

ЭФФЕКТ НЕЛОКАЛЬНОГО ТЕПЛООВОГО ПИКА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ИОНА И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТВЁРДОМ ТЕЛЕ

А.И. Калинин, С.С. Перепелкин, В.Е. Стрельницкий

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»

г. Харьков, Украина;

E-mail: strelnitskij@kipt.kharkov.ua

В модели нелокального теплового пика (НТП) исследуется ускорение кинетических процессов в твердом теле при облучении тяжелыми ионами с энергией E от 25 до 1000 эВ. Получено аналитическое выражение для числа термоактивированных переходов $w(E)$ в НТП с энергией активации U . Показаны определяющая роль начальной температуры $T(0, E)$ и радиуса НТП в активации кинетических процессов, а также качественное отличие зависимости $w(E)$ для случаев $U \gg k_B T(0, E)$ и $U \ll k_B T(0, E)$. Полученные результаты применяются для описания кинетических процессов в тетраэдрическом аморфном углероде при бомбардировке ионами Ag^+ . В частности, исследуется зависимость от E скорости миграции междоузельных атомов. Оценки эффективности образования sp^3 -связей качественно согласуются с экспериментальными данными.

ВВЕДЕНИЕ

При имплантации низкоэнергетического иона в твердое тело возникает нанометровая область перегрева, температура в которой может достигать нескольких тысяч градусов. В таких тепловых пиках (ТП) возможно существенное ускорение разнообразных кинетических процессов - структурных переходов, диффузии примесей, химических реакций, релаксации механических напряжений и др. [1]. При анализе процессов взаимодействия низкоэнергетического иона с твёрдым телом ранее широко применялась модель точечного теплового пика (ТТП), характеризующегося начальной точечной локализацией тепловой энергии. Для описания температурного поля точечного теплового источника в модели ТТП используется классическое уравнение теплопроводности, которое в комбинации с формулой Аррениуса для скорости кинетического процесса, позволяет связать простым соотношением число кинетических переходов с полной тепловой энергией в пике [1-3].

Однако предположение о точечном энерговыделении в ТП иона является, строго говоря, некорректным, поскольку передача энергии происходит при взаимодействии первичного иона и создаваемых им вторичных ионов с частицами материала мишени. Процессы релаксации энергии возбужденных атомов в температуру также приводят к делокализации энергии. Таким образом, создаваемое ионом температурное поле характеризуется ненулевой пространственной протяжённостью, которая определяется продольным и поперечным размерами области первичных взаимодействий, а также длиной теплопроводности за время ион-ионной релаксации. Далее модель ТТП игнорирует конечность скорости распространения тепла в твердом теле, поскольку использует классическое уравнение теплопроводности.

Наконец, отметим, что модель ТТП, построенная исключительно для случая нулевой температуры мишени $T_0 = 0$, в то же время предполагает постоянство и независимость теплоемкости от температуры. Последнее условие находится в противоречии как с теорией Дебая, так и с данными эксперимента.

Отмеченные недостатки модели ТТП приводят к неточностям в описании разнообразных процессов, протекающих в веществе при ионном облучении, и к расхождениям между результатами наблюдений и предсказаниями в рамках модели. Ошибки могут быть особенно велики при описании кинетических процессов, характеризующихся экспоненциальной зависимостью скорости от температуры. Поэтому модернизация модели теплового пика, учитывающая конечность его размеров и температуры, представляется актуальной задачей.

В настоящей работе, в модели нелокального теплового пика (НТП), проводится исследование зависимости числа термоактивированных переходов от сорта имплантируемого иона с энергией $25 \text{ эВ} \leq E \leq 1 \text{ кэВ}$, а также от теплофизических свойств материала мишени и энергии активации U . Полученные результаты сравниваются с предсказаниями модели ТТП. На примере пика иона Ag^+ в та-С анализируется энергетическая зависимость скорости кинетического процесса для процессов с различными значениями энергии активации.

МОДЕЛЬ НЕЛОКАЛЬНОГО ТЕПЛООВОГО ПИКА

Начальное температурное поле НТП является результатом как взаимодействия имплантируемых ионов с мишенью, так и процессов диффузии тепла вокруг каждого возбужденного атома мишени. При имплантации иона его энергия распределяется меж-

ду возбужденными ионами (фононные потери) и электронами (ионизационные потери) мишени. Фононные потери $E_{ph}(E) = \eta(E)E$ формируют начальную температуру НТП $T(0, E)$ за время ион-ионной релаксации $\tau \sim \bar{\Omega} / k_B \theta$, где $\eta(E)$ – доля фононных потерь, зависящая от энергии иона; k_B – постоянная Больцмана; θ – температура Дебая материала мишени.

Ионизационные потери за время электрон-электронной релаксации преобразуются в тепловую энергию электронного газа, после чего происходит значительно более медленное выравнивание температур электронной и ионной подсистем. За время электрон-ионной релаксации $\tau_{ei} \gg \tau$ перегретый электронный газ диффундирует на расстояние R_e , значительно превышающее начальный радиус НТП $R(0, E)$. Это приводит лишь к незначительной добавке к температуре перегрева в НТП в результате ионизационных потерь, которую в дальнейших расчетах можно не учитывать.

Моделирование внедрения низкоэнергетических ионов в мишень, с учётом процессов передачи энергии атомам мишени и последующей релаксацией в температуру, вычисление функций $R(0, E)$, $\eta(E)$ проводились с помощью программы TRIM2000 [5]. Результаты моделирования показывают [4, 6, 7], что область взаимодействия имеет примерно одинаковые продольный и поперечный размеры. Поэтому образующийся тепловой пик можно аппроксимировать сферой с центром в середине проективного пробега иона $L(E)$ и радиусом

$$R(t, E) = L(E)/2 + 2\sqrt{\kappa(t + \tau)}. \quad (1)$$

Второе слагаемое в (1) соответствует вкладу процессов тепловой диффузии как в формирование начального радиуса НТП, так и в его изменение в процессе остывания.

Остывание НТП от его начальной температуры $T(0, E)$ до температуры мишени $T_0 = 0$ происходит вследствие увеличения объёма НТП $V(t, E)$ по закону тепловой диффузии. Распространение тепла определяется уравнением теплопроводности с постоянным коэффициентом температуропроводности κ . Время остывания НТП можно оценить соотношением $\tau_c \sim R^2(0, E)/4\kappa$. В процессе остывания пика температура $T(t, E)$ распределяется однородно в его объёме $V(t, E)$. Уравнение для определения температуры $T(t, E)$ в НТП с учётом интерполяционной зависимости Дебая для внутренней энергии твёрдого тела записывается в виде:

$$T(t, E) \cdot D\left(\frac{\theta}{T(t, E)}\right) = \frac{\eta(E)E}{\rho C_\infty V(t, E)}, \quad (2)$$

где $D(x)$ – функция Дебая; ρ и C_∞ – плотность мишени и максимальное значение её теплоёмкости, соответствующее закону Дюлонга и Пти. Время t отсчитывается с момента установления температуры в объёме НТП.

Интенсивность кинетического процесса в мишени при ионном облучении пропорциональна общему числу термически активированных переходов $w(E)$ в объёме НТП за время его охлаждения. В приближении однородности температурного поля для сферического НТП имеем [7]:

$$w(E) = \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty [R(t, E)]^3 W(t, E) dt, \quad (3)$$

где $W(t, E)$ – число переходов в единице объёма за единицу времени, задаваемое известным выражением:

$$W(t, E) = \frac{\rho v}{M} \exp\left(-\frac{U}{k_B T(t, E)}\right). \quad (4)$$

Здесь M и v – масса и характерная частота колебаний атома мишени, принятая равной частоте Дебая; U – энергия активации кинетического процесса. Выражение (3) позволяет рассчитать число термоактивированных атомов в НТП при произвольном соотношении между $T(0, E)$ и θ .

Существенное влияние на скорость протекания кинетических процессов оказывает начальная температура и начальный радиус НТП. Значение $T(0, E)$ зависит от сорта и энергии первичного иона, а также от теплофизических свойств мишени и может изменяться в широких пределах. При $T(0, E) \gg \theta$ можно качественно проанализировать зависимость числа термоактивированных атомов w от энергии ионов E , используя аналитическое представление выражения (3). В этом случае теплоёмкость в объёме НТП можно считать постоянной и равной C_∞ , а значение температуры в НТП определять из выражения

$$T(t, E) = \frac{E_{ph}(E)}{\rho C_\infty V(t, E)}. \quad (5)$$

Можно показать, что в этом случае выражение (3) преобразуется к виду:

$$w(E) = B \Gamma\left(\frac{5}{3}, \lambda\right) \left(\frac{\eta E}{U}\right)^{\frac{5}{3}} \left[1 - \frac{L \sqrt[3]{\lambda}}{2R_0} \frac{\Gamma\left(\frac{4}{3}, \lambda\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{3}, \lambda\right)}\right], \quad (6)$$

где $B = (M/\rho)^{2/3} v / (36\kappa \sqrt[3]{2\pi^2})$; $\Gamma(a, z)$ – неполная гамма-функция [10]; R_0 – начальный радиус НТП. Безразмерный параметр $\lambda(E) = 3U\rho V(0, E)/\eta EM = U/k_B T(0, E)$ имеет смысл «приведенной энергии активации».

Проанализируем соотношение (6) в предельных случаях малой ($\lambda \ll 1$) и большой ($\lambda \gg 1$) приведенной энергии активации. Если во всем диапазоне энергий иона выполняется неравенство $\lambda \ll 1$, то (6) преобразуется к виду:

$$w(E) = \frac{\Gamma(5/3)}{36\sqrt{2\pi^2}} \frac{v}{\kappa} \left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} \left(\frac{\eta E}{U}\right)^{5/3}. \quad (7)$$

Выражение (7) является обобщением известной зависимости $w(E) \sim (E/U)^{5/3}$, характерной для модели ТТП [1-3].

При $\lambda \gg 1$ зависимость $w(E)$ приобретает качественно иной характер:

$$w(E) = \frac{v}{9} \left(\frac{\tau}{\kappa}\right)^{1/2} \frac{R_0 \eta E}{U} \exp\left(-\frac{4\pi U \rho}{\eta E M} R_0^3\right). \quad (8)$$

Вычисления показывают, что в этом случае функция $w(E)$ проходит через максимум и стремится к нулю при $E \rightarrow \infty$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенное исследование позволяет проанализировать зависимость числа термоактивированных переходов w в сферическом НТП от сорта и энергии имплантируемого иона, а также от теплофизических характеристик вещества и энергии активации кинетического процесса.

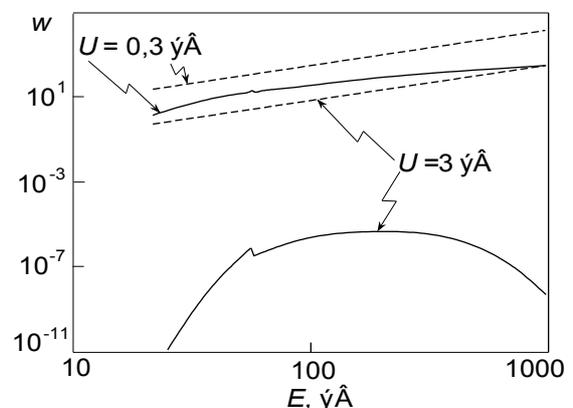
Как следует из (6) – (8), характер зависимости w от параметров излучения и вещества во многом определяется величиной безразмерного параметра λ , имеющего физический смысл энергии активации, приведенной в величинах начальной температуры в пике. При этом критерием перехода к различным режимам термоактивации является соотношение между указанным параметром и единицей.

Для кинетических процессов с $\lambda \gg 1$ функция $w(E)$ изменяется немонотонно с энергией иона E и может иметь один или несколько максимумов в рассматриваемом диапазоне энергий (см. рисунок). Слабо выраженный «острый» максимум связан с максимумом функции фононных потерь иона $\eta(E)$, а положение «широкого» максимума, расположенного в области более высоких энергий, определяется энергетической зависимостью начального радиуса НТП $R_0(E)$. Подобная энергетическая зависимость наблюдается экспериментально для числа $sp^2 \rightarrow sp^3$ -переходов в та-С-мишени при ионном облучении [3]. При уменьшении параметра λ широкий максимум смещается в область более высоких энергий за пределы рассматриваемого энергетического интервала, и при $\lambda \ll 1$ функция $w(E)$ изменяется по модифицированному закону Зейца и Кёхлера, $w(E) \approx (\eta(E)E/U)^{5/3}$, характерному для модели ТТП.

При $\lambda \sim 1$ функция w изменяется с ростом энергии имплантируемого иона по закону, который для ряда материалов приближается к модифицированному закону Зейца и Кёхлера. Из выражения (6) следу-

ет, что число термически активированных процессов в НТП зависит от соотношения между длиной тепловой диффузии $L_0 = 2\sqrt{\kappa\tau}$ и глубиной проникновения имплантируемых ионов в мишень $L(E)$ при формировании начального радиуса НТП $R_0 = R(0, E)$. При $L(E) < L_0$ (случай материалов с высокой температуропроводностью $\kappa \sim 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$, в частности, металлов) число термоактивированных процессов возрастает с энергией имплантируемых ионов по закону: $w \sim 0.57(\eta(E)E)^{5/3}$. При $L(E) > L_0$ (случай материалов с низкой температуропроводностью $\kappa < 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, в частности, та-С) функция w изменяется по закону: $w \sim 0.1(\eta(E)E)^{5/3}$. Если для материала мишени и рассматриваемой области энергий выполняется соотношение $L(E) \sim 2L_0$, то функция $w(E)$ не аппроксимируется модифицированным законом Зейца и Кёхлера.

Вычисления показывают существенные различия в поведении функции $w(E)$ при различных энергиях активации U . На рисунке приведены результаты расчета числа термоактивированных процессов $w(E)$ при различных значениях энергии активации U в моделях точечного (пунктирные кривые) и нелокального (сплошные кривые) ТП. Параметры излучения и материала мишени соответствовали случаю иона Ar^+ и та-С-мишени ($\rho = 2.4 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\kappa = 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$).



Число термоактивированных процессов в НТП (сплошные кривые) и ТТП (пунктирные кривые) ионов Ar^+ в мишени та-С при различных энергиях активации

Как видно из рисунка, различие в результатах, получаемых в двух рассматриваемых моделях, особенно велико в случае «больших» энергий активации ($U = 3 \text{ эВ}$). Для «малых» энергий активации ($U \leq 0.3 \text{ эВ}$) кривые сближаются как по величине, так и по виду зависимости $w(E)$. Отметим, что модель ТТП по сравнению с рассматриваемой моделью НТП всегда дает завышенное число термоактивированных процессов $w(E)$ из-за вклада начальной не-

физической стадии развития ТПП, характеризующейся бесконечно высокой температурой перегрева.

Как следует из рисунка, для процессов $sp^2 \rightarrow sp^3$ -перестройки атомов углерода ($U = 3$ эВ) зависимость числа термоактивированных атомов от энергии имплантируемого иона Ag^+ имеет максимум при $E \sim 240$ эВ, что соответствует соотношению (8). Аналогичная зависимость для функции $w(E)$ при облучении углеродной мишени ионами C^+ была получена авторами ранее [4, 6, 7]. Полученные результаты качественно совпадают с экспериментальными данными, приведенными в работах [9, 10]. Анализ показывает, что при $E < 60$ эВ число термоактивированных переходов в углеродной мишени растёт с энергией по степенному закону $w \sim E^\gamma$, показатель которого близок к 2,5. Отметим, что степенная зависимость $w(E)$ в области энергий $E < 60$ эВ наблюдалась при имплантации в углеродную плёнку ионов различных сортов. Как следует из наших расчётов, эта зависимость отличается от закона «5/3» Зейца и Кёхлера.

Для кинетических процессов в углеродной мишени с энергией активации $U \leq 0.1$ эВ и при энергиях бомбардирующих ионов $E \leq 1$ кэВ можно принять $\lambda \ll 1$, поэтому согласно выражению (7) число термоактивированных процессов w изменяется по степенному закону $w \sim (\eta(E)E/U)^{5/3}$.

Для процессов с энергией активации $U = 0.3$ эВ, характерной для миграции междоузлий, оценки дают $\lambda \sim 1$, и функция $w(E)$ нарастает с энергией по закону, несколько отличающемуся от закона Зейца и Кёхлера (см. рисунок). Отметим, что в случае миграции междоузлий возрастание с энергией числа термоактивированных переходов означает ускорение процесса миграции, что, в свою очередь, должно проявляться в более быстрой релаксации и уменьшении остаточных напряжений в плёнке с ростом энергии иона.

Таким образом, корректный учет физических процессов, участвующих в формировании начального радиуса $R_0(E)$ и энергосодержания $\eta(E)E$ теплового пика имплантируемого иона, приводит к качественному и количественному отличию скоростей кинетических процессов в облучаемом веществе в зависимости от сорта и энергии иона, теплофизических характеристик материала мишени и энергии активации кинетического процесса. Полученные результаты могут использоваться для анализа процессов, происходящих в субмикронных и нанометровых областях при обработке низкоэнергетическими ионами материалов с широким спектром теплофизических характеристик.

ВЫВОДЫ

1. Предложена модель нелокального теплового пика (НТП), возникающего при прохождении тяжелого иона с энергией $25 \text{ эВ} \leq E \leq 1 \text{ кэВ}$ в твердом теле, как естественное развитие модели точечного

теплового пика (ТПП), разработанного Зейцем и Кёхлером [1,2].

2. Показано, что учет физических процессов, формирующих начальный радиус $R_0(E)$ и энергосодержание $\eta(E)E$ НТП имплантируемого иона, позволяет объяснить качественные и количественные различия в характере кинетических процессов, порождаемых ионами различных сортов и энергий в твердой мишени.

3. В рамках модели НТП получена аналитическая зависимость $w(E)$ числа термоактивированных процессов в НТП от сорта и энергии первичного иона, от материала мишени и энергии активации U , определяющая скорость кинетического процесса в материале при ионном облучении.

4. Функция $w(E)$ переходит в зависимость, аналогичную зависимости, полученной в модели ТПП [1], лишь при условии $\lambda = U/(k_B T(0, E)) \ll 1$. На практике это условие выполняется лишь для «горячих» пиков ($T(0, E) > \theta$) и кинетических процессов с предельно малыми энергиями активации ($U \leq 0.1$ эВ). В этом случае $w \sim (\eta(E)E/U)^{5/3}$ (обобщение закона Зейца-Кёхлера). При нарушении указанного условия $w(E)$ изменяется с энергией иона по нестепенному закону. В частности, проанализирована функция $w(E)$ для процесса миграции междоузлий в углероде при бомбардировке ионами Ag^+ ($U = 0.3$ эВ, $\lambda \sim 1$). При $\lambda \gg 1$ функция $w(E)$ имеет максимум и стремится к нулю при $E \rightarrow \infty$. Этот вывод качественно согласуется с экспериментальными результатами по $sp^2 \rightarrow sp^3$ -перестройке углеродной мишени при бомбардировке ионами Ag^+ ($U = 3$ эВ, $\lambda \sim 10$).

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Seitz, J.S. Kochler. Displacement of atoms during irradiation // *Solid State Physics*. 1956, v. 2, p. 305–448.
2. G.H. Vineyard. Thermal spikes and activated processes // *Radiation effects*. 1976, v. 29, p. 245–248.
3. H. Hofsass, H. Feldermann, R. Merk et al. Cylindrical spike model for the formation of diamond like thin films by ion deposition // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 1998, v. 81, p. 1353–1381.
4. А.И. Калиниченко, В.Е. Стрельницкий. Эффект термоупругого пика при ионной имплантации и его роль в формировании алмазоподобного покрытия // *Вісник Харківського університету. Серія фізична. Ядра, частинки, поля*. 2002, №559, в.2(18), с. 72–84.
5. J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark. *The stopping and range of ions in solids*. NY: Pergamon Press, 1996, 297 p.
6. А.И. Калиниченко, В.Е. Стрельницкий. Роль термоупругих напряжений в формировании алмазоподобного покрытия при облучении аморфного

- углерода низкоэнергетическими ионами C^+ // *ФХОМ*. 2003, №2, с. 2–10.
7. A.I. Kalinichenko, S.S. Perepelkin, V.E. Strel'nitskij Thermodynamic conditions of ta-C formation at implantation of noble-gas ions in carbon // *Diamond and Related Materials*. 2006, v. 15, p. 365–370.
 8. *Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и таблицами* /Под редакцией М. Абрамовица и И. Сиган. М.: «Наука», 1985, 832 с.
 9. D.R. Mc Kenzie, W.D. Mc Fall., W.G. Sainty et al. Compressive stress induced formation of cubic boron nitride // *Diamond and Related Materials*. 1993, v. 2, p. 970–976.
 10. P. Patsalas, S. Logothetidis, S. Kennou et al. Surface-activation processes and ion-solid interactions during the nucleation and growth of ultra-thin amorphous carbon films // *Thin Solid Film*. 2003, v. 428, p. 211–215.

ЕФЕКТ НЕЛОКАЛЬНОГО ТЕПЛОВОГО ПІКА ІОНА НИЗЬКОЇ ЕНЕРГІЇ ТА ЙОГО ВПЛИВ НА КІНЕТИЧНІ ПРОЦЕСИ В ТВЕРДОМУ ТІЛІ

О.І. Калініченко, С.С. Перепьолкін, В.Е. Стрельницький

В моделі нелокального теплового піка (НТП) теоретично досліджується прискорення кінетичних процесів у твердому тілі при опроміненні важкими іонами з енергією E від 25 до 1000 еВ. Отримано аналітичний вираз числа термоактивованих переходів $w(E)$ у НТП з енергією активації U . Показано визначальну роль початкових температури $T(0, E)$ і радіуса НТП в активації кінетичних процесів, а також якісну відмінність залежності $w(E)$ для випадків $U \gg k_B T(0, E)$ і $U \ll k_B T(0, E)$. Отримані результати застосовуються для опису кінетичних процесів у тетраедричному аморфному вуглеці при бомбардуванні іонами Ar^+ . Зокрема, досліджується залежність від E швидкості міграції міжвузельних атомів. Оцінки ефективності утворення sp^3 -зв'язків якісно погоджуються з експериментальними даними.

EFFECT OF NON – LOCAL THERMAL PEAK OF LOW ENERGY ION AND ITS INFLUENCE ON THE KINETIC PROCESS IN SOLID BODY

A.I. Kalinichenko, S.S. Perepelkin, V.E. Strel'nitskij

In the model of non – local thermal peak (NTP) the acceleration of kinetic processes in solid body by bombardment of heavy ions with energy from 25 to 1000 eV is investigated. The analytical expression for total number of thermoactivated transitions $w(E)$ in NTP is obtained. The determinative role of initial temperature $T(0, E)$ and radius of NTP in kinetic process activation is shown. The dependence $w(E)$ differs qualitatively for kinetic processes with the activation energy $U \gg k_B T(0, E)$ and $U \ll k_B T(0, E)$. The obtained results are used for description of kinetic processes in tetrahedral amorphous carbon by bombardment of Ar^+ ions. In particular, the dependence of the interstitial migration rate on ion energy is investigated. The estimation of efficiency of sp^3 -bond production is in qualitative accordance with experimental results.