

Механическая модель аморфизации при ионном облучении

© Д.И. Тетельбаум, Ю.А. Менделева

Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия
E-mail: Tetelbaum@phys.unn.ru

(Поступила в Редакцию 10 февраля 2004 г.)

Предложена механическая модель аморфизации твердых тел, основанная на представлении о возникновении по мере накопления радиационных дефектов сил и их моментов, действующих на локальные объемы вещества и приводящих к фрагментации. Проведенные оценки показывают, что такая модель может быть адекватной только при учете деформационных волн, генерируемых при реакциях между дефектами. Данная модель согласуется с паракристаллической структурой аморфизованных ионным облучением слоев кремния.

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 04-02-16493.

1. Введение

Известно [1], что при ионном облучении многих типов кристаллических твердых тел, в частности ковалентных полупроводников, имеет место переход приповерхностного слоя в аморфное состояние — аморфизация. Это явление играет важную роль в случае ионной имплантации. Существуют две основные модели аморфизации. Согласно одной из них [2], вдоль трека иона происходит плавление вещества с последующим затвердеванием. Вследствие чрезвычайно высокой скорости охлаждения область расплава не успевает кристаллизироваться и сохраняет аморфное строение. Эта модель, по-видимому, справедлива лишь для наиболее тяжелых ионов. Более общей является модель спонтанного перехода облученной области кристалла в аморфное состояние после накопления в ней достаточно высокой (критической) концентрации радиационных дефектов [3]. Несмотря на наличие довольно большого числа работ, посвященных процессам аморфизации, до сих пор отсутствует ясность в понимании конкретного механизма перехода в аморфное состояние во втором случае.

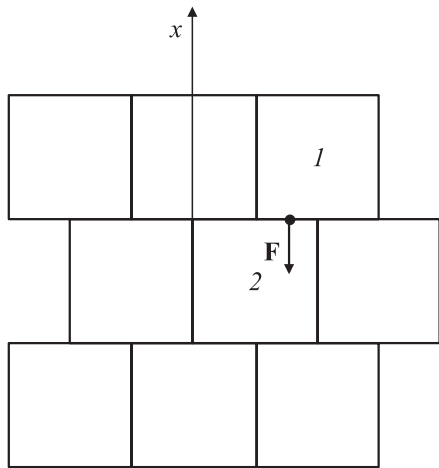
В настоящей работе предложена простейшая (механическая) модель перехода из кристаллического в аморфное состояние при накоплении критической концентрации радиационных дефектов.

2. Модель аморфизации

Данная модель опирается на представление об аморфном веществе как о конгломерате взаимно разориентированных кристаллов весьма малого размера — нанокристаллов. Безусловно, эта модель, предложенная еще десятилетиями назад [4], сильно упрощена. Например, для аморфного кремния (a -Si), полученного различными способами, структурные, оптические и электронографические исследования показали [5], что степень ближнего порядка (БП) отличается от степени БП кристалла, но основная структурная единица — тетраэдр — сохраняется. Обычно считается, что для описания струк-

туры a -Si лучше всего подходит модель непрерывной сетки [6]. Однако определение БП не может служить достаточным критерием для однозначного установления справедливости той или иной модели, хотя бы потому, что в конгломерате мелких нанокристаллов доля атомов, находящихся на границах раздела или вблизи от них, весьма высока. Кроме того, следует учитывать, что почти во всех работах, посвященных исследованию структуры аморфного состояния, речь не идет об облученных ионами полупроводниках; для последних информация о структуре аморфных слоев весьма скудна. Недавно появились сообщения [7] о том, что по данным, полученным новым электронно-микроскопическим методом — флукуационной микроскопией, структура ионно-синтезированных при низких температурах слоев a -Si может быть описана на основе так называемой паракристаллической модели. Согласно ей, БП не идеален, но в отличие от модели непрерывной сетки наряду с БП имеется определенная степень „среднего“ (промежуточного) порядка, позволяющая выделить границы „зерен“ (блоков). При этом диаметр „зерен“ находится в пределах 1–3 nm. Только после отжига при 500°C и выше структура приближается к состоянию, описываемому моделью непрерывной сетки. Эти результаты показывают, что в случае ионного облучения (по крайней мере, при низких температурах) представление об аморфном слое как о совокупности разориентированных блоков имеет право на существование.

Итак, предположим, что при ионно-лучевой аморфизации происходит фрагментация приповерхностного слоя кристалла, сопровождающаяся поворотом каждого фрагмента (блока) на достаточно большой угол. В отличие от фрагментации при обычных механических воздействиях (например, при помоле в шаровых мельницах) в данном случае не происходит нарушения сплошности вещества: фрагменты после переориентации образуют между собой новые межатомные связи по границам раздела. Причиной фрагментации в нашей модели служат локальные напряжения, связанные с высокой концентрацией точечных радиационных дефектов: вакансий,



Схематическое изображение блоков кристалла в исходном состоянии (проекция на плоскость рисунка). F — равнодействующая сил, действующих на блок 2 со стороны блока 1.

междоузельных атомов и их комплексов (дивакансии, димеждоузлия, мультивакансии, мультимеждоузельные комплексы). На каждый фрагмент (локальный объем кристалла) действует сила со стороны соседних блоков, причем из-за флуктуаций в распределении дефектов результирующая сила и ее момент не будут равны нулю. Кроме статических сил блок при облучении испытывает и динамическое воздействие, обусловленное генерацией деформационных волн (ДВ) при реакциях между дефектами (РМД), например при рекомбинации пар Френкеля [8]. Показано, что такие волны могут вызвать смещения атомов [8]. Следовательно, они могут инициировать РМД, которые в свою очередь генерируют вторичные ДВ: возникает цепной процесс, усиливающий действие ДВ. Когда ДВ достигают границы данного блока, они создают неоднородное давление, которое приводит к повороту блока.

Разумеется, в исходном (идеальном) кристалле блоки носят „виртуальный“ характер; в данной модели их размеры (и форма) постулируются. Интуитивно понятно, что для слишком малых блоков неприемлем макроскопический подход, а повороты слишком крупных блоков без нарушения сплошности среды (аккомодация) невозможны. Из структурных исследований известно, что области БП в аморфных материалах, например в кремнии, имеют размеры около $\sim 1-2$ нм [5]. Для оценок примем размер блока равным 2 нм.

Итак, разобьем мысленно объем облученного слоя на блоки. Для удобства будем считать их кубическими и одинаковыми (с размером $a = 2$ нм). Примем, что расположение блоков имеет форму „кирпичной кладки“ (см. рисунок), хотя это непринципиально. Оценим пороговую концентрацию дефектов, необходимую для аморфизации, для двух случаев: статического и динамического.

а) Статический случай. Пусть среднее число дефектов в каждом блоке равно N . Тогда (при гауссовой

статистике и достаточно большим N) среднеквадратическое отклонение числа дефектов равно \sqrt{N} . Именно это число и играет роль эффективного числа дефектов при оценке (по порядку величины) средней силы или среднего момента силы, действующей на данный выделенный блок со стороны соседних, так как при равном числе дефектов во всех блоках силы уравниваются и результирующий момент сил равен нулю. Каждый дефект создает вокруг себя поле упругих напряжений [9,10]. Просуммируем напряжения от \sqrt{N} дефектов, расположенных в блоке 1 (см. рисунок). Результирующий вектор силы F приложен к точке, указанной на рисунке. Эта сила создает момент M относительно центра куба. Аналогичным образом можно определить моменты, действующие от других соседних блоков (действием более дальних блоков при грубых оценках пренебрегаем). Учет других (кроме блока 1) блоков, окружающих блок 2, изменит момент в меньшую, а соответствующую критическую концентрацию — в большую сторону. (Это только усилит вывод, сделанный далее).

Из рисунка можно видеть, что

$$M = \frac{1}{4} Fa = \frac{1}{8} \sigma a^3, \quad (1)$$

где σ — напряжение. Приравняв $\sigma = \sigma_{cr}$ (где σ_{cr} — предел прочности), получим критическое значение M

$$M_{cr} = \frac{1}{8} \sigma_{cr} a^3. \quad (2)$$

С другой стороны, эффективное значение σ для блока 1, содержащего \sqrt{N} дефектов, согласно теории упругости, можно записать в виде

$$\sigma \approx \varepsilon B = \frac{\beta \sqrt{NB}}{3a^3}, \quad (3)$$

где B — объемный модуль упругости, β — изменение объема, связанное с единичным точечным дефектом. Подставим (3) в (1) и примем типичные значения для σ_{cr} и β : $\sigma_{cr} = 0.05B$, $\beta = 3 \cdot 10^{-24} \text{ см}^{-3}$ [10]. Здесь в качестве σ_{cr} взят теоретический предел прочности. Почему берется именно теоретический предел? Это связано с тем, что размер блока много меньше типичного для полупроводников, например для кремния, расстояния между дислокациями ($> 10^{-4}$ см), поэтому фрагментация не связана с движением дислокаций и в отличие от дислокационного механизма разрушения требует разрыва всех межатомных связей на границе блока. Из (1)–(3) получаем значение критической концентрации точечных дефектов $n_{cr} = N/a^3 \sim 10^{25} \text{ см}^{-3}$. Это на два порядка величины превышает концентрацию атомов в кремнии, что не имеет физического смысла. Таким образом, связанные с радиационными дефектами статические напряжения недостаточны для фрагментации кристалла.

в) Динамический случай. В процессе облучения накопленные радиационные дефекты могут испытывать трансформации: объединение в более сложные

комплексы, их переориентацию, рекомбинацию и т.д. Трансформации сопровождаются изменением локальных полей деформации и, следовательно, испусканием ДВ. При этом воздействие ДВ на дефекты может в свою очередь стимулировать РМД и вызывать испускание вторичных волн. (Более детально этот процесс был описан в [11]). Таким образом, кристалл при облучении находится в состоянии „радиационной тряски“ [8], амплитуда которой возрастает по мере увеличения концентрации дефектов. Любой выделенный объем кристалла находится в поле ДВ, которые оказывают на него некоторое, вообще говоря не всестороннее, т.е. создающее момент силы, давление. Это относится и к наноблокам (блокам). Оценим концентрацию дефектов, при которых давления превышают теоретический предел прочности, в результате чего происходит фрагментация.

При достаточно большой концентрации дефектов — источников ДВ — суммирование можно заменить интегрированием. Тогда давление P , связанное с дефектами в блоке 1 и действующее на правую половину верхней грани блока 2, можно записать в виде

$$P = \int_0^a \int_0^{1/2} \frac{2\pi r p_0 r_0 n}{(r^2 + x^2)^{1/2}} dx dr = 2.5\pi p_0 r_0 a n. \quad (4)$$

Здесь ось x направлена вверх (см. рисунок), а r — радиальная координата в плоскости, перпендикулярной оси x . В (4) введены следующие обозначения: n — средняя концентрация точечных радиационных дефектов, p_0 — величина давления внутри источника ДВ, который считается сферическим, $p_0 = B\varepsilon_0$, где ε_0 — локальная деформация, вызванная точечным дефектом, r_0 — эффективный радиус локально деформированной области. Типичные значения указанных параметров [10,12] $r_0 = 0.1$ nm, $\varepsilon_0 = 10^{-2}$. При выводе соотношения (4) предполагалось, что распределение дефектов однородное и амплитуда ДВ убывает обратно пропорционально расстоянию от точечного дефекта, а диссипацией энергии ДВ на расстояниях порядка a можно пренебречь.

Приравняв P к критическому давлению, определяемому теоретическим пределом прочности σ_{cr} , т.е. принимая $P = \sigma_{cr} = 0.05B$, получаем $n_{cr} \approx 10^{20}$ cm $^{-3}$. Экспериментальные величины n_{cr} для Si составляют около 10% от концентрации атомов, т.е. $\sim 5 \cdot 10^{21}$ cm $^{-3}$ [3]. В действительности наша оценка n_{cr} занижена. Это связано с тем, что ДВ, приходящие на грань блока 2 от точечных дефектов, вообще говоря, сдвинуты по фазе и могут частично гасить друг друга. Кроме того, как уже отмечалось, силы, действующие на данный блок со стороны других (соседних) блоков, частично уравновешивают друг друга. Точно учесть влияние этих факторов трудно. Однако приведенная оценка показывает, что динамическая модель по крайней мере не противоречит эксперименту.

3. Обсуждение результатов

Итак, механическая модель аморфизации имеет право на существование, но только в ее динамическом варианте, т.е. с учетом ДВ, возбуждаемых при трансформации радиационных дефектов. Безусловно, данная модель вызывает ряд вопросов.

Не вполне ясно, как может происходить поворот отдельного взятого блока относительно окружающего материала без нарушения сплошности среды. По-видимому, на самом деле повороты соседних блоков носят коррелированный характер: происходит взаимная аккомодация отдельных блоков, сопровождающаяся разрывом старых и образованием новых связей. (Нечто подобное происходит при формировании текстур прокатки, в этом случае направление поворотов чашек атомных плоскостей (зерен) задается направлением прокатки и объясняется дислокационным механизмом). Заметим, что сохранение сплошности при аморфизации не является абсолютным: аморфная фаза, как правило, содержит поры, которые можно трактовать как результат несовершенной аккомодации.

Как уже упоминалось, в исходном кристалле (до фрагментации) блоков нанометровых размеров в общем случае не существует (не путать с „блоками“ мозаичных монокристаллов, которые обычно много крупнее и присутствуют не всегда). Представление о блочности в нашем случае отражает тот факт, что при облучении возникают неоднородные поля напряжений, создающие силы, действующие на локальные области кристалла, в результате чего происходит фрагментация. Размер блока (~ 2 nm) соизмерим с расстоянием между субкаскадами в каскадах смещений [13], т.е. фактически с характерным пространственным масштабом флуктуаций в распределении дефектов. Поэтому можно предположить, что эти флуктуации хотя и не приводят сами по себе к фрагментации (см. раздел 2), но создают те „слабые места“ (в области повышенной концентрации дефектов), по которым происходит фрагментация в динамической модели.

Данная модель не позволяет определить, как изменяется с дозой доля объема, занятая аморфной фазой. Она рассматривает аморфизацию как единовременный акт, охватывающий область, в которой средняя концентрация дефектов достигает критического значения. В этом состоит недостаток модели.

В то же время сильной стороной модели является то, что она согласуется с паракристаллическим строением аморфного слоя [7] лучше, чем допущение о постепенном нарушении дальнего порядка по мере накопления дефектов.

В связи с представлением о роли ДВ в аморфизации уместно заметить, что оно использовалось и для объяснения так называемого эффекта дальнего действия при ионном облучении [11]. По нашему мнению, ДВ играют большую роль во многих процессах в твердых телах (таких как пластическая деформация, разрушение, фазовые

переходы, т.е. всегда, когда происходят быстрые локальные перестройки атомных конфигураций). К сожалению, в теории твердого тела этому фактору уделяется мало внимания. Очевидно, обычный фононный формализм ввиду сильной нелинейности процессов недостаточен для рассмотрения подобных явлений, даже при учете ангармонизма, а другие виды описания динамических процессов (например, солитонный формализм) используются редко и не обладают достаточной общностью. Большую пользу здесь могло бы принести моделирование методом молекулярной динамики процессов в крупных блоках. (Здесь термин „блок“ в отличие от предыдущего рассмотрения используется в обычном для молекулярной динамики смысле модельного кристалла). Попытки моделирования (правда, при относительно малых размерах блоков) уже показали возможность возникновения интересных, ранее не предсказанных явлений при облучении твердых тел ионами низких энергий [14]. Однако применительно к аморфизации такого рода расчеты не проводились.

4. Заключение

Предложенная модель не противоречит представлению об аморфизации как о спонтанном фазовом переходе при накоплении критической концентрации точечных дефектов [1,3]. Она является следующим шагом в развитии указанного представления и позволяет конкретизировать механизм превращения. Полученные оценки служат основой для более точной математической разработки модели (возможно, с применением компьютерных расчетов).

Список литературы

- [1] Е.И. Зорин, П.В. Павлов, Д.И. Тетельбаум. Ионное легирование полупроводников. Энергия, М. (1976). 130 с.
- [2] J.R. Parsons. *Phil. Mag.* **12**, 120, 1159 (1965).
- [3] L.A. Christel, J.F. Gibbons, T.W. Sigmon. *J. Appl. Phys.* **52**, 12, 7143 (1981).
- [4] N. Valenkov, E. Porai-Koshits. *Z. Kristallogr.* **95**, 1/4, 195 (1937).
- [5] В.П. Захаров, В.С. Герасименко. Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии. Наук. думка, Киев (1976). 280 с.
- [6] D. Polk, D.S. Bondreax. *Phys. Rev. Lett.* **31**, 2, 92 (1973).
- [7] Ju.Yin Cheng, J.M. Gibson, P.M. Baldo, B.J. Kestel. *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 6, 1855 (2002).
- [8] В.Л. Инденбом. Письма в ЖТФ **5**, 8, 489 (1979).
- [9] Дж. Эшелби. Континуальная теория дислокаций / Пер. с англ. под ред. Б.Я. Любова. ИЛ, М. (1966). 247 с.
- [10] А. Дамаск, Дж. Динс. Точечные дефекты в металлах. Мир, М. (1966). 292 с.
- [11] П.В. Павлов, Ю.А. Семин, В.Д. Скупов, Д.И. Тетельбаум. ФТП **20**, 3, 503 (1986).
- [12] М. Томпсон. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. Мир, М. (1971). 368 с.

- [13] В.Л. Винецкий, Г.А. Холодарь. Радиационная физика полупроводников. Наук. думка, Киев (1979). 336 с.
- [14] И.В. Терешко, В.И. Ходырев, Э.А. Липский, Ж.А. Рымкевич, В.В. Глушенко, В.Н. Кончаленко, Д.Л. Виноградов. Вестн. Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского. Сер. Физика твердого тела **2**, 131 (1998).