

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Моделирование термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах металл–металлоидВ. С. Русаков^{1,a}, И. А. Сухоруков^{1,b}, А. М. Жанкадамова², К. К. Кадыржанов²¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.²Институт ядерной физики НЯЦ РК. Казахстан, 050032, Алма-Ата, ул. Ибрагимова, д. 1.
E-mail: ^avrsusakov@physics.msu.ru, ^biasias@mail.ru

Статья поступила: 14.10.2011, подписана в печать: 10.02.2012.

Предложена физическая модель термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах металл–металлоид. Осуществлена программная реализация модели, позволяющая количественно описывать кинетику этих процессов при произвольных режимах отжига. Проведено сравнение результатов теоретических расчетов с результатами экспериментальных исследований методами мёссбауэровской спектроскопии слоистой имплантационной системы ⁵⁷Fe:O⁺. Согласие численных расчетов с экспериментальными данными указывает на то, что характер фазовых превращений в исследованной системе определяется изменением локальной концентрации металлоида в процессе его межзельной диффузии и соответствует особенностям фазовой диаграммы равновесных состояний бинарной системы Fe–O.

Ключевые слова: слоистая имплантационная система, диффузия, фазообразование, моделирование, мёссбауэровская спектроскопия.

УДК: 539.216.2:543.429.3. PACS: 66.10.cg, 63.22.Np.

Введение

С развитием ионно-лучевых и ионно-плазменных методов обработки материалов с целью модификации их приповерхностных свойств возникает необходимость в исследованиях процессов диффузии и фазовых превращений в модифицированных слоях [1]. При этом значительный интерес представляют слоистые системы металл–металлоид, полученные с помощью ионной имплантации. Одним из методов исследования таких систем является компьютерное моделирование на основе данных о термодинамических свойствах и фазовых диаграммах. Моделирование термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования позволяет до проведения эксперимента предсказать поведение образующихся фаз при произвольных температурно-временных режимах термического отжига.

В работе предложена физическая модель термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах металл–металлоид, полученных в том числе с помощью методов ионной имплантации. В основе модели — законы Фика и сохранения массы, а также механизм взаимной диффузии в двухфазных областях по непрерывным каналам, образованным последовательно расположенными соприкасающимися частицами одной фазы [2, 3]. Предложенная модель реализована в результате расширения возможностей программы DIFFUSION, изначально предназначенной для моделирования термически индуцированных процессов в бинарных слоистых металлических системах [4]. В рамках данной модели проведено моделирование термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в имплантационной си-

стеме Fe:O⁺, исследованной ранее экспериментально методами мёссбауэровской спектроскопии [5, 6].

1. Физическая модель

Для описания термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистой системе металл–металлоид предлагается физическая модель, в которую заложены следующие основные принципы.

- Процессы диффузии и фазообразования являются квазистационарными.

- Локальная концентрация металлоида $n_A(x, t)$ на глубине образца с координатой x в произвольный момент времени t определяется процессом его межзельной диффузии.

- Результат фазообразования определяется локальной концентрацией компонентов (n_A — металлоида и n_B — металла) и диаграммой равновесных состояний бинарной системы A–B:

- если относительная концентрация $C(x, t) = n_A/(n_A + n_B)$ попадает в область гомогенности одной из фаз — $C(x, t) \in [C_{\min}^\alpha, C_{\max}^\alpha]_\alpha$, то образуется только эта фаза (α);

- если локальная концентрация соответствует двухфазной области на диаграмме состояний — $C(x, t) \in [C_{\max}^\alpha, C_{\min}^\beta]_{\alpha+\beta}$, то происходит одновременное образование обеих фаз (α и β) в количественном отношении, определяемом правилом рычага:

$$p^\alpha = \frac{C_{\min}^\beta - C(x, t)}{C_{\max}^\alpha - C_{\min}^\beta}, \quad p^\beta = \frac{C(x, t) - C_{\max}^\alpha}{C_{\max}^\alpha - C_{\min}^\beta}, \quad (1)$$

где C_{\max}^α и C_{\min}^β — предельные концентрации компонентов в α - и β -фазе.

• Диффузия металлоида происходит по междоузлиям кристаллической решетки металла и в соответствии с законами Фика и сохранения массы описывается уравнением

$$\frac{\partial n_A(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(x, t) \frac{\partial n_A(x, t)}{\partial x} \right). \quad (2)$$

• В однофазных областях слоистой системы коэффициент диффузии металлоида $D(x, t)$ постоянен по глубине и одинаков для всех однофазных областей, а следовательно, не зависит от координаты x и времени t : $D(x, t) = D_A$.

• В двухфазных областях слоистой системы диффузия компонентов проходит в соответствии с предложенным нами ранее [2–4] механизмом взаимной диффузии по непрерывным каналам, образованным последовательно расположенными соприкасающимися частицами одной фазы. Если предположить, что в двухфазной области слоистой системы образуются частицы обеих фаз одинакового линейного размера λ , то вероятности образования непрерывных каналов α -фазы (W_j^α) и каналов β -фазы (W_j^β), по которым происходит диффузия металлоида от однофазных областей вплоть до j -го слоя с координатой $x_j = x^\alpha + j \cdot \lambda$ (x^α — координата границы однофазной области, содержащей α -фазу), равны

$$W_j^\alpha = \sum_{k=j}^m \left(p_{k+1}^\beta \prod_{i=1}^k p_i^\alpha \right) \quad \text{и} \quad W_j^\beta = \sum_{k=1}^j \left(p_{k-1}^\alpha \prod_{i=k}^m p_i^\beta \right). \quad (3)$$

Здесь m — число слоев в двухфазной области образца, определяемое ее шириной и линейным размером λ образующихся однофазных частиц. При этом эффективный коэффициент взаимной диффузии определяется следующим образом:

$$D(x_j) = D^\alpha(x_j) + D^\beta(x_j) = D_A(W_j^\alpha + W_j^\beta). \quad (4)$$

Здесь $D^\alpha(x_j)$ и $D^\beta(x_j)$ — коэффициенты междоузельной диффузии металлоида по каналам, образованным частицами α - и β -фазы соответственно.

Таким образом, для описания процессов диффузии и фазообразования в бинарной слоистой системе металл–металлоид необходимо решить линейное дифференциальное уравнение в частных производных второго порядка (2) с учетом выражений (3) и (4) для коэффициента взаимной диффузии $D(x, t)$ в различных фазовых областях, пространственные границы которых меняются со временем. При этом начальные и граничные условия, необходимые для решения уравнения (2), задаются в соответствии с условиями проведения эксперимента. Если считать, что в процессе термических отжигов с обеих поверхностей слоистой системы происходят потери компонентов, то граничные условия будут

$$\left(\frac{1}{n_A(x, t)} \frac{\partial n_A(x, t)}{\partial t} \right) \Big|_{x=0, d} = P_A^{\text{out}}, \quad (5)$$

где d — толщина всей слоистой системы, а P_A^{out} — плотность вероятности выхода атома металлоида с поверхности. Начальный концентрационный профиль металлоида $n_A(x, t)|_{t=0}$ выбирается в соответствии с условиями получения образца.

Представленная выше физическая модель для описания термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах металл–металлоид реализована путем расширения функциональных возможностей программы DIFFUSION, созданной нами для моделирования тех же процессов в бинарных слоистых металлических системах [2, 3]. Программа дополнена возможностью решения линейного дифференциального уравнения (2) с учетом выражений (3) и (4) для коэффициента взаимной диффузии $D(x, t)$ при произвольном виде начального концентрационного профиля металлоида $n_A(x, t)|_{t=0}$ и граничных условиях (5). При этом предполагается, что зависимость от температуры коэффициента междоузельной диффузии металлоида D_A в металле определяется законом Аррениуса:

$$D_A(T) = D_A^0 \exp \left\{ -\frac{Q_A}{kT} \right\}, \quad (6)$$

где D_A^0 и Q_A — частотный фактор и энергия активации для атомов металлоида, k — постоянная Больцмана.

При сравнении результатов расчетов с экспериментальными данными, полученными с помощью методов мёссбауэровской спектроскопии, предполагалось, что вероятности эффекта Мёссбауэра для мёссбауэровских атомов в образующихся фазах двухкомпонентной системы близки. В этом случае относительные интенсивности парциальных МС-спектров, полученных регистрацией γ -квантов в геометрии на прохождение, оказываются равными относительным концентрациям атомов Fe, принадлежащим различным фазам, расчет которых и предусмотрен в программе. Для вычисления относительных интенсивностей парциальных КЭМС-спектров, полученных путем регистрации конверсионных электронов в геометрии обратного рассеяния, учитывается функция выхода $F(x)$ регистрируемых электронов конверсии. В нашем случае функция выхода зависит от концентрации атомов металла — $n_B = \text{const}(x)$ и концентрационного профиля в глубь образца атомов металлоида — $n_A(x)$, изменяющегося в процессе проведения термических отжигов. Нами принималось, что эта функция имеет экспоненциальный вид

$$F(x) = \exp \left(-\frac{\frac{1}{n_B} \int_0^x n_A(x) dx}{h_A} \right) \exp \left(-\frac{x}{h_B} \right), \quad (7)$$

где h_A и h_B — эффективные глубины регистрации (выхода) электронов конверсии для однородных слоев с концентрацией n_B компонентов А и В соответственно.

2. Моделирование термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистой системе Fe:O⁺

Предлагаемая в работе модель использована при моделировании процессов диффузии и фазообразования в имплантационной системе ⁵⁷Fe:O⁺. Экспериментально эта система была получена методами ионной имплантации кислорода с энергией 50 кэВ и дозой $5 \cdot 10^{17}$ ион/см² в приповерхностные слои фольги из α -железа толщиной 50 мкм, обогащенного до 95 ат.% ⁵⁷Fe [5, 6]. Система подвергалась последовательным изохронным получасовым термическим отжигам в ин-

тервале температур от 180 до 700 °С. После каждого отжига проводились исследования при комнатной температуре методами мёсбауэровской спектроскопии на конверсионных электронах в геометрии обратного рассеяния со стороны поверхности α -Fe, подвергнутой имплантации ионами кислорода [5, 6]. В результате были получены зависимости относительных интенсивностей парциальных КЭМС-спектров образующихся фаз от температуры последовательных изохронных отжигов (рис. 1, а).

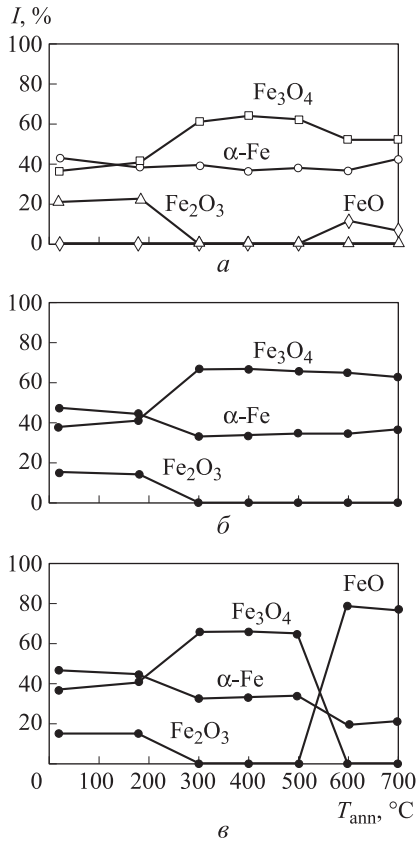


Рис. 1. Зависимости относительных интенсивностей I парциальных КЭМС-спектров от температуры T_{ann} последовательных изохронных отжигов: экспериментальные (а) и расчетные в случае закалки (б) и отсутствия закалки (в) образца после отжигов для имплантационной системы $^{57}\text{Fe}:\text{O}^+$ со стороны кислорода

Условия моделирования. При моделировании процессов диффузии и фазообразования в слоистой системе $\text{Fe}:\text{O}^+$ использовалась фазовая диаграмма равновесных состояний бинарной системы $\text{Fe}-\text{O}$, приведенной в [7]. В системе $\text{Fe}-\text{O}$ установлено существование трех соединений: соединения переменного состава — вюстита Fe_{1-x}O со стехиометрией, близкой к FeO , а также магнетита Fe_3O_4 и гематита Fe_2O_3 . Растворимость кислорода в железе достаточно мала (не более 0.1% (ат.)). Вюстит распадается по экзотермической реакции при 560 °С. Концентрационная область существования вюстита составляет порядка 1% (ат.) (например, при 700 °С — от 51.34 до 52.44% (ат.) O), несколько возрастая с повышением температуры. Область гомогенности магнетита Fe_3O_4 заметно уже и также несколько возрастает с температурой. Соеди-

нение Fe_2O_3 , имеет очень узкую область гомогенности во всей температурной области существования.

Начальный концентрационный профиль ионов кислорода $n_{\text{O}}(x, t)|_{t=0}$, использованный нами при моделировании, был получен в результате расчета при помощи пакета программного обеспечения SRIM [8], предназначенного для моделирования процессов распыления и перемещения ионов в веществе при их имплантации. При этом задавались тип мишени — Fe , тип имплантируемых ионов — O^+ и их энергия — 50 кэВ, доза облучения подбиралась для наилучшего описания экспериментальных данных. Нами было сделано допущение о том, что с обеих поверхностей слоистой системы в процессе имплантации и последующих термических отжигов не происходит заметной потери кислорода — $P_{\text{O}}^{\text{out}} = 0$ (см. формулу (5)). Необходимые для расчетов значения частотного фактора $D_{\text{O}}^0 = 7 \cdot 10^{-4}$ мкм²/с и энергии активации $Q_{\text{O}} = 4.1 \cdot 10^4$ Дж/моль для атомов кислорода подбирались с целью лучшего описания экспериментальных данных.

При вычислении относительных интенсивностей парциальных КЭМС-спектров эффективная глубина выхода электронов конверсии для железа была взята равной 0.04 мкм. Данное значение использовалась нами в аналогичных расчетах для слоистой системы $\text{Fe}-\text{Be}$, полученной методом магнетронного распыления [9]. Эффективная глубина выхода электронов конверсии для кислорода принималась значительно большей.

Результаты моделирования. Зависимости относительных интенсивностей парциальных мёсбауэровских спектров электронов конверсии образующихся фаз от температуры последовательных изохронных термических отжигов для имплантационной системы $\text{Fe}:\text{O}^+$, которые получены в результате проведенного эксперимента и численных расчетов в рамках описанной выше физической модели, изображены на рис. 1. Экспериментальные данные (рис. 1, а) показывают, что после первого этапа отжига образуются фазы α -Fe, Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Фаза Fe_2O_3 существует при температурах отжига до 300 °С. Фаза FeO появляется при температурах отжига с $T_{\text{ann}} = 500$ °С и выше. Расчетные зависимости в случае закалки (рис. 1, б) и отсутствия закалки (рис. 1, в) образца после отжигов при температурах ниже $T_{\text{ann}} = 500$ °С хорошо соответствуют экспериментальным данным, а при температурах выше $T_{\text{ann}} = 500$ °С имеются различия, обусловленные конечной скоростью остывания образца.

Концентрационные профили атомов кислорода (C_{O}) и относительное содержание образующихся фаз (C_{phase}) по глубине слоистой системы $\text{Fe}:\text{O}^+$ на различных этапах последовательных изохронных отжигов в случае закалки и в случае отсутствия закалки образца представлены на рис. 2 и 3 соответственно. Начальный концентрационный профиль кислорода представляет одномодальное распределение концентрации по глубине со значением концентрации 28% (ат.) O на поверхности образца и с максимумом величиной 62% (ат.) O на глубине около 0.06 мкм, что превышает концентрацию кислорода в Fe_2O_3 . При $T_{\text{ann}} = 180$ °С концентрационный профиль кислорода практически не изменяется и соответствует начальному. Как видим, на первых этапах отжига в приповерхностном слое образца со

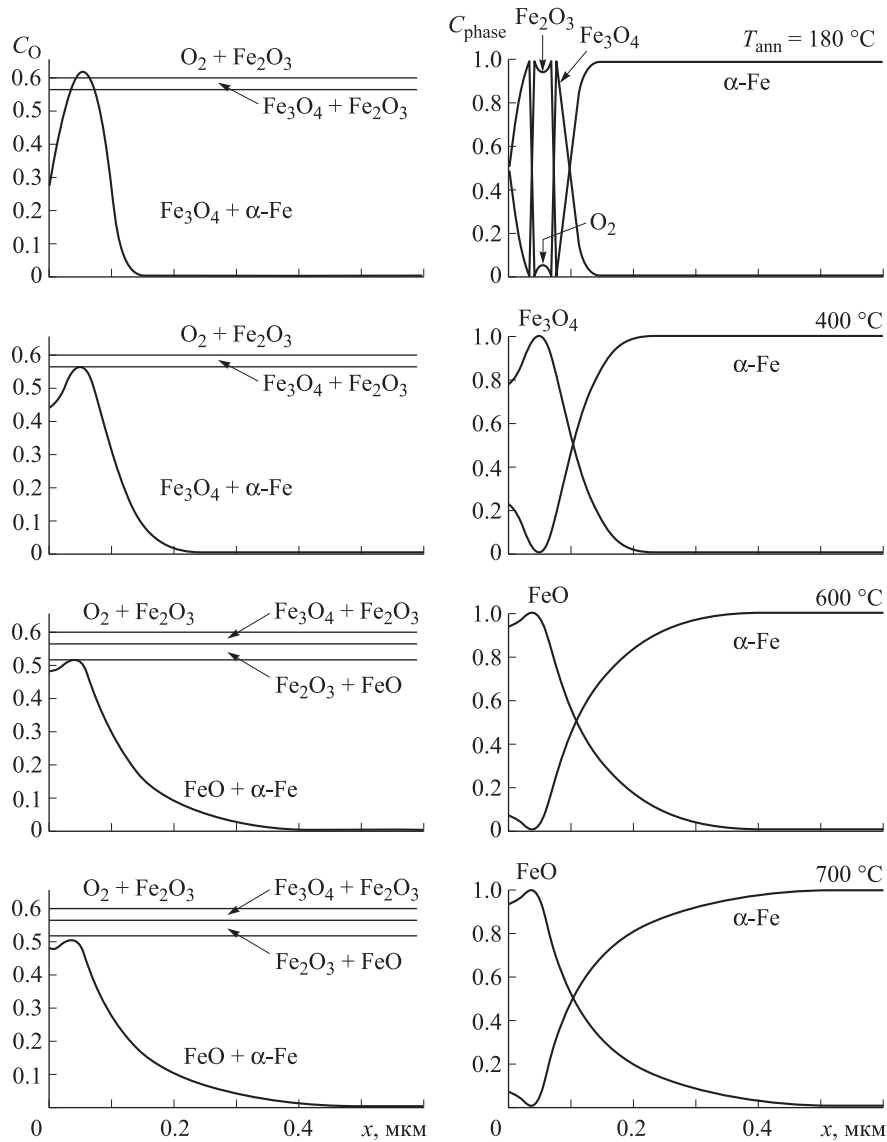


Рис. 2. Концентрационные профили атомов кислорода C_O и относительное содержание образующихся фаз C_{phase} по глубине слоистой системы Fe:O⁺ на различных этапах последовательных изохронных отжигов в случае закалки образца после отжигов

стороны кислорода образуются фазы: Fe₂O₃, Fe₃O₄ и O₂. При последующих отжигах концентрация в приповерхностном слое толщиной 0.05 мкм выравнивается около среднего значения 50% (ат.) O, и на поверхность выходит фаза Fe₃O₄, при этом в остальных частях образца остается только α-Fe. Расчет в случае закалки образца после отжигов показывает (рис. 2), что при высоких температурах (более $T_{\text{анн}} = 500^\circ\text{C}$) фаза Fe₃O₄ исчезает и на поверхность выходит фаза FeO. В отсутствие закалки (рис. 3) фазовый состав практически не меняется.

Координаты границ образующихся фаз x с двухфазными областями в зависимости от времени изохронных отжигов $t_{\text{анн}}$ представлены на рис. 4. Как видим, сразу после имплантации в образце кроме α-Fe присутствуют различные фазы — Fe₃O₄, Fe₂O₃ и O₂, которые располагаются на глубинах не более 0.15 мкм. Первый отжиг при $T_{\text{анн}} = 180^\circ\text{C}$ не приводит к заметным изменениям в фазовом составе. Во время следующего отжига при $T_{\text{анн}} = 300^\circ\text{C}$ через ~ 0.15 ч (~ 0.65 ч от общего

времени) пропадает фаза O₂ и постепенно сужается двухфазная область Fe₂O₃ + Fe₃O₄. В начале отжига при $T_{\text{анн}} = 400^\circ\text{C}$ пропадает фаза Fe₂O₃ и постепенно расширяется двухфазная область α-Fe + Fe₃O₄. Фаза FeO появляется в процессе отжига при $T_{\text{анн}} = 600^\circ\text{C}$ и сохраняется до конца последовательных отжигов. При этом ее однофазная область исчезает менее чем через 0.05 ч (2.05 ч от общего времени отжига), а двухфазная область α-Fe + FeO постепенно расширяется. В результате проведенных последовательных изохронных отжигов граница области проникновения кислорода в матрицу α-Fe перемещается в глубь образца и при $T_{\text{анн}} = 700^\circ\text{C}$ достигает глубины ~ 0.55 мкм.

Результаты расчетов в рамках описанной выше модели согласуются с экспериментально установленными последовательностью фазовых превращений и зависимостью от температуры отжига относительного содержания образующихся фаз в системе Fe:O⁺. Следовательно, можно сделать вывод, что характер фазовых превращений в имплантационной системе Fe:O⁺

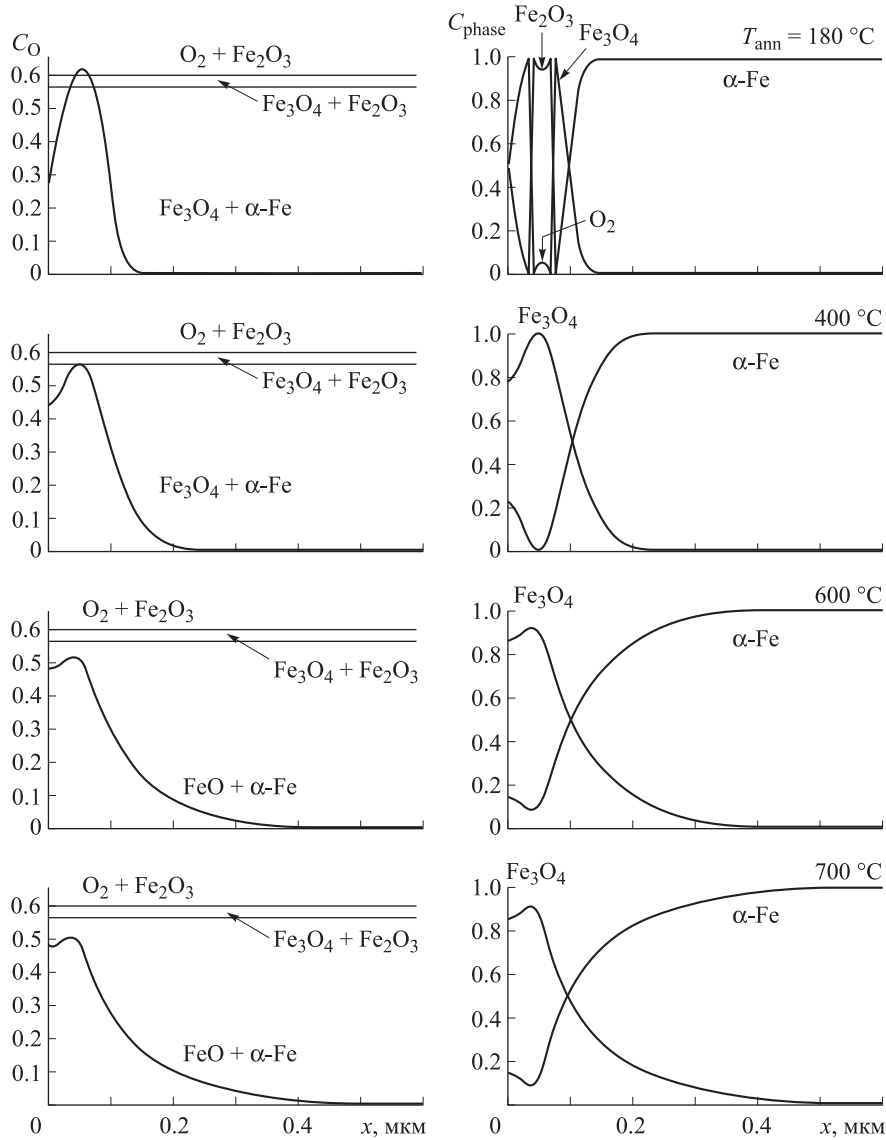


Рис. 3. Концентрационные профили атомов кислорода C_O и относительное содержание образующихся фаз C_{phase} по глубине слоистой системы Fe:O⁺ на различных этапах последовательных изохронных отжигов в случае отсутствия закалки образца после отжигов

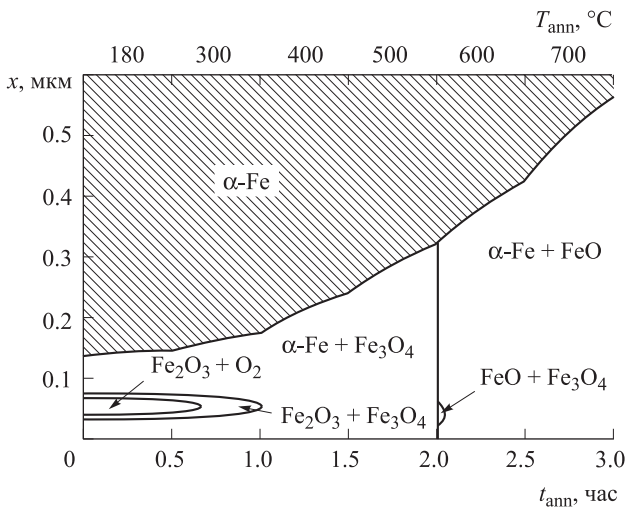


Рис. 4. Координаты x межфазных границ в зависимости от времени t_{ann} последовательных изохронных термических отжигов в имплантационной системе $^{57}\text{Fe}:\text{O}$

определяется в первую очередь изменением локальной концентрации компонентов в процессе межзерельной диффузии кислорода и отражает особенности фазовой диаграммы равновесных состояний бинарной системы Fe–O.

Заключение

Предложена физическая модель термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в имплантационных системах металл–металлоид. В основе физической модели — законы Фика и сохранения массы, а также механизм взаимной диффузии компонентов по непрерывным каналам фаз в двухфазных областях системы. Осуществлена программная реализация модели, позволяющая количественно описывать кинетику этих процессов при произвольных режимах отжига.

В рамках предложенной модели проведено моделирование термически индуцированных процессов, происходящих в имплантационной системе Fe:O⁺ при

последовательных изохронных термических отжигах. Результаты моделирования хорошо описывают экспериментально установленные последовательности фазовых превращений и относительное содержание образующихся фаз на всех этапах термического отжига.

Согласие численных расчетов с экспериментальными данными, полученными методами мёсбауэровской спектроскопии, указывает на то, что характер фазовых превращений в исследованной системе в соответствии с предложенной физической моделью определяется изменением локальной концентрации металлоида в процессе его межузельной диффузии и соответствует особенностям фазовой диаграммы равновесных состояний бинарной системы Fe–O.

Список литературы

1. Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д. и др. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов / Под ред. В. С. Русакова. М., 2005.

2. Kadyrzhanov K.K., Rusakov V.S., Turkebaev T.E. // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. **18**. P. 4113.
3. Русаков В.С., Кадыржанов К.К., Туркебаев Т.Э. и др. // Поверхность. 2006. № 1. С. 33.
4. Русаков В.С., Сухоруков И.А., Жанкадамова А.М., Кадыржанов К.К. // Поверхность. 2011. № 6. С. 103.
5. Русаков В.С., Кадыржанов К.К., Туркебаев Т.Э. и др. // Поверхность. 1995. № 7–8. С. 28.
6. Kadyrzhanov K.K., Rusakov V.S., Turkebaev T.E. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2000. **170**, N 1-2. P. 85.
7. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / Под ред. О. А. Банных, М. Е. Дрица. М., 1986.
8. Ziegler J., Ziegler M., Biersack J. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2010. **268**. P. 1818.
9. Kadyrzhanov K.K., Rusakov V.S., Turkebaev T.E. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2001. **174**. P. 463.

Simulation of diffusion and phase formation processes in layered metal–metaloid systems

V. S. Rusakov^{1,a}, I. A. Sukhorukov^{1,b}, A. M. Zhankadamova², K. K. Kadyrzhanov²

¹Department of General Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

²Institute of Nuclear Physics, National Nuclear Center, Almaty 050032, Kazakhstan.

E-mail: ^avsrusakov@physics.msu.ru, ^biasias@mail.ru.

A physical model of thermally-induced processes of diffusion and phase formation in layered metal-metaloid systems is offered. The program realization of the model which allows to describe quantitatively the kinetics of these processes at any arbitrary thermal annealing regimes is carried out. The comparison of results of the theoretical calculations with the results of the experimental study by Mössbauer spectroscopy of layered implant system ⁵⁷Fe:O⁺ was made. An agreement of the numeric calculations with the experimental data indicates that the character of phase transformations in the investigated system is determined by the change of local concentration of metalloid during its interstitial diffusion and corresponds to the phase equilibrium diagram of binary system Fe–O.

Keywords: layered implant system, diffusion, phase formation, simulation, Mössbauer spectroscopy.

PACS: 66.10.cg, 63.22.Np.

Received 14 October 2011.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 3(2012).

Сведения об авторах

1. Русаков Вячеслав Серафимович — докт. физ.-мат. наук, профессор, профессор; тел.: (495) 939-23-88, e-mail: rusakov@phys.msu.ru, vsrusakov@physics.msu.ru.
2. Сухоруков Иван Андреевич — аспирант; тел.: (495) 939-23-88; e-mail: iasias@mail.ru.
3. Жанкадамова Акторгын Магишатовна — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; e-mail: aktorgyn@mail.ru.
4. Кадыржанов Кайрат Камалович — докт. физ.-мат. наук, профессор, ген. директор НЯЦ РК; тел.: 8 (327) 254-56-60; e-mail: kadyrzhanov@nnc.kz.