

УСКОРЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В АМОРФНОМ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ НИТРИДЕ БОРА ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

А.И. Калинин, С.С. Переёлкин, В.Е. Стрельницкий
Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина

В модели нелокального теплового пика (НТП) теоретически исследуется ускорение кинетических процессов в аморфном и нанокристаллическом BN при облучении ионами B^+ с энергией E от 25 до 1000 эВ. Определены зависимости основных параметров НТП (радиуса R , коэффициента фононных потерь η , температуры T) от E и характерного размера кристаллита d . Исследована энергетическая зависимость числа кинетических переходов $w(E)$ в НТП для процессов с «большой» ($U \geq 1$ эВ) и «малой» ($U \ll 1$ эВ) энергиями активации U . Обсуждаются количественные и качественные различия в поведении функции $w(E)$ для материалов с различными размерами кристаллитов.

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что при имплантации низкоэнергетического иона в твердое тело возникает малая область перегрева, температура в которой варьирует в широких пределах и может достигать нескольких тысяч градусов. В образующихся тепловых пиках (ТП) могут происходить фазовые переходы, возникать мощные импульсы давления и резко ускоряться разнообразные кинетические процессы - структурные переходы, диффузия примесей, химические реакции, релаксация механических напряжений и др. [1-6]. При анализе процессов взаимодействия низкоэнергетического иона с твердым телом широко применялась модель точечного теплового пика (ТТП), характеризующегося начальной точечной локализацией поглощенной энергии иона E [1, 2]. Однако подобная модель является не вполне удовлетворительной, поскольку тепловое поле, создаваемое ионом, определяется суперпозицией области локализации возбужденных атомов и областей тепловой релаксации энергии вокруг каждого возбужденного атома [3]. Непосредственным следствием является конечность радиуса $R(t, E)$ и температуры $T(t, E)$ в пике, определяемых сортом и энергией иона, а также теплофизическими характеристиками вещества мишени. Это, в свою очередь, отражается на скорости кинетических процессов, протекающих в тепловых пиках ионов, возникающих в веществе при ионном облучении.

В предыдущих работах авторов была разработана и предложена модель нелокального теплового пика (НТП), как более отвечающая физическим условиям, реализующимся вблизи траектории иона в твердом теле [3, 4]. Применение модели НТП к описанию процессов образования тетраэдрического аморфного углерода при осаждении ионов C^+ , диффузии примесей и релаксации механических напряжений в покрытиях при ионном облучении продемонстрировало качественное согласие предсказаний модели с результатами экспериментов [3-6].

Нанокристаллическость материала привносит до-

полнительную специфику в модель НТП, поскольку существенно влияет на его пространственно-временные и термодинамические характеристики. В частности, при переходе от поликристаллической структуры к нанокристаллической и в пределе к аморфной существенно уменьшается теплопроводность мишени, определяющая начальный размер теплового пика и температуру в нем. Это требует переоценки термодинамических условий, возникающих в областях релаксации энергии низкоэнергетических ионов и определяющих скорость физических и химических процессов в облучаемом материале.

В настоящей работе в модели НТП теоретически исследуется ускорение кинетических процессов в нанокристаллическом и аморфном BN при облучении ионами B^+ с энергией E от 25 до 1000 эВ. Определены зависимости основных параметров НТП (радиуса $R(t)$, коэффициента фононных потерь η , температуры $T(t)$) от E и характерного размера кристаллита d . Исследована энергетическая зависимость числа кинетических переходов $w(E)$ в пике для процессов с «большой» $U \geq 1$ эВ и «малой» $U \ll 1$ эВ энергиями активации U . Обсуждаются количественные и качественные различия в поведении функции $w(E)$ для материалов с различными размерами кристаллитов.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

При имплантации низкоэнергетического иона ($E \leq 10^3$ эВ) в твердую мишень его энергия распределяется между возбужденными ионами (фононные потери) и электронами (ионизационные потери) мишени. Фононные потери $E_{ph} = \eta(E)E$ формируют начальный радиус $R(0, E)$ и начальную температуру НТП $T(0, E)$ за время ион-ионной релаксации $\tau \sim h/k_B\theta \sim 3 \cdot 10^{-14}$ с, где $\eta(E)$ - доля фононных потерь, зависящая от энергии иона; h - постоянная Планка; k_B - постоянная Больцмана; θ - темпе-

ратура Дебая материала мишени. Ионизационные потери за время электрон-электронной релаксации преобразуются в тепловую энергию электронного газа. После этого происходит выравнивание температур электронной и ионной подсистем за время электрон-ионной релаксации $\tau_{ei} \sim 10\text{c}^{12} \gg \tau$. За время τ_{ei} перегретый электронный газ диффундирует на расстояние R_e , которое, как правило, значительно превышает начальный радиус НТП $R(0, E)$. Это приводит лишь к незначительной добавке к температуре перегрева $T(0, E)$ в НТП, которой в дальнейших расчётах мы пренебрегаем. Поэтому можно полагать, что при имплантации низкоэнергетических ионов в диэлектрическую мишень основную роль в переносе тепловой энергии в мишени играют колебания решётки (фононы).

Формирование начального температурного поля НТП является результатом передачи энергии имплантируемого иона ансамблю возбужденных атомов мишени и последующей диффузии фононов вблизи каждого возбуждённого атома. Дальнейшее изменение температуры в пике $T(t, E)$ происходит за счёт процесса теплопроводности в мишени [3, 4]. Коэффициент температуропроводности κ в случае твердых кристаллических диэлектриков можно представить в виде [7]:

$$\kappa = \frac{l_{ph} v_{ph}}{3}, \quad (1)$$

где l_{ph} – средняя длина свободного пробега фононов; v_{ph} – средняя скорость их распространения в мишени, принимаемая равной продольной скорости звука s . В высокотемпературном пределе $T \gg \theta$ средняя длина свободного пробега фононов l_{ph} для безграничного монокристаллического материала зависит от температуры по закону: $l_{ph} = l_{ph}^s(T) \sim 1/T$. Для нанокристаллических диэлектриков фононы практически полностью задерживаются и/или отражаются от границ кристаллитов. Предполагая, что для всего температурного диапазона стабильности материала выполняется условие $l_{ph}^s(T) \gg d$, можно заменить величину l_{ph} на эффективный «радиус кристаллита» $d/2$ (в случае полностью аморфизованного диэлектрика l_{ph} равно среднему межатомному расстоянию a). При этом l_{ph} практически не зависит от температуры. Таким образом, для нанокристаллического материала выражение (1) преобразуется к виду:

$$\kappa = \frac{d s}{6}. \quad (2)$$

Моделирование процесса прохождения низкоэнергетического иона в веществе мишени с учётом процессов рождения вторичных атомных каскадов

проводилось с помощью программы TRIM2000 [8]. Результаты вычислений показывают, что область взаимодействия низкоэнергетического иона с веществом имеет примерно одинаковые продольный и поперечный размеры [3, 4]. Образующийся тепловой пик будем аппроксимировать сферой с центром в середине проективного пробега иона $L(E)$ и радиусом

$$R(t, E) = \frac{L(E)}{2} + R_T(t), \quad (3)$$

где t – время, член $R_T(t) = 2\sqrt{\kappa(\tau + t)}$ соответствует вкладу процессов диффузии фононов в формирование НТП (при условии применимости классического уравнения теплопроводности). Используя (2) и определение θ [9], получаем для «радиуса теплового размытия» поля поглощенной энергии иона:

$$R_T(0) \approx \frac{1.3}{v_a^{1/6}} \sqrt{ad}, \quad (4)$$

где v_a – число атомов в молекуле вещества мишени; a – межатомное расстояние. Из (3), (4) следует, что начальный размер НТП существенно зависит от размера кристаллитов d . При выполнении условия

$$d > \frac{L^2(E)}{4a} \quad (5)$$

начальный радиус пика $R(0, E) \approx R_T(0) \sim \sqrt{ad}$ слабо зависит от энергии иона и теплофизических характеристик вещества (теплопроводности, теплоемкости, температуры). Так, для ионов V^+ с энергией $E < 100$ эВ в мишени ВН условие (5) приобретает вид $d > 0,4$ нм, что всегда выполняется.

Изменение температуры НТП $T(t, E)$ от её начального значения $T(0, E)$ до средней температуры мишени T_0 происходит в результате увеличения радиуса $R(t, E)$ пика в соответствии с законом теплопроводности. При оценках температуры в пике предполагалось, что тепловая энергия распределяется однородно по объёму пика и учитывалась зависимость теплоемкости твердого тела от температуры [3, 4].

Интенсивность кинетического процесса в мишени при ионном облучении определяется числом термоактивированных переходов $w(E)$ в объёме НТП за время его существования $t_c \sim R^2(0, E)/4\kappa$. Выражения для определения $w(E)$ приведены в [3, 4]. При нахождении числа термоактивированных переходов предполагалось, что переходы происходят без выделения или поглощения энергии.

Изложенный подход позволяет исследовать скорости кинетических процессов в аморфных и нанокристаллических мишенях в зависимости от размера кристаллита d .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были проанализированы основные параметры (функция фононных потерь η , начальный радиус R , начальная температура $T(0, E)$, число термоактивированных переходов w) сферического НТП иона B^+ в нанокристаллической мишени BN в зависимости от энергии иона E и размера кристаллита d .

На рис. 1 показаны функция $\eta(E)$ и функции $R(0, E)$ для пиков ионов $^{11}B^+$ в аморфном ($d = 2a = 0.46$ нм) и нанокристаллическом ($d = 3$ нм) BN.

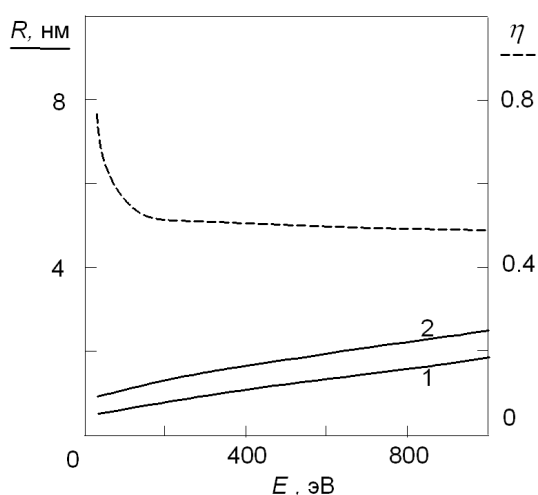


Рис. 1. Функции $\eta(E)$ (штриховая линия) и $R(0, E)$ (сплошные линии) НТП ионов $^{11}B^+$ в аморфном (кривая 1) и нанокристаллическом, $d = 3$ нм (кривая 2) BN

На рис. 2 приведена зависимость начальной температуры в НТП от энергии ионов $^{11}B^+$ в аморфной и нанокристаллической мишенях BN (кривые 1, 2 соответственно).

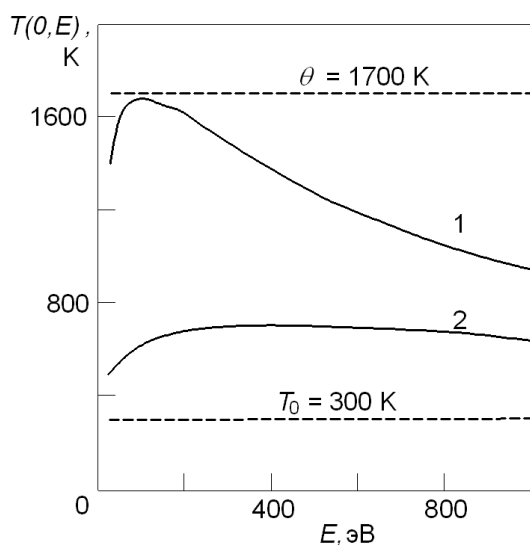


Рис. 2. Начальная температура в НТП ионов в аморфном (кривая 1) и нанокристаллическом, $d = 3$ нм (кривая 2) BN в зависимости от энергии иона E . Температура мишени $T_0 = 300$ К

Из рисунков видно, что при переходе от аморфной структуры к нанокристаллической, чему формально соответствует возрастание размера кристаллита d , радиус пика возрастает, а температура в нем падает, причем максимум кривой $T(0, E)$ смещается в сторону больших энергий E . Так, максимальная температура в пике иона $^{11}B^+$ в аморфной мишени равна ~ 1700 К и достигается при энергии иона ~ 100 эВ, тогда как в нанокристаллической мишени ($d = 3$ нм) максимальная температура равна ~ 700 К и достигается в пике иона с энергией ~ 400 эВ.

На рис. 3 приведены кривые температуры в пиках ионов B^+ с выбранными энергиями в зависимости от размера зерна d нанокристаллической мишени BN.

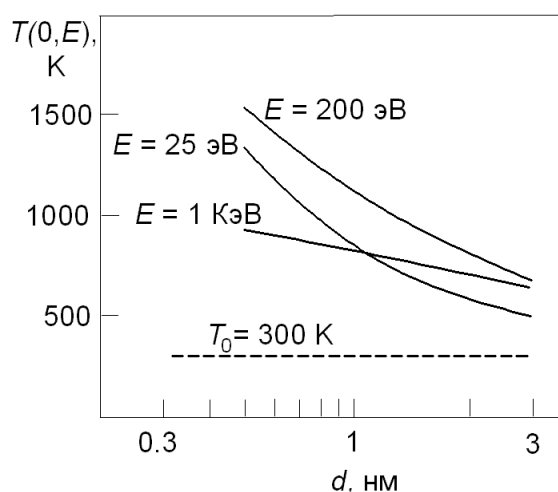


Рис. 3. Зависимость начальной температуры в пиках ионов $^{11}B^+$ различных энергий от размера зерна BN

Из рисунка видно, что перегревная температура в пике значительно (в 2–5 раз) уменьшается при возрастании эффективного размера зерна от ~ 0.5 до 3 нм.

Результаты вычислений числа термоактивированных процессов $w(E)$ для пиков ионов $^{11}B^+$ в нанокристаллической и аморфной мишенях BN при различных значениях энергии активации U приведены на рис. 4, 5. Определялось число термоактивированных переходов в НТП за эффективное время его остывания t_c . Как видно из рисунков, число термоактивированных процессов $w(E)$ различается по величине на несколько порядков в зависимости от энергии активации кинетического процесса.

В рассматриваемом диапазоне энергий функции $w(E)$ для НТП ионов $^{11}B^+$ в нанокристаллическом BN ($d = 3$ нм) носят монотонно нарастающий характер при энергиях активации $U < 0.7$ эВ. Для кинетических процессов с высокой энергией активации $U > 1$ эВ у функции $w(E)$ появляется максимум, лежащий в области энергий 500...1000 эВ. Для аморфного BN функции $w(E)$ имеют максимумы при $U \geq 0.5$ эВ, смещающиеся в область более высоких энергий 100...500 эВ при уменьшении U . При $U < 0.5$ эВ

функция $w(E)$ аппроксимируется степенной зависимостью: $w(E) \sim E^\gamma$, где $1 < \gamma < 2$.

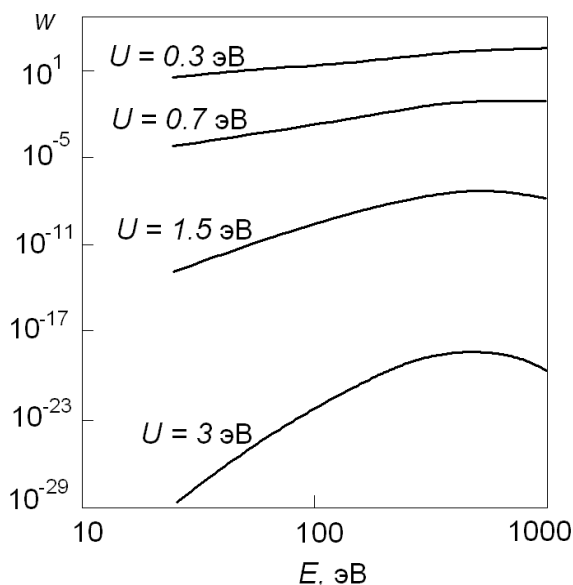


Рис. 4. Зависимость числа термоактивированных переходов в пиках ионов $^{11}\text{B}^+$ в нанокристаллическом BN ($d = 3$ нм) от энергии иона для различных энергий активации

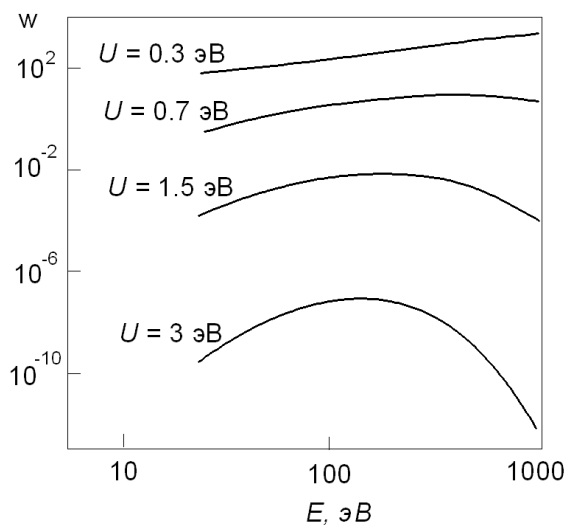


Рис. 5. Зависимость числа термоактивированных переходов в НТП ионов $^{11}\text{B}^+$ в аморфном BN от энергии иона для различных энергий активации

Таким образом, вычисления показывают количественные и качественные различия в поведении функции $w(E)$ для материалов с различными размерами кристаллитов. Полученные результаты необходимы при исследовании процессов структурной перестройки и радиационно-стимулированной диффузии в BN и других нанокристаллических диэлектриках при облучении низкоэнергетическими ионами, а также при рассмотрении иных физико-химических процессов в облучаемом веществе, имеющих термоактивационную природу.

4. ВЫВОДЫ

1. Размер кристаллита нанокристаллической мишени играет важную роль при формировании пространственно-временных и термодинамических характеристик тепловых пиков низкоэнергетических ионов.
2. Перегревные температуры в пиках ионов в аморфном и нанокристаллическом BN отличаются в 2–5 раз, причем температура в НТП резко возрастает с уменьшением размера кристаллита в области $d < 3$ нм.
3. Число термоактивированных переходов $w(E)$ в пике иона B^+ в нанокристаллическом BN существенно зависит от энергии активации кинетического процесса и от размера кристаллита. Скорость кинетического процесса может возрастать на порядки при уменьшении размера кристаллита в области $d < 3$ нм.
4. Установленные особенности протекания кинетических процессов при облучении нанокристаллического BN ионами B^+ являются универсальными для класса нанокристаллических и аморфных материалов, подвергаемых обработке низкоэнергетическими ионами.

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. 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.
4. А.И. Калиниченко, С.С. Перепелкин, В.Е. Стрельницкий. Эффект нелокального теплового пика низкоэнергетического иона и его влияние на кинетические процессы в твёрдом теле // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2007, № 2, с. 215–219.
5. А.И. Калиниченко, С.С. Перепелкин, В.Е. Стрельницкий. Формирование напряжений сжатия в тонких пленках при ионном облучении // *Труды XVII Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, Алушта, Крым*. 2006, с. 303–304.
6. А.И. Калиниченко, С.С. Перепелкин, В.Е. Стрельницкий. Возникновение и роль сжимающих напряжений при ионном осаждении ta-C-покрытий // *Харьковская нанотехнологическая ассамблея – 2006*. Т. 1. Харьков: ННЦ ХФТИ, ИПП «Контраст», 2006, с. 277–279.
7. Ч. Киттель. *Введение в физику твёрдого тела*. М.: «Наука», 1978, 792 с.

8. J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark. *The stopping and range of ions in solids*. NY: Pergamon Press, 1996, 297 p.

9. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика*. М.: «Наука», 1976, 567 с.

ПРИСКОРЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ В АМОРФНОМУ ТА НАНОКРИСТАЛІЧНОМУ НІТРИДІ БОРА ПРИ ІОННОМУ ОПРОМІНЮВАННІ

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

В моделі нелокального термічного піку (НТП) досліджується прискорення кінетичних процесів в аморфному та нанокристалічному BN при опромінюванні іонами B^+ з енергією E від 25 до 1000 еВ. Були визначені залежності основних параметрів НТП (радіусу R , коефіцієнта фононних втрат η , температури T) від E та характерного розміру кристаліта d . Досліджено енергетичну залежність числа кінетичних переходів $w(E)$ в НТП для процесів з «великою» ($U \geq 1$ еВ) та «малою» ($U \ll 1$ еВ) енергіями активації U . Обговорюються кількісні та якісні розходження в поведінці функції $w(E)$ для матеріалів з різними розмірами кристалітів.

KINETIC PROCESS ACCELERATION IN AMORPHOUS AND NANOCRYSTALLINE BORON NITRIDE AT ION BOMBARDMENT

A.I. Kalinichenko, S.S. Perepelkin, V.E. Strelnitskij

In model of nonlocal thermal peak (NTP), kinetic process acceleration in amorphous and nanocrystalline BN at irradiation by ions B^+ with energy E from 25 to 1000 eV is theoretically investigated. The dependences of NTP key parameters (radius R , the coefficient of phonon losses η , temperature T) on both the ion energy E and the crystalite characteristic size d are determined. Energy dependence of number of the kinetic transitions $w(E)$ in NTP for processes with "high" ($U > 1$ eV) and "low" ($U \ll 1$ eV) activation energy U is explored. The quantitative and qualitative distinctions in behavior of function $w(E)$ for materials with different crystalite sizes are discussed.