

## ДВОЙНАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ ИОНОВ ГАЗОВ И МЕТАЛЛОВ В NiTi

А.Д. Погребняк<sup>1,6)</sup>, А.П. Кобзев<sup>2)</sup>, Н. Левинтант<sup>3)</sup>, Н.К. Ердубаева<sup>4)</sup>, С.Н. Братушка<sup>1,6)</sup>,  
Л.В. Маликов<sup>1,6)</sup>, О.П. Кульментьева<sup>1)</sup>, Б.П. Гриценко<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Сумский институт модификации поверхности, а/я 163, Сумы, 40030, Украина;  
e-mail: [apogrebniak@simp.sumy.ua](mailto:apogrebniak@simp.sumy.ua);

<sup>2)</sup> Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская обл., Россия;

<sup>3)</sup> Division Surface Layer, Institute of Fundamental Technological Research, PAS, 00-049 Warsaw,  
Swietokrzyska 21, Poland;

<sup>4)</sup> Восточно-Казахстанский государственный технический университет (ВКГТУ),  
г. Усть-Каменогорск, Казахстан;

<sup>5)</sup> Институт прочности и материаловедения РАН, Томск, Россия

<sup>6)</sup> Отдел пучковой модификации поверхности, Г.В. Курдюмова Институт металлофизики  
НАН Украины, Сумы

С помощью Резерфордского обратного рассеивания ионов (RBS) гелия и пучка протонов исследованы профили ионов N при высокодозной ионной имплантации ( $10^{18}$  см<sup>-2</sup>) до и после последующей имплантации ионов Ni дозой  $5 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Обнаружено появление двух максимумов концентрации ионов азота, вследствие "встраивания" профиля ионов Ni между максимумами, чего не наблюдается при моноимплантации ионов N (или двойной имплантации ионов N и W). Из-за возникновения остаточных сжимающих напряжений, в области страглинга ионов Ni, ионы азота диффундируют (выдавливаются) в область остаточных растягивающих напряжений. Рельеф поверхности образцов NiTi представлен в виде множества кратеров различных размеров, вследствие распыления поверхности за счет последовательной имплантации высоких доз ионов N и Ni.

При имплантации ионов N с последующим внедрением ионов металлов W и Zr профили концентрации не имеют особых отличий от предсказанных теорией, а максимальная концентрация ионов N составляет около 40 ат.% при концентрации ионов W около 9 ат.% и Zr около 6,5 ат.%. На поверхности образца обнаружена высокая концентрация кислорода. Последовательная имплантация ионов Ni и Fe дозой  $5 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup> приводит к пиковой концентрации Fe – около 14 ат.%, а концентрация Ni составляет 6 ат.%. В то же время и максимальная концентрация ионов всего азота около 30 ат.%

### Введение

Как известно [1, 2], прохождение ионов средних энергий через твердое тело сопровождается их рассеиванием на атомах матрицы и электронах, которое приводит к торможению и изменению направления движения ионов, смещению атомов кристаллов из узлов решетки, накоплению примеси в мишени, распылению поверхности материала, атомному перемешиванию, формированию профиля распределения имплантированных ионов, образованию новых фаз, что оказывает существенное влияние на их физико-механические и химические свойства [1-4].

Использование высокодозной и интенсивной имплантации приводит к смещению максимума профиля концентрации имплантированных ионов ближе к поверхности, за счет усиления процессов распыления [3,4]. Под высокодозной и интенсивной имплантацией мы понимаем такую имплантацию ионов, при которой скорость набора дозы составляет порядка  $10^{16}$  см<sup>-2</sup>/min, а концентрация имплантированных ионов составляет десятки, вплоть до 100 и более атомных процентов [5-7], при этом плотность ионного тока на мишени составляет от единиц до десятков миллиампер при длительности импульса 100-200 мкс.

Применение интенсивной и высокодозной имплантации ионов приводит к увеличению глубины проникновения ионов (в первую очередь ионов N), значительному увеличению процесса распыления поверхностного слоя, смещению максимума, изменению формы профиля концентрации и многим другим процессам, которые неярко выражены при низкоинтенсивной ионной имплантации и малых дозах внедрения (единицы атомных про-

центров) имплантируемых ионов [1,2, 5-7]. С другой стороны, сплавы на основе NiTi относятся к группе материалов, в которых высокотемпературная фаза с В<sub>2</sub> структурой испытывает структурно-фазовое превращение сдвигового или мартенситного типа при изменении температуры или воздействии внешнего напряжения [8].

Наряду с эффектами мартенситной неупругости в процессе атомно-кристаллической перестройки в сплавах на основе NiTi изменяется состояние их поверхности, обусловленное сложным строением мартенситной фазы [8, 9], следствием которого является развитый мартенситный рельеф со значительным количеством границ раздела различного типа (внутри и межфазных, двойниковых и т.д.), что должно отражаться не только на электрохимических, коррозионных свойствах, но и на свойствах пластичности и прочности этих материалов [8,9]. Метод ионной имплантации поверхности, как способ поверхностного легирования может эффективно повлиять на структурные параметры и стабильность В<sub>2</sub> фазы в приповерхностных слоях и, следовательно, на целый комплекс ее свойств и характеристик – на температуру МП (мартенситного перехода) и параметры мартенситной неупругости (ЭПФ или сверхпластичности), обеспечивая иной характер изменения деформационного рельефа, условий трещинообразования, электрохимических и коррозионных свойств [8, 10, 11].

Проведенные в работах [2, 4, 12, 16-18] исследования свидетельствуют об уменьшении значения коэффициента трения с ростом дозы бомбардируемых ионов N<sup>+</sup> при энергии 40 кэВ для систем Ti-Al; Ti-Mo; Ti-Ni. Для систем Ti-Au облу-

чение дозой  $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  приводит к незначительному увеличению коэффициента трения, однако увеличение дозы до  $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  уменьшает его значение примерно на 40% по сравнению с исходным образцом, и, как считают авторы, такое изменение коэффициента трения связано с упрочнением материала и снижением величины адгезионного взаимодействия.

В работах [4, 5] было показано, что двойная имплантация в титановые сплавы Cu-Ni; Fe-Zr приводит к изменению микротвердости, что связано в первую очередь с упрочнением поверхностных слоев за счет образования мартенситных фаз и мелкодисперсных карбидов и оксикарбидов. Опубликованы работы [7, 17, 18], в которых при имплантации ионов Hf в титановые сплавы было обнаружено увеличение усталостной прочности почти на 80% по сравнению с исходными образцами. В середине 90-х годов было показано, что имплантацией C, N, B удается повысить циклическую долговечность сплава Ni-6% Al-4% V в 4-5 раз за счет изменения механизма зарождения трещин (т.е. наоборот, торможение движения дислокаций и роста трещин).

Поэтому двойная имплантация в NiTi ионов N и Ni будет представлять особый интерес, из-за того, что имплантация ионов Ni изменяет эквивалентность сплава. Наряду с этим ионы Ni вместе с ионами N упрочняют поверхностный слой и, соответственно, модифицируют физико-механические и химические свойства, а имплантация ионов W-Zr; W-Mo после имплантации ионов азота позволяет сформировать в приповерхностном слое нитриды W и Zr с Mo, а также карбонитриды за счет остаточной атмосферы в камере ускорителя, что также предполагает улучшение свойств.

В связи с этим, задачей данной работы являлось исследование физико-химических свойств NiTi в результате двойной имплантации, с использованием высокоинтенсивных источников ионов с высокими дозами внедрения (имплантации) от  $5 \times 10^{17}$  до  $10^{18} \text{ см}^{-2}$ .

### Методы анализа и условия обработки образцов

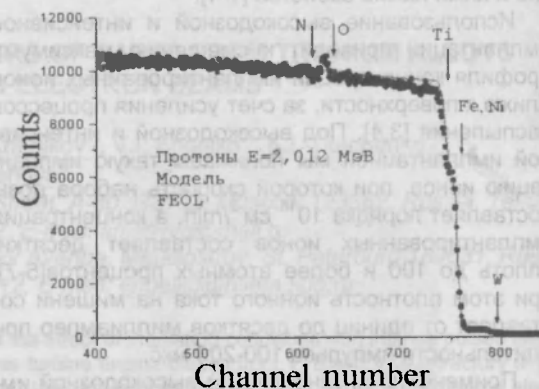
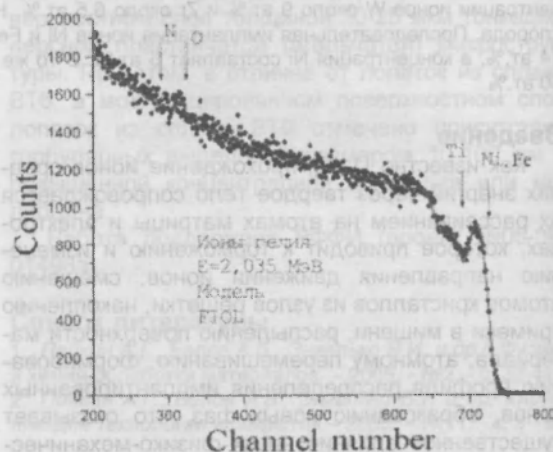
Использовались образцы NiTi (nitinol) размером  $5 \times 20 \times 1 \text{ мм}$ , полированные. Имплантация ионов азота проводилась на стандартном полупромышленном ускорителе газовых ионов с энергией около 60 keV, а доза имплантации составляла от  $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  до  $10^{18} \text{ см}^{-2}$ . Имплантация ионов Ni проводилась на вакуумно-дуговом источнике "Диана" с напряжением около 60 kV. Доза имплантации не превышала  $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  и температура подложки не превышала  $250^\circ\text{C}$ . Облучение проводилось в вакууме  $\approx 10^{-3} \text{ Па}$ . Длительность импульсов 200  $\mu\text{s}$ , частота следования импульсов 50 Hz. Для анализа использовался пучок ионов гелия с энергией 2,297 MeV и пучок протонов с энергией 2,348 MeV, энергетическое разрешение детектора 20 keV (ускоритель JINR, Dubna, Moscow Region). Концентрация N в NiTi определялась по "выеданию" в энергетическом спектре. Анализ структуры и рельеф поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе

РЭММА с микроанализатором WDS (Selmi, Sumy).

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 а, б представлены спектры обратного рассеяния ионов (а) (гелия) и протонов (б), и, как видно из этих рисунков, в поверхностном слое после имплантации наблюдается достаточная концентрация азота и кислорода, а также наблюдается характерное "выедание" в спектре, полученном на NiTi, имплантированном последовательно N и Ni. Из этих спектров с помощью стандартной программы [13] из "выедания" спектра была определена концентрация азота и построены профили элементов. Для Ni профиль строился начиная с 50 at.%, эта точка взята в качестве 0 at.%.

Сразу же стало видно (рис.2), что профиль азота имеет двугорбую структуру, т.е. имеет два максимума концентрации, один вблизи поверхности (максимальная концентрация около 36.0 at.%), а второй пик расположен на глубине свыше 100 nm ( $133 \text{ ат.}\cdot\text{А}^2$ ), но с меньшей концентрацией всего 27.0 at.%. В провале, между двумя максиму-



а)

б)

Рис.1. Энергетический спектр Резерфордского обратного рассеяния ионов (РОР)

а) ионов гелия с энергией 2.297 MeV, полученный для образца NiTi после имплантации ионов N дозой  $10^{18} \text{ см}^{-2}$  энергии 60 кэВ и последующей имплантации ионов Ni дозой  $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  с напряжением 60 kV; б) протонов с энергией  $E=2.348 \text{ MeV}$  от того же образца.

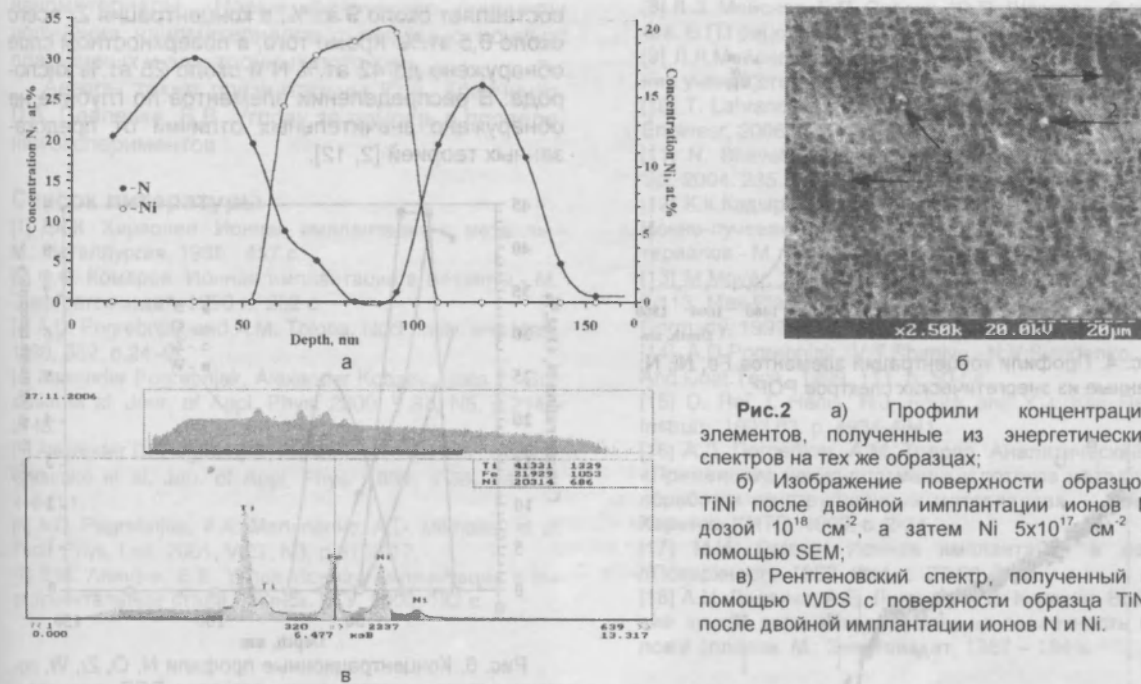


Рис.2 а) Профили концентрации элементов, полученные из энергетических спектров на тех же образцах;

б) Изображение поверхности образцов TiNi после двойной имплантации ионов N дозой  $10^{18}$   $\text{см}^{-2}$ , а затем Ni  $5 \times 10^{17}$   $\text{см}^{-2}$  с помощью SEM;

в) Рентгеновский спектр, полученный с помощью WDS с поверхности образца TiNi после двойной имплантации ионов N и Ni.

мами профиля концентрации N наблюдается максимум концентрации ионов Ni, около 20 at. %.

Предполагаем: из-за того, что Ni не образует соединения с азотом, атомы Ni (ионы) как бы "выдавливают" или "расталивают" ионы N, возможно, за счет высоких внутренних сжимающих напряжений, а ионы азота стремятся в области с остаточными растягивающими напряжениями (см., например, работу [14]). В этой работе было продемонстрировано с помощью компьютерного моделирования, а затем экспериментально было показано в работе [14], где в качестве примесных ионов использовались атомы водорода, и было показано увеличение концентрации водорода в областях с остаточными растягивающими напряжениями.

Как известно, ионы азота очень подвижны, и есть работы, в которых показано, что плазменная ионно-эмерсионная имплантация с низкой энергией ионов азота  $<30$  keV позволяет легировать слои с концентрацией до нескольких атомных процентов на глубины, соответствующие нескольким десяткам  $\mu\text{m}$  (см. ссылки, например, в [7, 15]).

Анализ структуры и морфологии поверхности NiTi после двойной имплантации показывает (рис. 2а), что поверхность покрыта кратерами различных размеров, которые в первую очередь образуются за счет распыления в процессе имплантации. Об этом же свидетельствуют результаты RBS анализа и профили элементов кислорода и углерода, полученные из этих спектров.

Поэтому, если смотреть на профили элементов, то можно увидеть, что концентрация Ti и Ni вблизи поверхности меньше 10 at.%. Микроанализ, проведенный с поверхности образцов NiTi, как локальный, так и интегральный, показал на превышение эквивалентного состава Ni, а азот не обнаружен из-за того, что его атомный вес ниже предела чувствительности данного метода анализа.

На рис. 3 представлен энергетический спектр Резерфордского обратного рассеяния ионов гелия, измеренный для образца NiTi, имплантированного последовательно ионами N с дозой  $10^{18}$   $\text{см}^{-2}$ , а затем ионами W дозой  $5 \times 10^{17}$   $\text{см}^{-2}$ . Как видно из спектра, в нем наблюдается так называемое «выедание», по которому с помощью стандартной программы определен профиль концентрации ионов N.

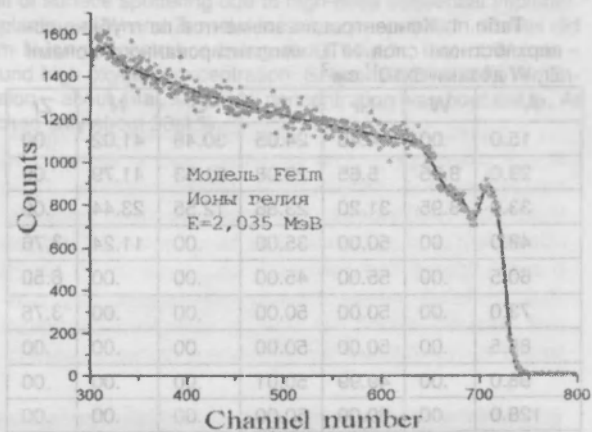


Рис.3. Профили концентрации элементов, полученные из энергетических спектров на тех же образцах

На следующем рисунке (рис. 4) представлены профили концентрации ионов N и W. Как видно из профиля, концентрация N очень высока (свыше 41,2 at. %), а концентрация ионов W около 9 at. %. На поверхности наблюдается высокая концентрация кислорода (из остаточной атмосферы ускорителя).

На рис. 5 представлено изображение поверхности образцов NiTi после двойной имплантации. Как и при имплантации Ni и N, так и в нашем случае (N, W) при имплантации наблюдается харак-

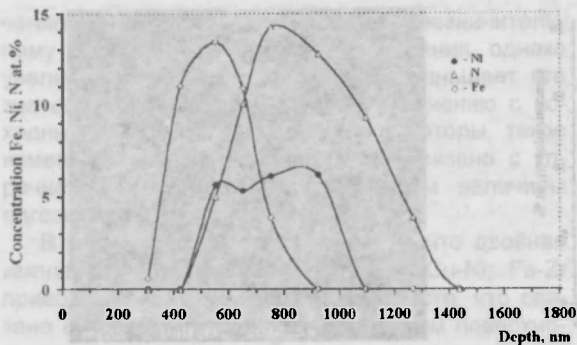


Рис. 4. Профили концентрации элементов Fe, Ni, N, полученные из энергетических спектров POP.

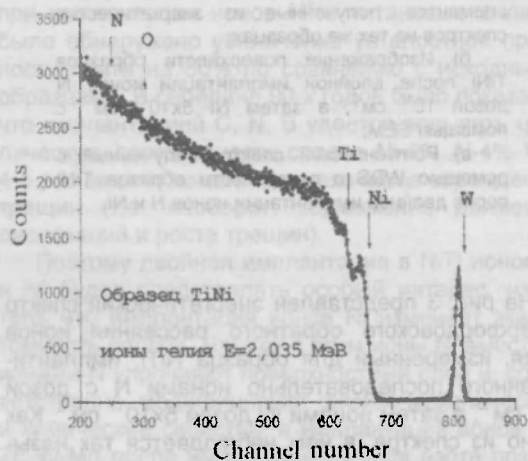


Рис. 5. Энергетический спектр POP, полученный на образце NiTi, имплантированного ионами Zr, W дозами  $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ .

Табл. 1. Концентрация элементов по глубине поверхностного слоя NiTi, имплантированного ионами Zr, W дозами  $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ .

A <sup>2</sup>	W	Ni	Ti	O	N	Zr
15.0	.00	4.45	24.05	30.48	41.02	.00
23.0	8.95	5.65	22.08	21.53	41.79	.00
33.0	8.95	31.20	23.86	12.55	23.44	.00
48.0	.00	50.00	35.00	.00	11.24	3.76
60.5	.00	55.00	45.00	.00	.00	6.50
73.0	.00	50.00	50.00	.00	.00	3.76
85.5	.00	50.00	50.00	.00	.00	.00
98.0	.00	49.99	50.01	.00	.00	.00
128.0	.00	50.00	50.00	.00	.00	.00
161.0	.00	50.00	50.00	.00	.00	.00
187.0	.00	49.84	50.16	.00	.00	.00
213.0	.00	49.89	50.11	.00	.00	.00
10069.8	.00	50.00	50.00	.00	.00	.00

терный рельеф с образованием множества мелких и средних кратеров.

В отдельных точках поверхности был проведен микроанализ (локальный) и интегральный анализ. Как видно из рис. 6, концентрация азота на поверхности находится ниже предела обнаружения микроскопа. На рис. 6 представлены профили имплантированных ионов W и Zr в NiTi и профили сопутствующих элементов O; N. Как видно из рисунка, максимальная концентрация W

составляет около 9 ат.%, а концентрация Zr всего около 6,5 ат.%. Кроме того, в поверхностном слое обнаружено до 42 ат.% N и около 25 ат.% кислорода. В распределении элементов по глубине не обнаружено значительных отличий от предсказанных теорией [2, 12].

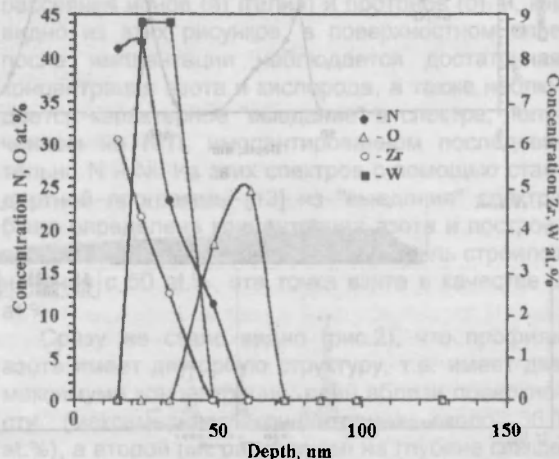


Рис. 6. Концентрационные профили N, O, Zr, W, полученные из энергетических спектров POP, приведенных на рис. 5.

Однако, как мы видим, кислород находится за профилем W, а азот повторяет профили ионов Zr, что говорит о возможности образования нитрида циркония.

В отличие от профиля концентрации азота, сразу после двойной имплантации ионов W и Zr (без отжига), кислород находится на поверхности, см. табл. 1. Из этой таблицы видно, что концентрация кислорода на поверхности доходит до 72 ат.% вследствие невысокого вакуума в камере ускорителя и повышения температуры во время имплантации до 200-250<sup>o</sup>C. После термического отжига при температуре 550<sup>o</sup>C (2 часа) в вакууме, концентрация кислорода уменьшается, а его пик смещается в глубину поверхностного слоя.

## Выводы

Таким образом в статье показано, что двойная имплантация ионов N и Ni в образцы NiTi (нитинол) приводит к образованию сложного (двугорбого) профиля ионов N из-за выдавливания из зоны (области) максимальных энергетических потерь ионов Ni в область остаточных растягивающих напряжений.

При облучении NiTi ионами N и W максимальная концентрация азота составляет около 41,2 ат.%, а концентрация W всего 9 ат.%. Вблизи поверхности наблюдается высокая концентрация кислорода (из-за низкого вакуума в камере ускорителя).

В результате двойной имплантации ионов N и W и N и Ni на поверхности формируется характерный рельеф со множеством кратеров мелких и средних размеров.

## Благодарности

Работа частично финансировалась по проекту НАН Украины «Нанотехнологии, нанопленки и

наноматериалы «Новые физические принципы получения наноматериалов с помощью ионных, плазменных и электронных потоков».

Авторы также признательны Ю.А. Кравченко, П.А. Павленко, В.В. Углову за помощь в проведении экспериментов.

### Список литературы

- [1] Дж.К. Хирвонен. Ионная имплантация в металлы.- М.: Металлургия, 1985. - 457 с.
- [2] Ф.Ф. Комаров. Ионная имплантация в металлы.- М.: Энергоатомиздат, 1990 г., 262 с.
- [3] A.D. Pogrebnjak and A.M. Tolopa. Nucl. Instr. and Meth. 1990, B52, p.24-43.
- [4] Alexander Pogrebnjak, Alexander Kobzev, Boris P. Gritsenko et al. Jour. of Appl. Phys. 2000, V.87, N5, p.2142-2148.
- [5] Alexander D. Pogrebnjak, Alexander P. Kobzev, Boris P. Gritsenko et al. Jap. of Appl. Phys. 1999, V.38, Part2, L 248-251.
- [6] A.D. Pogrebnjak, V.A. Martynenko, A.D. Mikhailiev et al. Tech. Phys. Lett. 2001, V.27, N3, p.615-617.
- [7] В.М. Анищик, В.В. Углов Ионная имплантация в инструментальные стали.- Минск, БГУ, 2000, 182 с.
- [8] Л.Л. Мейснер, В.П. Сивоха, Ю.П. Шаркеев, С.Н. Куликов, Б.П. Гриценко. ЖТФ – 2000, Т.70, в.1. с.32-36.
- [9] Л.Л. Мейснер // Автореферат диссертации на соискание ученой степени д.ф.-м.н. // Томск. 2004. 32 с.
- [10] T. Labrande, C. Abromelt, R. Gotthard Mater. Sci. and Engineer. 2006. A. 438 – 440, p. 521 -526.
- [11] N. Shevchenko. M.-T. Pham. M.F. Maitz Appl. Surf. Sci. 2004. 235. p.126-131.
- [12] К.К.Кадыржанов, Ф.Ф.Комаров, А.Д.Погребняк и др. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов.- М.: МГУ, 2005. 640 с.
- [13] M.Mayer. SIMNRA Users Guide Technical Report IPP 9/113 Max-Planck- Institute fur Plasma Physik, Garching, Germany, 1997.
- [14] A.D.Pogrebnjak, V.T.Shablya, N.V.Sviridenko // Surf. And Coat.Tech., 1999, 111, p. 50-54
- [15] D. Rej, I. Henis, R.J. Fouck and Y.J. Kim Rev. Sci. Instrum. 1992.63. p. 4934-4941.
- [16] А.Д. Погребняк, А.М. Толопа. Аналитический обзор «Применение ионно-плазменных потоков металлов для обработки конструкционных материалов». – Препринт. Харьков, ХНТО. 1990, с. 2-34.
- [17] М.И. Гусева. Ионная имплантация в металлы //Поверхность, 1982 - №4, с. 27-50.
- [18] А.Н. Диденко, А.Е. Лигачев, И.В. Куракин. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов. М.: Энергоиздат, 1987 – 184 с.

## DUPLEX IMPLANTATION GAS AND METALL IONS IN NiTi

A.D. Pogrebnjak, A.P Kobzev, N. Levintant, N.K Erdybaeva, S.N. Bratushka, L.V. Malikov, O.P. Kul'ment'eva, B.P. Gritsenko

Using the Rutherford helium ion back scattering (RBS) and a proton beam we investigated the profiles of N ions under high-dose ion implantation ( $10^{18} \text{cm}^{-2}$ ) before and after subsequent Ni ion implantation of  $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  dose. We found two maxima of nitrogen ion concentration, which we related to the "built-in" Ni ion profile occurred between the maxima. This was not observed under monoimplantation of N ions or double implantation of N and W. Due to induced residual compressing stresses occurring in the straggling region of Ni ions nitrogen ions diffuse (forced) to the region of residual tensile stresses. The relief of NiTi sample surface looks like majority of craters of various sizes as a result of surface sputtering due to high-dose sequential implantation of N and Ni ions. Under N ion implantation with subsequent implanting of W and Zr metal ions the concentration profiles did not differ essentially from those predicted by theory, the maximum N ion concentration being about 40at.%, that of W ions – about 9at.%, and Zr – about 6.5at.%. In the sample surface we found high oxygen concentration. Sequential Ni and Fe ion implantation under  $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  dose resulted in a peak Fe concentration – about 14at.%, and Ni concentration was about 6at.%. At the same time, the maximum concentration of all nitrogen ions reached only about 30at.%.