

П. В. ПАВЛОВ, Д. И. ТЕТЕЛЬБАУМ, А. В. ПАВЛОВ, Е. И. ЗОРИН

**СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ
ЖЕЛЕЗА, НИКЕЛЯ И МОЛИБДЕНА ИОНАМИ Ar^+ , N^+ И C^+**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 21 VIII 1973)

Бомбардировка твердых тел ускоренными ионами часто сопровождается структурными превращениями, а если внедренные ионы могут вступать в реакции с веществом мишени, то и образованием химических соединений. Изучение подобных процессов представляет практический интерес в связи с возможностью самых разнообразных технических применений данного явления. Кроме того исследование таких превращений может дать ценную информацию как о характере взаимодействия ускоренных частиц с веществом, так и о физико-химической природе межатомного взаимодействия в твердых телах.

В настоящей работе приводятся результаты электронографического анализа превращений в пленках железа, никеля и молибдена при внедрении ионов Ar^+ , N^+ и C^+ с энергией 40 кэВ.

Пленки металлов толщиной 30 мкг/см² наносились на свежие сколы NaCl, подогретые до 200–300°С в вакууме $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Доза облучения составляла $6 \cdot 10^{15}$ – $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² при плотности ионного тока 17 мкА/см². Нагрев образцов под действием ионного пучка не превышал 100–150°. После бомбардировки пленки переносились на никелевые сетки и производилась съемка электронограмм на прохождение.

Исходные пленки имели поликристаллическую структуру (без признаков текстуры) с решеткой о.д.к. для Fe и Mo г.д.к. — для Ni. После бомбардировки аргоном дифракционная картина во всех случаях изменилась. В качестве примера на рис. 1 приведена электронограмма пленок Mo до и после бомбардировки ионами Ar^+ .

Расшифровка электронограмм приведена в табл. 1. Сравнение положения и интенсивностей линий с литературными ⁽¹⁾ и расчетными данными показало, что для железа наблюдается образование ϵ -Fe с гексагональной плотной упаковкой (г.п.у.). Эта модификация железа ранее наблюдалась при высоком давлении ⁽²⁾, кроме того, известны нитриды состава Fe_3N — Fe_2N , а также карбид ϵ - Fe_3C и карбонитрид ϵ - $Fe_3(C, N)$, в которых атомы железа имеют идентичное расположение ⁽³⁾.

Г. п. у.-фаза формируется и при бомбардировке никеля ионами Ar^+ . Ранее отмечалось появление такой фазы при катодном распылении ⁽⁴⁾, но позднее она была отождествлена с нитридом ϵ - Ni_3N . О переходе Fe и Ni в гексагональную структуру при бомбардировке ионами He^+ сообщалось в работе ⁽⁵⁾.

Молибден в результате бомбардировки ионами аргона переходит из о.д.к. в г.д.к. модификацию, о которой в литературе не содержится каких-либо сведений. Известен лишь нитрид Mo_2N с металлической подрешеткой типа г.д.к.

Предварительные данные по бомбардировке ионами Ar^+ пленок Co и Cr показали, что в первом случае имеет место переход из г.п.у.- в г.д.к.-, а во втором — из о.д.к.- в г.п.у.-решетку.

Полученные результаты можно объяснить, используя современные представления о связи кристаллической структуры металлов с электрон-

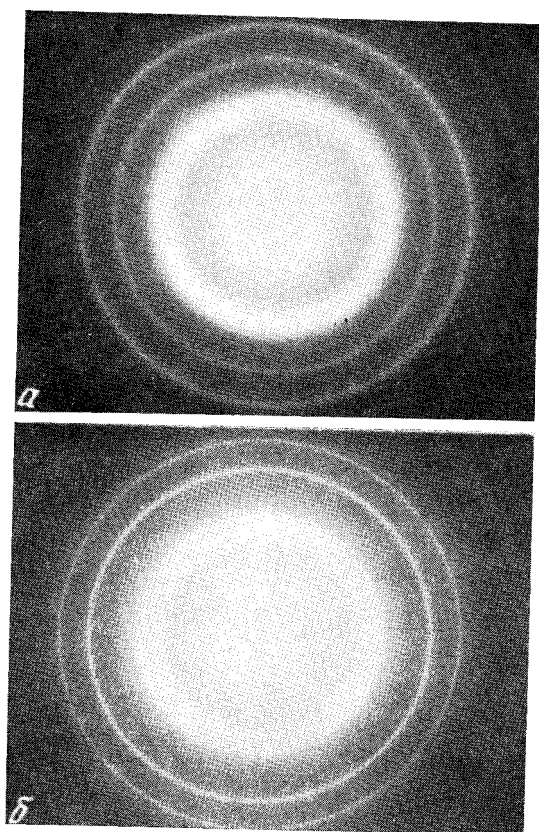


Рис. 1. Электронограммы пленок Мо до (а) и после (б) облучения ионами Ar^+

ным строением атомов (⁶, ⁷) О.ц.к.-структура наблюдается при наличии обменного взаимодействия между взаимно перпендикулярными p^6 - или d^6 -орбиталями, тогда как наличие у атомов неколлективизированных s -электронов приводит к образованию структуры типа г.д.к. или г.п.у. Гексагональная плотная структура с отношением c/a , несколько отличающимся от идеального значения 1,633, может быть и в случае d^6 -конфигурации внешних неколлективизированных электронов, но при этом углы между связями отличаются от 90°.

Таблица 1

Электроннографические данные для Fe, Ni, Mo при бомбардировке ионами Ag⁺, N⁺ и C⁺

Металл	Наши данные					Сравнительные данные		
	hkl	$d, \text{Å}$	I	структура	периоды	$d, \text{Å}$	I	примечание
Fe	100	2,36	Ср.	Г.п.у. типа ϵ -Fe ₃ N	$a=2,72$; $c=4,36$	2,39	20	Данные (¹)
	002	2,18	Ср.			2,19	25	
	101	2,04	О. с.			2,09	100	
	102	1,605	Ср.			1,61	25	
	110	1,355	Сл.			1,37	25	
	013	1,235	Сл.			1,24	25	
	020	1,165	С.			1,16	20	
Ni	100	2,30	Ср.	Г.п.у. типа ϵ -Fe ₃ N	$a=2,63$; $c=4,30$	2,30	20	Расчет
	002	2,15	Ср.			2,15	25	
	101	2,00	О. с.			2,03	100	
	102	1,545	Ср.			1,58	25	
	110	1,31	Ср.			1,31	25	
	013	1,20	С.			1,22	25	
	112	1,11	Сл.			1,12	20	
Mo	111	2,40	О. с.	Г.д.к. типа Mo ₂ C	$a=4,16$	2,406	С.	Данные (¹)
	200	2,07	С.			2,084	С.	
	220	1,46	С.			1,474	О. с.	
	311	1,26	Ср.			1,266	О. с.	
	222	1,19	Сл.			1,203	Ср.	

Ионная бомбардировка сопровождается возбуждением электронной системы металла, которая может переходить в состояния, характерные для структуры, не совпадающей с исходной; в результате происходит перестройка атомной конфигурации, т. е. формирование новой. Этому способствует повышение амплитуды тепловых колебаний атомов в зоне возбуждения (тепловые пики) и локальные упругие напряжения, возникающие из-за накопления радиационных дефектов.

Следует подчеркнуть существенное отличие подобных превращений от термических, определяемых принципом минимума свободной энергии. Вследствие импульсного характера воздействия при радиационных превращениях могут возникать и фиксироваться модификации, которые в обычных условиях либо вовсе не наблюдаются (например, г.д.к.-Mo), либо образуются при высоких давлениях или под действием примесей внедрения (г.п.у.-Fe).

С электронной точки зрения превращение α -Fe в ϵ -Fe является результатом изменения углов между σ -связями, образуемыми d^6 -электронами, с одновременным переходом к плотной упаковке. Для Mo и Cr, в которых все d -электроны коллективизированы (⁷), более вероятно возбуждение одного из электронов на s -уровень, что должно привести к плотнейшей упаковке. Появление дополнительных локализованных электронов проявляется в увеличении кратчайших межатомных расстояний (для исходного Mo $r=2,72$; для г.д.к.-фазы $r=2,94 \text{ Å}$).

Переход из одной плотноупакованной структуры в другую, как это имеет место для Ni и Mo, не требует радикальной перестройки электронных оболочек, происходит лишь некоторое изменение степени отклонения формы электронного *s*-облака от сферического.

С кристаллохимической точки зрения указанные превращения хорошо согласуются со схемой полиморфных превращений в системе структурных типов, предложенной в работе (8). Согласно этой схеме, структурные типы α -Fe (о.ц.к.), Mg (г.п.у.) и Cu (г.ц.к.) образуют символический треугольник, переход от одной вершины которого к другой осуществляется путем изменения расстояния между атомными плоскостями, их сдвига относительно друг друга и некоторого изменения межатомных расстояний в плоскостях. Такие превращения наиболее часто происходят в переходных металлах благодаря наличию незаполненных *d*- и *f*-оболочек, так что изменение состояния внешних электронов требует сравнительно небольшой затраты энергии. Интересно, что при ионной бомбардировке неплотная о.ц.к.-структура переходит в плотнейшую (г.ц.к. или г.п.у.), обратных переходов от г.п.у. или г.ц.к. к о.ц.к. не наблюдается. Это, по-видимому, связано с тем, что в о.ц.к. обратный переход требует преодоления давления электронного газа, стремящегося повысить плотность упаковки.

Перейдем к случаю бомбардировки металлов ионами химически активных элементов — азота и углерода. Как оказалось (см. табл. 1), при этом имеет место формирование фаз, по электронографическим данным не отличимых от фаз, которые образуются при бомбардировке ионами аргона. В некоторых случаях это можно было бы объяснить тем, что в соответствующих диаграммах состояния металл — азот и металл — углерод имеются нитриды и карбиды, изоструктурные (для металлической подрешетки) с фазами, формирующимися при бомбардировке Ar^+ (ϵ - Fe_3N , ϵ - Fe_3C , гексагональный Ni_3N , гранепентрированный Mo_5N).

Однако среди рассмотренных имеются и такие случаи, когда карбиды и нитриды с указанными в табл. 1 подрешетками металла неизвестны (для системы NiC). К тому же следует учесть, что для системы Fe — C более устойчивым является цементит с ромбической решеткой, а не ϵ -фаза, как в системе Fe — N, наряду с ϵ -фазой имеются другие нитриды; в системе Mo — N, кроме кубического, имеется гексагональный нитрид, а MoC с г.ц.к.-подрешеткой встречается весьма редко (3). Поэтому «безразличие» фактора структурных превращений к сорту ионов указывает на то, что определяющим фактором при этих превращениях является не химическое, а радиационное воздействие; внедряемые же атомы просто расположатся в междоузлиях вновь сформированной структуры. Это согласуется со слабостью химических связей азота и углерода с металлом в нитридах и карбидах Fe, Ni и отчасти Mo (3). Проявление «химического» действия внедряемой примеси следует ожидать в случае бомбардировки ионами элементов (бор, фосфор, кислород и др.), образующих с атомами и между собой более прочные связи.

Горьковский исследовательский
физико-технический институт
Горьковского государственного университета
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
1 VIII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. С. Горелик, Л. Н. Рассторгуев, Ю. А. Скаков, Рентгенографический и электронооптический анализ. Приложения, М., 1970. ² R. L. Clendenen, H. G. Drickamer, J. Phys. Chem. Solids, v. 25, 865 (1964). ³ Дж. Гольдшмидт, Сплавы внедрения, в. 1, Мир, 1971. ⁴ J. J. Trillat, L. Tertian, M. Terao, C. R., v. 243, 666 (1956). ⁵ В. Н. Быков, Т. Г. Здоровцева и др., Кристаллография, т. 16, в. 4, 810 (1971). ⁶ В. Р. Григорович, Электронное строение и термодинамика сплавов железа, «Наука», 1970. ⁷ В. К. Григорович, Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов, «Наука», 1966. ⁸ Б. Г. Гранадчикова, Н. Л. Смирнова, Н. В. Белов, Кристаллография, т. 17, в. 1, 117 (1972).