

УДК 621.384

DOI: 10.17223/00213411/64/5/26

Ю.Ф. ИВАНОВ<sup>1</sup>, В.П. ФРОЛОВА<sup>1,2</sup>, А.С. БУГАЕВ<sup>1</sup>, Б.Е. КАДЛУБОВИЧ<sup>3</sup>, А.Г. НИКОЛАЕВ<sup>1</sup>,  
Е.А. ПЕТРИКОВА<sup>1</sup>, О.С. ТОЛКАЧЕВ<sup>1</sup>, Г.Ю. ЮШКОВ<sup>1</sup>

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ЦИРКОНИЙ-НИОБИЕВОГО СПЛАВА, ПОДВЕРГНУТОГО ВЫСОКОДОЗНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНАМИ ИЗОТОПА БОРА $^{10}\text{B}^+$ \*

Создание имплантированных изотопом бора  $^{10}\text{B}$  слоев на элементах активной зоны ядерного реактора, вследствие аномально большого сечения захвата нейтронов, может обеспечить снижение реактивности реактора в начале кампании по его эксплуатации. Установлено, что имплантация ионами бора  $^{10}\text{B}^+$  с энергией 22 кэВ при дозе  $7 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> приводит к увеличению микротвердости поверхности с 3 ГПа для исходного до 3.7 ГПа для имплантированного образца. Обнаружено, что скорость коррозии образцов сплава Э110 в 1%-м растворе HF после имплантации (энергия ионов  $^{10}\text{B}^+$  – 22 кэВ, доза –  $7 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>) в 1.2–1.4 раза ниже, чем для исходного сплава. Показано, что имплантация сплава Э110 ионами бора  $^{10}\text{B}^+$  сопровождается формированием в поверхностном слое субзеренной структуры размерностью 100–200 нм, увеличением скалярной плотности дислокаций, выделением наноразмерных 1.8–2.3 нм частиц бориды циркония.

**Ключевые слова:** цирконий-ниобиевый сплав, ионы изотопа бора  $^{10}\text{B}^+$ , ионная имплантация, фазовый состав, дефектная субструктура.

### Введение

Актуальность исследования процессов воздействия ускоренных ионов бора на поверхность материалов обусловлена не только интересом к этой проблеме, как к задаче физического материаловедения, но и практическим применением пучков ионов бора в технологиях модификации поверхности [1, 2]. Внимание к изотопу бора  $^{10}\text{B}$  связано с тем, что он имеет аномально большое сечение захвата тепловых нейтронов, поэтому создание имплантированных слоев на элементах активной зоны ядерного реактора, выполняемых из сплава Э110, может обеспечить снижение реактивности реактора в начале кампании по его эксплуатации. Кроме этого, имплантированные изотопом  $^{10}\text{B}$  поверхности могут применяться для задач нейтронной физики, при создании детекторов нейтронов или для биологической защиты. При изготовлении полупроводниковых кремниевых пластин широко используют имплантеры ионов бора, способные обеспечить дозы внедренных ионов в поверхность кремния уровня  $10^{12}$ – $10^{14}$  ион/см<sup>2</sup> при энергии ионов от десятков до сотен килоэлектронвольт [3]. Для генерации пучков ионов бора в таких имплантерах в настоящее время, чаще всего, используют ионные источники типа Фримана [4], в которых плазма образуется при ионизации борсодержащих газообразных веществ.

Для технологии модификации поверхности, обеспечивающей, например, увеличение поверхностной твердости или коррозионной стойкости, необходима доза внедренных ионов более  $10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>. Для такой высокодозной имплантации широко используются имплантеры на основе вакуумного дугового разряда, однако они могут генерировать ионы только проводящих материалов. Поскольку удельное сопротивление чистого бора при нормальных условиях составляет  $\sim 1$  МОм·см, то для стабильного инициирования и горения дугового разряда требуется нагрев катода из бора до температуры  $\sim 800$  °С, при котором удельное сопротивление бора снижается примерно до 1 Ом·см. Такой метод генерации плазмы бора на основе вакуумной дуги был реализован в работах [5, 6]. Вместе с тем возможен альтернативный подход – использование в качестве материала катода вакуумного дугового источника гексаборида лантана ( $\text{LaB}_6$ ), имеющего при нормальных условиях низкое удельное сопротивление  $\sim 10$  мкОм·см [7, 8]. В этом случае общая доля ионов бора в пучке соответствует их доле в материале катода и составляет около 85% [8], а ионы лантана, масса которых более чем на порядок превышает массу ионов бора, легко сепарируются в поворотном магните имплантера.

\* Работа поддержана Российским научным фондом. Эксперименты по имплантации образцов и исследование их механических и коррозионных свойств были выполнены в рамках проекта РНФ № 16-19-10034; исследования дефектной субструктуры методами оптической, сканирующей и просвечивающей дифракционной электронной микроскопии выполнены в рамках проекта РНФ № 19-19-00183.

Цель настоящей работы – изучение влияния высокодозной имплантации ионами изотопа бора  $^{10}\text{B}+$  (энергия ионов – 22 кэВ, экспозиционные дозы – от  $1 \cdot 10^{16}$  до  $7 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>) на структуру и свойства поверхности образцов сплава Э110.

### Методика и техника эксперимента

Принципиальная схема эксперимента по имплантации образцов из сплава Э110 [9] ионами изотопа бора  $^{10}\text{B}+$  представлена на рис. 1, а. В ионном источнике 1 вакуумный дуговой разряд с катодом, изготовленным из  $\text{LaB}_6$ , функционировал в течение импульса длительностью 250 мкс с амплитудой тока уровня 100 А. При горении дугового разряда на рабочей поверхности катода диаметром 10 мм функционировали катодные пятна, плазма которых заполняла анодную полость источника и образовывала эмиссионную поверхность, с которой велся отбор ионов для формирования их ускоренного пучка. Формирование ионного пучка с амплитудным значением общего тока около 1 А осуществлялось с использованием трехэлектродной щелевой ускоряюще-замедляющей системы 2 при ускоряющем напряжении 22 кВ. Диафрагма 3 «вырезала» из сформированного и ускоренного ионного пучка его часть с размерами  $6 \times 40$  мм, которая транспортировалась через расположенный в отклоняющем магнитном поле ионопровод 4 со средним радиусом 350 см. Ионы пучка, двигаясь в поле поворотного магнита 5 по ларморовским радиусам, отклонялись в соответствии с их отношением заряда к массе на угол  $90^\circ$  и попадали на коллектор 6, на котором размещались имплантируемые образцы.

Сепарация ионов в магнитном поле поворотного магнита обеспечила не только разделение ионов бора и лантана, но и разделение изотопов ионов бора с массами 10 и 11 а.е.м. –  $^{10}\text{B}+$  и  $^{11}\text{B}+$ , отношение ионов которых в общем токе ионного пучка приблизительно соответствовало природному распространению этих изотопов в материале катода: 20 и 80% соответственно. Это позволило провести имплантацию поверхности образцов сплава Э110 ионами  $^{10}\text{B}+$ . Осциллограммы импульсов токов ионов бора приведены на рис. 1, б. Частота импульсов ионного тока во время имплантации составляла 5 Гц, а остаточное давление в области имплантируемых образцов поддерживалось на уровне  $7 \cdot 10^{-6}$  Торр. Температура образцов при имплантации не превышала  $100^\circ\text{C}$ . Перед облучением образцы из сплава Э110 диаметром 2 см и толщиной 1 мм подвергались полировке на шлифовально-полировальном станке МР-1С с помощью алмазной суспензии с дисперсностью 1 мкм.

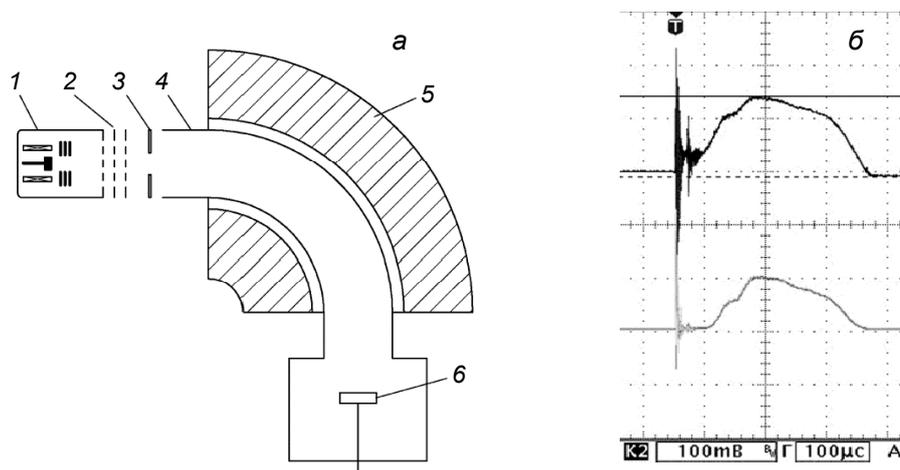


Рис. 1. Схематичная конструкция установки имплантации ионов изотопов бора (а): 1 – ионный источник; 2 – электроды ускоряющей системы; 3 – входная диафрагма; 4 – ионопровод; 5 – поворотный магнит; 6 – коллектор ионного пучка. Осциллограммы токов при имплантации, усредненные по 128 импульсам (б): ускоряющего промежутка (верхний луч, 500 мА/дел.) и пучка ионов изотопа  $^{10}\text{B}+$  на коллектор (нижний луч, 0.2 мА/дел.)

### Влияния имплантации на поверхностные свойства и структуру образцов сплава Э110

Распределение имплантированного изотопа  $^{10}\text{B}$  по глубине в поверхностном слое образца при экспозиционной дозе  $1.2 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, выявленное с помощью вторично-ионного масс-спек-

рометра CAMECA IMS 4f, представлено в качестве примера на рис. 2. Отчетливо видно, что толщина легированного ионами бора слоя сплава Э110 не превышает 100–120 нм.

После имплантации микротвердость поверхности образцов исследовалась на установке NanoTest 600. Нагрузочные кривые при нагрузке на трехгранный алмазный индентор Берковича до 1 мН представлены на рис. 3. Анализ зависимостей показал, что имплантация приводит к увеличению микротвердости поверхности образцов из сплава Э110 с 3 до 3.7 ГПа.

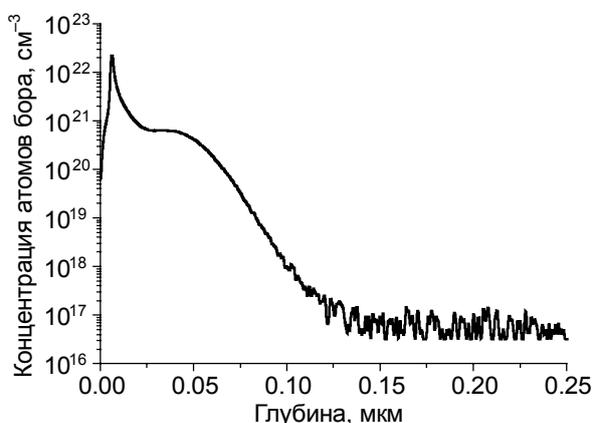


Рис. 2. Распределение атомов изотопа бора  $^{10}\text{B}$  в образце из сплава Э110 после имплантации ионов изотопа  $^{10}\text{B}^+$  с энергией 22 кэВ и экспозиционной дозой  $1.2 \cdot 10^{16}$  ион/ $\text{см}^2$

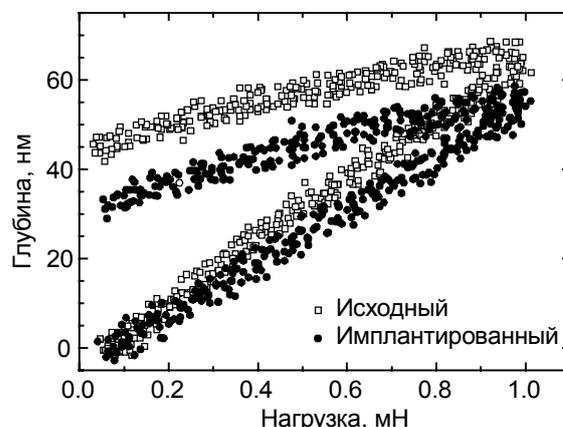


Рис. 3. Нагрузочные кривые, формирующиеся при определении микротвердости поверхности образца из сплава Э110, имплантированного ионами  $^{10}\text{B}^+$  с энергией 22 кэВ при дозе  $7 \cdot 10^{16}$  ион/ $\text{см}^2$

Морфологию поверхности образцов сплава Э110 исследовали при помощи атомно-силового микроскопа Solver P47. Выявленные профили исходной и имплантированной поверхности образцов представлены на рис. 4. Обнаружено, что имплантация приводит к увеличению шероховатости поверхности образцов из сплава Э110 с 2.8 до 3.3 нм, что может быть связано с распылением поверхности ионным пучком. Вместе с тем шероховатость элементов реактора из сплава Э110 составляет от 100 до 400 нм, и такое незначительное увеличение шероховатости при имплантации не критично для её практического использования.

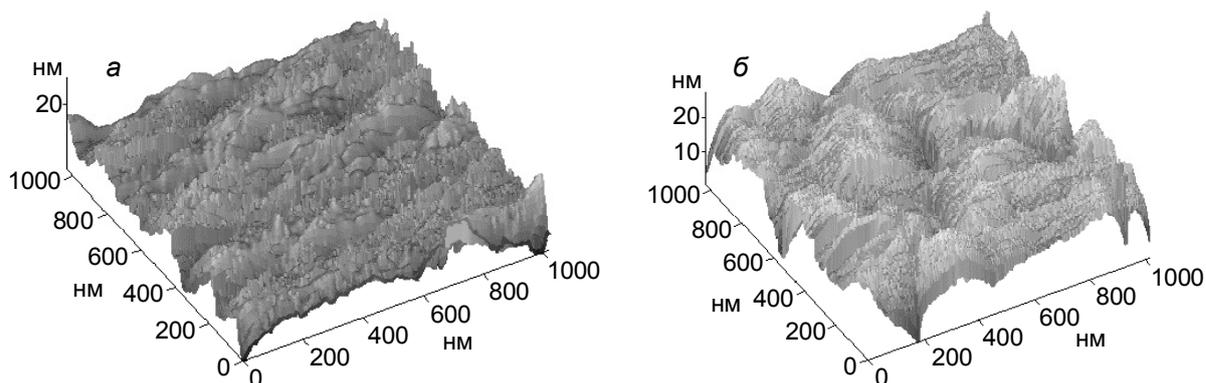


Рис. 4. Морфология поверхности исходного (а) и имплантированного (б) образцов сплава Э110. Условия имплантации как для рис. 3

Важным моментом является исследование изменения химических свойств образцов после имплантации, поскольку известно, например, что внедрение в поверхность сплава Э110 кислорода или водорода ведет к ухудшению коррозионных и прочностных свойств изделий из этого сплава [10]. Поскольку циркониевые сплавы являются химически устойчивыми и при нормальных условиях интенсивно реагируют только с растворами плавиковой кислоты [11], для экспресс-теста коррозионных свойств образцы выдерживались в 1%-м растворе HF в течение 20 ч. Фотографии поверхности, сделанные при помощи оптического микроскопа «микровизор  $\mu\text{Vizo-MET-221P}$ »

имплантированного и неимплантированного образцов, приведены на рис. 5. Поверхность неимплантированного образца полностью покрыта коррозионной пленкой черного цвета, образованной соединениями циркония с кислородом и фтором, в то время как на поверхности имплантированного образца коррозия поверхности находится в начальной стадии. Измерения скоростей коррозии образцов в 1%-м растворе HF, выполненные при помощи прецизионных аналитических весов ВЛ-220М с ценой деления 10 мкг, показали, что скорость коррозии имплантированных образцов составляет 300–600 мг/(см<sup>2</sup>·мин), при этом скорость коррозии поверхности неимплантированного образца в 1.2–1.4 раза выше, чем имплантированного.

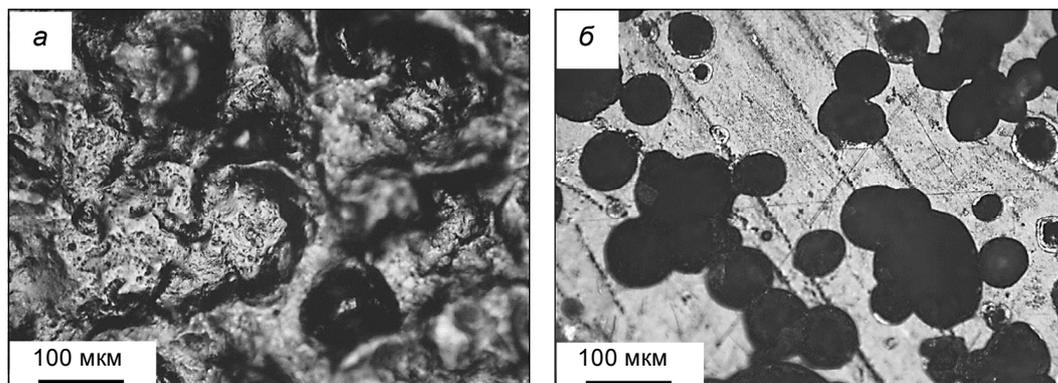


Рис. 5. Фотография поверхности неимплантированного (а) и имплантированного (б) образцов после экспозиции в течение 20 ч в 1%-м водном растворе HF. Условия имплантации: энергия ионов 10В+ – 22 кэВ, доза –  $7 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>

Изучение дефектной субструктуры поверхностного слоя образцов сплава Э110, имплантированной ионами изотопа бора 10В+ (энергия ионов 10В+ – 22 кэВ, доза –  $7 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>), осуществляли с помощью метода просвечивающей электронной дифракционной микроскопии (прибор JEM 2100F). Объекты исследования (фольги толщиной до 200 нм) готовили методами ионного утонения пластинок, вырезанных из образца перпендикулярно поверхности имплантации. Это позволяло проводить анализ дефектной субструктуры и фазового состава материала в зависимости от расстояния до поверхности модифицирования. На рис. 6 приведены электронно-микроскопические изображения структуры слоя, образующего поверхность модифицированного образца. На светлом (рис. 6, а) и темнопольном (рис. 6, б) изображениях отчетливо выявляется субзеренная структура, формирующаяся в поверхностном слое толщиной до 500 нм. Размеры субзерен составляли 100–200 нм. При большем удалении от поверхности имплантации субзеренная структура не выявляется.

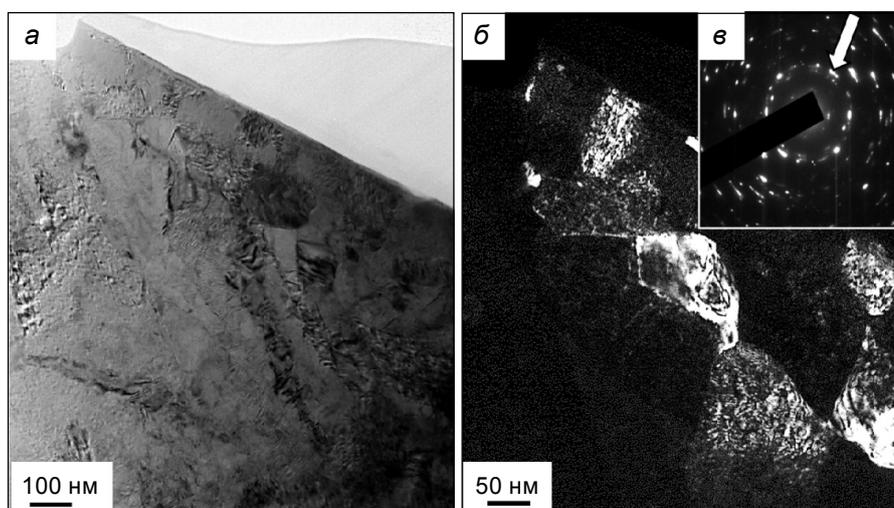


Рис. 6. Дефектная субструктура поверхностного слоя сплава Э110, имплантированного бором; а – светлое поле; б – темное поле, полученное в рефлексе [101]Zr; в – микроэлектронграмма, стрелкой указан рефлекс, в котором получено темное поле

В объеме зерен и субзерен обнаруживается дислокационная субструктура, образованная дислокациями, расположенными хаотически (рис. 7, *а*). Скалярная плотность дислокаций, определенная методом случайно расположенных секущих [12], зависит от расстояния до поверхности имплантации и изменяется соответственно рис. 7, *б*.

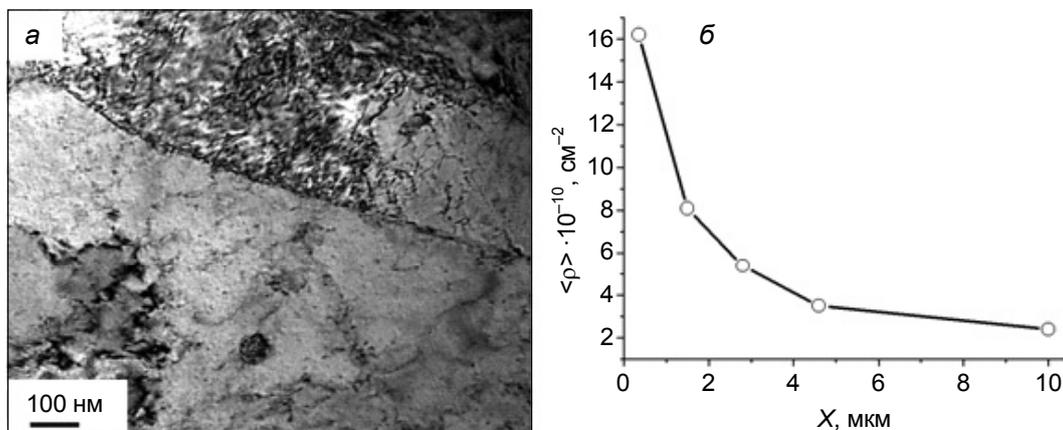


Рис. 7. Дислокационная субструктура поверхностного слоя сплава Э110, имплантированного ионами изотопа бора  $10\text{B}^+$  (*а*); зависимость скалярной плотности дислокаций от расстояния от поверхности имплантации (*б*)

Высокодозная имплантация поверхности сплава Э110 ионами изотопа бора  $10\text{B}^+$  приводит к образованию в тонком (толщиной до 100 нм) поверхностном слое боридов циркония. Характерное изображение формирующейся при этом структуры приведено на рис. 8. На изображении, полученном методами темнопольного анализа (рис. 8, *в*, *г*), отчетливо видны частицы борида циркония, имеющие округлую форму. Размер частиц 1.8–2.3 нм.

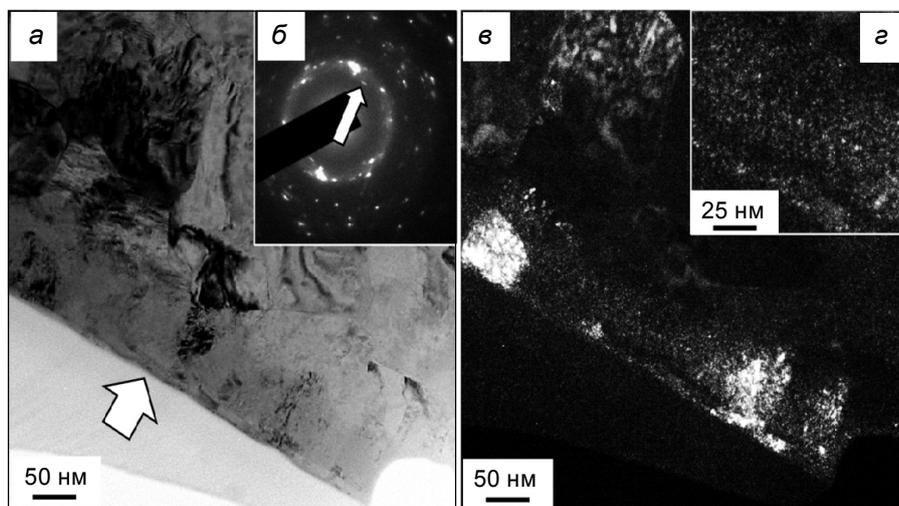


Рис. 8. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхностного слоя сплава Э110, имплантированного бором: *а* – светлое поле; *б* – микроэлектронграмма; *в*, *г* – темное поле, полученное в близко расположенных рефлексах  $[027]\text{Zr}_{6.11}\text{B}_{54.55} + [100]\text{Zr}$ . На (*а*) стрелкой указана поверхность образца, подвергавшаяся имплантации; на (*б*) – рефлекс, в котором получено темное поле

Выполненные методами просвечивающей дифракционной электронной микроскопии исследования позволяют предположить, что упрочнение поверхностного слоя сплава Э110, имеющее место при высокодозной имплантации ионами изотопа бора  $10\text{B}^+$  и выявленное при наномеханическом испытании, обусловлено формированием субзеренной структуры, увеличением скалярной плотности дислокаций, выделением частиц боридной фазы. Следует также учитывать твердорастворное упрочнение, которому способствует внедрение атомов бора в кристаллическую решетку сплава на основе циркония.

### Заключение

Проведена высокодозная имплантация ионами изотопа бора  $^{10}\text{B}^+$  поверхности образцов, выполненных из сплава Э110 ( $\text{Zr} - 1\% \text{Nb}$ ). Энергия ионов составляла 22 кэВ, а экспозиционная доза варьировалась в пределах от  $1 \cdot 10^{16}$  до  $7 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Для ионной имплантации поверхности использовался источник ионов на основе вакуумной дуги с катодом из гексаборида лантана и последующей сепарацией пучка ускоренных ионов в магнитном поле. Показано, что при экспозиционной дозе  $1.2 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> толщина легированного ионами бора слоя сплава Э110 не превышает 120 нм. Установлено, что имплантация ионами бора  $^{10}\text{B}^+$  с энергией 22 кэВ при дозе  $7 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> увеличивает микротвердость поверхности с 3.0 ГПа для исходного образца до 3.7 ГПа для имплантированного. Обнаружено, что имплантация ионами изотопа бора  $^{10}\text{B}^+$  приводит к незначительному увеличению шероховатости поверхности образцов с 2.8 до 3.3 нм, что не является критичным и значимым для практического использования имплантированных изделий из сплава Э110. Установлено, что скорость коррозии образцов сплава Э110 в 1%-м растворе HF после имплантации (энергия ионов  $^{10}\text{B}^+$  – 22 кэВ, доза –  $7 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>) в 1.2–1.4 раза ниже, чем для исходного сплава. Показано, что имплантация сплава Э110 ионами бора  $^{10}\text{B}^+$  (энергия ионов – 22 кэВ, доза –  $7 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>) сопровождается формированием в поверхностном слое субзеренной структуры размерностью 100–200 нм, увеличением скалярной плотности дислокаций, выделением наноразмерных (1.8–2.3 нм) частиц борида циркония. Упрочнение поверхностного слоя сплава Э110, имеющее место при высокодозной имплантации ионами изотопа бора  $^{10}\text{B}^+$  и выявленное при наноиндентировании, обусловлено, во-первых, формированием субзеренной структуры, во-вторых, увеличением скалярной плотности дислокаций, в-третьих, выделением частиц боридной фазы и, в-четвертых, формированием твердого раствора в результате внедрения атомов бора в кристаллическую решетку сплава на основе циркония.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polo M.C., Martinez E., Esteve J., and Andujar J. // *Diam. Relat. Mater.* – 1999. – V. 8. – P. 423–427.
2. Eaglesham D.J., Stolck P.A., Gossmann H.J., and Poate J.M. // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – V. 65. – P. 2305–2307.
3. Schlemm H. and Roth D. // *Surf. Coat. Technol.* – 1999. – V. 114. – P. 81–84.
4. Freeman J.H. // *Nucl. Instrum. Methods.* – 1963. – V. 22. – P. 306–316.
5. Гушенец В.И., Бугаев А.С., Окс Е.М. // *Прикладная физика.* – 2017. – № 2. – С. 19–24.
6. Nikolaev A.G., Oks E.M., Vizir A.V., et al. // *Rev. Sci. Instrum.* – 2016. – V. 87. – P. 02A902.
7. Николаев А.Г., Окс Е.М., Фролова В.П., Юшков Г.Ю. // *Изв. вузов. Физика.* – 2017. – Т. 60. – № 9. – С. 62–65.
8. Николаев А.Г., Окс Е.М., Фролова В.П., Юшков Г.Ю. // *Письма в ЖТФ.* – 2015. – Т. 41. – Вып. 18. – С. 30–37.
9. Бугаев А.С., Визирь А.В., Гушенец В.И. и др. // *Изв. вузов. Физика.* – 2019. – Т. 62. – № 7. – С. 19–24.
10. Zielinski A. and Sobieszczyk S. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2011. – V. 36. – P. 8619–8629.
11. Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г. *Циркониевые сплавы в атомной энергетике.* – М.: Энергоиздат, 1981.
12. Утевский Л.М. *Дифракционная электронная микроскопия в металловедении.* – М.: Металлургия, 1973.

Поступила в редакцию 28.10.2020.

<sup>1</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия

<sup>2</sup> Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, г. Томск, Россия

<sup>3</sup> Томский областной институт повышения квалификации и переподготовки работников образования, г. Томск, Россия

**Иванов** Юрий Федорович, д.ф.-м.н., гл. науч. сотр. ИСЭ СО РАН, e-mail: yufi55@mail.ru;

**Фролова** Валерия Петровна, к.т.н., мл. науч. сотр. ИСЭ СО РАН, доцент каф. физики ТУСУРа, e-mail: frolova\_valeriya\_90@mail.ru;

**Бугаев** Алексей Сергеевич, к.ф.-м.н., науч. сотр. ИСЭ СО РАН, e-mail: bugaev@opee.hcei.tsc.ru;

**Кадлубович** Борис Евгеньевич, к.ф.-м.н., проректор по информатизации ТОИПКРО, e-mail: kbe@tpu.ru;

**Николаев** Алексей Геннадьевич, к.т.н., ст. науч. сотр. ИСЭ СО РАН, e-mail: nik@opee.hcei.tsc.ru;

**Петрикова** Елизавета Алексеевна, мл. науч. сотр. ИСЭ СО РАН, e-mail: petrikova@opee.hcei.tsc.ru;

**Толкачев** Олег Сергеевич, мл. науч. сотр. ИСЭ СО РАН, e-mail: ole.ts@mail.ru;

**Юшков** Георгий Юрьевич, д.т.н., гл. науч. сотр. ИСЭ СО РАН, e-mail: gyushkov@mail.ru.