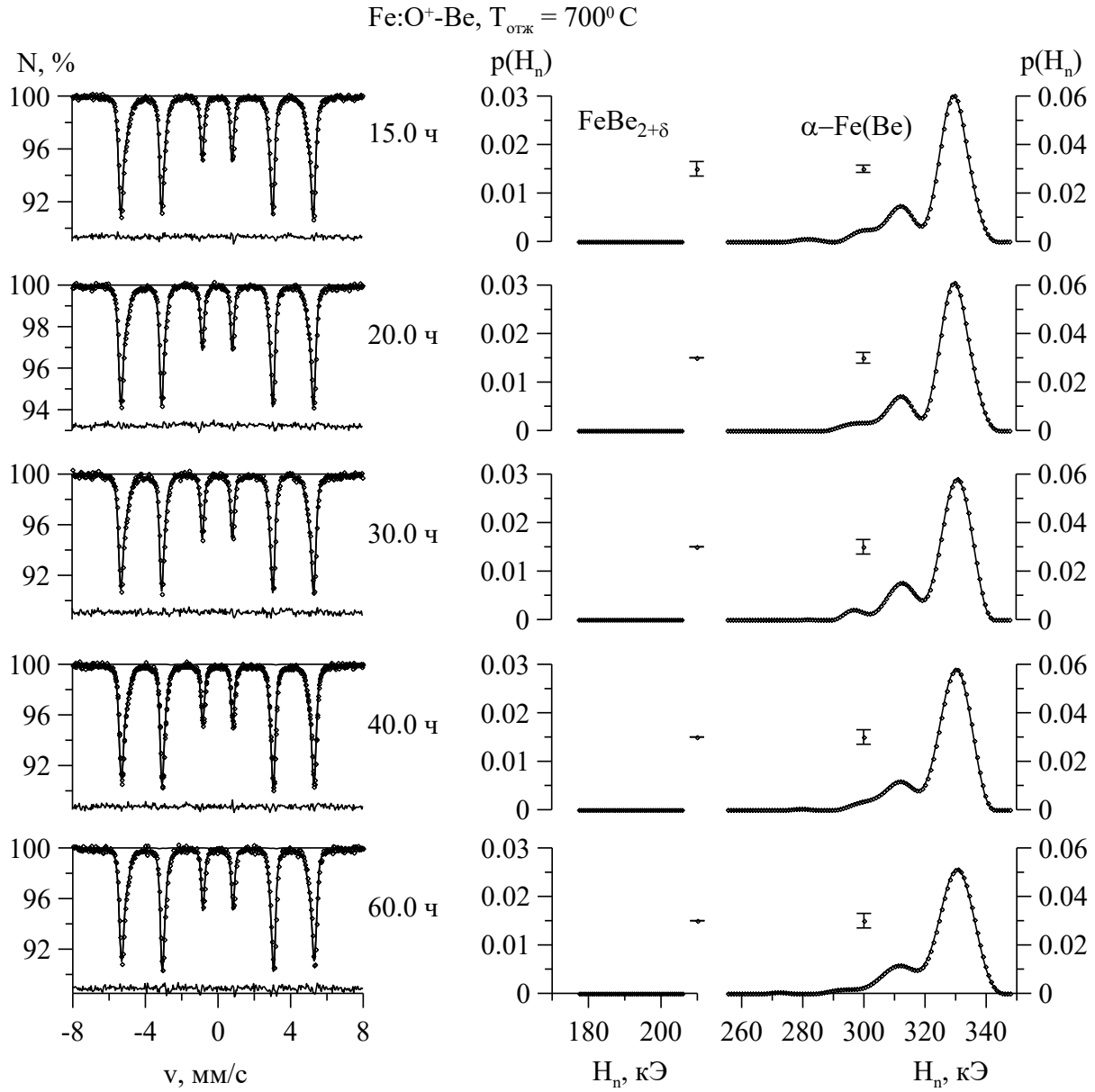


Рисунок 33 – Мессбауэровские спектры и результат восстановления функций распределения $p(H_n)$ эффективных магнитных полей H_n на ядрах ^{57}Fe в системе $Fe:O^+$-Be- ^{57}Fe ($t_{отж}$=10,0 ч до 60,0 ч) после последовательных изотермических отжигов при температуре $T_{отж}$ = 700°C

Анализ результатов мессбауэровских спектров в указанном интервале показывает, что с увеличением времени изотермического отжига значения магнитных полей становятся практически одинаковым, как для случая без барьерного слоя. По данным Мессбауэровских исследований для обеих исследованных слоистых систем следует отметить, что средняя концентрация

атомов бериллия становится практически одинаковой во всей области матрицы армко-железа, примерно после 30-ти часов суммарного времени отжига.

На основе результатов мессбауэровских спектров и проведенного анализа восстановления функций распределения $p(H_n)$ эффективных магнитных полей H_n на ядрах ^{57}Fe в слоистых системах с барьерным слоем и без него, исследована кинетика процессов диффузии и фазовых превращений. Кинетика диффузии и фазовых преобразовании. По данным мессбауэровских исследований - были получены средние значения эффективных магнитных полей H_n, сдвигов δ и квадрупольных смещений ε мессбауэровских спектров для фазы $FeBe_{2+\delta}$ в исследуемых слоистых системах Fe-Be-^{57}Fe и Fe:O^+-Be- ^{57}Fe в зависимости от времени изотермического отжига $t_{отж}$ при температуре $T_{отж}$=700°C. Полученные в эксперименте значения сверхтонких параметров хорошо согласуются с литературными данными работы [122].

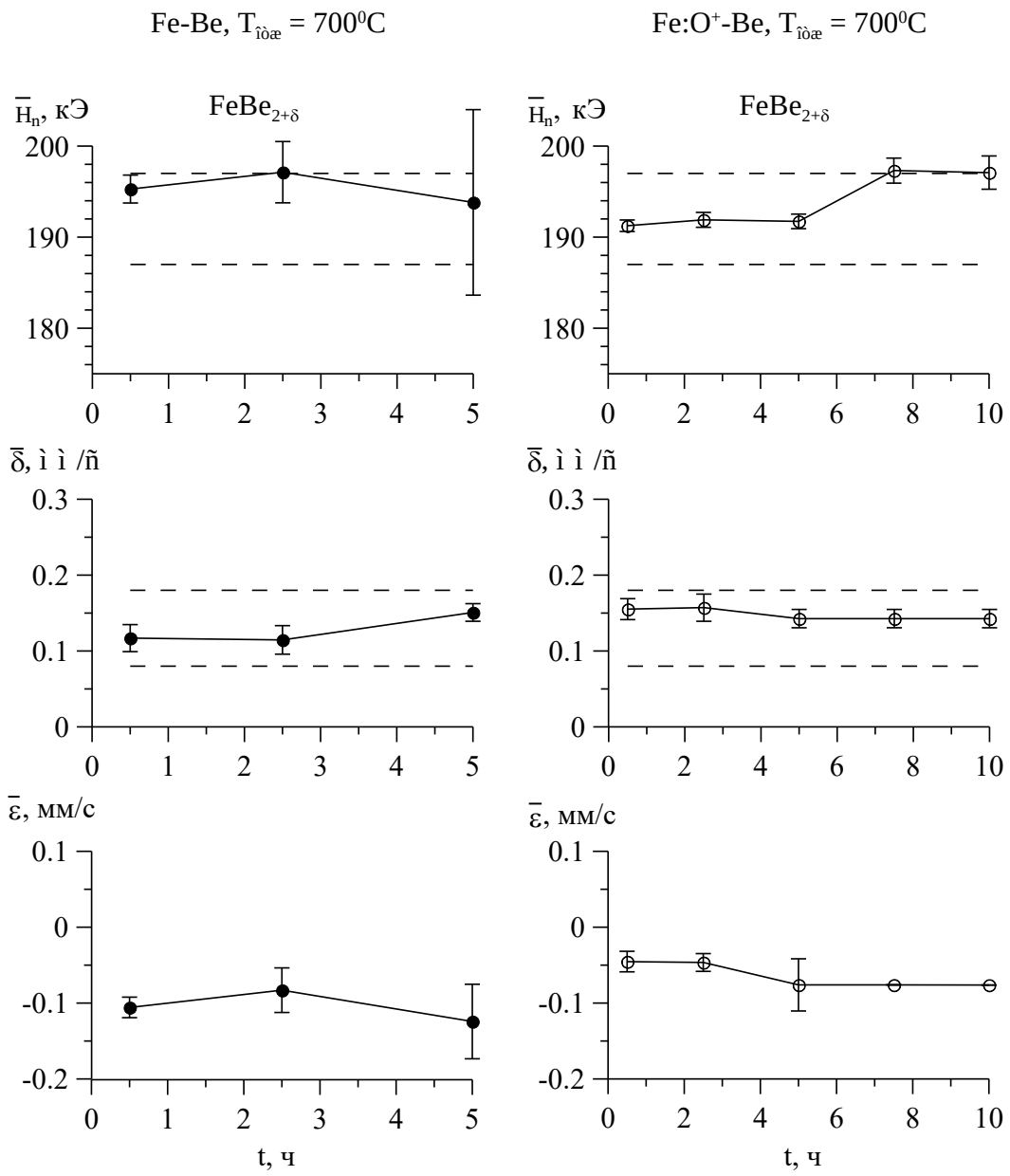


Рисунок 34 – Средние значения эффективных магнитных полей H_n, сдвигов δ и квадрупольных смещений ε мессбауэровских спектров для фазы $FeBe_{2+\delta}$ в слоистых системах Fe-Be-^{57}Fe и Fe:O^+-Be- ^{57}Fe в зависимости от времени изотермического отжига $t_{отж}$ при температуре $T_{отж}$=700°C

Для определения характерного времени процесса фазового превращения $FeBe_{2+\delta} \rightarrow Fe(Be)$, нами было предложено следующее кинетическое уравнение:

$$I(t_{ann}) = I_0 \cdot \exp(-\frac{t_{ann}}{\tau})^2 \quad , \qquad (37)$$

где I_0 интенсивность парциального спектра – постоянная величина;

τ – характерное время изменения относительной интенсивности парциального спектра фазы $FeBe_{2+\delta}$; t_{ann} – время изотермического отжига.

В результате обработки зависимостей $I(t_{ann})$ программой KINETIC, входящей в состав программного комплекса MSTools были получены следующие значения параметров кинетического уравнения для системы с кислородным слоем и без него, $\tau(Fe{:}O^{+}–Be)$ =(4,38 ± 0,18) ч и $\tau(Fe – Be)$ =(3,26 ± 0,11) ч. [123]

На рисунке 35 для слоистых систем Fe–Be–^{57}Fe и Fe:O^{+}–Be–^{57}Fe были построены зависимости относительных интенсивностей I парциальных спектров фазы $FeBe_{2+\delta}$ для ядер ^{57}Fe от времени $t_{отж}$ при температуре $T_{отж}$ = 700°C. Эти зависимости подтверждают полное растворение фазы $FeBe_{2+\delta}$ с образованием твердого раствора бериллия в железе во всей кристаллической решетке исследованного образца.

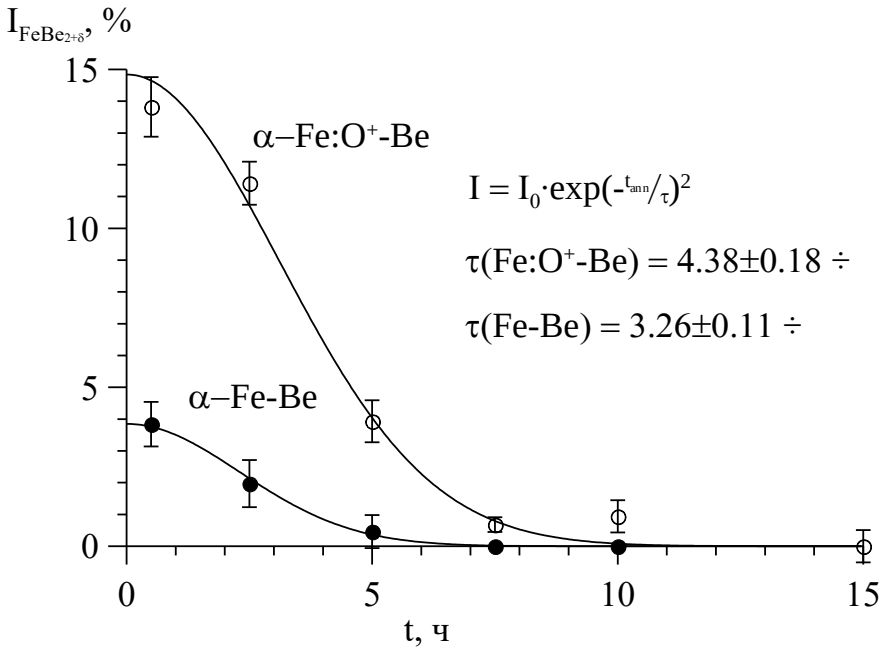


Рисунок 35 – Зависимости интенсивностей парциальных спектров фазы $FeBe_{2+\delta}$ в слоистых системах Fe-Be-^{57}Fe и Fe:O^{+}-Be-^{57}Fe от времени изотермического отжига $t_{отж}$ при температуре $T_{отж}$ = 700°C

В таблице 19 представлены мессбауэровские параметры соответствующих спектров для фазы $FeBe_{2+\delta}$ после изотермических отжигов при температуре $T_{отж}$ = 700°C.

Таблица 19 – Параметры мессбауэровских спектров для фазы $FeBe_{2+\delta}$ после соответствующих изотермических отжигов при температуре $T_{отж}$ = 700°C [124].

$t_{отж}$, ч	Fe-Be-^{57}Fe				Fe:O^+-Be-^{57}Fe			
	δ, мм/с	ε, мм/с	H_n, кЭ	I, %	δ, мм/с	ε, мм/с	H_n, кЭ	I, %
0.5	0,112 ± 0,01	-0,102 ± 0,03	195,3 ± 1,5	3,8 ± 0,7	0,154 ± 0,01	-0,058 ± 0,02	191,2 ± 0,6	13,8 ± 0,9
2.5	0,115 ± 0,01	-0,083 ± 0,03	197,1 ± 0,7	1,1 ± 0,7	0,155 ± 0,04	-0,074 ± 0,06	191,1 ± 0,8	11,4 ± 0,7
5.0	0,145 ± 0,01	-0,164 ± 0,03	195,4 ± 1,1	0,5 ± 0,5	0,145 ± 0,01	-0,050 ± 0,03	191,7 ± 0,8	3,9 ± 0,7
7.5	—	—	—	—	0,143*	-0,076*	197,3 ± 1,4	0,7 ± 0,2
10.0	—	—	—	—	0,143*	-0,076*	197,1 ± 1,8	0,9 ± 0,5
15.0	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание: δ_{max}, ε_{max}– сдвиг и квадрупольное смещение мессбауэровской линии, соответствующие максимальному значению функции распределения. H_n–сверхтонкое магнитное поле, I–интенсивность; *–*величина, фиксированная в процессе обработки спектра.*

В работе были проведены МС исследования на ядрах ^{57}Fe с использованием регистрации электронов конверсии в геометрии обратного рассеяния со стороны покрытия (КЭМС) для системы с кислородным слоем.

На рисунке 36 – представлены КЭМС спектры ядер ^{57}Fe для слоистой системы Fe:O^+–Be–^{57}Fe, снятые со стороны бериллиевого покрытия после соответствующих изотермических отжигов при температуре $T_{отж}$ =700°C. КЭМС спектры представляют собой суперпозицию трех парциальных спектров. Наряду с секстетами, наблюдаемые в геометрии "на прохождение", в спектре отчетливо видна парциальная составляющая, соответствующая по своим сверхтонким параметрам высшему бериллиду $FeBe_5$. В этой связи, анализ и обработка КЭМС-спектров осуществлялась восстановлением трех независимых функции распределения.

Результат восстановления функций распределения сверхтонких параметров КЭМС-спектров, снятых со стороны бериллиевого покрытия. Видно, что спектры состоят из комбинации парциальных спектров фаз: $FeBe_x$ с квадрупольным смещением от 0 до 0,5 мм/с, $FeBe_{2+\delta}$ с набором магнитных полей H_n от 150 кЭ до 250 кЭ и α-Fe(Be) с набором полей H_n от 230 кЭ до 350 кЭ. При времени отжига $t_{отж}$ = 5 ч спектр парамагнитного типа исчезает, что свидетельствует о растворении высших бериллидов $FeBe_x$ в приповерхностной области альфа-железа.

Данные зависимости имеют сложный характер, соответствующий последовательным взаимным превращениям фаз. Такая последовательность фазовых преобразований может быть объяснена процессом взаимной диффузии бериллия и железа с сопутствующим фазообразованием.

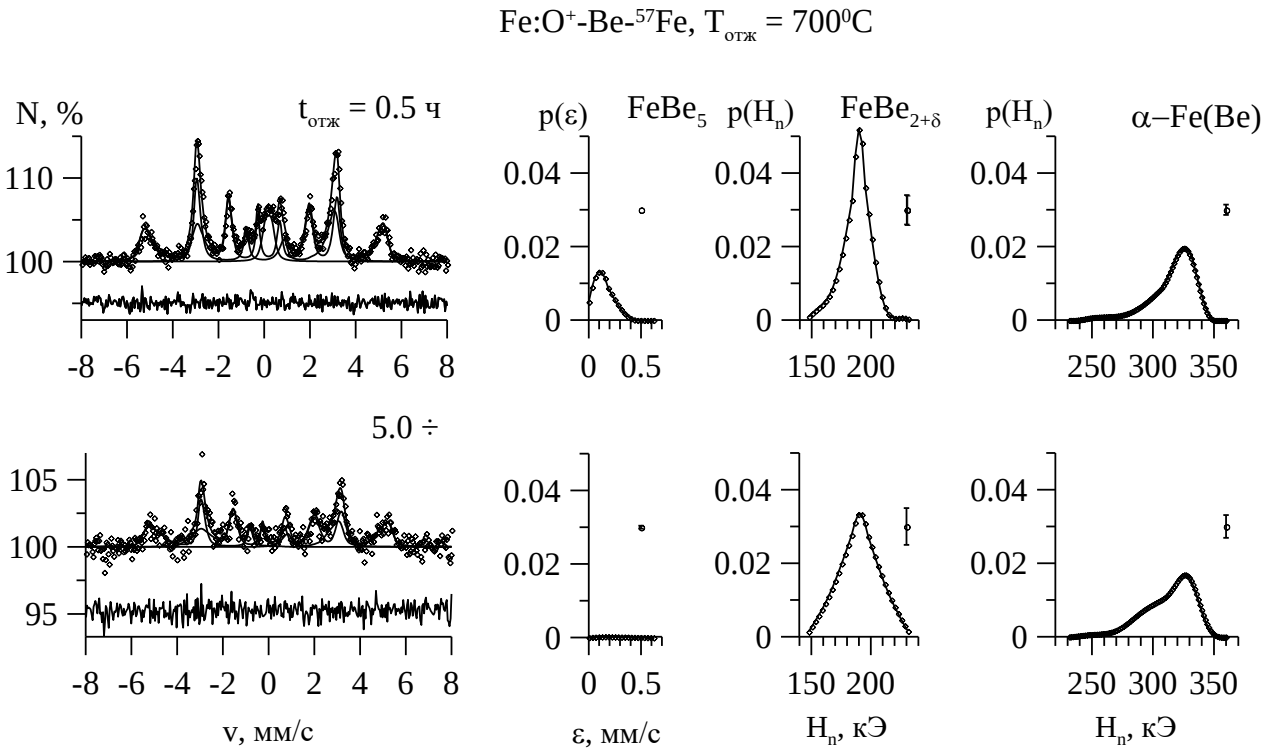


Рисунок 36 – КЭМС спектры ядер ^{57}Fe в слоистой системе $Fe:O^+$-Be-^{57}Fe, снятые со стороны бериллиевого покрытия после соответствующих изотермических отжигов $t_{отж}$ при температуре $T_{отж}$ = 700°C

После обработки спектров и анализа функций распределения была построена корреляционная зависимость дисперсии $S^2_{p(H_n)}$ функции распределения $p(H_n)$ и

среднего значения сверхтонкого магнитного поля $\overline{H}_n$ для раствора α-Fe(Be) в исследованных методом МС слоистых системах $Fe:O^+–Be–^{57}Fe$ и $Fe–Be–^{57}Fe$.

На рисунке 37, представлена данная корреляционная зависимость дисперсии $S^2_{P(H_n)}$ функции распределения $p(H_n)$ от среднего значения эффективного магнитного поля $\overline{H}_n$ на ядрах ^{57}Fe для раствора α - Fe(Be). В правом верхнем углу рисунка приведена взаимосвязь концентрации атомов бериллия C_{Be} для раствора α - Fe(Be) со средним значением поля $\overline{H}_n$. Эта зависимость оказалась практически линейной.

Причиной такого коррелированного изменения параметров функций распределения является изменение концентрации атомов Be в растворе α-Fe(Be) в процессе отжига. Предположим, что сверхтонкое магнитное поле H_n на ядре атома железа определяется в основном первыми двумя координационными сферами и аддитивно зависит от числа расположенных на них атомов Fe. В этом случае величина поля H_n будет равна

$$H_n(m, n)=H_0+m\cdot\Delta H_m+n\cdot\Delta H_n,$$

где H_0 - величина поля в отсутствии атомов бериллия, а ΔH_m и ΔH_n - изменение поля H_n при замещении атома Fe на атом Be для первой и второй ближайших координационных сфер, соответственно; m и n - число атомов бериллия на первой и второй координационных сферах.

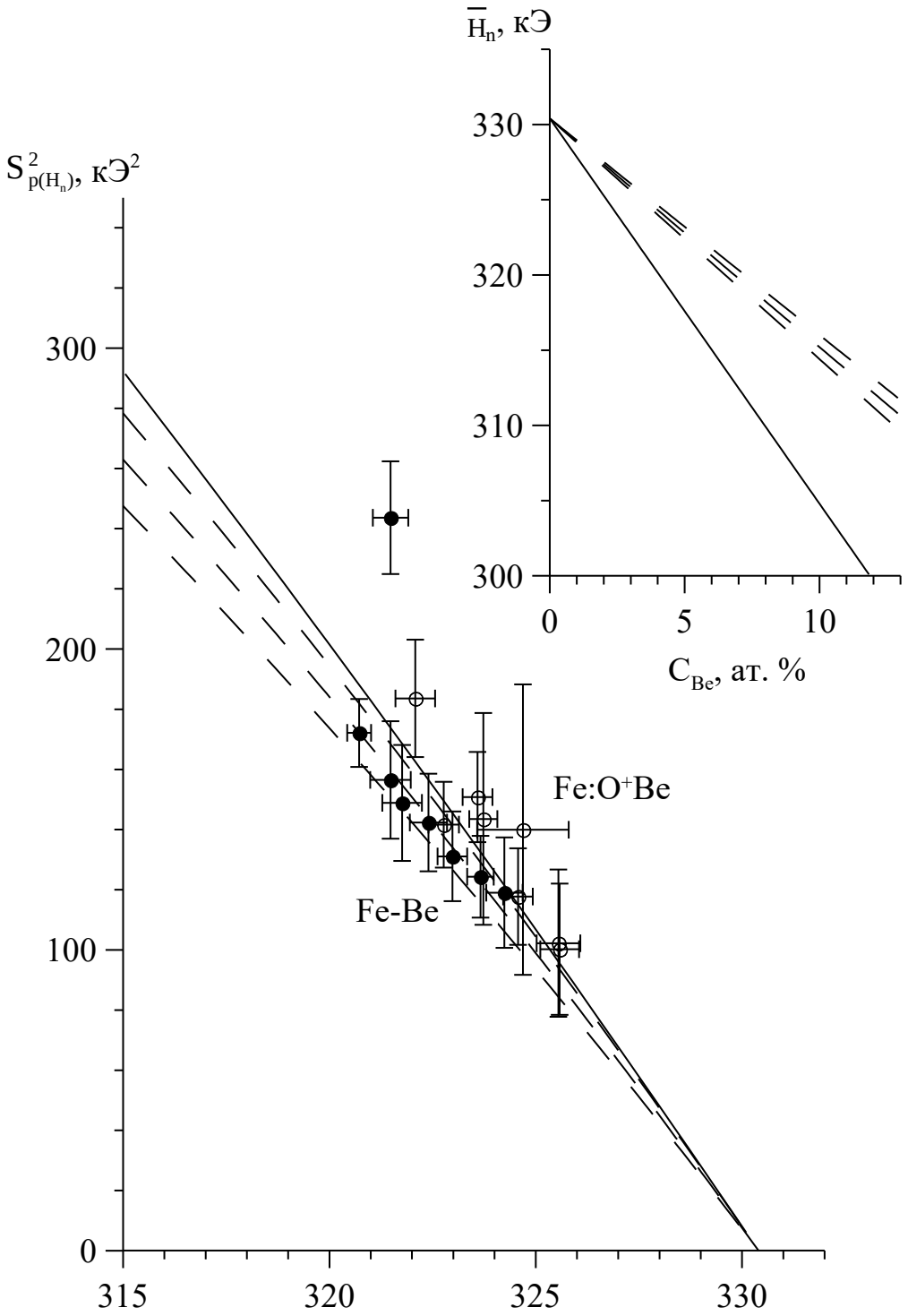


Рисунок 37 – Корреляционная зависимость дисперсии $S^2_{P(H_n)}$ функции распределения $p(H_n)$ от среднего значения эффективного магнитного поля $\overline{H}_n$ на ядрах ^{57}Fe для раствора α - Fe(Be). В правом верхнем углу рисунка приведена взаимосвязь концентрации атомов бериллия C_{Be} для раствора α - Fe(Be) со средним значением поля $\overline{H}_n$

Найдем среднее значение сверхтонкого поля $\overline{H}_n$

$$\overline{H}_n=H_0+\overline{m}\cdot\Delta H_m+\overline{n}\cdot\Delta H_n. \qquad (38)$$

В случае биноминального распределения:

$$\overline{H}_n=H_0+(m_0\cdot\Delta H_m+n_0\cdot\Delta H_n)\cdot C_{Be}, \qquad (39)$$

где m_0 и n_0 - полное число атомов на первой и второй координационных сферах, соответственно (для интересующей нас кристаллической структуры α-Fe m_0=8 и n_0=6), C_{Be} - концентрация атомов бериллия в образце. Найдем также дисперсию $S^2_{p(H_n)}$ функции распределения $p(H_n)$. В соответствии с определением:

$$S^2_{p(H_n)} \equiv \overline{(H-\overline{H})^2} = \overline{(\Delta H_m(m-\overline{m})+\Delta H_n(n-\overline{n}))^2} =$$
$$= \overline{(\Delta H_m^2(m-\overline{m})^2+\Delta H_n^2(n-\overline{n})^2+2\cdot\Delta H_m\cdot\Delta H_n(m-\overline{m})(n-\overline{n}))} = \qquad (40)$$
$$= \Delta H_m^2\cdot\sigma_m^2+\Delta H_n^2\cdot\sigma_n^2$$

Для биноминального распределения, учитывая

$$\sigma_m^2 = m_0 C_{Be}(1-C_{Be}),\ \sigma_n^2 = n_0 C_{Be}(1-C_{Be}), \qquad (41)$$

получим $S^2_{p(H_n)} = (\Delta H_m^2\cdot m_0+\Delta H_n^2\cdot n_0)C_{Be}(1-C_{Be})$ (42)

Как следует из формул (39) и (40), среднее значение сверхтонкого поля $\overline{H}_n$ и дисперсия $S^2_{p(H_n)}$ взаимосвязаны. Исключая концентрацию атомов Be можно получить корреляционную зависимость дисперсии $S^2_{p(H_n)}$ и среднего значения сверхтонкого поля $\overline{H}_n$

$$S^2_{p(H_n)} = (\Delta H_m^2\cdot m_0+\Delta H_n^2\cdot n_0)\frac{\overline{H}_n-H_0}{(\Delta H_m\cdot m_0+\Delta H_n\cdot n_0)}\times$$
$$\times\left(1-\frac{\overline{H}_n-H_0}{(\Delta H_m\cdot m_0+\Delta H_n\cdot n_0)}\right) \qquad (43)$$

Результат расчета корреляционной зависимости, сделанный для значений ΔH_m=-23.4кГс и ΔH_n=-11.5кГс, взятых из работы [122] и H_0=330.4 кГс, изображен штриховой линией на рис. 37. Видно хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных, если несколько увеличить значение изменения сверхтонкого поля H_n при замещении атома Fe на атом Be для первой координационной сферы

до ΔH_m=-26 кГс, то соответствие с экспериментом будет еще лучше. Некоторое расхождение экспериментально полученной и рассчитанной зависимостями может быть обусловлено двумя основными причинами. Во-первых, в случае слоистой системы Be-Fe с помощью МС исследуется область образца, в которой концентрация бериллия может меняться вглубь образца. Во-вторых, сам метод восстановления функции распределения (метод регуляризации) приводит к некоторому сглаживанию этой функции и увеличению дисперсии $S^2_{p(H_n)}$ при практически неизменном значении среднего поля H_n. Хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных показывает, что определяющей причиной изменения среднего значения поля $\overline{H}_n$ и дисперсии распределения $p(H_n)$ со временем отжига $t_{отж}$ является изменение концентрации атомов Be в матрице α-Fe и что такое изменение можно использовать для определения средней концентрации C_{Be}. На рисунке 37 в верхнем правом углу для этих целей приведена взаимосвязь концентрации C_{Be} атомов Be в растворе α-Fe(Be) и среднего значения сверхтонкого магнитного поля $\overline{H}_n$, которая может быть использована для оценки величины концентрации C_{Be} при использовании метода мессбауэровской спектроскопии. В аналитическом виде эта взаимосвязь в соответствии с (39) выглядит следующим образом: $\overline{H}_n=H_0+(m_0\cdot\Delta H_m+n_0\cdot\Delta H_n)\cdot C_{Be}=330.4 - 277\cdot C_{Be}$ (44)

Чтобы показать, как работает предложенный нами метод определения концентрации C_{Be}, мы рассчитали концентрацию C_{Be} атомов бериллия в растворе α-Fe(Be) со стороны железа для обеих слоистых систем от времени последовательного изотермического отжига $t_{отж}$. Штриховыми линиями на этом рисунке указаны средние концентрации атомов Be по всему образцу, которые достигаются после полного растворения бериллия в матрице α-Fe. На рисунке 39 – приведены зависимости среднего значения эффективного магнитного поля $\overline{H}_n$ и стандартного отклонения $S_{p(H_n)}$ функции распределения $p(H_n)$ для раствора α-Fe(Be) в слоистых системах Fe-Be-^{57}Fe и Fe:O^+-Be-^{57}Fe от времени изотермического отжига $t_{отж}$ при температуре $T_{отж}$ = 700°C. В начале отжига для системы Fe-Be-^{57}Fe наблюдается увеличение (от ~321 кЭ до ~324 кЭ), а после 30 часов отжига величина

среднего значения эффективного магнитного поля $\overline{H}_n$ практически не меняется. Характер изменения стандартного отклонения $S_{p(H_n)}$ со временем отжига аналогичен изменению среднего значения H_n. Некоторое увеличение стандартного отклонения $S_{p(H_n)}$ функции распределения $p(H_n)$ связанно с увеличением средней концентрации атомов бериллия в растворе α-Fe(Be). Такое поведение параметров функции распределения свидетельствует о том, что растет степень однородности ближайшего окружения атомов железа, вызванное вначале уменьшением относительного количества фазы $FeBe_{2+\delta}$, а после - выравниванием концентрации атомов бериллия по глубине образца. Для случая с барьерным слоем кислорода $Fe:O^{+}$-Be-^{57}Fe наблюдается увеличение эффективного магнитного поля от ~322 кЭ практически до ~326 кЭ, а после 20 часов отжига величина среднего значения эффективного магнитного поля $\overline{H}_n$ практически не меняется. Характер изменения стандартного отклонения $S_{p(H_n)}$ со временем отжига аналогичен изменению среднего значения $\overline{H}_n$ как в случае системы Fe-Be-^{57}Fe.

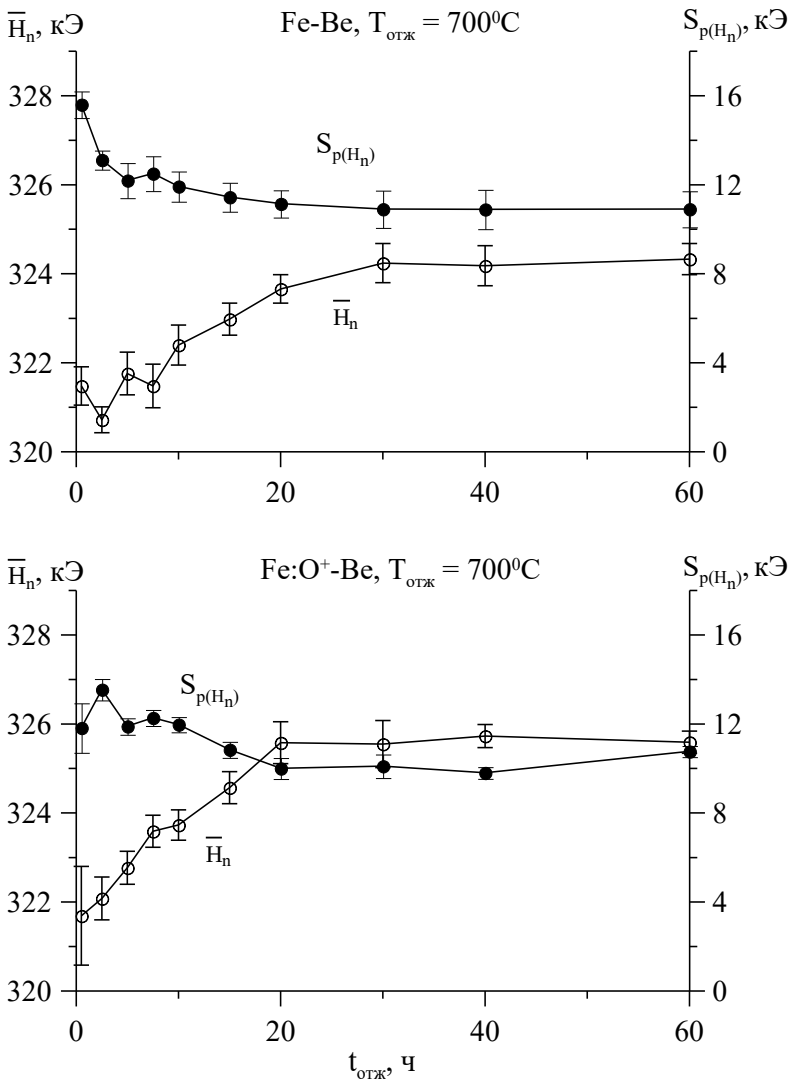


Рисунок 38 – Зависимости среднего значения эффективного магнитного поля $\overline{H}_n$ и стандартного отклонения $S_{p(H_n)}$ функции распределения $p(H_n)$ для раствора α-Fe(Be) в слоистых системах Fe-Be-^{57}Fe и Fe:O$^+$-Be-^{57}Fe от времени изотермического отжига $t_{отж}$ при температуре $T_{отж}$ = 700°C

На рисунке 39– приведены зависимости среднего значения координационных сфер ($\bar{H}_0, \bar{H}_1, \bar{H}_2$ – соответственно) для систем Fe-Be-^{57}Fe и Fe:O$^+$-Be-^{57}Fe от времени изотермического отжига $t_{отж}$. Положение координационных сфер- для среднего значения эффективного магнитного поля $\overline{H}_n$ в ближайшем окружении которых число атомов Be равно 0, 1, 2.

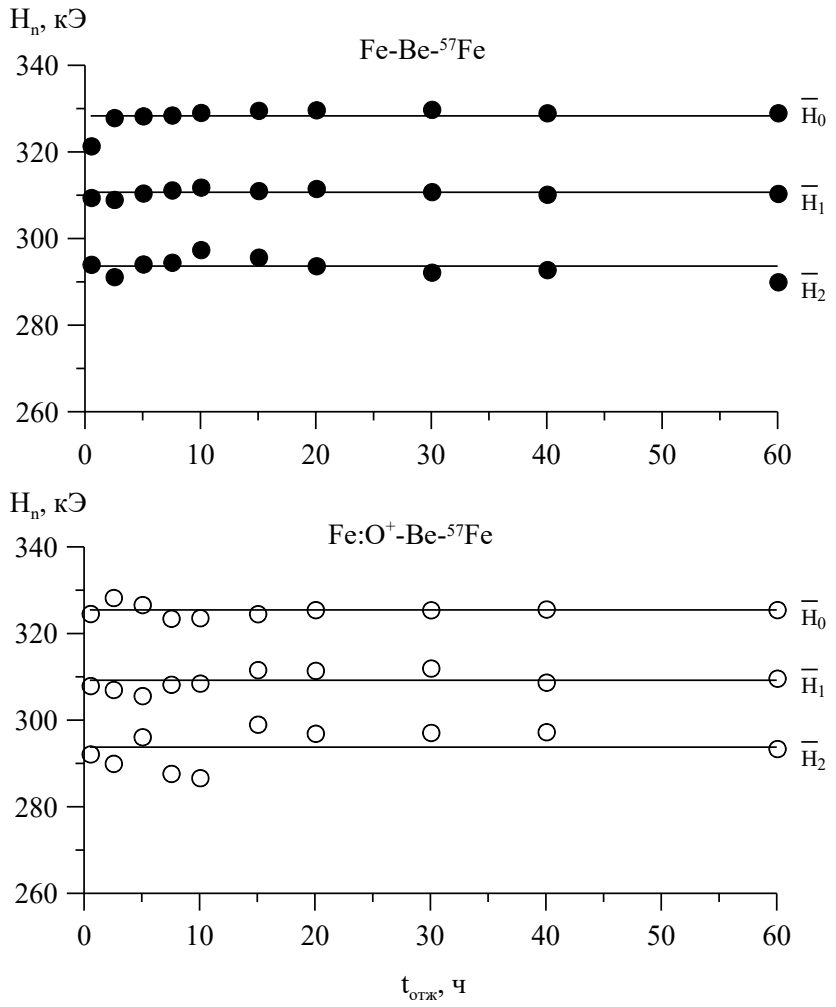
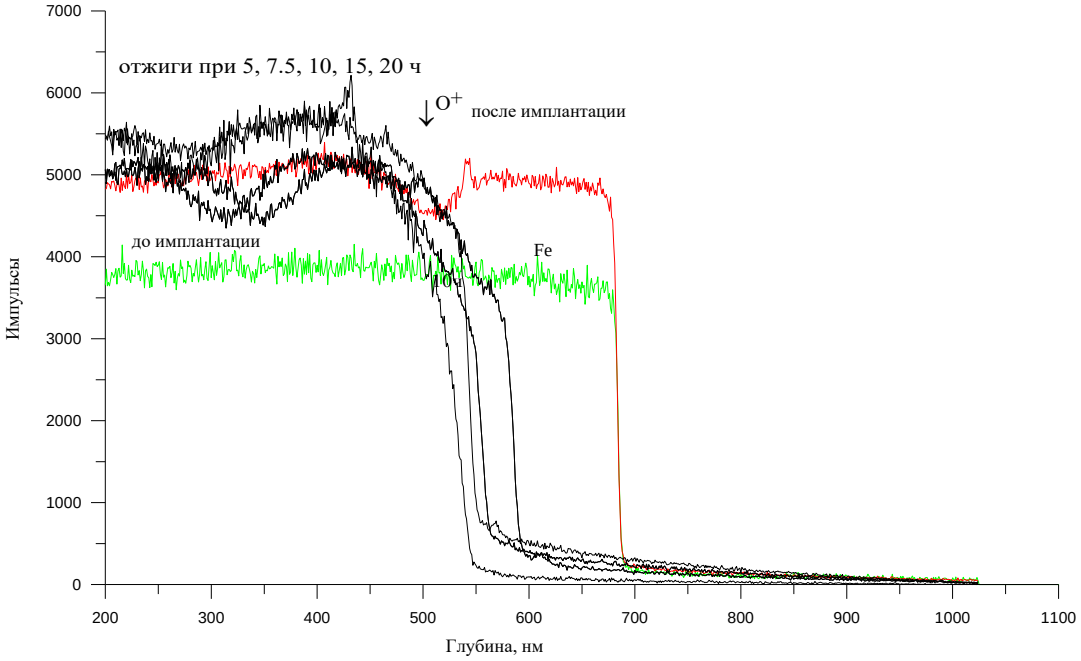


Рисунок 39 – Зависимости среднего значения координационных сфер ($\bar{H}_0, \bar{H}_1, \bar{H}_2$ – соответственно) для систем Fe-Be-^{57}Fe и Fe:O$^+$-Be-^{57}Fe от времени изотермического отжига $t_{отж}$ при температуре $T_{отж}$ = 700°C

4.4 Распределение имплантированных атомов кислорода по глубине слоистой системы (по данным RBS)

Для определения глубины залегания и концентрации кислорода в α-Fe был выбран метод РОР и программа обработки RUMP. На рисунке 40 представлены фрагменты РОР–спектров, полученные для системы α-Fe:O$^+$–Be(0,7 мкм)–^{57}Fe(0,1 мкм) при температуре отжига T= 700°C. Мы наблюдаем спектры-до и после имплантации ионов кислорода, а также после соответствующих отжигов.



t_1=5ч.; t_2=7,5ч.; t_3=10ч.; t_4=15ч.; t_5=20ч.

Рисунок 40 – Фрагменты РОР исследований для системы Fe:O^+-Be-^{57}Fe от времени изотермического отжига $t_{отж}$ при температуре $T_{отж}$ = 700°C

Концентрация кислородного слоя с течением времени не меняется, но при достаточно высоких температурах отжига наблюдаем лишь смещение профиля по глубине матрицы. Полагаем, что такое поведение характерно для системы Fe:O^+–Be(0,7 мкм)–^{57}Fe(0,1 мкм) после соответствующих фазовых превращений.

На рисунке 41 представлены фрагменты РОР – спектров, полученные для системы Fe:O^+–Be(0,7 мкм)–^{57}Fe(0,1 мкм). Кислородный слой практически не меняется и с увеличением времени отжига при 15 ч мы зафиксировали не значительного уменьшение профиля кислородного слоя до ~18 ат.%, возможно – это обусловлено расчетами с учетом погрешности.

На рисунке 42 представлены - профиль и глубина залегания атомов бериллия для системы Fe-Be-^{57}Fe от времени изотермического отжига $t_{отж}$ при температуре $T_{отж}$ = 700°C после обработки программой RUMP. Показаны, профиль и глубина залегания ионов кислорода.

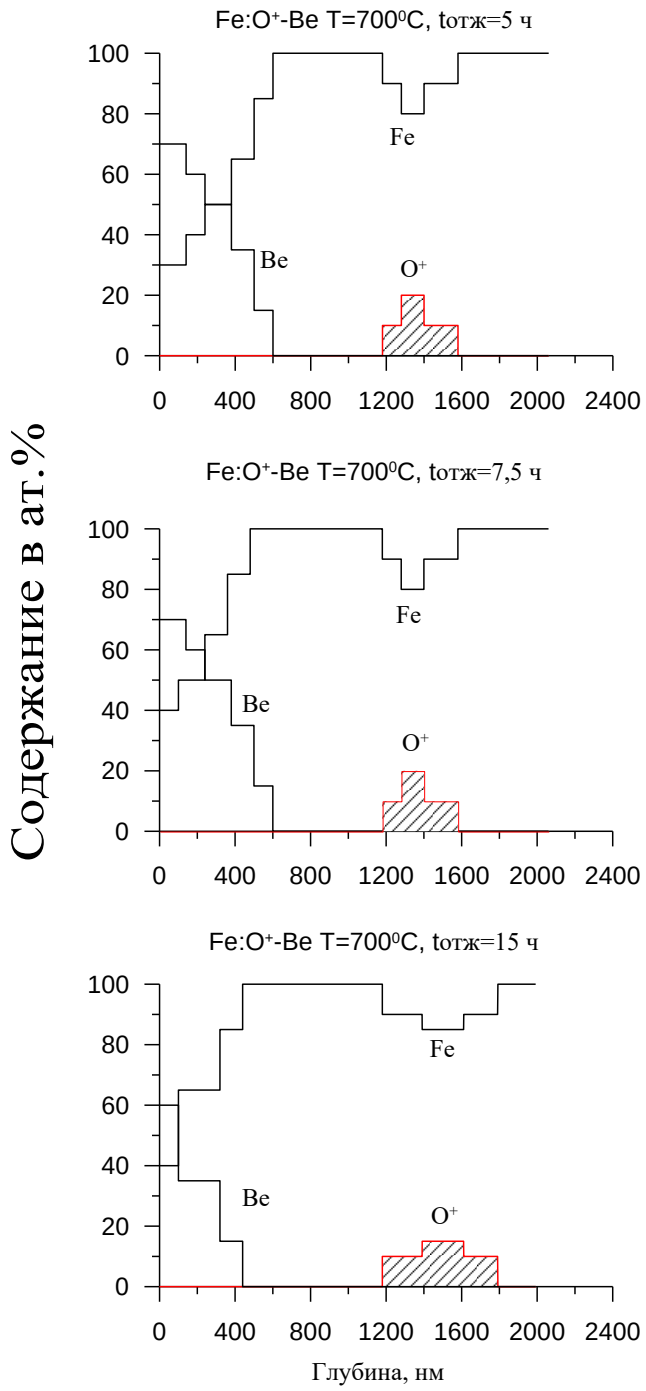


Рисунок 41 – Фрагменты РОР – спектров, полученные для системы $Fe:O^{+}$–Be(0,7 мкм)–^{57}Fe(0,1 мкм) при температуре отжига T = 700°C

На рисунке 42 мы наблюдаем профиль и глубину залегания атомов бериллия для системы Fe-Be-^{57}Fe от времени изотермического отжига

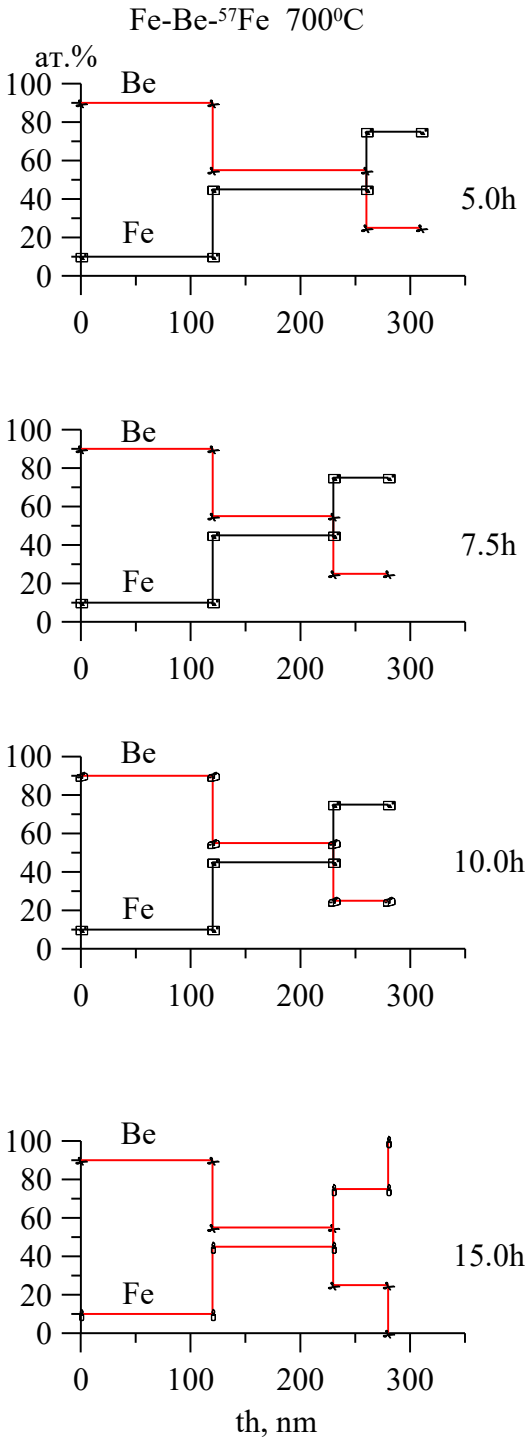


Рисунок 42 – Профиль и глубина залегания атомов бериллия для системы Fe-Be-^{57}Fe от времени изотермического отжига $t_{отж}$ при температуре $T_{отж}$ = 700°C

4.5 Анализ результатов исследований, полученных методом рентгеновской дифракции с обеих сторон слоистых систем

Для подтверждения информации о процессах, происходящих в объеме образца полученных с помощью методов мессбауэровской спектроскопии были проведены рентгенофазовые исследования.

На рисунке 43 изображены фрагменты рентгеновских дифрактограмм системы Fe–Be, полученных со стороны бериллиевого покрытия при температуре $T_{отж}$ = 700°C.

Для более детального анализа рентгеновских дифрактограмм был выбран интервал углов 23°≤ 2ϑ ≤ 29°, в котором регистрируются дифракционные рефлексы (100), (002) и (101) фазы $FeBe_{2+\delta}$, а также интервал 115°≤2ϑ≤120°, характерный для рефлексов: α-Fe и α- Fe(Be). Линия (100) наблюдается при 0,5 ч отжига, а линий (002) и (101) отсутствуют уже на начальных этапах отжига. При 2,5 ч отжига рефлекс (100) исчезает. Наличие твердого раствора α-Fe(Be) отчетливо видно уже на начальном этапе. С увеличением времени отжига до 2,5 ч линия для α-Fe исчезает, приводя к образованию только твердого раствора α-Fe(Be).

На рисунке 44 представлены результаты рентгеновских дифрактограмм системы Fe–Be, полученные со стороны бериллиевого покрытия в интервале времени $t_{отж}$=15 ч до 60,0 ч включительно при температуре $T_{отж}$ = 700°C [124-125].

На рисунке для данной системы Fe–Be в интервале углов 115°≤2ϑ≤120° отчетливо наблюдается фаза α-железа, то есть бериллии с увеличением времени изотермического отжига распределился равномерно по всей матрице α–железа.

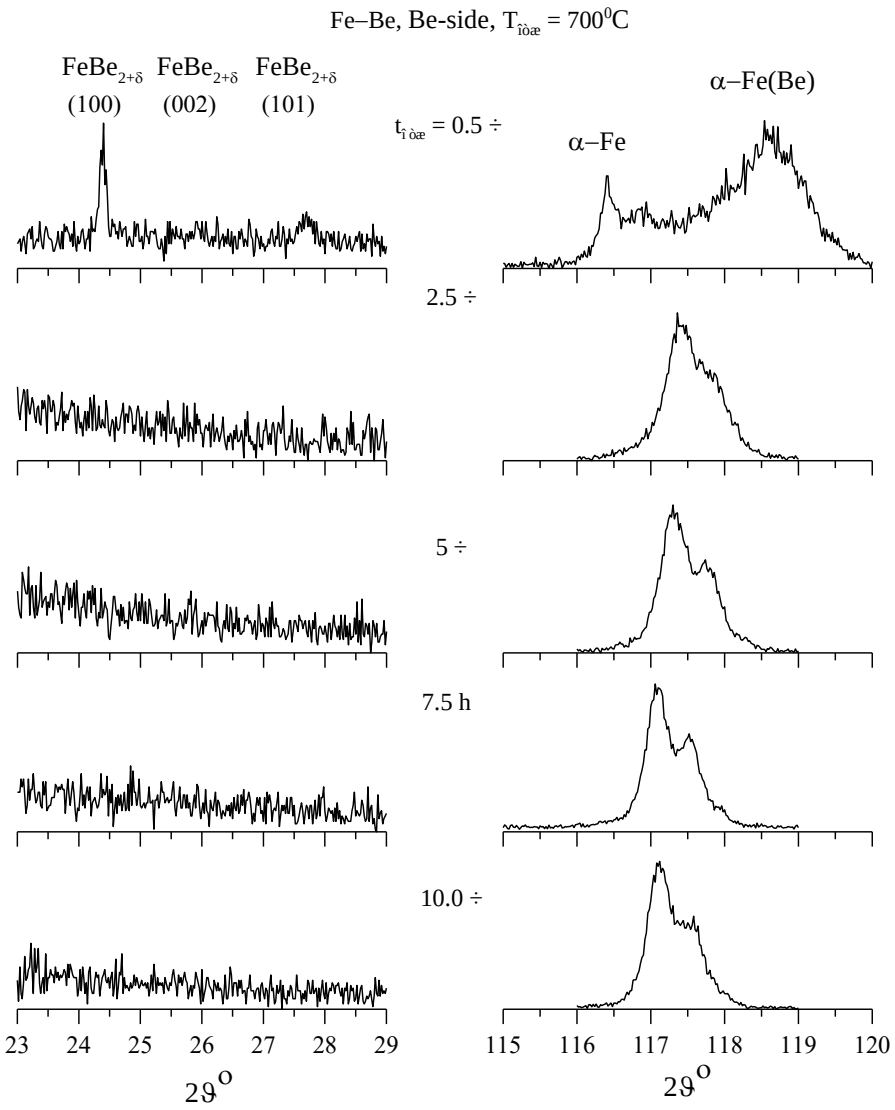


Рисунок 43 – Результаты рентгеновских дифрактограмм системы Fe–Be, полученные со стороны Be-side при температуре $T_{отж}$=700°C

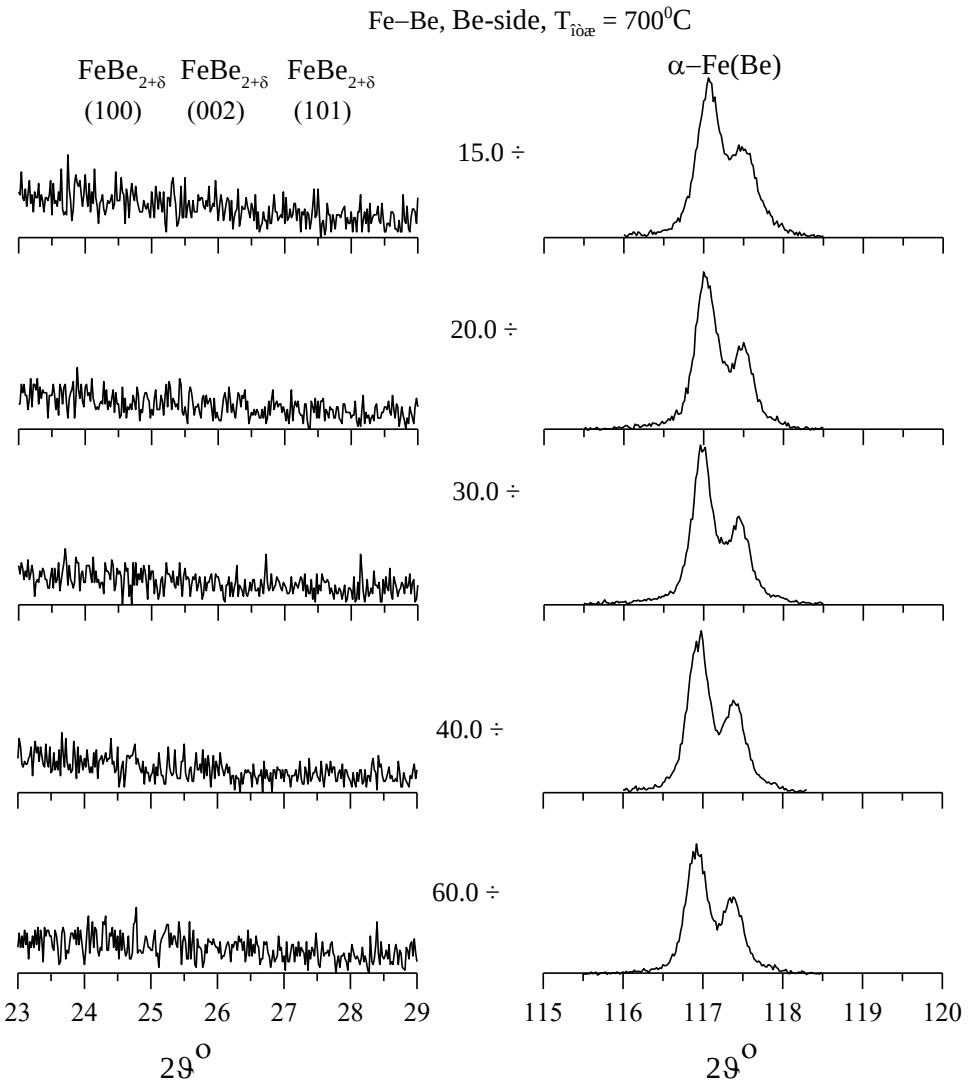


Рисунок 44 – Результаты рентгеновских дифрактограмм системы Fe–Be, полученные со стороны бериллиевого покрытия ($t_{отж}$=15 ч до 60,0 ч) при температуре $T_{отж}$=700°C

На рисунке 45 изображены фрагменты рентгеновских дифрактограмм системы $Fe:O^{+}$–Be, полученные со стороны бериллиевого покрытия при различной длительности $t_{отж}$ последовательного изотермического отжига при температуре $T_{отж}$ = 700°C. Видно, что интенсивность рефлексов (100) (002) и (101) для фазы $FeBe_{2+\delta}$ заметно выше и еще наблюдаются вплоть до ~5 ч. Наличие α-Fe в интервале углов 115°≤ 2ϑ ≤120° наблюдается при $t_{отж}$ = 2,5 ч.

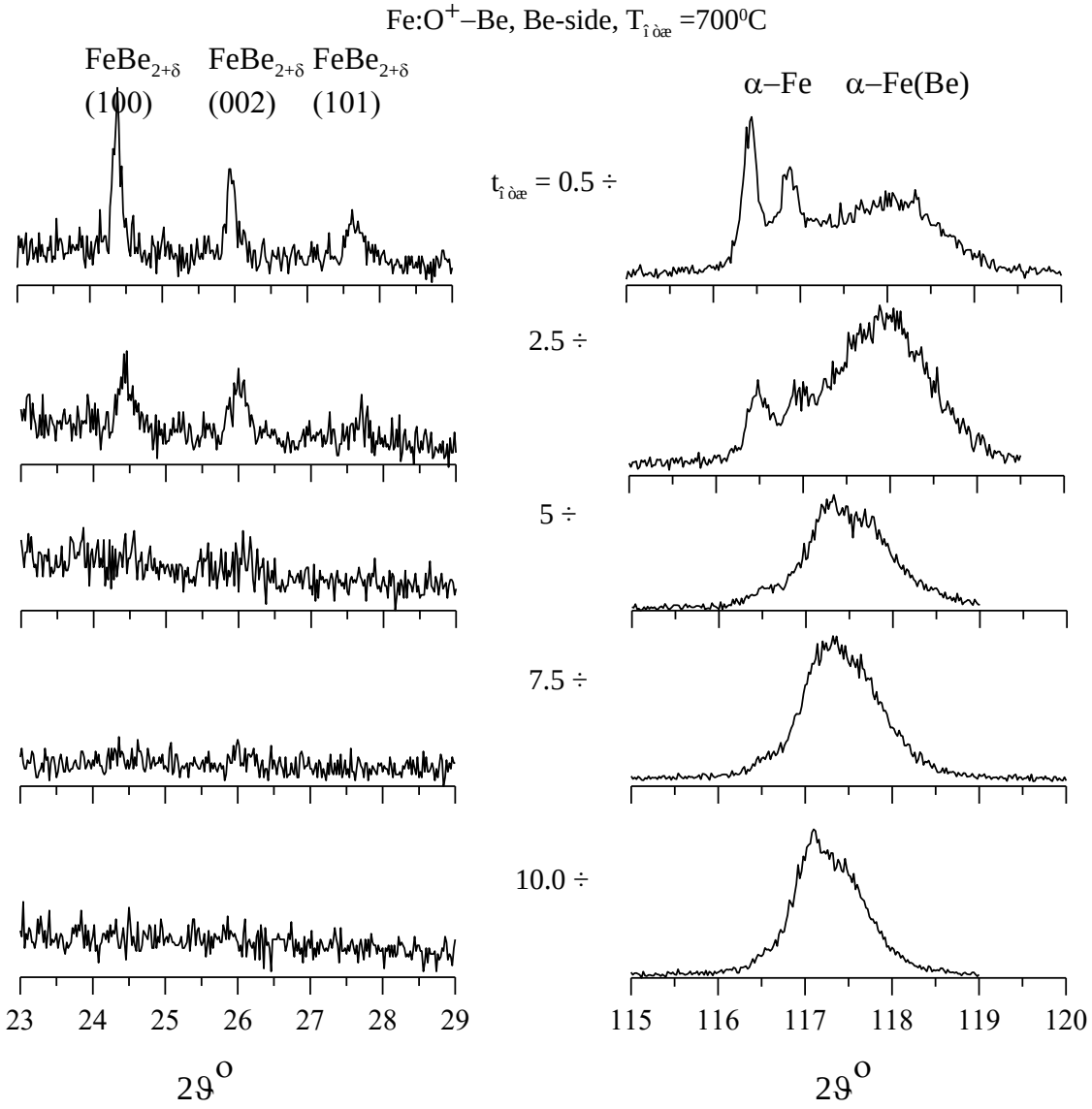


Рисунок 45 – Результаты рентгеновских дифрактограмм системы $Fe:O^{+}$–Be, полученные со стороны бериллиевого покрытия ($t_{отж}$=0,5 ч до 10,0 ч) при температуре $T_{отж}$ =700°C

На рисунке 46 представлены результаты рентгеновских дифрактограмм системы $Fe:O^{+}$–Be, полученные со стороны бериллиевого покрытия в интервале времени $t_{отж}$=15 ч до ~60,0 ч включительно при температуре $T_{отж}$ = 700°C. В системе с кислородным слоем линий $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ только проявляются.

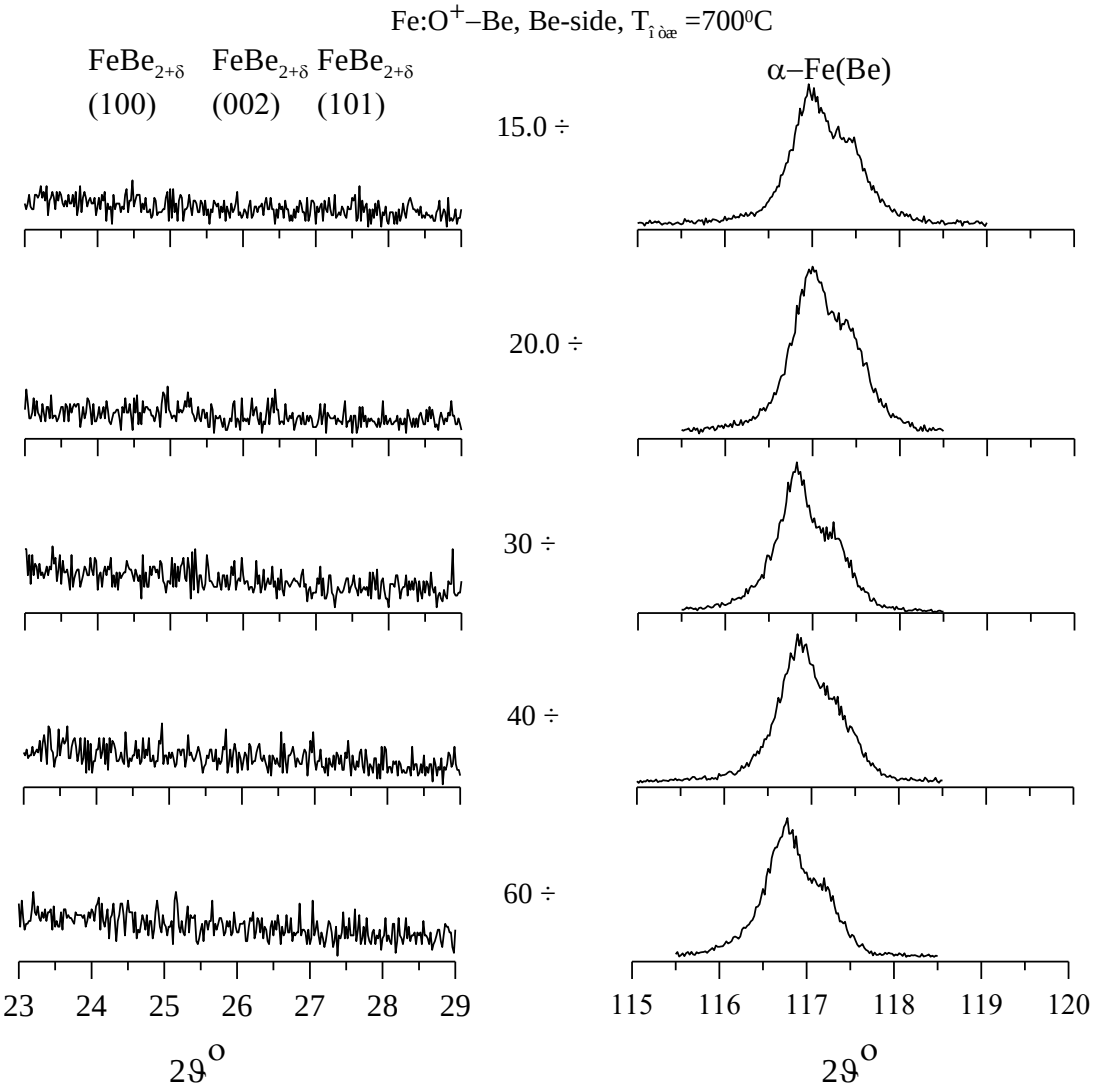


Рисунок 46 – Результаты рентгеновских дифрактограмм системы $Fe:O^{+}$–Be, полученные со стороны бериллиевого покрытия ($t_{отж}$=15,0 ч до 60,0 ч) при температуре $T_{отж}$ = 700°C

На рисунке 47 представлены результаты рентгеновских дифрактограмм системы Fe–Be, полученные со стороны железа в интервале времени $t_{отж}$=2,5ч до 60,0 ч включительно при температуре $T_{отж}$ = 700°C. Видно, что уже при времени отжига $t_{отж}$=2,5ч со стороны железа происходит образование твердого раствора α-Fe(Be), а при $t_{отж}$=60 ч фазы железа $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$. На рисунке 48 представлены результаты рентгеновских дифрактограмм системы $Fe:O^{+}$–Be, полученные со стороны железа при температуре $T_{отж}$ =700°C. Видно, что в системе с барьерным слоем твердый раствор α-Fe(Be) со стороны железа образуется только при отжиге $t_{отж}$=15ч.

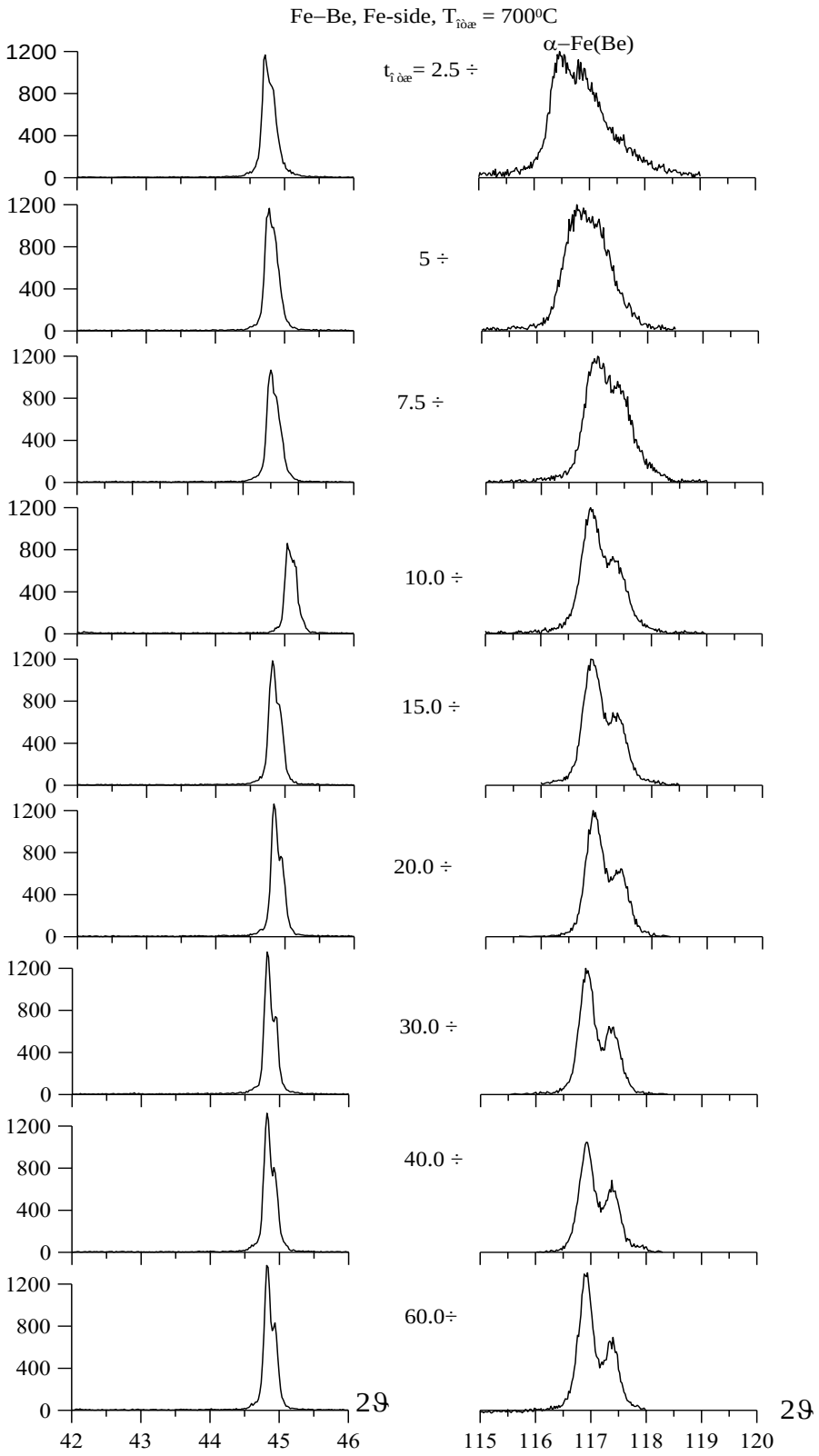


Рисунок 47 – Результаты рентгеновских дифрактограмм системы Fe–Be, полученные со стороны железа при различной длительности последовательного изотермического отжига $t_{отж}$ при температуре $T_{отж}$ = 700°C

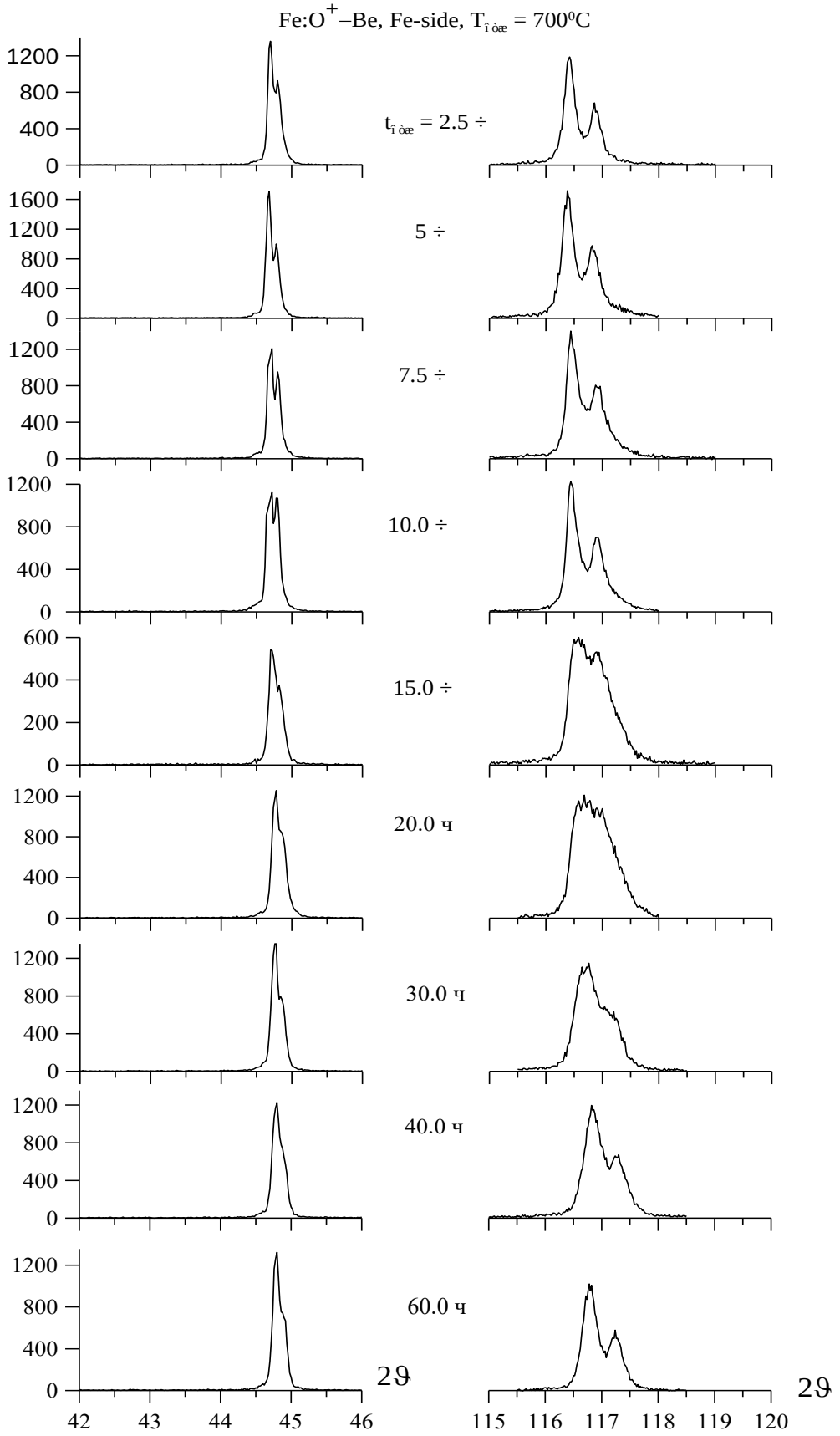


Рисунок 48 – Результаты рентгеновских дифрактограмм системы $Fe:O^{+}$–Be, полученные со стороны железа при различной длительности последовательного изотермического отжига $t_{отж}$ при температуре $T_{отж}$ =700°C

На рисунке 49 представлена зависимость относительных интенсивностей $I_{X\text{-}ray}$ рентгеновских дифрактограмм фазы $FeBe_{2+\delta}$ для слоистых систем Fe-Be-^{57}Fe и Fe:O^+-Be-^{57}Fe от времени изотермического отжига $t_{отж}$ при температуре $T_{отж}$ = 700°C. Следует, что РФА анализ позволяет исследовать только до определенной глубины проникновения излучений.

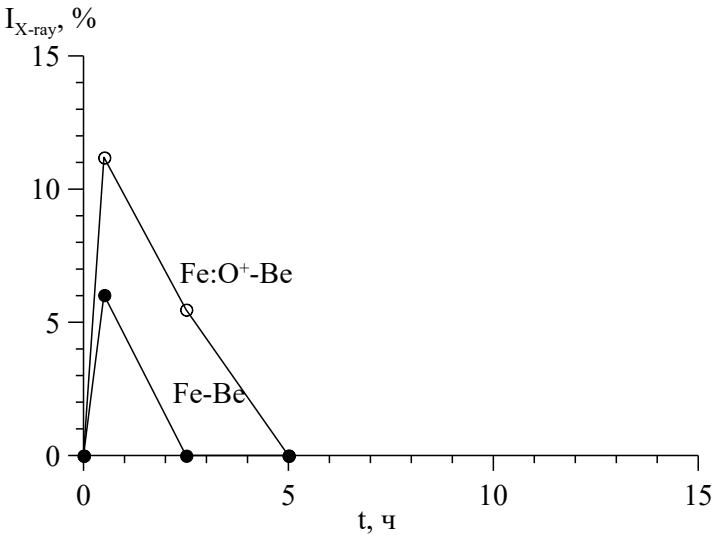


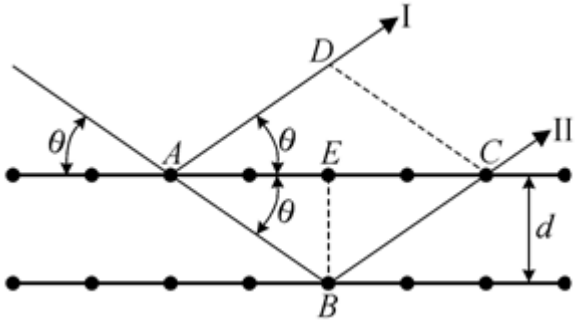
Рисунок 49 – Зависимости относительных интенсивностей $I_{X\text{-}ray}$ рентгеновских дифрактограмм фазы $FeBe_{2+\delta}$ для слоистых систем Fe-Be-^{57}Fe и Fe:O^+-Be-^{57}Fe от времени изотермического отжига $t_{отж}$ при температуре $T_{отж}$ = 700°C

На основе проведенного анализа методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe, рентгенофазового и РОР исследований, следует, что в системе Fe:O^+–Be–^{57}Fe наглядно видно замедление процессов диффузии и связанных с ними фазовых превращений в отличие от системы без барьерного слоя. Этот факт установлен экспериментально и представляет возможность для дальнейших исследований. Поэтому, был предложен - метод восстановления функции распределения атомов Be в растворе α-Fe(Be) по данным РФА анализа.

4.6 Метод восстановления функции распределения концентрации атомов Be в растворе α-Fe(Be) по данным рентгеновской дифракции

Пусть на кристалл под углом скольжения ~θ, падает параллельный пучок монохроматических рентгеновских лучей с длиной волны ~λ. Лучи отражаются от параллельного поверхности семейства плоскостей с межплоскостным расстоянием *d* под таким же углом ~θ. Параллельные отраженные лучи I и II интерферируют, то есть усиливают и ослабляют друг друга. Если их разность хода равна целому числу *n*, то наблюдается интерференционный максимум. Условие возникновения такого максимума можно записать в виде: $\Delta = n\lambda = 2d*\sin\theta$, где *d*— межплоскостное расстояние, *θ*- угол скольжения (брэгговский угол), *n*- порядок дифракционного максимума, *λ*- длина волны [126].

Данная формула носит название формулы Вульфа−Брэггов. Условие Вульфа−Брэггов является следствием периодичности пространственной решетки и не связан с расположением атомов в ячейке или в узлах решетки.



К выводу формулы Вульфа−Брэггов

В п.4.5 описаны и приведены рентгеновские дифрактограммы для обеих систем характерных для дифракционного рефлекса Fe(310). Впервые восстановлены функции распределения концентрации атомов бериллия в твердом растворе α- Fe(Be). Линия α- Fe представлены в виде суперпозиции двух линий с фиксированным расстоянием между ними и K_{α_1} и K_{α_2} относится как 2:1.

Значения C_{Be}=0% и ~***a*** - параметр элементарной ячейки ***a***($C_{Be=0\%}$)= 2,8660 Å взяты из работы [127], и концентрацией атомов бериллия C_{Be}=20% при значений a($C_{Be=20\%}$)= 2,8160 Å равны соответственно, следовательно ΔC_{Be}=20% и $\Delta a_{\alpha\text{-}Fe(Be)}$=0.050Å. С использованием условия Вульфа-Брэггов для дифракционной линий Fe(310), получим:

$$2\vartheta = 2\arg\sin\left(\frac{\bar{\lambda}}{2a}\sqrt{h^2+k^2+l^2}\right) \qquad (45)$$

где, ***a*** – параметр решетки; $\bar{\lambda}$ - среднее значение длины характеристического рентгеновского излучения, *(h k l)= (3 1 0);* $\sqrt{h^2+k^2+l^2}=\sqrt{10}$*;*

$\mathrm{Sin}\theta=\frac{\lambda}{2d}=\frac{\lambda}{2a}\sqrt{h^2+k^2+l^2}$*;* $2\theta=2*arcsin(\frac{\lambda*(h^2+k^2+l^2)}{2a})$*;*$<\lambda>=\frac{\lambda_1+\lambda_2}{2}=1.54245$Å*;*

$\lambda_1(K_{\alpha1})=1.5406$Å*;* $\lambda_2(K_{\alpha2})=1.5443$Å*.* $2\theta=2*arcsin(\frac{1.54245*\sqrt{10}}{2*2.8660})=116.631$

$2\theta=2*arcsin(\frac{1.54245*\sqrt{10}}{2*2.8160})=120.008$*;1%=>0.1689~0.169;* $C_{Be}=\frac{2\theta-116.631}{0.169}$;

$2\theta=116.631+0.169*C_{Be}$.

Концентрация бериллия в зависимости от положения дифракционного рефлекса Fe(310) равна:

$$C_{Be}=\frac{2\vartheta-116.631}{0.169}\% \qquad (46)$$

Среднее значение длины волны для характеристического излучения равна ~1.54245 $\overset{0}{A}$, а значение концентраций для двух положений рефлекса равны соответственно C_{Be}=0% и C_{Be}=20ат. %. Далее программой MSTools, были получены значения для функции распределения P(C_{Be}). На рисунке 50 представлены дифракционные рефлексы (310), полученные методом восстановления функции распределения P(C_{Be}) для систем Fe–Be и Fe:O^+–Be со стороны бериллиевого покрытия при различных временах изотермического отжига $t_{отж}$ (с $t_{отж}$=0,5 ч до 60 ч) при температуре $T_{отж}$ = 700°C. На рисунке 51 представлены функции распределения p(C_{Be}) концентрации атомов бериллия в системах Fe–Be и Fe:O^+–Be со стороны бериллиевого покрытия.

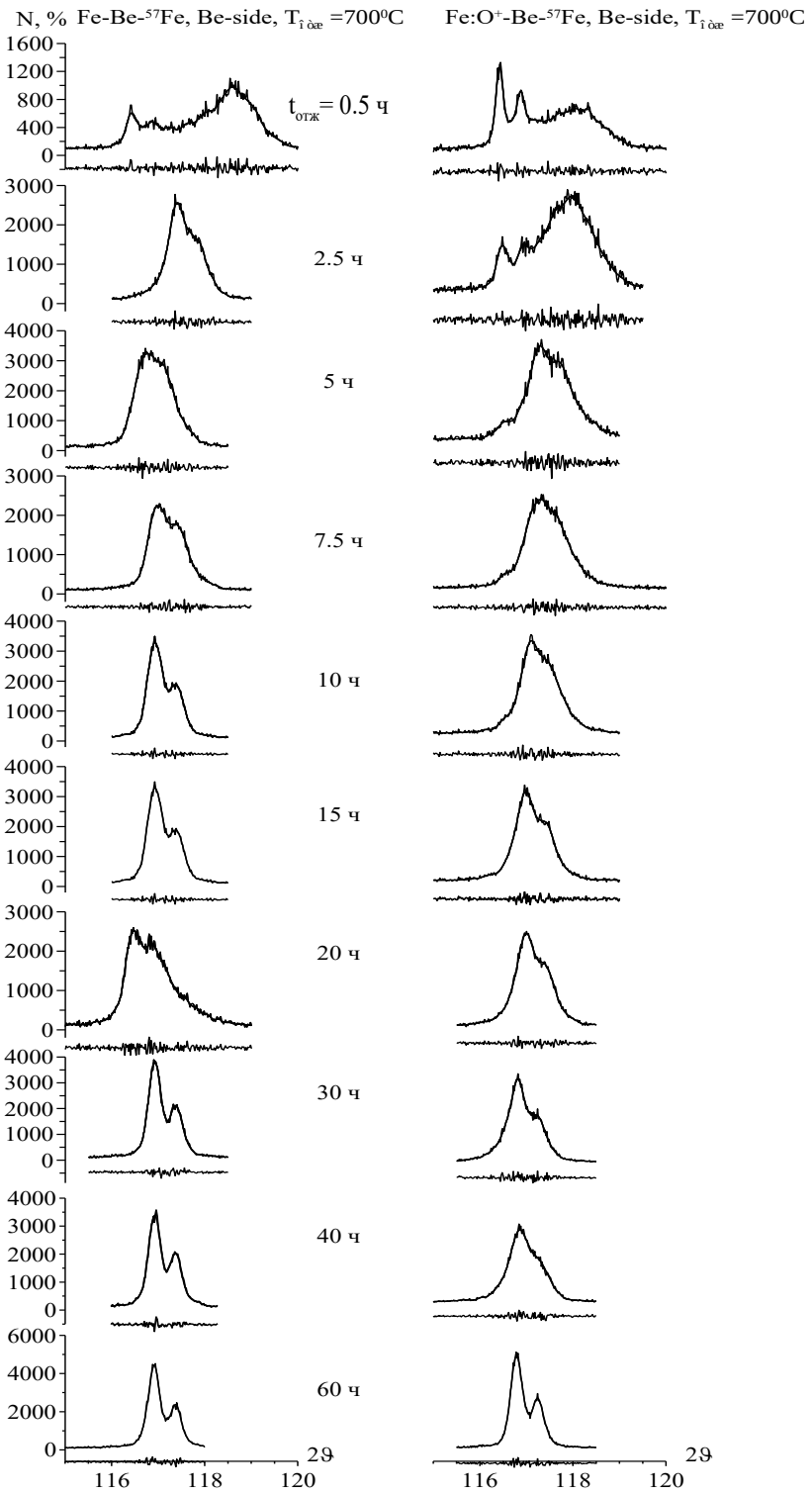


Рисунок 50 – Дифракционные рефлексы (310), обработанные методом восстановления функции распределения $P(C_{Be})$ для систем Fe–Be и $Fe:O^{+}$–Be со стороны бериллиевого покрытия при различных временах изотермического отжига $t_{отж}$ при температуре $T_{отж}$ = 700°C

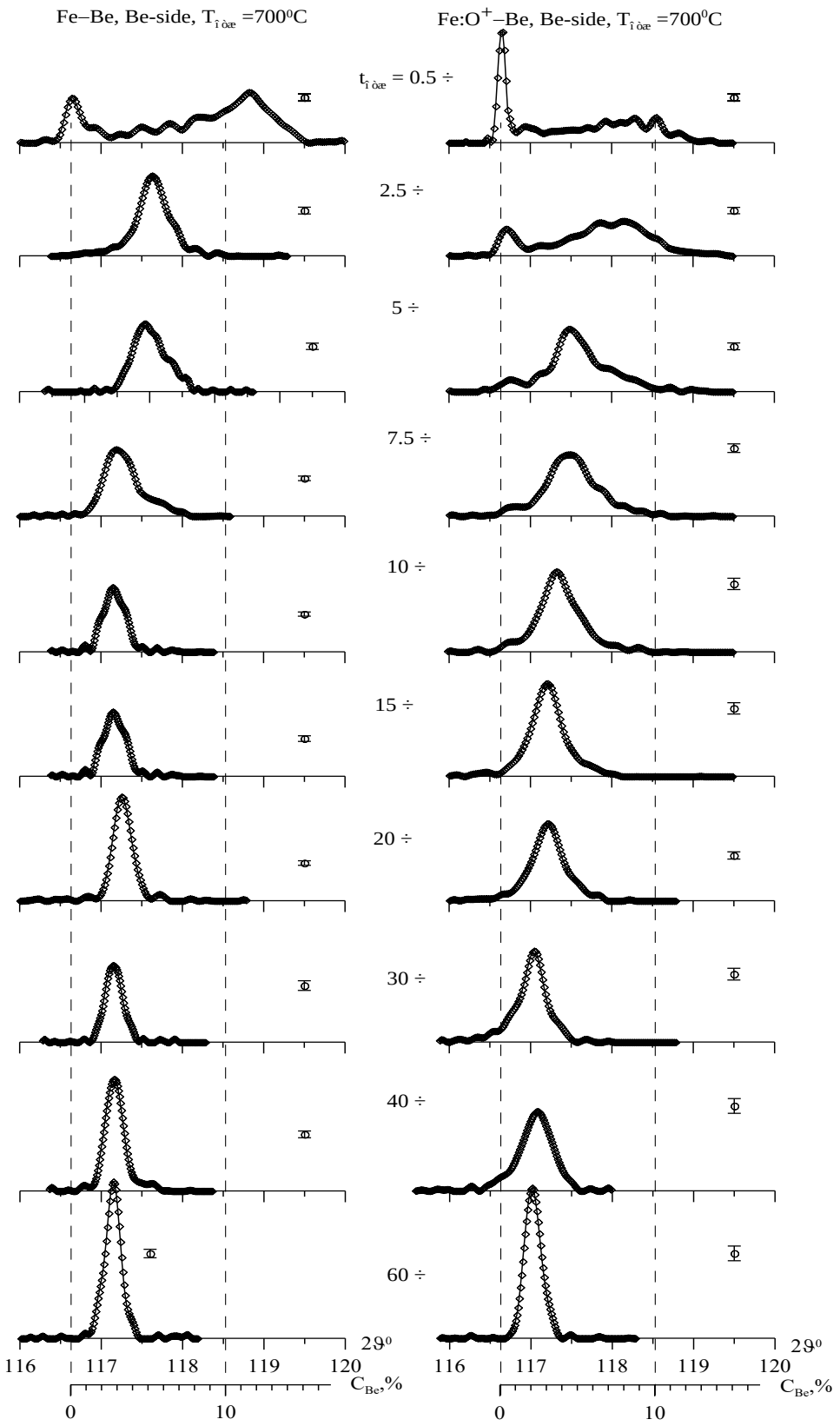


Рисунок 51 – Функции распределения p(C_{Be}) концентрации атомов бериллия в системах Fe–Be и Fe:O^+–Be со стороны бериллиевого покрытия, при различных временах изотермического отжига $t_{отж}$ при температуре $T_{отж}$ = 700°C; восстановленные в результате обработки дифракционных рефлексов (310)

С увеличением времени отжига линия K_α -заметно уменьшается и приводит к увеличению концентрации твердого раствора бериллия в железе в системе с барьерным слоем, а в случае без барьерного слоя заметно наблюдается – отсутствие линии K_α железа. Ниже приводятся –функция распределения p(C_{Be}) концентрации атомов бериллия в системах Fe–Be и Fe:O^+–Be со стороны бериллиевого покрытия при температуре $T_{отж}$ = 700°C; восстановленные в результате обработки дифракционного рефлекса (310) [128, 129].

Линий характерные для α-Fe на рисунке 51 - отмечена штриховой линией, а также видно распределение твердого раствора бериллия в железе. При времени отжига $t_{отж}$=2,5 часа - линий α-Fe практически не видно в системе без барьерного слоя. С дальнейшим увеличением времени изотермического отжига линия α-Fe медленно уменьшается в системе с барьерным с слоем практически до ~10 ч включительно, приводя к увеличению концентрации твердого раствора бериллия в железе. Функция распределения p(C_{Be}) концентрации атомов бериллия с течением времени «сужается». Это объясняется тем, что в случае с барьерным слоем и без него с увеличением времени изотермического отжига средняя концентрация атомов бериллия в матрице выравнивается равномерно. На рисунке 52 представлены дифракционные рефлексы (310), полученные методом восстановления функции распределения P(C_{Be}) для систем Fe–Be и Fe:O^+–Be со стороны железа при различных временах изотермического отжига $t_{отж}$ при температуре $T_{отж}$ = 700°C. На данном рисунке приводятся результаты обработки начиная с $t_{отж}$=2,5ч до 60ч. Линия -для железа, остается стабильной до ~10 часов отжига - для барьерного слоя. В системе без барьерного слоя со стороны Fe-side - линий α-Fe уже не видно на начальном этапе отжига, что свидетельствует о миграции атомов бериллия в глубь матрицы. По-видимому, причиной такой быстрой миграции атомов в глубь матрицы, объясняется отсутствием «запирающего» слоя. Для интерпретации результатов обработки были построены зависимости функции распределения p(C_{Be}) концентрации атомов бериллия в системах Fe–Be и Fe:O^+–Be со стороны железа от времени изотермического отжига

$t_{отж}$ при температуре $T_{отж}$ =700°C; восстановленные в результате обработки дифракционных рефлексов (310).

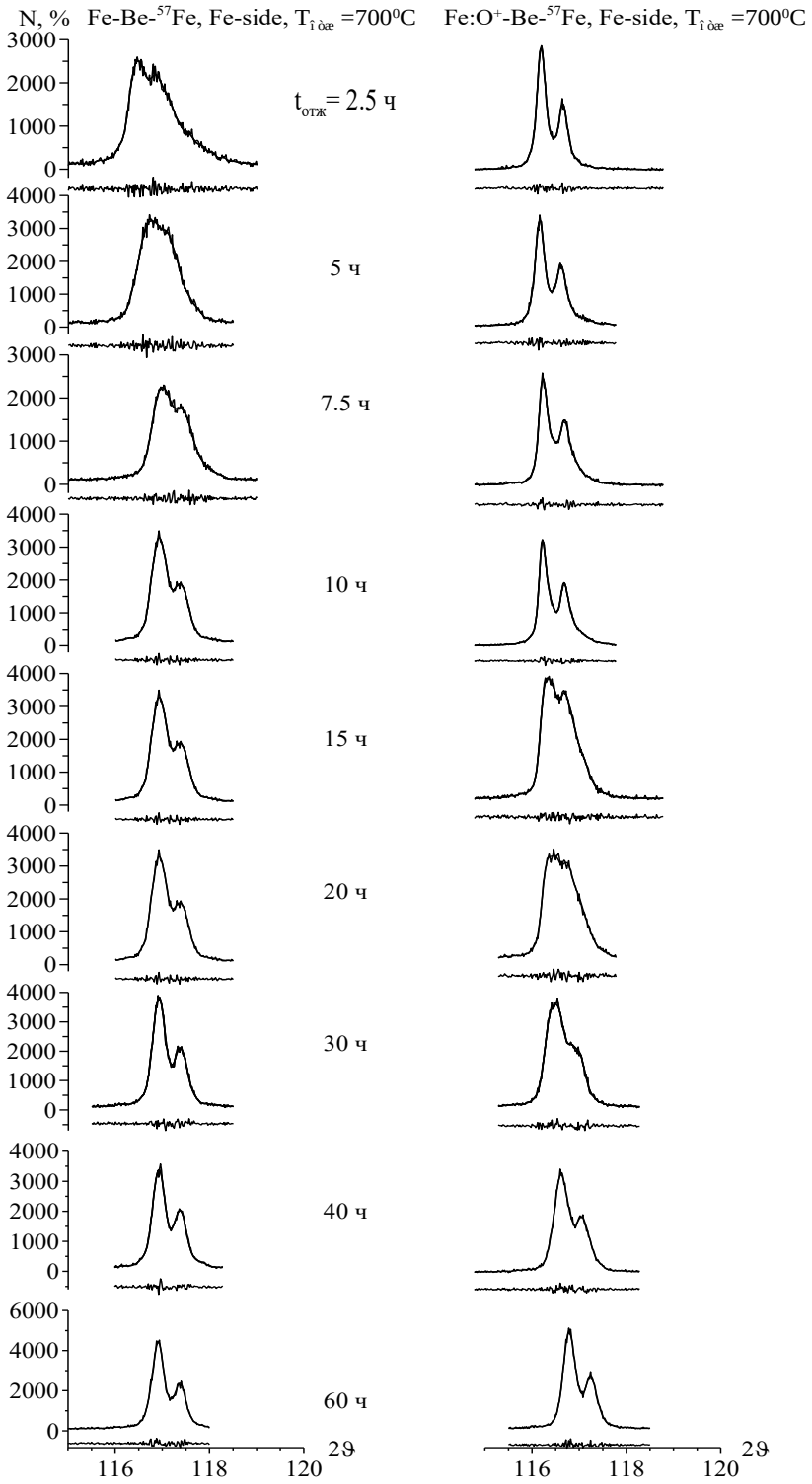


Рисунок 52 – Дифракционные рефлексы (310), обработанные методом восстановления функции распределения $P(C_{Be})$ для систем Fe–Be и $Fe:O^{+}$–Be со стороны железа при различных временах изотермического отжига $t_{отж}$ при температуре $T_{отж}$ = 700°C

На рисунке 53 представлены результаты восстановления функции распределения $p(C_{Be})$ концентрации атомов бериллия в системах Fe–Be и $Fe{:}O^{+}$–Be со стороны железа.

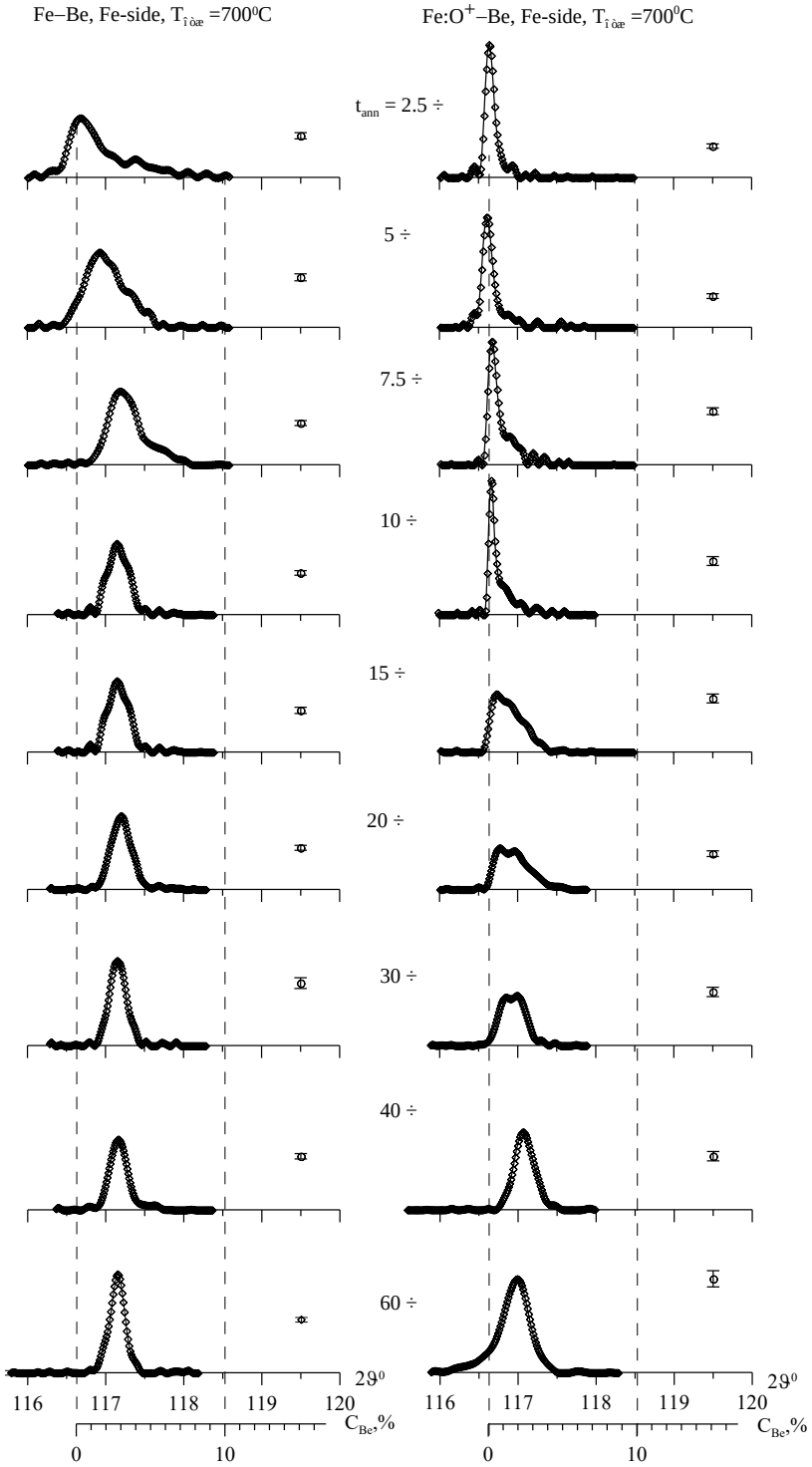


Рисунок 53 – Функции распределения $p(C_{Be})$ концентрации атомов бериллия в системах Fe–Be и $Fe{:}O^{+}$–Be со стороны железа, при различных временах изотермического отжига $t_{отж}$ при температуре $T_{отж}$ = 700°C; восстановленные в результате обработки дифракционных рефлексов (310)

Твердый раствор α-Fe(Be) - со стороны Fe-side для системы без барьерного слоя мы наблюдаем сразу. С право - представлены функций распределения для системы Fe:O^+–Be - со стороны Fe-side. Образование твердого раствора бериллия для случая с барьерным слоем видно только при отжига $t_{отж}$=15,0 ч. Предложенный метод восстановления функции распределения p(C_{Be}) позволяет оценить кинетику процессов диффузии. С течением времени, наблюдается «сужение» линий - максимумов распределения. По-видимому, это объясняется тем, что средняя концентрация атомов бериллия с течением времени распределяется по всей матрице равномерно, но в системе с барьерным слоем эти процессы фазовых превращений замедленны.

В следующем параграфе представлена кинетика процессов взаимной диффузии, полученные методом восстановления функции распределения p(C_{Be}) концентрации атомов бериллия от времени изотермического отжига $t_{отж}$.

4.7 Кинетика процессов взаимной диффузии атомов Fe и Be в растворе α-Fe(Be) для обеих сторон систем с имплантированным слоем кислорода и без него

В результате восстановления функции распределения p(C_{Be}) концентрации атомов бериллия в железе для исследованных систем в интервале 115° ≤2ϑ ≤ 120°, были получены результаты, которые изложены ниже.

На рисунке 54 представлена доля числа атомов железа дифракционного рефлекса (310), полученные в результате анализа восстановления функции распределения P(C_{Be}) для слоистых систем Fe:O^+-Be(0.7 мкм)- ^{57}Fe(0.1 мкм) и Fe-Be(0.7 мкм)- ^{57}Fe(0.1 мкм) при температуре $T_{отж}$=700°C [130].

На рисунке видно в системе без барьерного слоя со стороны_Be-side интенсивность распределение атомов железа доходит до ~5 часов отжига, а в системе с барьерным слоем наблюдается практически до ~20 часов, в системе с

барьерным слоем - со стороны Fe-side (подложка) – интенсивность распределения атомов железа наблюдается практически до ~40 часов, а в системе без барьерного слоя до ~7,5ч.

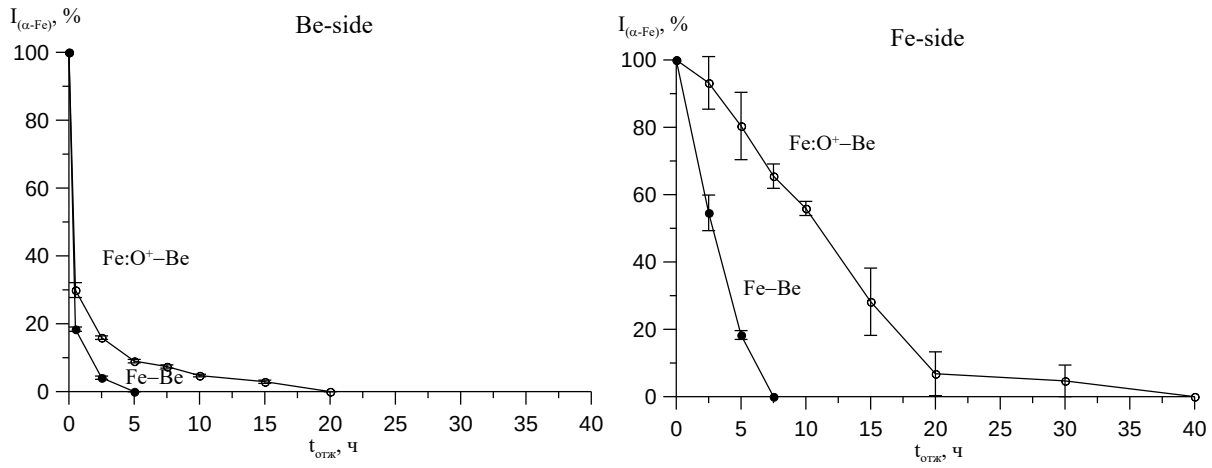


Рисунок 54 – Интенсивность распределения атомов железа для дифракционной линий (3 1 0), полученные в результате анализа восстановления функции распределения $P(C_{Be})$ для слоистых систем $Fe:O^{+}$-Be(0.7 мкм)- ^{57}Fe(0.1 мкм) и Fe-Be(0.7 мкм)- ^{57}Fe(0.1 мкм) от времени отжига при $T_{отж}$=700°C

На рисунке 55 представлены зависимости среднего значения 2ϑ и стандартного отклонения $S_{p(2\vartheta)}$ рентгеновских дифрактограмм снятых со стороны железа для систем Fe–Be и $Fe:O^{+}$–Be от времени изотермического отжига $t_{отж}$ при температуре 700°C.

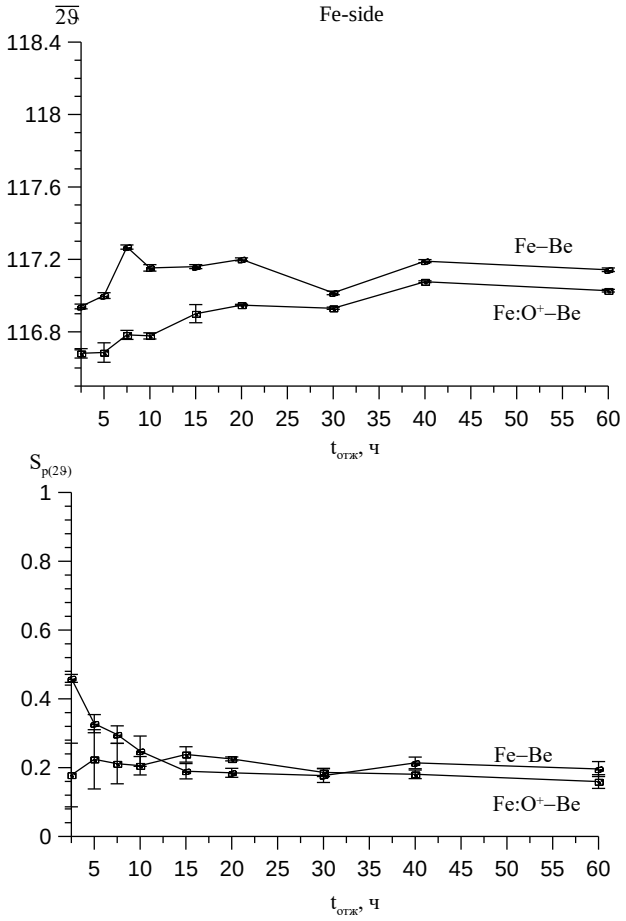


Рисунок 55 – Зависимости среднего значения 2ϑ и стандартного отклонения $S_{p(2\vartheta)}$ рентгеновских дифрактограмм снятых со стороны железа для систем Fe–Be и $Fe:O^{+}–Be$

Как видно на рисунке – поведение кривых для среднего ~2ϑ и стандартного отклонения $S_{p(2\vartheta)}$ практически с $t_{отж}$=30 ч. отжига до $t_{отж}$=60 ч. происходит заметное выравнивание.

На рисунке 56 видно, максимальное значение ~2ϑ в зависимости от $t_{отж}$ для обеих систем с течением времени в среднем достигает ~(117°±0,1°), а ширина линий $\Gamma_{p(2\vartheta)}$ для Fe-side равна ~(0.3±0,1°) при $t_{отж}$=30 часам отжига и до $t_{отж}$=60 часов включительно, для Be-side ~(0.4±0,1°) до $t_{отж}$=60 часов - такое поведение кривых объясняется тем, что со стороны Be-side проводилось напыление бериллиевого покрытия, и как следствие влияние барьерного слоя; а с течением времени отжига средняя концентрация атомов бериллия становится практически одинаковой.

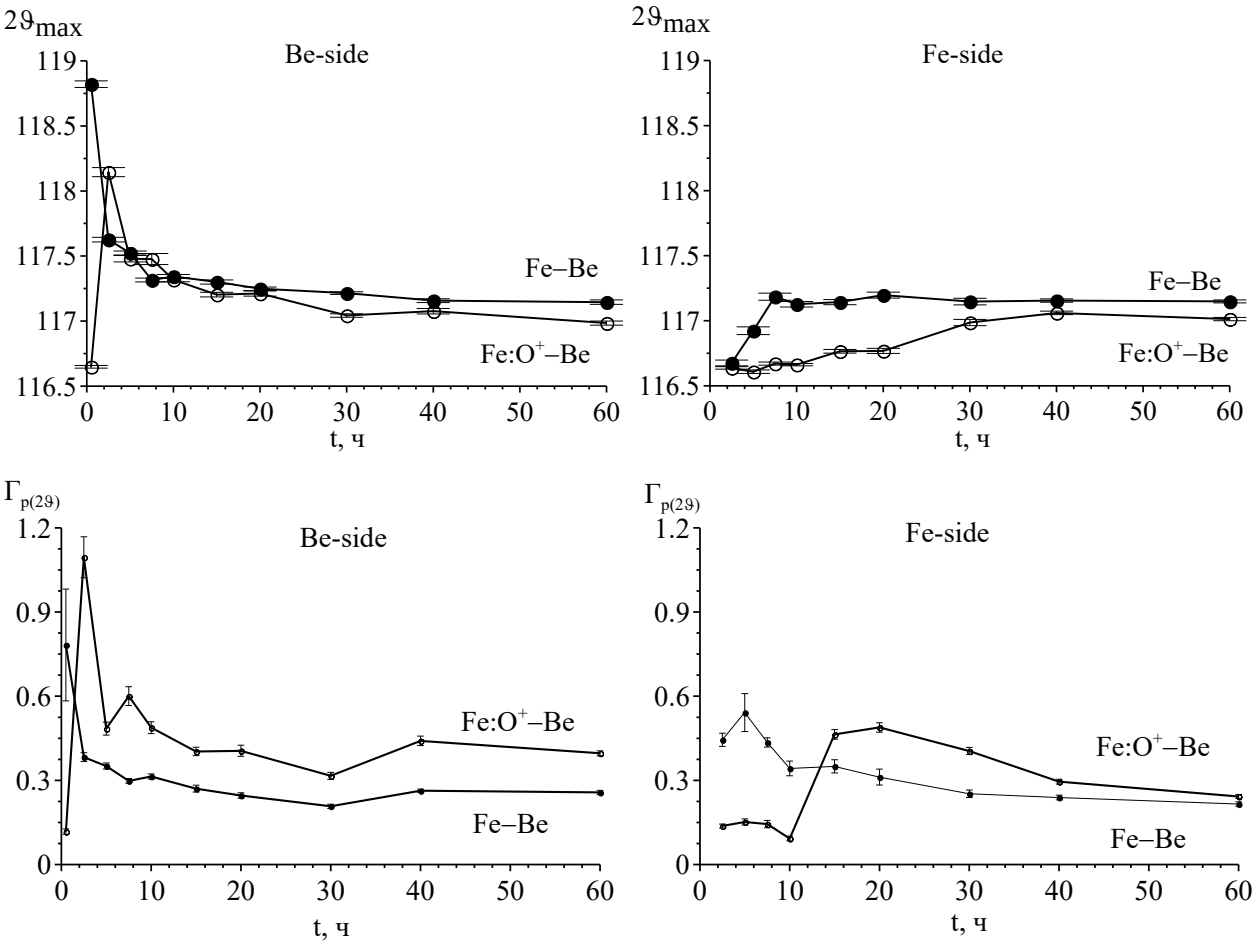
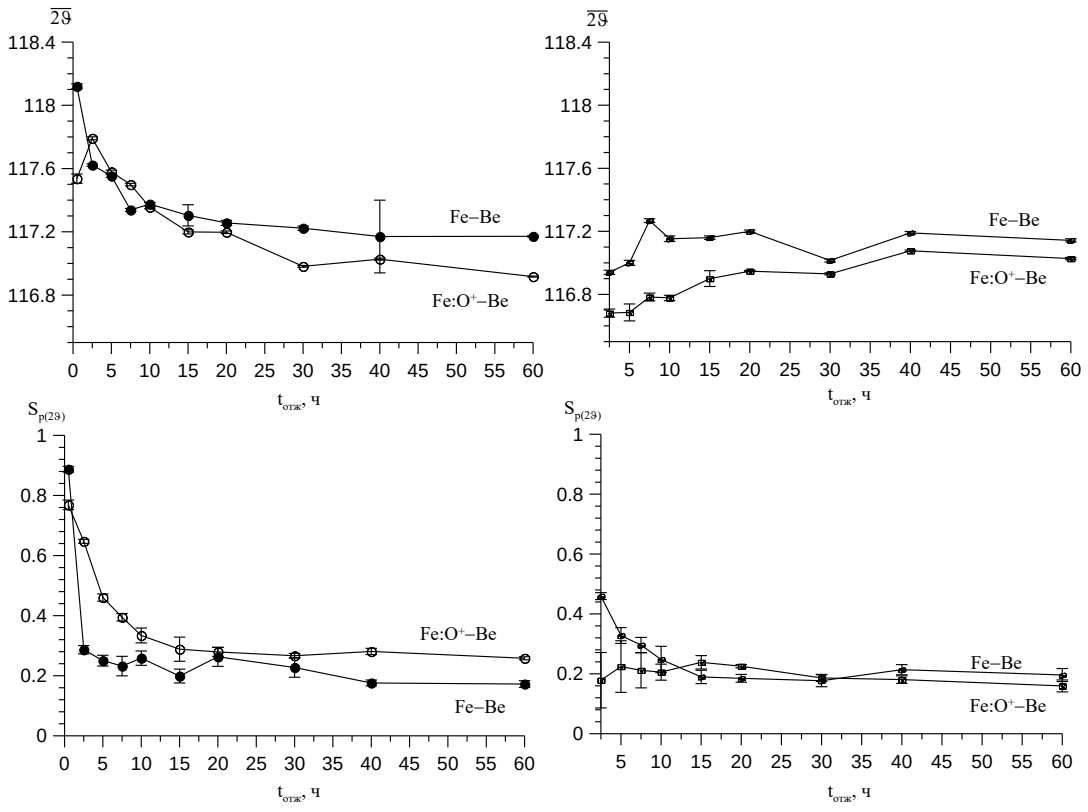


Рисунок 56 – Зависимости максимального значения 2ϑ и ширины $\Gamma_{p(2\vartheta)}$ для систем Fe–Be и Fe:O$^+$–Be, снятые со стороны бериллиевого и железного сторон от времени изотермического отжига $t_{отж}$ при температуре $T_{отж}$ = 700°C, полученных методом восстановления функции распределения

На рисунке 57 представлены зависимости среднего значения 2ϑ и стандартного отклонения $S_{p(2\vartheta)}$ рентгеновских дифрактограмм: А) со стороны бериллиевого покрытия; Б) со стороны железа; для обеих систем, полученных методом восстановления функции распределения.

На рисунке мы наблюдаем изменение кривых и выравнивание данных зависимостей до $t_{отж}$=60 часам отжига.



А) со стороны бериллиевого покрытия

Б) со стороны железа

Рисунок 57 – Зависимости среднего значения 2ϑ и стандартного отклонения $S_{p(2\vartheta)}$ рентгеновских дифрактограмм, снятых со стороны железа для систем Fe–Be и $Fe:O^{+}$–Be от времени изотермического отжига $t_{отж}$ при температуре $T_{отж}$ = 700°C, полученных методом восстановления функции распределения

В результате предложенного метода восстановления функции распределения концентрации атомов железа и бериллия в твердом растворе α-Fe(Be) для данных систем были определены - среднее и максимальное значение - 2ϑ; стандартное отклонение - $S_{p(2\vartheta)}$; ширина линий Гр(2ϑ) рентгеновских дифрактограмм; было установлено, что начиная с $t_{отж}$=30 ч. и до $t_{отж}$=60 ч. включительно в обеих системах наблюдается плавное выравнивание концентрации атомов бериллия по всей глубине α-Fe, а до $t_{отж}$=30 часов отжига в слоистой системе α- $Fe:O^{+}$-Be-^{57}Fe – характерные процессы миграции атомов бериллия происходят замедленно, о чем свидетельствуют вышеуказанные изображения.

Заключение по четвертой главе

Методами мессбауэровской спектроскопии с привлечением рентгенофазового анализа и резерфордовского обратного рассеяния протонов нами проведены систематические исследования влияния барьерного слоя на кинетику термически индуцированных процессов диффузии и фазовых превращений в слоистой системе Fe–Be.

В результате проведенных исследований: предложен и реализован впервые метод замедления процессов диффузии и фазообразования в слоистой системе железо-бериллий с помощью имплантированного слоя ионов кислорода. Установлено, что барьерный слой ограничивает зону растворения бериллия в области имплантированного слоя; установлено влияние барьерного слоя на кинетику термически индуцированных процессов диффузии и фазовых превращений в слоистой системе Fe-Be на примере Fe(10 мкм):O^+─Be(0.7 мкм)─^{57}Fe(0.1 мкм); установлена последовательность фазовых превращений в приповерхностных слоях и в объеме образца в процессе изотермического отжига, а также, определено характерное время процесса фазового превращения $FeBe_{2+\delta}$ →α-Fe(Be): τ(Fe:O^+–Be) =4.38 ± 0.18 ч и τ(Fe – Be) =3.26 ± 0.11 ч; предложен и реализован впервые метод восстановления функции распределения концентрации атомов примеси в твердом растворе матрица-примесь по данным рентгеновской дифракции; определена кинетика процессов взаимной диффузии атомов Fe и Be в растворе α-Fe(Be) для обеих сторон слоистых систем с барьерным слоем и без него; установлено, для системы без барьерного слоя со стороны покрытия $I_{(\alpha\text{-Fe})}$ интенсивность распределения атомов железа заканчивается при $t_{отж}$~5 ч, а со стороны железа при $t_{отж}$~7,5 ч, а для случая с барьерным слоем - со стороны покрытия – при $t_{отж}$~20 ч, со стороны железа $I_{(\alpha\text{-Fe})}$ интенсивность распределения атомов железа практически до ~ $t_{отж}$~40 ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Экспериментально установлена термическая стабильность имплантированного кислородного слоя в системе $Fe:O^+$ при энергий частиц E=1.6 МэВ, на основе которой впервые реализован метод замедления процессов диффузии и фазообразования в слоистой системе «железо-бериллий». Профиль кислородного слоя концентрацией ~20 ат. % практически не меняется с течением времени при высоких температурах отжига.

2. В рамках систематических исследований – методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe, рентгенофазового анализа и резерфордовского обратного рассеяния протонов впервые установлено влияние барьерного слоя на кинетику термически индуцированных процессов диффузии и фазовых превращений в слоистой системе Fe–Be и показано, что кислородный слой ограничивает зону растворения бериллия в приповерхностном слое образца; определена последовательность и характерные времена термически индуцированных процессов фазовых превращений в приповерхностных слоях и в объеме исследованных слоистых систем $FeBe_{2+\delta} \rightarrow \alpha$–Fe(Be). Впервые получены с помощью предложенного нами кинетического уравнения $I(t_{ann}) = I_0 \cdot \exp(-\frac{t_{ann}}{\tau})^2$ значения параметров фазы $FeBe_{2+\delta}$ как для случая с барьерным слоем кислорода, так и без него: $\tau(Fe:O^+–Be) = (4.38 \pm 0.18)$ часов и $\tau(Fe–Be) = (3.26 \pm 0.11)$ часов.

3. Показано, в имплантационной системе $Cu:O^+$ (энергия частиц E=100 кэВ) и при термическом воздействии происходит «расползание» барьерного слоя по глубине образца – концентрация кислорода от поверхности на глубине 850 нм при температуре отжига ~180°C составила ~14 ат.% (время отжига $t_{отж}$=3 ч). Установленный факт необходимо учитывать, как важное условие при создании «запирающих» термически устойчивых покрытий в многослойных металлических системах.

4. Экспериментально обнаружено, что для системы Fe(10 мкм):O^+–Be(0.7 мкм) –^{57}Fe(0.1мкм) по данным рентгеновской дифракции образование твердого раствора α–Fe(Be) со стороны железа только при t=15 часов в отличие от системы без барьерного слоя.

5. Впервые предложен и реализован метод восстановления функции распределения концентрации атомов примеси в твердом растворе матрица-примесь по данным рентгеновской дифракции: определена кинетика процессов взаимной диффузии атомов Fe и Be в растворе α–Fe(Be) для обеих сторон слоистых систем с барьерным слоем кислорода и без него и установлено, для системы без барьерного слоя со стороны покрытия $I_{(\alpha\text{-Fe})}$ интенсивность распределения атомов железа заканчивается при $t_{отж}$~5 ч., а со стороны Fe-side при $t_{отж}$~7,5 ч., для случая с барьерным слоем со стороны Be-side – при $t_{отж}$~20 ч., со стороны Fe-side - $I_{(\alpha\text{-Fe})}$ интенсивность распределение атомов до $t_{отж}$~40 ч.

6. В результате предложенного метода восстановления функции распределения концентрации атомов железа и бериллия в твердом растворе α-Fe(Be) для данных систем были определены - среднее и максимальное значение - 2ϑ, стандартное отклонение - $S_{p(2\vartheta)}$, ширина линий Гр(2ϑ) рентгеновских дифрактограмм и было установлено, начиная с $t_{отж}$=30 ч и до $t_{отж}$=60 часов отжига включительно в обеих системах наблюдается плавное выравнивание концентрации атомов бериллия по всей глубине α-Fe, а до $t_{отж}$=30 часов отжига в слоистой системе α- Fe:O^+-Be-^{57}Fe – характерные процессы миграции атомов бериллия замедленны.

Исследования в области ионной имплантации и ионно-плазменной модификации материалов являются ключевыми, и несомненно, результаты, полученные в данной работе, станут началом для проведения новых и перспективных разработок в ближайшем будущем.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

$T_{отж}$ – температура отжига;

$t_{отж}$ – длительность отжига;

C_{Be} – средняя концентрация Be;

ε, δ, H_n – параметры сверхтонких взаимодействий: изомерный сдвиг, квадрупольное смещение и сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe;

$p(H_n)$, $p(\varepsilon)$ – функции распределения сверхтонких магнитных полей и квадрупольного момента;

$S_{p(\varepsilon)}$, $S_{p(Hn)}$ – дисперсии функций распределений квадрупольных сдвигов и сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe.

Методы исследования:

КЭМС – мессбауэровская спектроскопия по конверсионным электронам;

МС – мессбауэровская спектроскопия в геометрии "на поглощение" с регистрацией гамма – квантов;

МРС – магнетронная распылительная система;

РФА – рентгенофазовый анализ;

РОР – резерфордовское обратное рассеяние протонов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колачев, Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов /Б.А. Колачев, В.И. Елагин, В.А. Ливанов. Учебник для вузов. – 3-е изд. Москва: МИСИС, 1999. -416 стр.

2. Lawrence, A. Ion Implantation for Semiconductor Doping and Materials Modification. Reviews of Accelerator Science and Technology /A.Lawrence, Justin M. Williams and Michael I. Current, -2012. -Pp.11-40.

3. Прохоров, А.М. Ионная имплантация /А.М. Прохоров. Физическая энциклопедия. Т. 2 — Москва: Советская энциклопедия, 1990. С. 197–199.

4. Хирвонен, Дж. Ионная имплантация /Дж. Хирвонен. – Москва: Металлургия, 1985. -392с.

5. Алов, Н. Влияние ионной имплантации кислорода на состав поверхностных слоев молибдена /Г.Б. Петров, Г.А. Григорьев 1987. Поверхность. №3 с.100-105

6. Ishkov, V.N. Relative ion Fe, C and O abundances in quiet time particle fluxes in the 23 SC /V.N. Ishkov, M.A. Zeldovich, K. Kecskeméty, Yu. I. Logachev //Advances in Space Research. Vol. 50, Issue 6, 15 September 2012, Pp757-761

7. Ивановский, Г.Ф. Ионно-плазменная обработка материалов /В.И. Петров. — Москва: Радио и связь, 1986. — 232 с.

8. Насыров, Ш.Г. Особенности создания и использования ионно-плазменных покрытий /Ш.Г. Насыров Москва: Машиностроитель, 1999. №11,С.54-55.

9. Данилин, Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок /Б.С. Данилин — Москва: Энергоатомиздат, 1989. — 328 с.

10. Коломыцев, П.Т. Высокотемпературное защитное покрытие для никелевых сплавов /П.Т. Коломыцев -М.: Металловедение, 1991.-240с.

11. Создание новых технологии упрочнения поверхностных слоев жаропрочных сплавов методом ионной имплантации: отчет о НИР / Кадыржанов К.К., Туркебаев Т.Э. -Алма-Ата: ИЯФ. 1991. -254с.

12. Кадыржанов, К.К. Применение термодинамического подхода и ионных технологии к решению проблемы химической совместимости жаростойких поверхностных слоев с жаропрочными материалами на примере никель хромовых сплавов /К.К. Кадыржанов, Т.Э. Туркебаев, А.Л. Удовский. ДАН – 1993, Т.331, № 4. -С.434-438.

13. Удовский, А.Л. Способ получения покрытий, термодинамически совместимых с конструкционными материалами А.С. №17-30865 //Удовский А.Л., Кадыржанов К.К., Туркебаев Т.Э., Тулеушев Ю.Ж., Югай Н.Ф. 3 января 1992 г.

14. Кадыржанов, К.К. Ионные технологии многослойных металлов материаловедения /Туркебаев Т.Э., Удовский А.Л. «Вакуумная техника и технологии». Алма-Ата. -1992. Т.2, №5,6. -С.3-11

15. Кадыржанов, К.К. Термодинамический подход к созданию устойчивых поверхностных слоев методом ионной имплантации /Туркебаев Т.Э., Удовский А.Л. //Тез. 1-го Всесоюзного семинара «Структурно-морфологические основы модифицированных материалов методом нетрадиционной технологий». - Обнинск, -1991. -С.17.

16. Удовский, А.Л. Физико-химические принципы создания стабильных многослойных металлических материалов. Применение к никель-хром-алюминиевым сплавам. /Удовский А.Л., Кадыржанов К.К., Туркебаев Т.Э. //ДАН-1994, Т.338, №4. -с.477-481.

17. Кадыржанов, К.К. Ионные технологии создания стабильных многослойных металлических материалов /Кадыржанов К.К, Туркебаев Т.Э., Удовский А.Л. //Изв. РАН. Серия физическая. - 1994, Т.58, №3. -С.199-205.

18. Кадыржанов, К.К. Физические основы ионных технологий создания многослойных металлических материалов /Кадыржанов К.К., Туркебаев Т.Э., Удовский А.Л.-Алматы, 2001.-315с.

19. Кадыржанов, К.К. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов /Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д., Русаков В.С., Туркебаев Т.Э. – М.: МГУ, 2005. – 640с.

20. Kadyrzhanov, K.K. Diffusion and phase formation in thin two-layer Fe-Be films after subseguent isochronous annealing /Kadyrzhanov K.K., Rusakov V.S., Turkebaev T.E., Kerimov E.A., Lopuga A.D. //Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 2001. v. 174, -pp. 463-474.

21. Kadyrzhanov, K.K. Mossbauer study of thin iron film beryllization. /Kadyrzhanov K.K., Rusakov V.S., Turkebaev T.E., Vereschak M.F., Kerimov E.A., Plaksin D.A. // Kluwer Academic Publishers 2002. v. 141, -pp. 453-457.

22. Русаков, В.С. Физическая модель процессов диффузии и фазообразования в бинарных слоистых системах /Русаков В.С., Кадыржанов К.К., Туркебаев Т.Э., Плаксин Д.А., Жанкадамова А.М. // Поверхность. Физика, химия, механика. 2006, №1. с. 33–40

23. Кадыржанов, К.К., Компьютерное моделирование механизма термической стабилизации слоистых систем железо-бериллий /Кадыржанов К.К., Туркебаев Т.Э., Русаков В.С., Плаксин Д.А., Жанкадамова А.М., Кислицин С.Б., Енсебаева М.З. // Вестник НЯЦ РК. 2003. №4. -С.32-38.

24. Коган, Б.И. Бериллий /Коган Б.И., Капустинская К.А., Топунова Г.А. – М.: Наука, 1975. - 371с.

25. Бочвара, А.М. Бериллий и его сплавы. /А.М. Бочвара, А.К. Трапезникова. – М., ГНТИ, 1931. – 301 с.

26. Laissus, J. Cementation of iron and ferrous alloys by beryllium. //C.r. Acad.Sci., 1934. v.199. -p.1408-1410.

27. Laissus, J. Cementation of iron and iron alloys by beryllium. / Laissus J. Rev. Metallurgie, 1935. v.32.- p.293-301.

28. Laissus, J. Diffusion of beryllium in ferrous alloys. //Bull. Assa. Techn. Founderie, 1937. v.11. -p.132-141.

29. Гаев, И. Сплавы системы железо-бериллий. /Соколов Р.С. Металлургия, 1937. №4 (88). -С.42-48.

30. Папиров, И.И. Структура и свойства сплавов бериллия: Справочник. /И.И. Папиров- М.: Энергоиздат, 1981. - 368 с.

31. Лидин, Р. А. Химические свойства неорганических веществ / В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. — «Химия», 2000. — С. 286.

32. Шевелев, Л.Н. Мировое производство стали в 1997 г. /Л.Н. Шевелев //Электрометаллургия (Россия). 1998. №0. —С.38-40.

33. Френкель, Я.И. Введение в теорию металлов / Я.И. Френкель. – Л.: Наука, 1972. – 424 с.

34. Алехин, В.П. Структура и физические закономерности деформации аморфных сплавов /В.П. Алехин, В.А. Хоник. – М.: Металлургия, 1992. – 286 с. 3.

35.Гуров, К.П. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах /Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Ю.Э. Москва: Наука. 1981. -350с.

36. Бокштейн, Б.С., Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. /Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. – М.: Металлургия, 1974.-279с.

37. Donze, G. Diffusion et sulubilite du fer dans le beryllium Le Hazif R., Maurice F. / Donze G, Acad. Sci. 1962. V.254. -P.2328-2330.

38. Naik, M.C. Diffusion of iron and silver in beryllium / Naik M.C., Dupony J.M., Adda Y. //Mem. Sci. Rev. Met. 1966. V.63. -P.1034-1042.

39. Григорьев, Г.В. Диффузия бериллия в железе и никеле /Павлинов Л.В. //ФММ. 1968. Т.25. -С.836-839.

40.Удовский, А.Л. Известия АН СССР /А.Л. Удовский Сер. Металлы-1991. №4.-С.34.

41. Быковский, Ю.А. Ионная и лазерная имплантация металлических материалов. /Быковский Ю.А., Неволин В.Н., Фоминский В.Ю. М.: Энергоатомиздат, 1991.-235с.

42. Комаров, Ф.Ф. Доклады АН БССР /Комаров Ф.Ф., Пилько В.В., Тишков В.С, 1987, т.31. -с.219.

43. Wegmann, J. The historical development of ion implantation, in book: Ion implantation, Science and Technology /Wegmann J., Ed.by Ziegler J.F., Orlando, San Diego, New York: Academic Press, 1984. -Pp.3-49

44. Симонов, В.В. Оборудование ионной имплантации /Симонов В.В., Корнилов Л.А., Шашелев А.В., Шокин Е.В. Москва: «Радио и связь», 1988. -183с.

45. White, N.R. Ion beam technology for production vlsi/ulsi semiconductor doping, in book: Ion implantation and ion beam equipment. / White N.R.,Ed. By Karpuzov D.S., Katardjiev I.V. New Jersey, London, 1991. -Pp.244

46. Школьник, В.С. Создание междисциплинарного научно-исследовательского комплекса в ЕНУ им.Л.Н. Гумилева—шаг к современным наукоемким технологиям /Школьник В.С., Жолдасбеков М.Ж., Кадыржанов К.К., Иткис М.Г., Дмитриев С.Н.– Алматы, 2003.-125с.

47. Кадыржанов, К.К. Комплекс ядерно-физических установок и экспериментальных устройств ИЯФ НЯЦ РК. /Кадыржанов К.К., Батырбеков Г.А., Борисенко А.Н., Дуйсебаев А.Д., Жотабаев Ж.Р., Лысухин С.Н., Максимкин О.П., Тулеушев А.Ж. Результаты научных исследований. – Алматы, 2009. -185 с.

48. Симонов, В.В. Оборудование ионной имплантации /Симонов В.В., Корнилов Л.А., Шашелев А.В., Шокин Е.В. – М.: «Радио и связь», 1988. -183с.

49. Felch, S.B. Powel R.A. Nucl.Instr.Meth. 1987. v.B21. - Pp.486.

50. Данилин, Б.С. Магнетронные распылительные системы /Данилин Б.С., Сырчин В.Н. – М.: Радио и связь, 1982. -72с.

51. Майселла, Л. Технология тонких пленок /Майселла Л. Справочник-М.: Советское радио, 1977. -664с.

52. Ершов, А.В. Напыление тонких пленок методом испарения в вакууме /Ершов А.В., Машин А.И. – Н. Новгород, ННГУ, 1993. -17с.

53. Иркаев, С.М. Ядерный гамма-резонанс /Иркаев С.М., Кузьмин Р.Н., Опаленко А.А. – М.: Изд-во Моск. университета, 1970.-С. 65

54. Белозерский, Г.Н. Мессбауэровская спектроскопия, как метод исследования поверхности /Белозерский Г.Н. - М.: Энергоатомиздат. 1990. - 352с.

55. Винтайкин, Б.Е. Практика эффекта Мессбауэра /Винтайкин Б.Е., Горьков В.П., Кузьмин Р.Н. – М., МГУ, 1987. – 160с.

56. Литвинов, В.С. Ядерная гамма -резонансная спектроскопия. /Каракишев С.Д., Овчинников В.В. – М., Металлургия, 1982. – 144с.

57. Вертхейм, Г. Эффект Мессбауэра. /Г.Вертхейм – М., Мир, 1966. – 172с.

58. Шпинель, В.С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах /В.С. Шпинель – М., Наука, 1969. – 408с.

59. Rusakov, V.S. Program Complex Mössbauer MSTools - LAKAME'92 /V.S. Rusakov, N.I. Chistyakova //Buenos Aires, Argentina, 1992. № 7-3.

60. Русаков, В.С. Восстановление функций распределения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров локально неоднородных систем. /В.С. Русаков. Известия РАН. Серия физическая. 1999. Т.63. №7. -С.1389-1396.

61. Русаков, В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем /В.С. Русаков. Алматы. 2000. -430с.

62.Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. /Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Пособие для вузов. – 4 изд. – М.: МИСИС, 2002. – 360 с.

63. Русаков, А.А. Рентгенография металлов /А.А. Русаков.-М.: Атомиздат,1977. -480с.

64. Недра, Л. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов /Л. Недра 1975. – С. 99-133.

65. Arafah, D.E. Analysis by Rutherford backscattering spectrometry /Arafah D.E. University of Jordan, Amman, 1997.

66.Chu, Wei-Kan Backscattering spectrometry /Mayer J.W., Nicolet Marc-A. Academic Press, New York, 1978.

67. Neumann, J.P. Bull. Alloy Phase Diagrams. /Zhong T., Chang Y.A. 1984. V. N2. -P. 136-140.

68. Смирягин, А. П. Промышленные цветные металлы и сплавы. /Смирягина Н. А., Белова А. В. 3-е изд. — Металлургия, 1974. — С. 321. — 488 с.

69. Архипов,В. В. Технология металлов и других конструкционных материалов /В.В.Архипов.Москва «Высшая школа», - 1968

70. Воскобойников, В. Г. Общая металлургия /В.Г. Воскобоиников М.: -Металлургия, - 1985. С. 20-29

71. Дальский, А. М. Технология конструкционных материалов. /А.М. Дальский– М.: «Машиностроение», - 1985 С. 26-30

72. Шевелев, Л.Н. Мировое производство стали в 1997 г. /Л.Н. Шевелев Электрометаллургия (Россия). 1998. №0. —С.38-40.

73. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. /Н.П.Лякишев Машиостроение, 1996-2000 г. с.55

74. Шухардина, С.В. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди /С.В. Шухардина. Наука, 1979 г. с.75

75. Банных, О. А. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа /Будберг П.Б., Алисова С. П. Металлургия, 1986 г. с.33

76. Вол, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. /А.Е. Вол. Т.2. М.: 1962. -С.665-685

77. Barradas, N.P. Simulated annealing analysis of Rutherford backscattering data Appl. // N.P. Barradas, C. Jeynes, R.P. Webb. Phys. Lett. - V. 71, № 2. - P. 291-293.

78. Kuterbekov, K.A**.** Investigation of structure and properties of barrier layers in metals (Fe, Cu) at low temperatures / K.A**.** Kuterbekov, S.A. Nurkenov, S.B.Kislitsin, T.A.Kuketaev and A.K. Tusupbekova. Russian Physics Journal, 2016 Vol.59, No.7.Pp.978–983. DOI 10.1007/s11182-016-0863-z Tomsk

79. Линчевский, Б.В. Вакуумная металлургия стали и сплавов /Б.В. Линчевский. – М.: Металлургия, 1970 г. – 257 с.

80.Гопкинс, Б. Окисление металлов /Б.Гопкинс Изд. Первое. Металлургия». М.: 1960

81.Эдстрем, И.О. Проблемы современной металлургий /И.О. Эдстрем 1955 г. -с.105

82. Перепежко, Д.Ж. Применение метастабильных фазовых диаграмм для процессов скоростного затвердевания /Д.Ж. Перепежко, В.В. Буттингер «Диаграммы фаз в сплавах» Мир, 1986 г. 272 с.

83. Банных, О.А. Диаграмма состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа /О.А.Банных, М.Е. Дрица. Справочник. –М.: Металлургия, 1986

84. Кубашевский, О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа»/ О.Кубашевский -М.: Металлургия 1985. - 182с.

85. Григорович, В.К. Электронное строение и термодинамика сплавов и железа. - /В.К. Кубашевский М.: Наука, 1970. -292с.

86. Ван Флек, Л. Теоретическое и прикладное материаловедение /Л. Ван Флек М.: Атомиздат, 1975. -472с.

87. Вишняков, Я.Д. Дефекты упаковки кристаллической структуры /Я.Д.Вишняков М.: Металлургия. 1970. -215с.

88. Аренц, Р.А. ФММ. /Аренц Р.А., Максимов Ю.В., Суздалев И.П., Имшенник В.К., Крупянский Ю.Ф. 1973. т.36. -С.277-285.

89. Нуркенов, С.А. Создание барьерного слоя в металлах (Cu, Fe) и сплаве 12Х18Н10Т методом ионной имплантации /С.А.Нуркенов, Т.А. Кукетаев, К.А. Кутербеков, С.Б. Кислицин. Материалы международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы и инновационные тенденции современной науке и образовании». 26-27 января 2017 год, г. Туркестан, РК. -С.67-70

90. Нуркенов, С.А. Влияние имплантированных ионов кислорода на термически индуцированные процессы в слоистой системе железо-бериллий. /Нуркенов С.А., С.Б. Кислицин, В.С. Русаков, К.К. Кадыржанов. Вестник НЯЦ. Вып. 3 – 2007. – С. 37 - 44.

91. Кутербеков, К.А. Исследование структуры и свойств барьерных слоев в металлах (Fe, Cu) при низких энергиях /К.А. Кутербеков, С.А. Нуркенов, С.Б. Кислицин, Т.А. Кукетаев, А.К. Тусупбекова. Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Т.59. – №7. – С.59 – 64.

92. Минкевич, А.Н. Бериллизация стали. Конструкционные материалы /А.Н.Минкевич – М., Советская энциклопедия, 1964. – Т.1. – С.116-117.

93. Бернштейн, М.Л., Строение диффузионного слоя бериллизованной стали /М.Л.Бернштейн, В.Б. Кишиневский. Известия АН СССР.ОТН, 1957, 2. -С.144-145.

94. Гаев, И.С. Сплавы системы железо-углерод-бериллий. /И.С. Гаев, Соколов Р.С. Металлург, 1937, №6 (88). -С.11-20.

95. Альтовский, Р.М. Защита нержавеющей стали от взаимодействия с бериллием. /Альтовский Р.М. Васина Е.А. Атомная энергия. 1975. Т.38. Вып.5. -С.333-334.

96. Шатинский, В.Ф. Насыщение стали 1Х18Н9Т бериллием и коррозионная стойкость покрытия в расплаве лития /В.Ф. Шатинский, Збожная О.М. Физико-химическая механика материалов, 1972. Т.8. Вып.5. -С.59-62.

97. Збожная, О.М. О перераспределении основных компонентов стали 1Х18Н9Т после бериллизации и испытаний в потоке лития /Збожная О.М. и Борисов Е.В. Физико-химическая механика материалов. 1974. Т.10. Вып.3. -С.64-67.

98. Laissus, J. Cementation of iron and ferrous alloys by beryllium. / Laissus J. C. Acad.Sci., 1934, v.199. -Pp.1408-1410.

99. Прокошкин, Д.А. Диффузия бериллия в железо и сталь. /Д.А. Прокошкин и Усов А.Ф. Труды Моск. института стали, 1939, т.13, -С.236-255.

100. Конторович, И.Е. Диффузия бериллия в железо и сплавы. /Конторович И.Е. Металлург, 1937, №6 (90). -С.21-30.

101. Парфенов, В.А. Применение окиси бериллия для бериллизации стали. /В.А. парфенов. МиОМ. 1956, №3. -С.17-19.

102. Папиров, И.И. Бериллий: наука и технология. /И.И. Папиров, Г.Ф. Тихинский. – М., Металлургия, 1983. – 624с.

103. Аржаный, П.М. Исследование структуры и фазового состава диффузионных покрытий сплава хрома кремнием и бериллием /Аржаный П.М. и Беляков Л.Н. Известия АН СССР. ОТН, 1958, 2. -С.149-152.

104. Уманский, Я.С. Влияние добавок никеля на фазовый состав железобериллиевых сплавов /Уманский Я.С.и Шевкун И.Г. Известия АН СССР. Металлы, 1967, т.1. -С.145-146.

105. Raub, E. Vereinbarkeit der Metalle. /Plate W. Z. Metallkunde, 1951, Bd.42, №3. -P.76-89.

106. Stubbington, C.A. High tensile stainless steels containing beryllium. / Stubbington C.A. Wirth A. J. Iron and Steel Inst., 1972, 210, №7. -Pp.506-514.

107. Baird, J.D. Compatibility of beryllium with other metals used in reactor. / Baird J.D., Geach G.A. and Knapton A.G. In: Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, held in Geneva, 1958, v.5. -Pp.328-333.

108. Oesterheld, G. User die legierungen des berylliums mit Aluminium, Kupfer, Silber and Eisen» //Z. Anord. U.Alldem. Chem. 1916. Bd 97. - P. 14.

109. Nurkenov, S.A. Investigation of structure and physicomechanical properties of buried barrier nanolayers produced by oxygen implantation by the DC-60 accelerator. /S.A. Nurkenov, K.A. Kuterbekov, S.B. Kislitsin, К.К. Kadyrzhanov, V.S. Rusakov //International meeting on nuclear spectroscopy and nuclear structure NUCLEUS-2009 Fundamental problems and applications of nuclear physics: from space to nanotechnologies. Vol. 42.

110. Бочвар, А.М. «Бериллий и его сплавы» /Бочвар А.М., Трапезников А.К. Москва. ГНТИ. 1931.с.58.

111. Папиров, И.И. Структура и свойства сплавов бериллия /И.И. Папиров. М.: Энергоиздат 1981. - 368с.

112. Папиров, И.И. «Бериллий в сплавах». /Папиров И.И. Справочник. Москва, “Энергоатомиздат”, 1986. -184с.

113. Папиров, И.И. Бериллий: наука и технология. /Папиров И.И., Г.Ф. Тихинский– М., Металлургия, 1983. – 624с.

114. Минц, Р.И. Мессбауэровское исследование деформированного мартенсита в сплаве железо – никель – хром - углерод. /Минц Р.И., Семенкин В.А. Украинский физический журнал, 1975, 20(4). -С.596-599.

115. Коган, Б.И. Редкие элементы. /Коган Б.И., Капустинская К.А. – М., Гиредмет, 1970, вып.5. -с. 101 - 111.

116. Лариков, Л.Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Спр. Диффузия в металлах и сплавах. /Лариков Л.Н., Исаичев В.И. Киев. Наукова Думка.1987. - С.120-145.

117. Kadyrzhanov, К.К. Influence of implanted oxygen on the kinetic of thermally induced phase transition in lamellar iron-beryllium system. / К.К. Kadyrzhanov, V.S. Rusakov, S.A. Nurkenov, S.B. Kislitsin. The Fourth Eurasian conference on nuclear science and its Application Okt. 31-nov.3, 2006 Baku. - Pp. 84-89.

118. Нуркенов, С.А. Влияние имплантационного слоя кислорода на процессы диффузии и фазовых превращений в системе железо-бериллий. /Нуркенов С.А., В.С. Русаков, К.К. Кадыржанов, В.И. Антонюк, С.Б. Кислицин. //Вестник КазНУ. Алматы. №1(23). -2007г. - С. 102-109.

119. Nurkenov, S.A. Thermally induced processes in lamellar system iron-beryllium in the presence of implanted oxygen ions. / S.A. Nurkenov, S.B. Kislitsin, V.S. Rusakov, K.K. Kadyrzhanov. Вестник ЕНУ имени Л.Н. Гумилева. Астана. 2008 г. №2 (62) - с. 122 - 130.

120. Кутербеков, К.А. Исследование структуры и свойств барьерных слоев в металлах (Fe, Cu) при низких энергиях. / К.А.Кутербеков, С.А. Нуркенов, С.Б. Кислицин, Т.А. Кислицин, А.К. Тусупбекова. Известия высших учебных заведений. Физика. Т.59, №7 2016г. стр.59-64. г. Томск.

121. Кутербеков, К.А. Исследование кинетики процессов диффузии и фазообразоования в слоистой системе железо-бериллий. /К.А. Кутербеков, С.А. Нуркенов, С.Б. Кислицин, Т.А. Кукетаев, Т.Н. Нурахметов. Известия высших учебных заведений. Физика. Т.59, №10 2016г. стр.67-71. г. Томск.

122. Yagisava, K. The Mössbauer Studies of the Decomposition and Ordering in Fe-23 at % Be Alloy Aged at 300°C. /K.Yagisava. Phys. Stat. Sol. (a) 1973. V.18. -Pp. 589-596.

123.Кадыржанов, К.К. Кинетика процессов диффузии и фазовых превращений в системе железо-бериллий с имплантированным слоем кислорода. /К.К. Кадыржанов, В.С. Русаков, С.А. Нуркенов, С.Б. Кислицин. 7-ая международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», Минск, Беларусь. 26-28 сентября ВИТТ-2007. -С. 192-194.

124. Kuterbekov, K.A. Investigation of structure and properties of barrier layers in metals (Fe, Cu) at low temperatures. /K.A. Kuterbekov, S.A.Nurkenov, S.B.Kislitsin, T. A. Kuketaev and A. K. Tusunbekova. Russian physics journal. 2016 Vol.59 №7 pp.978-983

125. Нуркенов, С.А. Влияние барьерного слоя на процессы диффузии и фазообразования в системе Fe-Be /С.А. Нуркенов, Т.А. Кукетаев (Көкетай), К.А. Кутербеков, С.Б. Кислицин. Сборник трудов международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы и инновационные тенденции современного образования и науки». 26-27 января 2017год, г. Туркестан, Республика Казахстан. –С.25-28

126. Прохоров, А.М. Физическая энциклопедия /А.М. Прохоров, Д.М. Алексеев, А.М. Балдин, А.М.Бонч-Бруевич, А.С.Боровик-Романов. — М.: Сов. энциклопедия. Т.1. Аронова — Бома эффект — Длинные линии. 1988. 704 с.

127. Ohta, K. Mössbauer effect and magnetic properties of Iron-Beryllium compounds. – Journal of Applied Physics /Ohta K. 1968, v.39, №4. -Pp. 2123-2126.

128. Нуркенов, С.А. Влияние имплантационного слоя кислорода на процессы диффузии и фазовых превращений в системе железо-бериллий. /Нуркенов С.А., В.С.Русаков, К.К. Кадыржанов, В.И. Антонюк, С.Б. Кислицин. Вестник КазНУ. Алматы. №1(23). -2007г. - С. 102-109.

129. Nurkenov, S.A. Kinetic of diffusion processes and phase transformations in lamellar system iron-beryllium with implanted oxygen. /S.A. Nurkenov, V.S. Rusakov, К.К. Kadyrzhanov, S.B. Kislitsin. International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect. Kanpur, INDIA. T1. -2007. - P16.

130. Нуркенов, С.А. Влияние имплантированных ионов кислорода на термически индуцированные процессы в слоистой системе железо-бериллий. /С.А.Нуркенов, С.Б. Кислицин, В.С. Русаков, К.К. Кадыржанов //Вестник НЯЦ. Вып. 3. – 2007. – С. 37 - 44.