

# Field ion microscopy of metal interfaces after radiation exposure

V. A. Ivchenko

ivchenko2008@mail.ru

Institute of Electrophysics, Ural Branch, RAS, 106 Amundsen St., Yekaterinburg, 620016, Russia  
Yeltsin Ural Federal University, 19 Mira St., Yekaterinburg, 620002, Russia

Based on the results obtained by the field ion microscopy method, the atomic structure of the boundary region of metal interfaces after various radiation exposures has been analyzed. In the process of studying the atomic structure of planar defects in metallic materials after irradiation with accelerated  $\text{Ar}^+$  ion beams up to an energy of  $E=30-40$  keV and fast neutrons by a fluence of  $F=6.7 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-2}$ , a different atomic structure of their boundary region has been revealed. It has been shown that in  $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{30}\text{Ag}_{20}$  alloys (wt.%) and  $\text{Cu}_3\text{Au}$  alloys after the structural phase transformations initiated in them by ion irradiation ( $\text{Ar}^+$  ion beams), the width of the boundary region of interphase metallic interfaces corresponds to the width of the boundary region of interphase boundaries in these alloys after thermal and thermo mechanical treatments. It has been found that the width of the boundary region of metal interfaces varies depending on the type of radiation exposure and the metallic material under study. It has been experimentally demonstrated that in metallic Pt, both after irradiation with fast neutrons with a fluence of  $F=6.7 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-2}$ , and after exposure to gas ion beams ( $\text{Ar}^+$ ) accelerated to 30 keV, fluence ( $F$ ) —  $10^{16} \text{ ion/m}^2$  and ion current density  $j=200 \mu\text{A/cm}^2$ , the boundary region has inclusions of the vacancy cluster type, but with the presence of a certain number of atoms of the material. The evaluation of such inclusions shows that these are ellipsoidal formations with a width of no more than 3–4 nm and a length of about 5 nm. It is established that the parameters of the interphase interfaces of solid solutions, which are the result of irradiation, are identical to the parameters of the interphase boundaries formed after thermal treatments.

**Keywords:** radiation interaction with the substance, metal interfaces, field ion microscopy.

УДК: 05;11;12

# Полевая ионная микроскопия металлических интерфейсов после радиационного воздействия

Ивченко В. А.

ivchenko2008@mail.ru

Институт электрофизики Уральского отделения РАН, ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016, Россия  
Уральский федеральный университет им. первого президента России Б. Н. Ельцина, ул. Мира, 19, 620002,  
Екатеринбург, Россия

На основании результатов, полученных методом полевой ионной микроскопии, проведен анализ атомного строения граничной области металлических интерфейсов после различного радиационного воздействия. В процессе изучения атомного строения планарных дефектов в металлических материалах после облучения пучками ускоренных ионов  $\text{Ar}^+$  до энергии  $E=30-40$  кэВ и быстрыми нейтронами флюенсом  $F=6.7 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$  установлено различное атомное строение их граничной области. Показано, что в сплавах  $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{30}\text{Ag}_{20}$  (вес.%) и  $\text{Cu}_3\text{Au}$  после инициированных в них ионным облучением (пучками ионов  $\text{Ar}^+$ ) структурных фазовых превращений, ширина граничной области межфазных металлических интерфейсов соответствует ширине граничной области межфазных границ в этих сплавах после термических и термомеханических обработок. Обнаружено, что ширина граничной области металлических интерфейсов изменяется в зависимости от типа радиационного воздействия и исследуемого металлического материала. Экспериментально продемонстрировано, что в металлической Pt, как после облучения быстрыми нейтронами флюенсом  $F=6.7 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ , так и после воздействия ускоренными до 30 кэВ пучками газовых ионов ( $\text{Ar}^+$ ),

флюенсом ( $F$ ) —  $10^{16}$  ион/ $\text{м}^2$  и плотностью ионного тока  $j=200$  мкА/ $\text{см}^2$  граничная область имеет включения типа вакансационных кластеров, но с присутствием некоторого количества атомов материала. Проведенная оценка таких включений показывает, что это эллипсоидальные образования шириной не более 3–4 нм и длиной порядка 5 нм. Установлено, что параметры межфазных интерфейсов твердых растворов, которые являются результатом облучения, идентичны параметрам межфазных границ, образовавшихся после термических обработок.

**Ключевые слова:** радиационное взаимодействие с веществом, металлические интерфейсы, полевая ионная микроскопия.

## 1. Введение

Одно из приоритетных направлений физики конденсированного состояния занимают работы в области создания новых материалов и структур. В первую очередь — это наноматериалы и наноструктуры, получаемые в результате интенсивных внешних воздействий, к которым относятся и лучевые технологии. Физические свойства таких веществ достигают рекордных величин и находят применение в различных сферах стремительно развивающихся нанотехнологий. Комплекс получаемых в этих материалах уникальных свойств определяется созданием в них соответствующей структуры, которая, как правило, является ультрадисперсной, то есть с размером частиц в нанометровом диапазоне. Отсюда очевидно, что поверхности раздела частиц, которые занимают в материале огромную интегральную поверхность, играют исключительную роль в формировании физических свойств вещества. В частности, информация о параметрах металлических интерфейсов после облучения материалов может быть использована для прогнозирования радиационной стойкости ГЦК металлов. Строение таких интерфейсов можно предметно диагностировать в атомно-пространственном масштабе с помощью прямых экспериментальных структурных методов исследования, такими являются методы полевой ионной микроскопии.

Потенциальные возможности ПИМ позволяют исследовать реальное строение кристаллической решетки твердых растворов на уровне отдельных атомов, работать с атомно-чистой поверхностью при криогенных температурах и, в то же время, анализировать атомную структуру объекта в объеме путем управляемого последовательного удаления поверхностных атомов электрическим полем.

Цель работы заключалась в изучении радиационных планарных дефектов на атомно-чистой поверхности и в объеме материалов, инициированных нейтронным и ионным облучением: Pt (99.99) — быстрыми нейтронами с  $E>0.1$  МэВ, ионами  $\text{Ar}^+$  с  $E=30$  кэВ; ионной имплантацией сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$  в упорядоченном состоянии ( $E=40$  кэВ,  $F=10^{16}$  ион/ $\text{м}^2$ ,  $j=10^{-3}$  мкА/ $\text{см}^2$ ) и твердого раствора  $\text{PdCuAg}$  методами полевой ионной микроскопии (ПИМ).

Ранее [1] исследованиями границ зерен в вольфраме было показано, что полевые ионные изображения приграничных областей не являются изображениями аморфной структуры. Ширина же граничной области интерфейсов составляет не более двух межплоскостных расстояний. Значительное количество работ, выполненных методами ПИМ, были посвящены структуре границ зерен. В основном, такие исследования проводились

на чистых металлах, в частности, на вольфраме [2–3]. Ряд статей посвящены изучению сегрегаций на границах зерен в разных материалах [4–6]. Но как правило, это работы по изучению планарных дефектов материалов, которые получены не в результате радиационных воздействий.

## 2. Техника эксперимента

Предназначенные для исследования образцы готовились в виде игольчатых эмиттеров с радиусом кривизны при вершине 30–50 нм из заранее обработанных путем различных радиационных воздействий материалов: проволочных заготовок и штапиков путем электрохимической полировки. Полевые эмиттеры, аттестованные для ионного облучения, имели атомно-гладкую поверхность вершины острия, близкую полусферической. Такую атомно-чистую поверхность получают *in situ* полевым испарением поверхностных атомов. Имплантированные после предварительной аттестации образцы-острия вновь помещали в ПИМ для изучения структуры сплава в объеме. Напротив, образцы-острия после воздействия быстрыми нейтронами изготавливались из облученных нейтронами заготовок Pt. Заготовки под образцы представляли собой проволочные отрезки диаметра 0.2 мм и длиной 20 мм. Их облучали в реакторе ИББ-2М при  $T=310$  К в течение 1 часа до флюенса быстрых нейтронов (с  $E>0.1$  МэВ)  $6.7 \times 10^{22} \text{ м}^{-2}$ . В камеру ПИМ помещали образцы-острия с радиусом кривизны при вершине 10–30 нм, изготовленные путем электрохимического полирования, и, фиксируя регистрирующей аппаратурой (фото- или видеокамерой) ионные изображения поверхности при контролируемом удалении атомных слоев, анализировали структурное состояние сплава в объеме.

Полевой ионный микроскоп был снабжен микроканальным ионно-электронным конвертером, усиливающим яркость ионных изображений в  $10^4$  раз. Хладагентом служил жидкий азот ( $T=78$  К), в качестве изображающего газа использовали спектрально чистый неон.

## 3. Результаты и обсуждение

Анализ неоновых изображений атомно-чистой поверхности тройного твердого раствора  $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{30}\text{Ag}_{20}$  (вес.%) предварительно деформированного на 70%, и отожженного в течение 1 ч. при  $T=1123$  К (охлаждение в воду) показал, что аттестованный для последующей имплантации сплав имел структуру разупорядоченного ГЦК твердого раствора [7]. Известно, что в результате структурного фазового превращения в сплаве палладий–медь

серебро образуется два твердых раствора: упорядоченная фаза PdCu типа B2 с ОЦК решеткой и твердый раствор AgPd с решеткой ГЦК. Ионный контраст фазы B2 изображается только атомами палладия. Поэтому ионное изображение этой фазы представляет типичное изображение упорядоченного сплава, близкое по регулярности изображению чистого металла с объемно-центрированной решеткой. Ионная микрокартина поверхности твердого раствора AgPd имеет характерное для твердого раствора нерегулярное изображение. Различная относительная интенсивность контраста фаз PdCu и AgPd на полевых ионных и полевых электронных микрокартинах в конвертируемом режиме позволяет идентифицировать их на экране полевого эмиссионного микроскопа.

На Рис. 1а показана структура  $Pd_{50}Cu_{30}Ag_{20}$  на ранних стадиях распада (в процессе термообработки) в полевом ионном микроскопе. Микроснимок показывает контраст от выделения в тройном твердом растворе. Ясно различается ионный контраст от упорядоченной по типу B2 фазы PdCu в виде регулярной кольцевой картинки плоскостей в направлении типа [001]. Граничащая с ней более темная область контраста представляет собой фазу AgPd, которая в свою очередь граничит с матрицей, то есть с тройным, еще не распавшимся твердым раствором  $Pd_{50}Cu_{30}Ag_{20}$ , Рис. 1б. Межфазная граница четко прослеживается со стороны упорядоченной фазы PdCu по обрыву изображающихся колец грани (001). Со стороны контраста тройного твердого раствора  $Pd_{50}Cu_{30}Ag_{20}$  на границе видны изображающиеся кольца грани (202), но с меньшей регулярностью.

В результате облучения ионами аргона с энергией 40 кэВ, плотностью тока  $\sim 340 \text{ мА}/\text{см}^2$  и флюенсом  $10^{16} \text{ ион}/\text{м}^2$  структурное состояние тройного твердого раствора  $Pd_{50}Cu_{30}Ag_{20}$  изменилось, о чем однозначно свидетельствует Рис. 2а, регистрирующий атомно-чистую поверхность уже облученного сплава.

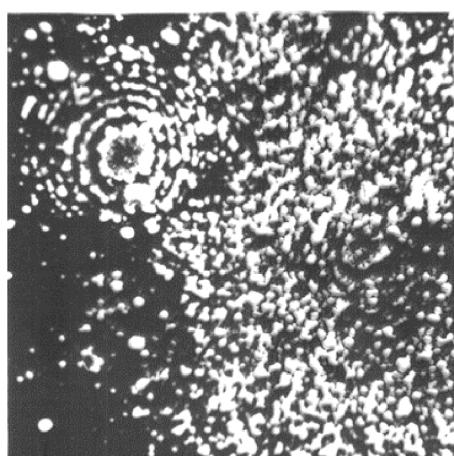
С уверенностью можно констатировать факт прохождения структурного фазового перехода в приповерхностном объеме тройного твердого раствора  $Pd_{50}Cu_{30}Ag_{20}$ ,

инициированного имплантацией ионов аргона (ранее это было установлено в [7]). Ионный контраст ширины граничной области межфазных интерфейсов, которые образовались в процессе облучения конструкционного сплава  $Pd_{50}Cu_{30}Ag_{20}$  (вес.-%), приводится на Рис. 2. Наблюдение межфазных границ в процессе последовательного испарения атомных слоев показало, что со стороны упорядоченной B2 фазы (кольцевую картину создают только атомы Pd) ионный контраст границ, особенно в сверхструктурных гранях, имеет совершенное строение. Очевидно, что ширина межфазной граничной области между неупорядоченным твердым раствором AgPd и решеткой со структурой B2 (PdCu) не превышает расстояния, соизмеримого межатомному и соответствует ширине граничной области после распада тройного твердого раствора в этих сплавах после термических обработок [7].

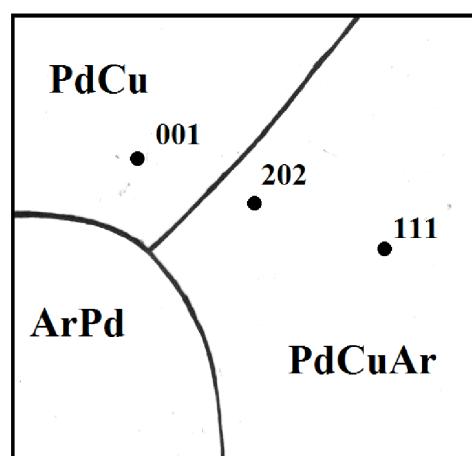
С целью изучения атомной структуры межфазных планарных дефектов, образующихся при облучении атомно-упорядоченного сплава  $Cu_3Au$ , последний облучали перпендикулярно оси острия-образца с  $E = 40 \text{ кэВ}$ .

На Рис. 3 показан ионный контраст межфазной границы упорядоченного сплава и его неупорядоченного состояния, которое образовалось в процессе разупорядочения в результате воздействия пучков  $Ar^+$ . Из анализа ионного контраста межфазной границы со стороны упорядоченного кристалла видно, что ширина граничной области занимает не более двух межплоскостных расстояний изображения поверхности кристалла платины с границей зерен.

В процессе исследования структурного состояния чистой Pt после нейтронного облучения с флюенсом до  $6.7 \times 10^{22} \text{ м}^{-2}$  (с  $E > 0.1 \text{ МэВ}$ ) удалось обнаружить границу зерна и проанализировать изменение ионного контраста граничной области в объеме при последовательном и контролируемом удалении атомных слоев полевым испарением поверхностных атомов материала. На Рис. 4 представлены микроснимки поверхности облученного кристалла Pt с ионным контрастом границы двух зерен, из анализа которого ширина граничной об-



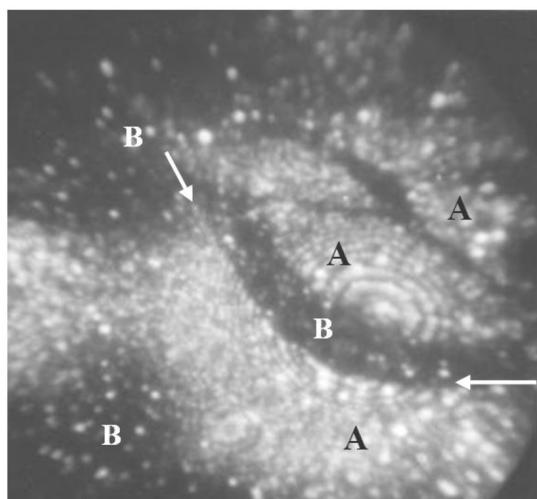
a



b

**Рис. 1.** Неоновое изображение ячейки выделения в сплаве  $Pd_{50}Cu_{30}Ag_{20}$  после соответствующей термообработки (а); схема микрокартинки на Рис. 1а (б).

**Fig. 1.** Neon image of the cell of inclusion in the  $Pd_{50}Cu_{30}Ag_{20}$  alloy after appropriate heat treatment (a); micro-pattern scheme in Fig. 1a (b).



**Рис. 2.** Неоновое изображение облученного с энергией 40 кэВ, плотностью тока  $\sim 340$  мА/см $^2$  и флюенсом  $10^{18}$  ион/см $^2$  сплава Pd<sub>50</sub>Cu<sub>30</sub>Ag<sub>20</sub> (вес.-%); стрелками указаны одна из межфазовых границ сверхструктурь B2 (PdCu) с неупорядоченным твердым раствором AgPd; знаком А — отмечен контраст фазы PdCu, В — контраст фазы AgPd.

**Fig. 2.** Neon image irradiated with energy of 40 кэВ, a current density of  $\sim 340$  мА/см $^2$  and a fluence of  $10^{18}$  ион/см $^2$  Pd<sub>50</sub>Cu<sub>30</sub>Ag<sub>20</sub> alloy (wt.-%); arrows indicate one of the phase boundaries of the B2 superstructure (PdCu) with the disordered solid solution AgPd; the sign of A — a marked contrast to the PdCu phase, B — phase contrast AgPd.

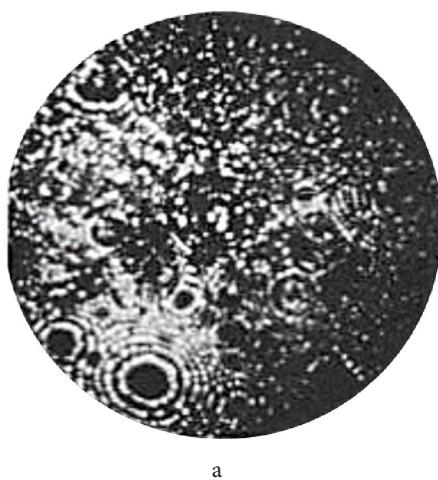
ласти составляет не более двух межплоскостных расстояний. На Рис. 4а показан участок границы зерен, который был зарегистрирован в процессе по атомного полевого испарения поверхностных атомов кристалла. Из ионного контраста этого участка поверхности видно появление контраста темной области на границе. Ионный контраст этой области можно было бы трактовать как выявление контраста от вакансационного комплекса на границе. Но контраст этой области скорее всего не полностью заполнен вакансиями, иначе это был бы контраст нанопоры. Ионный контраст от нанопор известен как контраст в виде микровзрыва [8]. Поэтому

автор склоняется к объяснению такого типа контраста как контрасту от присутствия в этой области не только вакансий, но и атомов платины на границе двух зерен. Из контраста трудно сделать однозначный вывод: обедненная ли эта зона или зона с определенным количеством атомов материала, который не позволяет этой области иметь контраст от нанопоры. Из анализа контраста темной области на границе зерен в результате полевого испарения, пока исследуемая область не вышла из границы, удалось определить ее конфигурацию и размеры. Проведенная оценка показывает, что это эллипсоидальное образование шириной не более 3–4 нм и длиной порядка 5 нм.

Облучение игольчатых образцов Pt, предварительно аттестованных в полевом ионном микроскопе, проводилось ускоренными до 30 кэВ пучками газовых ионов (Ar $^+$ ), флюенсом ( $F$ ) —  $10^{16}$  ион/м $^2$  и плотностью ионного тока  $j = 200$  мА/см $^2$ . Бомбардировка производилась в направлении, параллельном оси образца-острия.

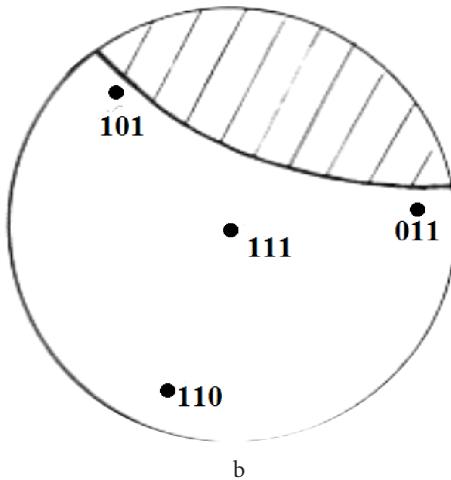
Имплантированные образцы-острия вновь помещали в ПИМ и, регистрируя фото- или видеокамерой полевые ионные микрокартинки поверхности при контролируемом удалении атомных слоев, анализировали изменения структурных состояний материалов в объеме.

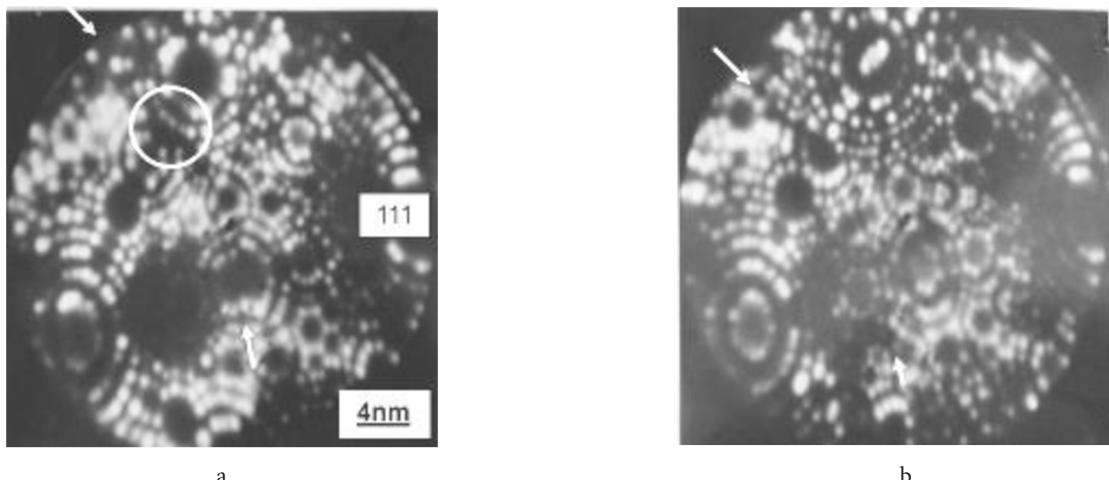
В процессе изучения приповерхностного объема облученной Ar $^+$  платины, удалось обнаружить ионный контраст границы зерен. На Рис. 5 приведена ионная микрокартина поверхности бикристалла Pt, где показан контраст от интерфейса. Выделен участок ионного контраста границы, который по ширине границной области отличается от указанной стрелками ионного контраста линии границы зерен. По типу контраста этого участка можно сделать вывод, что он адекватен контрасту темной области на Рис. 4а. Из [9] известно, что ионы аргона при использованных энергиях пучка, имеют проективный пробег в платине не более, чем на 15 нм. Поэтому контраст темных выделений нельзя приписать нанопорам, заполненным ионами аргона.



**Рис. 3.** Неоновое изображение облученного упорядоченного сплава Cu<sub>3</sub>Au (контраст формируется только атомами Au), заштрихованная область на схеме неупорядоченное состояние сплава (контраст формируется как атомами Au, так и Cu) с межфазной границей.

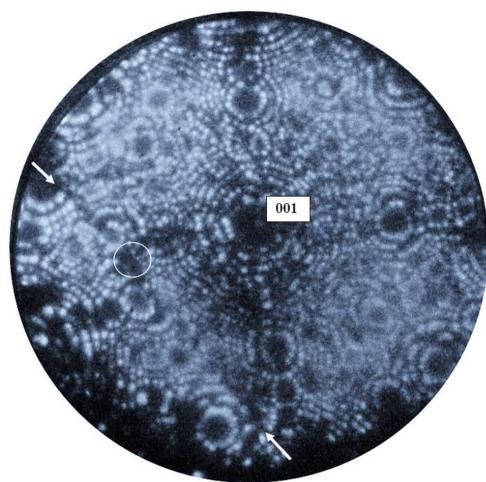
**Fig. 3.** Neon image of the irradiated ordered Cu<sub>3</sub>Au alloy (contrast is formed only by Au atoms), the shaded area on the scheme is the disordered state of the alloy (contrast is formed by both Au and Cu atoms) with the interphase boundary.





**Рис. 4.** Неоновые изображения поверхности облученного быстрыми нейтронами кристалла Pt: стрелками показана граница зерен, отмечен ионный контраст темного выделения на границе (а); микрокартина поверхности того же кристалла после удаления полевым испарением атомов 1.6 нм материала по глубине с грани (111) (б).

**Fig. 4.** Neon images of the surface irradiated by the fast neutrons of crystal Pt: arrows show the grain boundary, the ion contrast of the dark inclusion at the boundary is marked (a); micro-pattern of the surface of the same crystal after removal by field evaporation of atoms of 1.6 nm of the material in depth from the face (111) (b).



**Рис. 5.** Неоновое изображение облученного до 30 кэВ пучками ускоренных ионов ( $\text{Ar}^+$ ), флюенсом ( $F$ ) —  $10^{16}$  ион/ $\text{м}^2$  кристалла Pt на глубине 60 нм от облученной поверхности. Стрелками показан ионный контраст границы, отмечена область выделения темного контраста на границе.

**Fig. 5.** Neon image of a Pt crystal irradiated to 30 keV by accelerated ion beams ( $\text{Ar}^+$ ), fluence ( $F$ ) —  $10^{16}$  ion/ $\text{m}^2$  at a depth of 60 nm from the irradiated surface. Arrows indicate ion contrast boundary, the formation of dark contrast at the boundary is marked.

Следовательно, при сравнении ионного контраста ширины граничной области облученной быстрыми нейтронами Pt, и платины, облученной ускоренными пучками  $\text{Ar}^+$ , можно констатировать выделения комплексов вакансационного типа с присутствием в них некоторого количества атомов самого материала. Необходимо отметить, что ширина граничной области на всем протяжении ионного контраста границы зерен, исключая контраст от темных выделений, соответствует расстоянию не более двух межатомных расстояний.

Важно подчеркнуть, что приграничные области интерфейсов во всех рассмотренных металлических мате-

риалах имеют кристаллическое строение. Такой вывод прямо следует из регулярности кольцевого контраста приграничных областей. Регулярность кольцевого контраста свидетельствует о кристаллической структуре исследуемого материала.

#### 4. Заключение

Таким образом, в результате изучения атомного строения планарных дефектов в металлических материалах после облучения пучками ускоренных до энергии  $E = 30 - 40$  кэВ ионов  $\text{Ar}^+$  и быстрыми нейтронами флюенсом  $F = 6.7 \times 10^{22} \text{ м}^{-2}$  установлено различное атомное строение ширины граничной области. Методами ПИМ показано, что в сплавах  $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{30}\text{Ag}_{20}$  (вес.%) и  $\text{Cu}_3\text{Au}$  после структурных фазовых превращений, инициированных ионным облучением пучками ионов  $\text{Ar}^+$ , ширина граничной области межфазных металлических интерфейсов не зависит от радиационного воздействия и соответствует ширине граничной области межфазных границ в этих сплавах после термических и термомеханических обработок. Экспериментально обнаружено, что в Pt, как после облучения быстрыми нейтронами, так и после воздействия ускоренными до 30 кэВ пучками газовых ионов ( $\text{Ar}^+$ ), флюенсом ( $F$ ) —  $10^{16}$  ион/ $\text{м}^2$  и плотностью ионного тока  $j = 200 \text{ мА}/\text{см}^2$  граничная область имеет включения вакансационных кластеров с некоторым количеством атомов материала. Проведена оценка размеров таких включений. В результате получены новые экспериментальные результаты о природе кристаллического строения металлических интерфейсов, которая зависит от типа радиационного воздействия и может быть использована для прогнозирования радиационной стойкости ГЦК материалов.

*Благодарность/Acknowledgement. Работа выполнена в рамках темы государственного задания./Work was performed under the topic of the state task.*

## Литература/References

1. S.B. McLane, E.W. Müller. 9th Field Emission Symp. Univ. Notre Dame. 13 (1962).
2. A.A. Mazilov, V.A. Ksenofontov, T.I. Mazilova, E.V. Sadanov, V.I. Sokolenko, V.N. Voyevodin, O.V. Dudka, I.M. Mikhailovskij. Problems of Atomic Science and Technology. Series: Radiation Damage Physics and Radiation Materials Science. 97 (2), 3 (2011). (in Russian) [А.А. Мазилов, В.А. Ксенофонтов, Т.И. Мазилова, Е.В. Саданов, В.И. Соколенко, В.Н. Воеводин, О.В. Дудка, И.М. Михайловский. ВАНТ, сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 97 (2), 3 (2011).]
3. I.M. Azhazha, V.M. Neklydov, V.A. Ksenofontov, T.I. Mazilova, I.M. Mikhailovskij, E.V. Sadanov, A.A. Mazilov. Surface Review and Letters. 15 (5) 1 (2008). DOI: 10.1142/S0218625X08011706
4. S.I. Baik, M.J. Olszta, S.M. Bruemmer, D.N. Seidman. Scripta Materialia. 66, 809 (2012). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2012.02.014
5. D. Abou-Ras, S.S. Schmidt, R. Caballero, T. Unold, H. W. Schock, C.T. Koch, B. Schaffer, M. Schaffer, P.P. Choi, O. Cojocaru-Miredin. Advanced Energy Materials. 2, 992 (2012). DOI: 10.1002/aenm.201100764
6. K. Kruska, S. Lozano-Perez, D.W. Saxy, T. Terachi, T. Yamada, G.D. W. Smith. Corrosion science. 63, 225 (2012). DOI: 10.1016/j.corsci.2012.06.030
7. N.N. Syutkin, V.A. Ivchenko, A.B. Telegin, I. Noritin. Phys. Metals Metallogr. 60 (3), 607 (1985). (in Russian) [Н.Н. Сюткин, В.А. Ивченко, А.Б. Телегин, С.И. Норицын. ФММ. 60 (3), 607 (1985).]
8. V.A. Ivchenko, V.V. Ovchinnikov, B.Yu. Goloborodky, N.N. Syutkin. Surf. Sci. 384, 46 (1997). DOI: 10.1016/S0039-6028(97)00142-8
9. A.F. Burenkov, F.F. Komarov, M.A. Kumakov, M.M. Temkin. Spatial distribution of the energy released in the cascade of atomic collisions in solids. Moskow, Energoatomizdat (1985) 248 p. (in Russian) [А.Ф. Буренков, Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумаков, М.М. Темкин. Пространственные распределения энергии выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах. Москва, Энергоатомиздат (1985) 248 с.]