

05;10;11;12

Условия зарождения nanoостровков в поверхностных термических вспышках при облучении материалов быстрыми тяжелыми ионами

© М.В. Сорокин,¹ А.Е. Волков

¹ Российский научный центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия
e-mail: sorokin@dni.polyn.kiae.su

(Поступило в Редакцию 23 марта 2004 г.)

Энергия, теряемая быстрыми тяжелыми ионами (БТИ) в веществе, значительно возбуждает электронную подсистему материала, в то время как ионная подсистема первоначально остается практически невозмущенной. Последующая передача энергии от возбужденных электронов к атомам мишени может приводить к кратковременному локальному повышению температуры (термическая вспышка), которое может стимулировать фазовые переходы в наноразмерной области вблизи траектории пролетающей частицы. Исследуется возможность зарождения nanoостровков в области таких вспышек на поверхности материалов облучаемых БТИ. Предполагается, что nanoостровки могут появиться при условиях, когда характерное время зарождения становится меньше времени остывания области вспышки. Показано, что область, соответствующая максимуму скорости зарождения, может оказаться смещенной относительно центра вспышки. Это может привести к появлению кольцевого распределения зародышей nanoостровков вблизи траектории БТИ.

Введение

Недавно было обнаружено, что прохождение быстрых тяжелых ионов (БТИ), обладающих энергиями, большими 1 MeV/нуклон и массами $N > 50m_p$, где m_p — масса протона, влияет на кинетику распада пересыщенных твердых растворов и вызывает образование наноразмерных выделений в металлах [1,2], диэлектриках [3] и полупроводниках [4]. Этот эффект коррелирует с величиной электронных потерь налетающих частиц, которая доминирует при подобных энергиях, и демонстрирует новые возможности управления кинетикой формирования анизотропных наноструктур.

При подобных параметрах налетающих частиц более 90% ($S_e > 10 \text{ KeV/\AA}$) теряемой энергии идет на возбуждение электронной подсистемы материала, в то время как ионная подсистема материала первоначально остается практически невозмущенной. Последующая передача энергии от возбужденных электронов к атомам мишени может приводить к кратковременному локальному повышению температуры [5–13] (термическая вспышка) в наноразмерной области вблизи траектории пролетающей частицы. В [5] было рассмотрено влияние термической вспышки, сопровождающей релаксацию высокоэнергетических электронных возбуждений в треках БТИ, на образование новоделений в пересыщенных твердых растворах. Температурная зависимость скорости зарождения выделений обычно имеет резкий максимум при повышенных температурах [14]. Поэтому в [5] предполагалось, что если при нагревании материала в треке БТИ достигаются температуры, при которых характеристическое время зарождения нанокластеров становится меньше, чем время остывания трека, то

возникают условия для появления новоделений в треках БТИ.

Прохождение БТИ вызывает также локальное кратковременное повышение температуры на поверхности облучаемого материала. Аналогично объему материала поверхностная термическая вспышка может влиять на распад пересыщенных поверхностных растворов примесных атомов/адатомов, приводя к образованию 2D- или 3D-nanoостровков.

В представленной работе анализируется температурная зависимость характерного времени зарождения 2D-nanoостровков. На основании этого анализа определены параметры системы и условия облучения, наиболее благоприятные для зарождения островков в поверхностной термической вспышке, вызванной прохождением БТИ.

Показано, что при определенных параметрах системы область, соответствующая максимальной скорости зарождения, может располагаться на периферии наноразмерного теплового пятна. Подобная неоднородность может привести к появлению кольцевого распределения nanoостровков вблизи траектории пролетающего иона.

Модель

Состояние поверхностного раствора характеризуется величиной концентрации примесных атомов/адатомов на поверхности образца. Будем считать, что эта концентрация превышает термодинамически равновесный уровень для температуры облучения (раствор пересыщен).

Предположим также, что релаксация электронной подсистемы, возбужденной пролетающим БТИ, приводит к значительному нагреву наноразмерной области поверхности материала вблизи траектории иона. В этой

статье мы не будем затрагивать вопросы, связанные с возможным процессом плавления материала, и начнем рассмотрение с момента, когда температура в области термической вспышки опускается ниже температуры плавления материала. Также мы предполагаем, что размеры зарождающихся наноостровков значительно меньше диаметра нагретой области и не будем учитывать влияние температурных градиентов на кинетику зарождения островков.

При увеличении температуры возрастает диффузионная подвижность примесных атомов/адаомов. В то же время благодаря возрастающей температурной зависимости равновесной концентрации уменьшается пересыщение раствора. Конкуренция между этими процессами формирует максимум скорости зарождения, который реализуется в определенном температурном диапазоне, зависящем от параметров материала [14]. Таким образом, для некоторых параметров раствора примесных атомов/адаомов и условий облучения локальный нагрев поверхности может вызвать резко выраженное уменьшение характерного времени зарождения наноостровков вблизи траекторий БТИ. Очевидно, что для образования островков в этой области необходимо, чтобы время зарождения оказалось бы меньше времени остывания тепловой вспышки. Поэтому сравним характерное время наиболее быстрого остывания поверхностного теплового пятна с временем наиболее медленного зарождения в нем наноостровков.

Характерное время остывания определяется выражением

$$t_T = \frac{R_T^2}{\chi_i}, \quad (1)$$

где R_T — начальный радиус нагретой области, χ_i — теплопроводность материала.

Анализ экспериментальных данных и аналитические оценки дают значение радиуса термической вспышки в диапазоне от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров [11,15–17]. Чтобы получить оценку, справедливую для наиболее быстрого остывания области вспышки, будем использовать значения теплопроводности, характерные для металлов ($\chi_i = 10^{-3} - 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$),

$$t_T \approx 10^{-9} - 10^{-10} \text{ s}. \quad (2)$$

При высоких концентрациях раствора уже два связанных примесных атома могут образовать стабильный кластер. Структурные неоднородности поверхности также могут способствовать зарождению наноостровков. Однако в данной работе для оценки наибольшей возможной величины времени зарождения мы будем рассматривать наиболее медленное однородное зарождение при слабом пересыщении. В этом случае зарождение может быть описано как преодоление некоторого энергетического барьера, зависящего от величины пересыщения раствора примесных атомов и температуры. В качестве характерного времени зарождения принимается среднее время,

требуемое для достижения зародышами критического размера, соответствующего этому барьеру. Оно имеет следующий вид [18]:

$$t_c(n_{\min} \rightarrow n_c) \simeq \left(\frac{2}{\pi} \left| \frac{d^2\varphi}{dy^2} \right|_{y=n_c} \right)^{-1/2} \frac{\exp[\varphi(n_c)]}{2\pi\nu \exp(-U/T)}. \quad (3)$$

Здесь ν — частота колебаний адатомов на поверхности; U — барьер миграции примесных атомов по поверхности. Благодаря быстрому, в масштабах наносекунд, остыванию области вспышки образующиеся зародыши практически не возмущают пространственное распределение примесных атомов. В этом случае барьер зарождения $\varphi(n_c)$ и фактор Зельдовича $\left| \frac{d^2\varphi}{dy^2} \right|_{y=n_c}$ определяются следующими выражениями [14,19–22]:

$$\varphi(n_c) = \frac{\pi\sigma^2 s}{\ln(c_i/C)T(T_0 - T)}, \quad (4)$$

$$\left| \frac{d^2\varphi}{dy^2} \right|_{y=n_c} = \frac{\ln^3(c_i/C)}{2\pi\sigma^2 s} \frac{(T_0 - T)^3}{T}. \quad (5)$$

Здесь $T_0 = \Phi / \ln(c_{pr}/C)$ и зарождение происходит только при $T < T_0$; T — температура, измеряемая в энергетических единицах; c_i и C — атомные концентрации примесных атомов в наноостровках и на поверхности соответственно; Φ — свободная энергия Гиббса растворения примесного атома с края полубесконечного слоя; s — площадь поверхности наноостровка, приходящаяся на один примесный атом; σ — удельная избыточная энергия Гиббса края наноостровка. Предполагается, что островки имеют форму однослойных дисков.

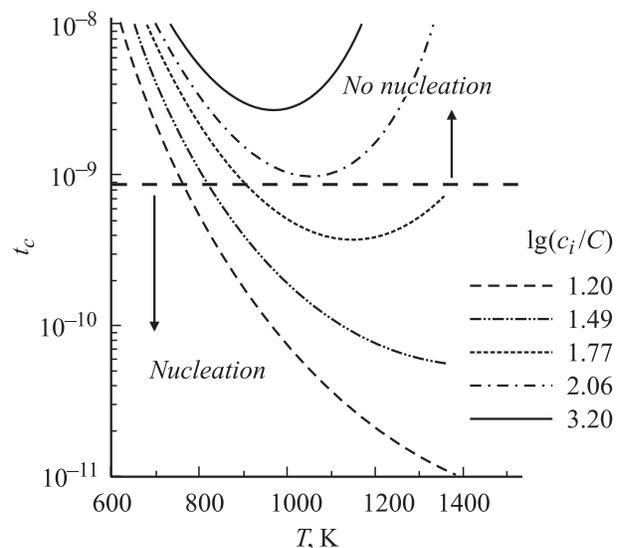


Рис. 1. Зависимость времени зарождения t_c от температуры (T) и пересыщения ($\lg(c_i/C)$). $U = 0.7 \text{ eV}$, $\sigma = 1 \cdot 10^{-5} \text{ erg/cm}$, $\Phi = 1 \text{ eV}$.

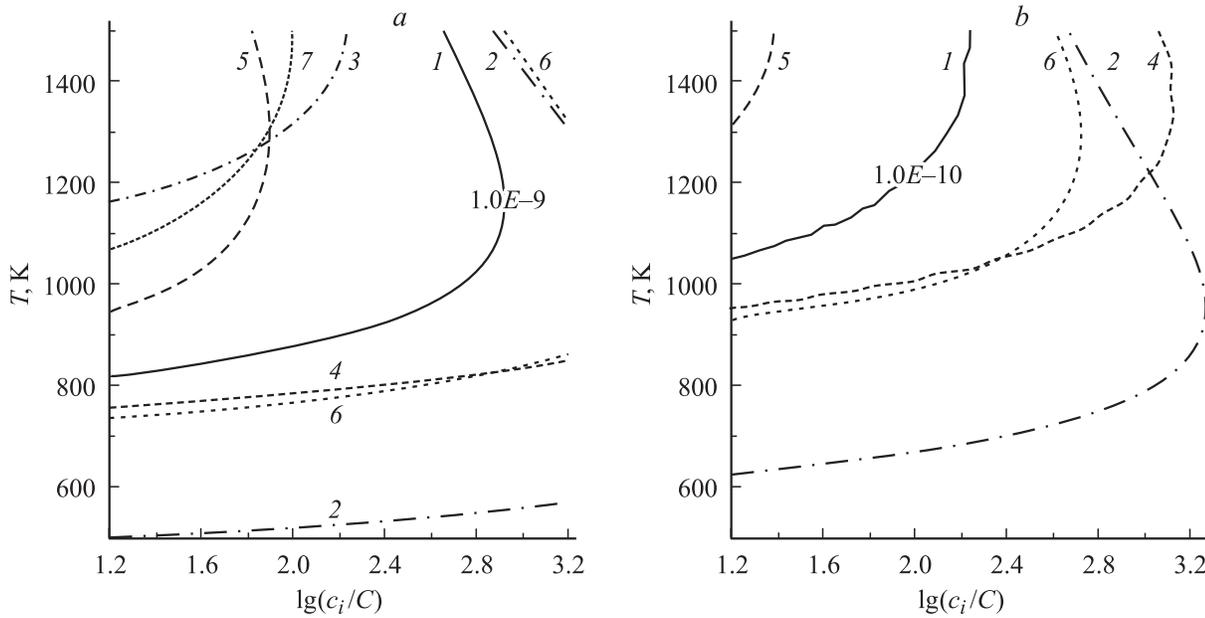


Рис. 2. Линии уровня для времени зарождения t_c . Линии ограничивают справа область, где время зарождения меньше 10^{-9} s (a) и 10^{-10} s (b). 1–3, выполненные при $\sigma = 1 \cdot 10^{-5}$ erg/cm, $\Phi = 1$ eV, иллюстрируют зависимость $t_c(U)$ времени зарождения от величины миграционного барьера ($U = 0.7, 0.4$ и 1 eV соответственно); 1, 4, 5, выполненные при $\sigma = 1 \cdot 10^{-5}$ erg/cm, $U = 0.7$ eV, иллюстрируют зависимость $t_c(\Phi)$ времени зарождения от растворимости примесных атомов ($\Phi = 1, 1.25$ и 0.75 eV соответственно); 1, 6, 7, выполненные $U = 0.7$ eV, $\Phi = 1$ eV, иллюстрируют зависимость $t_c(\sigma)$ времени зарождения от величины поверхностного натяжения ($\sigma = 1 \cdot 10^{-5}, 0.75 \cdot 10^{-5}$ и $1.25 \cdot 10^{-5}$ erg/cm соответственно).

Параметры системы, благоприятствующие образованию наностроек

Температурная зависимость времени зарождения $t_c(T)$ имеет глубокий минимум, положение которого определяется значениями параметров, характеризующих энергетику растворения и диффузию примесных атомов вблизи края островка: Φ, σ, U (рис. 1). Анализ кривых 1–7 на рис. 2 дает значения этих параметров, которые наиболее благоприятны для зарождения наностроек в области субнаносекундных термических вспышек.

Так, увеличение Φ приводит к увеличению движущей силы фазового перехода и уменьшает характерное время зарождения наностроек (кривые 1, 4 и 5 на рис. 2; $\Phi = 1, 1.25, 0.75$ eV соответственно). На этих графиках видно, что при высоких значениях Φ время зарождения не превышает наносекунды в значительной области на плоскости параметров ($T, \lg(c_i/c)$).

Зависимость времени зарождения t_c от коэффициента поверхностного натяжения σ показана на рис. 2 кривыми 1, 6 и 7 ($\sigma = 1, 0.75, 1.25 \cdot 10^{-5}$ erg/cm соответственно). Следует отметить, что, когда концентрация примесных атомов составляет величину порядка процента, время зарождения оказывается меньше наносекунды даже при больших значениях величины поверхностного натяжения ($\sigma > 1.25 \cdot 10^{-5}$ erg/cm).

Величина диффузионного барьера значительно влияет на кинетику зарждения. На рис. 2 (кривые 1–3) можно видеть, что низкий барьер активации диффузии примесных атомов на поверхности в области термической вспышки может значительно способствовать зарождению наностроек.

Возможность формирования кольцевых поверхностных структур вблизи траекторий БТИ

В начальный момент термической вспышки разогревается центральная область трека БТИ, в то время как его периферия еще некоторое время остается холодной. В процессе теплопередачи центр вспышки остывает, а периферийная область нагревается. При этом может оказаться, что температура, обеспечивающая максимальную скорость зарождения, дольше держится на периферии трека, а не в его центре. Рис. 3, a, b иллюстрирует случай, когда нормализованное число наностроек, зародившихся в периферийной области остывающей вспышки ($r/R_T \approx 1$), больше, чем в центре (кольцевое зарождение).

Анализ показывает (рис. 4), что ярко выраженные пики в распределении зародышей, смещенные относительно центра, появляются при $T_0 \approx 0.3T_{\max}$ (где T_{\max} — температура в центре в начальный момент времени, зарождение предполагается при $T < T_0$). В этом случае

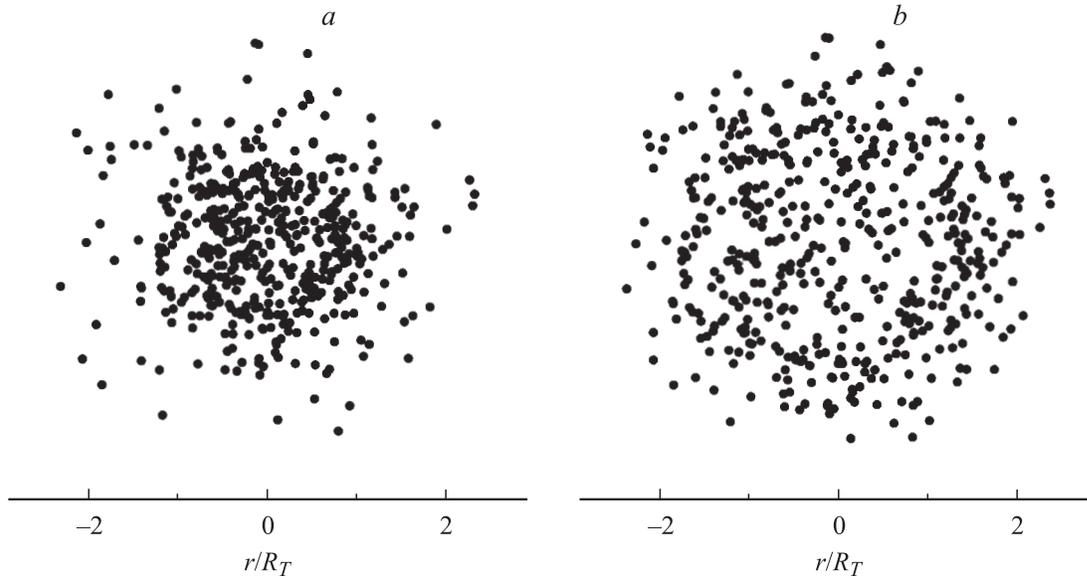


Рис. 3. Распределение зародышей вблизи траектории БТИ.

кольцо зародышей может образоваться при низкой энергии растворения ($\Psi < 0.6$ eV) и высокой диффузионной подвижности ($U < 0.5$ eV) примесных атомов/адатомов. В частности, когда максимальная температура, достигаемая в треке БТИ, близка к температуре плавления ($T_{\max} \approx T_m$, где $T_m = 1500\text{--}2000$ К — температура плавления), температура, соответствующая узкому температурному минимуму времени зарождения, должна составлять 600–800 К. При последующей эволюции системы (например отжиге) такая начальная кольцевая неоднородность пространственного распределения нано-

островков может привести к появлению наноразмерных кольцевых гетероструктур на облученной поверхности.

Исследования, описанные в представленной работе, были поддержаны грантом (№ 14, 2002) для молодых ученых РНЦ „Курчатовский институт“.

Список литературы

- [1] Barbu A., Pareige P., Jacquet V. // Nuclear Instr. Meth. 1998. Vol. B146. P. 278.
- [2] Iwase A., Hasegawa T., Tobita T., Chimi Y., Ishikawa N., Suzuki M., Kambara T., Ishino S. // Nucl. Instr. Meth. 2002. Vol. B195. P. 309.
- [3] Valentin E., Bernas H., Ricolleau C., Creuzet F. // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 86. P. 99.
- [4] Gaiduk P.L., Nylandsten Larsen A., Trautmann C., Toulemonde M. // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66. P. 045316.
- [5] Volkov A.E. Nucl. Instr. Meth. 2002. Vol. B193. P. 376.
- [6] Гинзбург В.Л., Шабановский В.П. // ДАН. 1955. Vol. 100. С. 445.
- [7] Seitz F., Koehler J.S. // Sol. St. Phys. 1956. Vol. 2. P. 305.
- [8] Каганов М.И., Лифшиц И.М., Танатаров Л.В. // ЖЭТФ. 1956. Т. 31. С. 232. Reactor Sci. 1960. Vol. 12. P. 69.
- [9] Баранов И.А., Мартыненко Ю.В., Щепелевич С.О., Явлинский Ю.Н. // УФН. 1988. Т. 156. С. 178. Sov. Phys. Usp. 1988. Vol. 31. P. 880.
- [10] Toulemonde M., Dufour C., Paumier E. // Phys. Rev. 1992. B. Vol. 46. P. 14362.
- [11] Volkov A.E., Borodin V.A. // Nucl. Instr. and Meth. 1998. Vol. B146. P. 137.
- [12] Schiwietz G., Xiao G., Grande P.L., Luderer E., Pazirandeh R., Stettner U. // Nucl. Instr. and Meth. 1998. Vol. B146. P. 131.

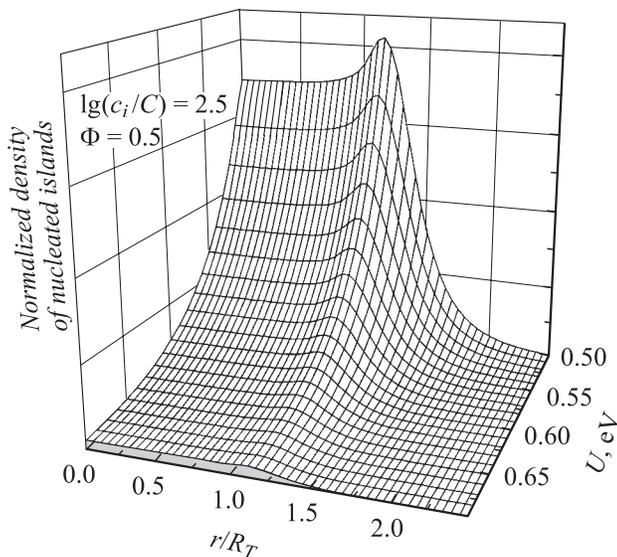


Рис. 4. Зависимость числа наноостровков от параметров системы. $T_0 = \Phi / \ln(c_{pr}/C)$. T_{\max} — температура в центре нагретой области в начальный момент времени.

- [13] *Volkov A.E., Borodin V.A.* // Nuclear Instr. Meth. 2002. Vol. B193. P. 381.
- [14] *Frenkel J.* Kinetic Theory of Liquids. Oxford University Press, 1946.
- [15] Laser spectroscopy and Photochemistry of Metal surfaces / Ed. H.L. Dai, W. Ho. Singapore: World Scientific, 1995.
- [16] *Ryazanov A.I., Volkov A.E., Klaumünzer S.* // Phys. Rev. 1995. B51. P. 12 107.
- [17] *Ryazanov A.I., Trinkaus H., Volkov A.E.* // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 84. P. 919.
- [18] *Гардинер К.В.* Стохастические методы в естественных науках / Пер. с англ. М.: Мир, 1986.
- [19] *Зельдович Я.Б.* // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. С. 525. Acta Physicochimica URSS. 1943. Vol. 18. P. 1.
- [20] *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.
- [21] Solids Far from Equilibrium. Collection alea-Saclay: Monographs and Texts in Statistical Physics / Ed. C. Godreche. Cambridge; New York; Port Chester; Melburn; Sydney, 1992.
- [22] Современная кристаллография. Т. 3. М.: Наука, 1980. Modern Crystallography III. Crystal Growth. Vol. 36. Berlin: Springer, 1984.