

Радиационные дефекты в твердом теле под действием потоков ускоренных заряженных частиц (часть 2)

- 1. Примеры дефектных структур при ионном облучении.**
- 2. Аморфизация.**
- 3. Отжиг дефектов.**
- 4. Изменение свойств материалов в результате генерации радиационных дефектов.**
- 5. Образование радиационных дефектов под действием электронов, нейтронов, э/м излучения.**

1. Примеры дефектных структур при ионном облучении

При облучении вещества ионами возможны два крайних случая:

- облучение легкими ионами

(вдоль траектории первичного иона создаются отдельные точечные дефекты);

- облучение тяжелыми ионами

(вокруг трека первичной частицы образуется с микроскопической точки зрения большая трехмерная область, содержащая точечные дефекты очень большой концентрации, - разупорядоченная или аморфная область).

1.1. Дефектная структура при облучении тяжелыми ионами

- Причины накопления устойчивых дефектов (разупорядоченных областей) вокруг трека бомбардирующих частиц при облучении тяжелыми ионами.

Из-за того, что:

- 1) максимумы концентрации вакансий и междоузельных атомов внутри пика смещения не совпадают – вакансии занимают в основном его центральную часть, а междоузельные атомы сосредоточены на периферии;
- 2) существует энергетический барьер, затрудняющий прямую рекомбинацию вакансий и междоузельных атомов;
- 3) энергия активации для диффузии междоузельных атомов чрезвычайно мала,

1.1. Дефектная структура при облучении тяжелыми ионами (продолжение)

- междоузельные атомы в течение короткого времени будут уходить из области каскада, рекомбинируя в окружающем пространстве на стоках и создавая комплексы с примесями,
- внутри каскада смещений из-за очень большой концентрации вакансий исключительную роль играет образование комплексов, включающих несколько простейших дефектов. Соответственно концентрация таких комплексов должна быть очень велика, и вещество должно переходить в аморфное состояние. Кроме того, сильное комплексообразование не позволит вакансиям заметно уходить в окружающий кристалл.

1.1. Дефектная структура при облучении тяжелыми ионами

Так как связывание дефектов происходит в области их генерации, то и распределение устойчивых дефектов по глубине $n_d(x)$ для тяжелых ионов должно быть по форме более близким к распределению $D(x)$.

Вокруг траектории каждого тяжелого иона, даже самого первого, попавшего на поверхность, возникает разупорядоченная область с аморфной структурой, окруженная неповрежденным кристаллом.

С ростом дозы число таких разупорядоченных областей должно линейно расти до тех пор, пока они не начнут перекрываться. При полном перекрытии весь слой станет аморфным

1.2. Дефектная структура при облучении легкими ионами

- Вдоль траектории первичного иона создаются отдельные точечные дефекты.
- По мере роста дозы облучения увеличение числа дефектов в первом приближении должно происходить постепенно и однородно в любом тонком слое, параллельном поверхности, пока этот слой практически одновременно не перейдет в аморфное состояние.

2. Аморфизация

- Аморфизация кристаллического вещества – переход вещества из состояния с упорядоченной структурой в состояние, при котором эта упорядоченность, свойственная кристаллическому строению, утрачена.
- При облучении ионами сначала происходит аморфизация в областях, соответствующих максимумам на распределениях $n_d(x)$, далее аморфный слой расширяется.
- Доза аморфизации Φ_a - доза ионов, при которой основная часть слоя, подвергшегося их воздействию, переходит в аморфное состояние.

2. Аморфизация

Необходимым условием аморфизации облучаемой ионами области кристалла является пространственное разделение в этой области вакансий и междоузельных атомов. Тем самым обеспечивается накопление дефектов одного типа до концентраций, необходимых для перехода кристалла в аморфное состояние, и предотвращение аннигиляции.

В тех случаях, когда отдельные разупорядоченные области не являются аморфными, например, при имплантации легких ионов и ионов средних масс, аморфные области появляются лишь при перекрытии нескольких разупорядоченных областей, т.е. по мере увеличения дозы облучения.

Вокруг траектории каждого тяжелого иона, даже самого первого, попавшего на поверхность, возникает разупорядоченная область с аморфной структурой, окруженная неповрежденным кристаллом.

2. Аморфизация

- Какая концентрация дефектов в кристалле необходима для его перехода в аморфное состояние?

Существует предположение, что вещество переходит в аморфное состояние при достижении определенной критической концентрации дефектов, которая по разным оценкам составляет $\sim 5\div 20\%$ смещенных атомов или вакансий от полного числа атомов вещества в единице объема.

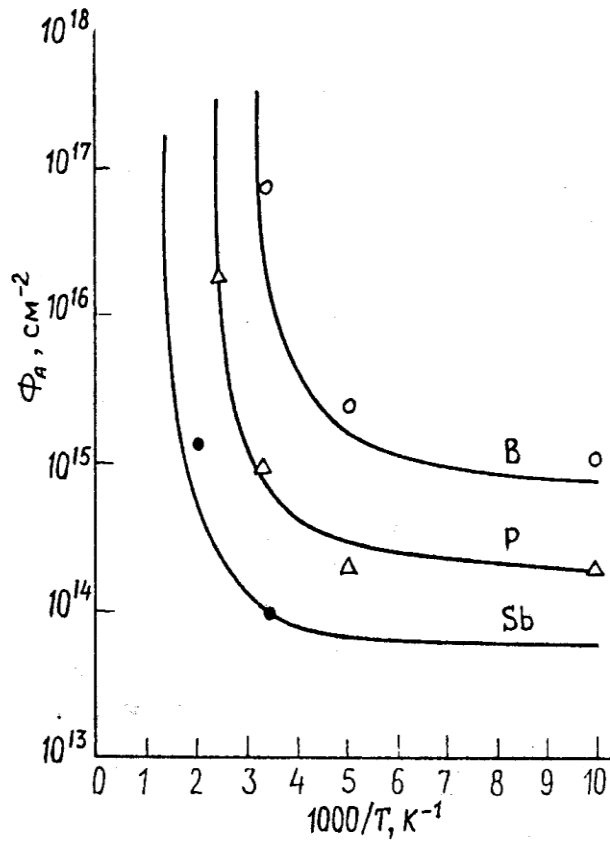
2. Аморфизация

Доза аморфизации Φ_a в общем случае зависит от:

- типа иона и мишени,
- направления падения первичного пучка,
- температуры образца,
- энергии и плотности тока первичных частиц.

2. Аморфизация

На рисунке 1 – зависимость дозы аморфизации кремния при облучении ионами бора, фосфора и сурьмы от обратной температуры мишени.



2. Аморфизация

Из рис. 1 видно, что:

- при низких температурах для каждого вида ионов Φ_a от T не зависит, затем доза аморфизации увеличивается,
- рост Φ_a начинается тем раньше, чем легче ион,
- начиная с некоторой температуры T_∞ сколь угодно долгое облучение не приводит к переходу вещества мишени в аморфное состояние,
- при любых T значения Φ_a для более тяжелых ионов при тех же условиях облучения ниже.

2. Аморфизация

- С чем связано, что при $T \gg T_{\infty}$ невозможна аморфизация кристалла?

В этом случае температура оказывается столь высокой, что генерируемые дефекты не в состоянии образовать заметного количества комплексов. Они тут же отжигаются.

Однако не всегда причина связана только с термическим отжигом образующихся дефектов. Существенную роль во многих случаях играет радиационно-стимулированный отжиг.

2. Аморфизация

Влияние плотности тока на дозу аморфизации

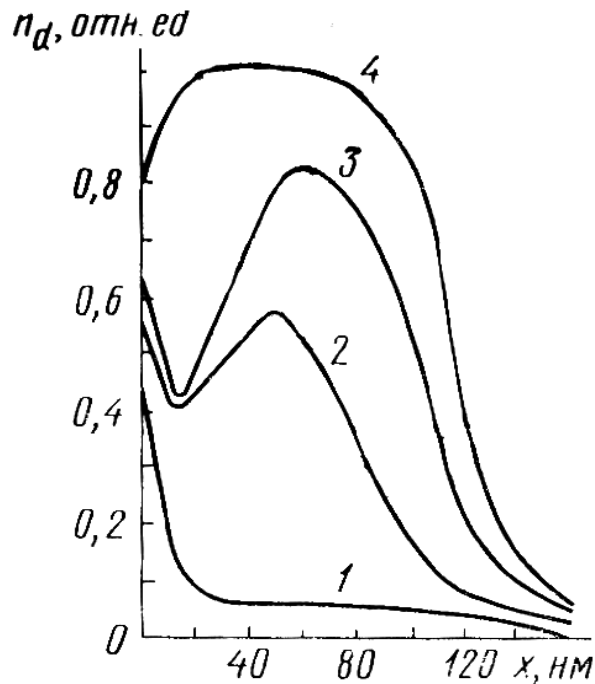


Рисунок 2.

Распределение дефектов в кремнии при облучении ионами азота с различными плотностями тока j , мкА/см²: 1 – 0,08; 2 – 0,4; 3 – 2,3; 4 – 7,6.

Доза облучения везде одинаковая.

При одной и той же дозе облучения увеличение j приблизительно на 2 порядка привело к переходу структуры приповерхностного слоя от очень слабо разупорядоченного состояния к аморфному.

2. Аморфизация

Пример для иллюстрации роли направления облучения:

Φ_a для кремния, облучённого ионами неона с энергией 80 кэВ в направлении, где каналирование маловероятно, в 8 раз меньше Φ_a при облучении вдоль кристаллографических направлений, которые для решётки данного вещества обеспечивают оптимальные условия аксиального каналирования.

2. Аморфизация

При анализе зависимостей дозы аморфизации от параметров облучения понятно, например, что чем больше энергия, теряемая ионом на единице длины пути в упругих взаимодействиях, тем меньше оказывается доза аморфизации.

Однако многие аспекты влияния параметров облучения на аморфизацию и конкретные механизмы, привлекаемые для их объяснения, требуют дополнительных экспериментальных и теоретических исследований.

3. Отжиг дефектов

Под отжигом данного сорта дефектов понимается их исчезновение.

Для твердого тела при температуре T существует некоторая равновесная концентрация точечных дефектов.

3. Отжиг дефектов

- **Относительная концентрация дефектов вида j**
 C_j – отношение числа точечных дефектов n типа j в единице объема к числу атомов в единице объема N :

$$C_j = \frac{n}{N} \approx \exp\left(-\frac{E_j^f}{kT}\right) \quad (1)$$

где E_j^f - энергия образования точечного дефекта вида j .

3. Отжиг дефектов

- Энергией E_j^f образования точечного дефекта вида j называется разность энергий кристалла, содержащего N узлов решетки и один точечный дефект, и такого же кристалла из N узлов, но бездефектного.

Например,

для Cu: $E_j^f \approx 1,0..1,3 \text{ эВ}$

для α -железа: $E_j^f \approx 1,3..1,4 \text{ эВ}$

для W: $E_j^f \approx 2,86 \text{ эВ}$

для Mo: $E_j^f \approx 3,97 \text{ эВ}$

Статистическая обработка известных значений энергий образования вакансий и междоузельных атомов дает:

$$E_v^f \approx 10kT_m \quad E_i^f \approx (24..30)kT_m$$

где T_m – температура плавления кристалла

3. Отжиг дефектов

- Из (1) получаем выражение для абсолютной равновесной концентрации точечных дефектов типа j :

$$C_j^e = n_0 C_j = n_0 \exp\left(-\frac{E_j^f}{kT}\right) \quad (2)$$

Здесь $n_0 = N$ – ядерная плотность вещества.

Это выражение показывает, что в термодинамическом равновесии концентрация точечных дефектов не равна 0 (**бездефектных кристаллов в природе не существует**).

3. Отжиг дефектов

- Твердое тело, содержащее дефекты в концентрациях, превышающих термически равновесную, стремится вернуться в состояние равновесия.

Устойчивая при данной T структура кристалла отвечает минимуму свободной энергии F ($F=U-TS$).

3. Отжиг дефектов

Для того, чтобы дефекты отождились, каждому из них требуется сообщить определенную энергию ΔE_a , называемую **энергией активации отжига**.

Для комплексов дефектов, если процесс не лимитируется миграцией частиц в кристалле, эта энергия является энергией связи компонентов в кластере из дефектов.

Если температура кристалла достаточно мала, то вероятность накопления энергии ΔE_a оказывается очень малой, и отжиг происходить не будет, т.е. данный сорт дефектов, несмотря на то, что они не находятся в условиях равновесия, будут при такой температуре устойчивыми.

3. Отжиг дефектов

- Вероятность накопления энергии активации отжига дефектов зависит от температуры:

чем выше T , тем больше вероятность накопления необходимой величины ΔE_a и сообщения ее дефектам.

Отсюда ясно, почему в качестве стимуляции отжига используют нагрев.

- Разные сорта дефектов в разных материалах нуждаются в своей величине ΔE_a .

3. Отжиг дефектов

В простейшем случае процесс отжига комплекса дефектов может быть описан следующим образом:

$$\frac{dn_l}{dt} = -n_l \nu_l \exp(-\Delta E_a / (kT)); \quad n_l \Big|_{t=0} = n_{l0} \quad (3)$$

Здесь n_l – концентрация данных комплексов; ν_l – частота тепловых колебаний, т.е. фактически число попыток, которые «делают» частицы в единицу времени, чтобы «выскочить» из комплекса. Очевидно, что ν_l должна иметь порядок или быть меньше частоты колебаний атомов в решетке ($<10^{13} \text{ с}^{-1}$).

Экспонента в (3) определяет вероятность «благополучного исхода» для каждой такой попытки, т.е. вероятность получить за счет случайных процессов энергию, равную ΔE_a .

3. Отжиг дефектов

- Для каждого сорта дефектов в данном материале существует температурный диапазон, в котором данный сорт дефектов будет устойчивым, т.е. при данной температуре мала вероятность накопления необходимой для отжига данного сорта дефектов величины ΔE_a .
- Результат отжига данного сорта дефектов при данной температуре в течение определенного промежутка времени может существенно зависеть от исходного набора дефектов в твердом теле и его примесного состава.

Примечание: под сортом дефектов понимаются не только точечные дефекты, но и их комплексы, а также другие виды дефектов

3. Термический отжиг радиационных дефектов

Возможно проведение двух типов термического отжига:

- 1) изотермического отжига, т.е. выдерживания при одной температуре определенного (как правило, долгого) времени;
- 2) изохронного отжига, т.е. выдерживания при разных возрастающих значениях температуры в течение одинакового времени.

3. Термический отжиг радиационных дефектов

Эти режимы существенно отличаются друг от друга.

При изотермическом отжиге в течение длительного времени невозможно убрать из кристалла дефекты всех типов.

Чем больше ΔE_a – энергия активации отжига данного дефекта, тем в более широком диапазоне T этот вид дефектов будет устойчивым.

Если энергия связи комплекса (кластера) достаточно велика, то при данной температуре отжига такие дефекты могут сохраниться в кристалле. Поэтому целесообразно использовать изохронный отжиг.

3. Термический отжиг радиационных дефектов

Стадии изохронного отжига дефектов

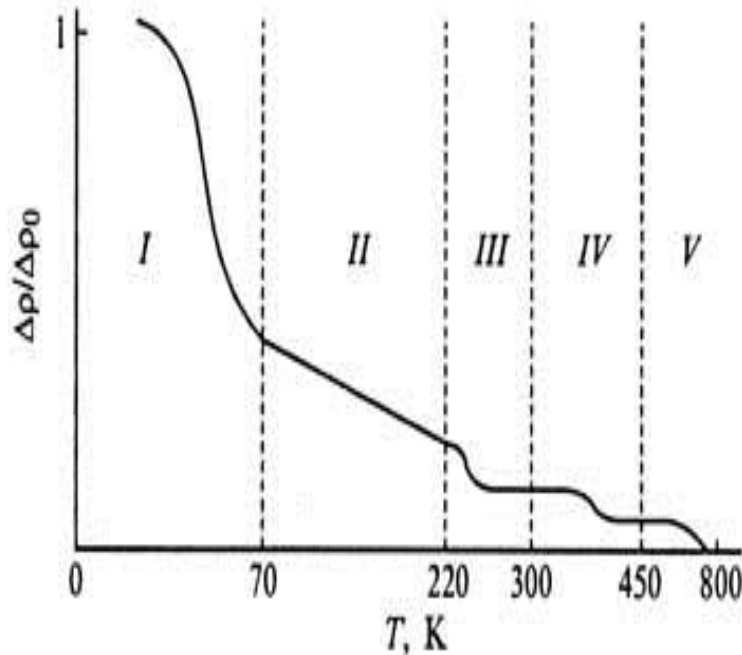


Рис. 3. Схематическая кривая изохронного отжига удельного электрического сопротивления меди, показывающая стадии отжига .

$\Delta\rho$ – удельное электро-сопротивление; оно зависит от количества дефектов, которые являются центрами рассеяния носителей заряда.

3. Термический отжиг радиационных дефектов

Стадии изохронного отжига дефектов

- На стадии I осуществляется рекомбинация пар междоузлий и вакансий (пар Френкеля), находящихся на малых расстояниях друг от друга за счет подвижности междоузельных атомов.
- Стадия II соответствует уходу междоузельных атомов на более дальние стоки (дислокации, поры, выделения второй фазы, дислокационные петли, внешняя поверхность, границы зерен).

3. Термический отжиг радиационных дефектов

Стадии изохронного отжига дефектов

- На стадии III с ростом температуры отжига начинают проявляться процессы распада кластеров, например, освобождение междоузельных атомов из примесных ловушек (комплексы междоузлий и примесных атомов), которые могли образоваться в кристалле при внешнем воздействии, либо на стадии I.
- Стадия IV соответствует началу миграции вакансий к стокам и образованию скоплений вакансий.
- На стадии V происходят процессы рекристаллизации, при которых осуществляется интенсивный выход дефектов на поверхность материала и другие перестройки структуры

4. Изменение свойств материалов в результате генерации радиационных дефектов

- **Могут изменяться форма и размеры облученных образцов (радиационное распухание), причем анизотропный характер этих изменений зависит как от концентрации, так и от конфигурации радиационных дефектов.**
- **Изменяются механические свойства твердых тел, что проявляется в увеличении предела текучести пластических материалов, некотором повышении модуля упругости, ускорении ползучести.**

4. Изменение свойств материалов в результате генерации радиационных дефектов

- **Накопление радиационных дефектов изменяет степень упорядоченности структуры сплавов и ускоряет фазовые переходы.**
- **Электропроводность облученных твердых тел изменяется прежде всего из-за появления заряженных дефектов.**

Особенно сильно это проявляется в полупроводниках, где радиационные дефекты не только выступают как центры рассеяния носителей заряда, но способны изменить концентрацию и природу основных носителей заряда.

Нейтральные дефекты также влияют на проводимость, так как являются центрами рассеяния носителей.

4. Изменение свойств материалов в результате генерации радиационных дефектов

- **Для оптических свойств характерно появление новых областей поглощения в различных спектральных областях (центры окраски).**
- **Специфически влияет облучение на поверхность твердых тел, не только вызывая образование новых, не свойственных объему дефектных структур, но и изменяя физико-химические свойства поверхности, например, кинетику окисления и адсорбции.**

4. Изменение свойств материалов в результате генерации радиационных дефектов

Примеры негативных эффектов радиационной повреждаемости.

- Изменение механических свойств, однородности состава и геометрических размеров конструктивных элементов ограничивает срок работы ядерных реакторов.
- В силу высокой чувствительности электрических характеристик полупроводников к появлению малой концентрации радиационных дефектов облучение полупроводников даже при низких дозах облучения может сопровождаться существенными изменениями параметров полупроводниковых приборов.

4. Изменение свойств материалов в результате генерации радиационных дефектов

Образование радиационных дефектов в твёрдых телах, особенно в сочетании с другими воздействиями (с изменением температуры, механическими нагрузками, электрическими полями, освещением), позволяет направленно регулировать свойства материалов.

Примеры применения процессов, основанных на использовании радиационной повреждаемости:

- повышение коррозионной стойкости металлов под влиянием ионной имплантации;
- деформационное упрочнение облучённых ионных кристаллов;
- нейтронное трансмутационное легирование кремния; и др.

5. Образование радиационных дефектов под действием других видов излучения

**При взаимодействии пучка электронов с веществом смещение атомов из узлов кристаллической решетки в результате упругих взаимодействий с ускоренными электронами возможно при достаточно большой энергии электронов,
а именно: сотни кэВ, единицы МэВ и более.**

5. Образование радиационных дефектов под действием других видов излучения

Электромагнитное излучение (оптические фотоны, гамма- кванты, рентгеновские кванты) непосредственно возбуждает электронную систему кристалла, и лишь на следующем этапе включаются различные механизмы смещения атомов:

- упругое взаимодействие атомов с вторичными электронами, энергия которых достаточна для смещения атома,**
- смещение ионизированного электронным ударом атома из-за электрического отталкивания от одноименно заряженного, близко расположенного примесного иона,**
- смещение соседних, одновременно ионизированных атомов, и др..**
- смещение атомов из-за отдачи при фотоядерных реакциях.** 37

5. Образование радиационных дефектов под действием других видов излучения

При нейтронном облучении налетающая частица смещает атом в том случае, если передает ему в упругих соударениях (без возбуждения электронной подсистемы) энергию, превышающую пороговую энергию смещения.

Вылет из ядра продуктов ядерных реакций, инициируемых нейтронами, также может вызвать смещение атомов в результате отдачи.