

УДК 537.534.2:679.826

УСКОРЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ ПРИ ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

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

Национальный Научный Центр «Харьковский физико-технический институт»,

61108, Академическая, 1, Харьков, Украина

Поступила в редакцию 21 ноября 2007 г.

В модели приповерхностного нелокального термоупругого пика (ТУП) исследуется термоактивация процессов переноса в нанокристаллическом материале при облучении ионами с энергией от 25 до 1000 эВ. Показано, что параметры ТУП иона (радиус, эффективное время жизни, температура и давление), а также число термоактивированных переходов в пике, определяющих скорость переноса, существенно зависят от размера кристаллита d . На примерах пиков ионов V^+ и Al^+ , порождаемых, соответственно, в нанокристаллических мишенях BN и AlN , исследуется энергетическая зависимость указанных параметров для наноматериалов с различными размерами кристаллитов. Обсуждаются количественные и качественные различия в предсказаниях предлагаемой модели и модели точечного теплового пика Зейца – Кёхлера.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нанокристаллический материал, теплопроводность, ионная имплантация, тепловой пик, кинетический процесс

Кристаллические материалы с размером зерна менее 100 нм представляют интересный объект исследования, поскольку дают возможность формирования механических, тепловых, электромагнитных и др. свойств в таких комбинациях, которые недоступны для конструкционных материалов с аморфной или поликристаллической структурой. Причиной уникальных свойств этих материалов является мелкодисперсная зеренная структура и большая удельная поверхность раздела, благодаря чему значительная доля атомов находится в непосредственной близости от поверхности раздела нанокристаллитов.

Одним из перспективных методов получения и модификации свойств нанокристаллических материалов является ионное осаждение или ионная бомбардировка поверхности материала потоком низкоэнергетических ионов, получаемым в технике вакуумной дуги или с помощью другой плазменно-ионной технологии. При этом формирование структуры с контролируемым размером нанокристаллитов в значительной мере определяется выбором соотношения между скоростью осаждения и скоростью диффузионно-контролируемого формирования кристаллитов. Последний из указанных процессов, будучи по своей природе кинетическим, определяется концентрацией так называемых «горячих» частиц, т.е., атомов, энергия которых превышает энергию активации процесса U . В свою очередь, само наличие большого количества «горячих» частиц связано с особыми термодинамическими условиями, возникающими в материале при ионном облучении. Таким образом, возможность адекватного описания процесса образования нанокристаллического материала при ионном осаждении напрямую связана со знанием термодинамических характеристик вещества при ионном облучении.

Известно, что при имплантации низкоэнергетического иона в твердое тело возникает малая область перегрева, температура 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 ускоряться разнообразные кинетические процессы. При анализе процессов взаимодействия низкоэнергетического иона с твердым телом широко применялась модель точечного теплового пика (ТПП), характеризующегося точечной начальной локализацией поглощенной энергии [1,2]. Однако подобная модель не является удовлетворительной, поскольку тепловое поле, создаваемое ионом, изначально не является точечным. Действительно, указанное тепловое поле определяется суперпозицией области локализации возбужденных атомов и областей тепловой релаксации энергии вокруг каждого возбужденного атома. Непосредственным следствием этого является конечность начального радиуса $R(E)$ и начальной температуры $T(E)$ 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, которые возникают в веществе при ионном облучении.

В предыдущих работах авторов была разработана и предложена модель нелокального термоупругого пика (ТУП), как более отвечающая физическим условиям, реализующимся вблизи траектории иона в твердом теле [3,4,5]. В отличие от модели ТП, в которой акцент делается на тепловые эффекты, в модели ТУП исследуются также и макроскопические механические эффекты, возникающие в области энерговыделения низкоэнергетического иона и играющие важную роль в процессах в облучаемом материале. Речь идет о давлениях в пике иона, имеющих как тепловую, так и атермическую составляющие, каждая из которых, в свою очередь, является суммой (квази)статических напряжений и акустической волны, расходящейся из объема пика.

Были рассмотрены два варианта ТУП: пик в безграничной среде и приповерхностный пик. Применение модели ТУП к описанию процессов образования тетраэдрического аморфного углерода (ta-C) при осаждении ионов C^+ или при бомбардировке ионами благородных газов, при диффузии примесей и релаксации механических напряжений в покрытиях при ионном облучении продемонстрировало качественное согласие предсказаний модели с результатами экспериментов [3-7]. Отметим также, что моделирование пиков низкоэнергетических ионов в ta-C методами молекулярной динамики приводит к значениям параметров пика, близким к полученным в модели ТУП [15].

Нанокристалличность материала привносит дополнительную специфику в модель ТУП, поскольку существенно влияет на пространственно-временные и термодинамические характеристики пика. В частности, при переходе от поликристаллической структуры к нанокристаллической и, в пределе, к аморфной существенно уменьшается теплопроводность мишени, влияющая на начальный размер термоупругого пика и время его жизни. В результате существует необходимость переоценки термодинамических условий, возникающих в областях релаксации энергии низкоэнергетических ионов и в значительной степени определяющих характер и скорость физических и химических процессов в облучаемом ионами нанокристаллическом материале. При этом существенным является учет условий попадания иона в матрицу. В частности, при поверхностном облучении пик низкоэнергетического иона формируется в непосредственной близости к поверхности, что влияет на его форму, объем и значения перегретой температуры и давления в нем. Такие исследования особенно актуальны для нанокристаллических C, BN, AlN и других материалов покрытий, получаемых методами плазменно-ионного осаждения.

Целью настоящей работы является теоретическое исследование зависимости основных параметров приповерхностного ТУП (радиуса R , объема V , времени жизни t_L , температуры T , давления P), а также числа термоактивированных переходов w в пике от энергии иона E , характерного размера кристаллита d и от других характеристик материала мишени. Анализируются результаты расчетов для термоупругих пиков низкоэнергетических ($25 \text{ эВ} \leq E \leq 1000 \text{ эВ}$) ионов B^+ и Al^+ в нанокристаллических BN и AlN, соответственно. Производится сравнение предсказаний предлагаемой модели и модели точечного теплового пика Зейца – Кёхлера.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Формирование начального температурного поля ТУП происходит в результате передачи части энергии имплантируемого иона ансамблю возбужденных атомов мишени и последующей диффузии фононов вблизи каждого возбужденного атома. При этом энергия, передаваемая электронной подсистеме, может не учитываться при оценке величины температуры в термоупругом пике [3,4]. Коэффициент температуропроводности κ в случае твердых кристаллических диэлектриков можно представить в виде [8 с. 235-246]:

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

где l_{ph} - средняя длина свободного пробега фононов, s - средняя скорость их распространения в мишени, принимаемая равной продольной скорости звука. В высокотемпературном пределе $T \geq \theta$, где θ - температура Дебая, средняя длина свободного пробега фононов l_{ph} для безграничного монокристаллического материала зависит от температуры по закону $l_{ph} = l_{ph}^s(T) \sim 1/T$. Используя экспериментально измеренные величины κ и формулу (1), нетрудно установить, что для монокристалла BN (AlN) длина пробега фонона при комнатной температуре составляет 69 нм (36 нм). Однако известно, что для кристаллических материалов фононы практически полностью задерживаются или отражаются от границ кристаллитов. Предполагая, что для всего температурного диапазона стабильности материала выполняется условие $l_{ph}^s(T) > d/2$, можно заменить величину длины пробега фонона внутри кристаллита l_{ph} на эффективный «радиус кристаллита» $d/2$ (в случае полностью аморфизованного диэлектрика l_{ph} равно среднему межатомному расстоянию a). При этом l_{ph} слабо зависит от температуры. Таким образом, для нанокристаллического материала выражение (1) преобразуется к виду:

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

Моделирование прохождения низкоэнергетического иона в веществе мишени с помощью пакета TRIM2000 [9] показывает, что область взаимодействия низкоэнергетического иона с веществом имеет примерно одинаковые продольный и поперечный размеры [3,4]. Это дает основание аппроксимировать образующийся в безграничной среде термоупругий пик сферой с центром в середине проективного пробега иона $L(E)$.

В таблице 1 приведены значения средней проективной длины пробега L ионов B^+ и Al^+ и доли их фононных потерь η , соответственно, в BN и AlN при энергиях $E \leq 1000 \text{ эВ}$, рассчитанные с помощью TRIM2000.

Таблица 1. Средняя проективная длина пробега L и доля фононных потерь η ионов B^+ в BN и Al^+ в AlN.

$E, \text{эВ}$		25	50	75	100	125	150	200	300	500	1000
$\eta(E),$ %	B в BN	86	76	72	69	68	68	67	67	66	64
	Al в AlN	91	80	75	74	72	72	71	70	70	70
$L(E),$ нм	B в BN	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,3	1,9	3,1
	Al в AlN	0,5	0,7	0,8	0,8	0,9	1,0	1,1	1,4	1,8	2,5

Выражение для радиуса R пика в безграничной среде определяется, исходя из следующих критериев.

1) В случае точечного энерговыделения ($L(E) \rightarrow 0$) пик совпадает со сферической областью, в которой перераспределяется выделенная энергия за время ион-ионной релаксации $\tau \sim h/k_B\theta \sim 3 \cdot 10^{-14}$ с. Здесь h - постоянная Планка, k_B - постоянная Больцмана, θ - температура Дебая материала мишени. Радиус такой области R_T определяется длиной диффузии тепловых фононов за время τ . Следует учесть, что максимальная скорость увеличения радиуса теплового поля равна продольной скорости звука s , что соответствует свободному (бесстолкновительному) разлету тепловых фононов. В результате приходим к следующей аппроксимации величины R_T

$$R_T = \begin{cases} 2\sqrt{\kappa\tau}, & \kappa_a \leq \kappa \leq s^2\tau, \\ 2s\tau, & \kappa > s^2\tau, \end{cases} \quad (3)$$

где $\kappa_a = as/3$ - минимально возможное значение коэффициента температуропроводности, соответствующее случаю аморфного материала.

2) В случае больших длин пробега иона $L(E) \gg R_T$ пик совпадает со сферой радиусом $L(E)/2$.

Из возможных представлений $R(E)$ (например, $L(E)/2 + R_T$, $\sqrt{(L/2)^2 + R_T^2}$ и т.д.) выберем наиболее простую для анализа линейную комбинацию:

$$R(E, d) = \frac{L(E)}{2} + R_T(d). \quad (4)$$

Подчеркнем, что выражение (4) для радиуса ТУП является одной из возможных аппроксимаций, выбор между которыми, в конечном счете, зависит от степени согласованности с экспериментальными данными. Также предполагается, что число возбужденных атомов достаточно велико, чтобы возникало непрерывное температурное поле в пике радиусом $R(E)$. Анализ модельных каскадов возбужденных атомов, создаваемых ионами B^+ (Al^+) в матрице BN (AlN), проводился с использованием TRIM2000 и показал, что последнее условие достаточно хорошо выполняется для ионов с энергией $25 \text{эВ} \leq E \leq 1000 \text{эВ}$.

Используя (2), (3) и определение θ [10 с. 209-218], получаем для R_T следующее выражение:

$$R_T(d) \approx \begin{cases} \frac{1}{3}\sqrt{dd_{\max}}, & 2a \leq d \leq d_{\max} \\ \frac{1}{3}d_{\max}, & d > d_{\max} \end{cases}, \quad (5)$$

где

$$d_{\max} = \frac{9a}{v_a^{1/3}} \sqrt{\frac{2(1-\Pi)}{1-2\Pi}}, \quad (6)$$

v_a - число атомов в молекуле вещества мишени, Π - коэффициент Пуассона. Для мишени из BN (AlN) расчеты дают для d_{\max} величину 2,8 нм (3,3 нм). Отметим, что для большинства материалов покрытий коэффициент Пуассона лежит в пределах от 0 до 0,3, и относительное изменение R_T от среднего значения не превышает $\pm 5\%$.

Таким образом, в интервале $2a \leq d \leq d_{\max}$ радиус ТУП увеличивается с ростом кристаллита d по закону $R_T \sim \sqrt{d}$. Соответственно, температура в пике $T(E, d)$ с ростом d падает. При дальнейшем увеличении $d > d_{\max}$ радиус и температура в пике остаются постоянными.

Пик иона, проникающего через поверхность мишени, аппроксимируется шаровым сегментом радиусом $R(E, d)$ и высотой $L(E) + R_T(d)$, примыкающим к поверхности. Объем пика задается формулой [3,4]:

$$V(E, d) = \pi \left[\frac{2}{3} R(E, d)^3 + \frac{L(E)}{2} R(E, d)^2 - \frac{1}{3} \frac{L(E)^3}{8} \right]. \quad (7)$$

Для определения температуры в пике необходимо учитывать температурную зависимость теплоемкости $C(T)$ твердого тела. При этом уравнение для определения температуры $T(T_0, E, d)$ имеет вид [4]:

$$TD\left(\frac{\theta}{T}\right) - T_0 D\left(\frac{\theta}{T_0}\right) - \frac{\eta E}{\rho CV(E,d)} = 0, \tag{8}$$

где T_0 – температура подложки, $C = 3\nu_a k_B / M$ – высокотемпературный предел теплоемкости, M и ρ – масса молекулы и плотность материала мишени, $D(x)$ – функция Дебая [10]. Если температура мишени близка к температуре Дебая или превышает ее, то $C(T) \approx C = \text{const}$. В этом случае, очевидно,

$$T(E,d) = T_0 + \frac{E\eta(E)}{\rho CV(E,d)}. \tag{9}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При выполнении условия

$$\frac{9L^2(E)}{4d_{max}} < d \tag{10}$$

начальный радиус пика $R(0,E) \approx R_T(0) \sim \sqrt{ad}$ слабо зависит от энергии иона и теплофизических характеристик вещества. Так, для ионов B^+ с энергией $E \leq 100$ эВ в мишени BN условие (10) приобретает вид $d > 0,5$ нм, что практически всегда выполняется. Если воспользоваться для грубой оценки температуры выражением (9), то видно, что перегревная температура пика спадает с увеличением размера зерна по приближенному закону $T \sim d^{-3/2}$. Результаты более точного расчета температуры в пиках ионов B^+ (Al^+) различных энергий в нанокристаллическом BN (AlN) в зависимости от размера зерна d представлены на рис. 1.

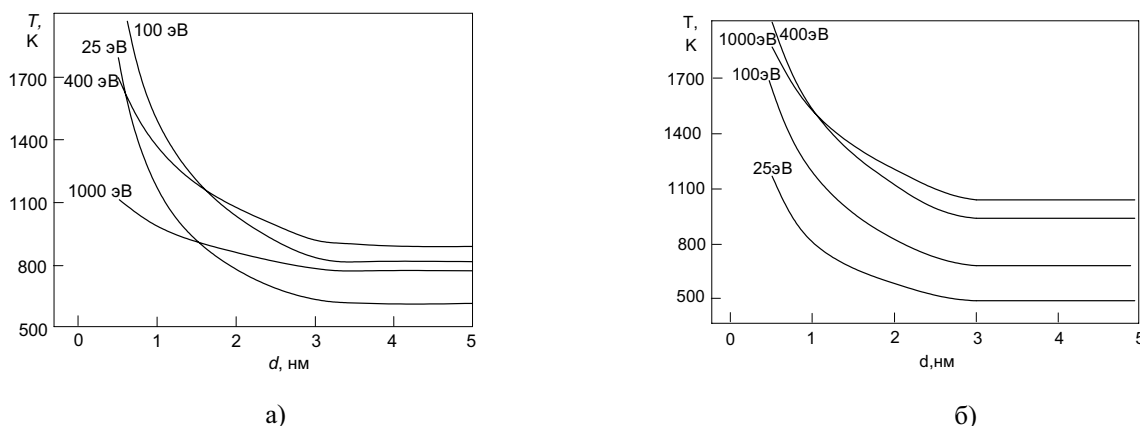


Рис. 1. Зависимость температуры в пиках ионов в нанокристаллических мишенях от размера кристаллитов d : а) B^+ в BN; б) Al^+ в AlN. Температура подложки $T_0 = 300$ К.

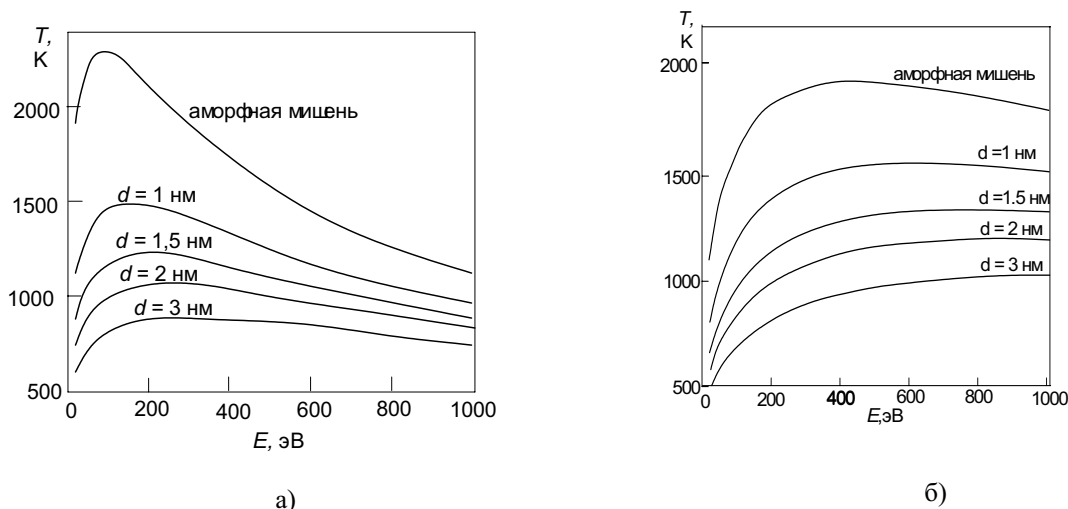


Рис. 2. Энергетическая зависимость температуры в пиках ионов в нанокристаллических мишенях: а) B^+ в BN, б) Al^+ в AlN. Температура подложки $T_0 = 300$ К.

Как видно из рисунка, наибольшие перегревные температуры реализуются в пиках ионов в аморфных мишенях. При $d > d_{max}$ температура в пике, как и радиус пика, не зависит от размера кристаллита.

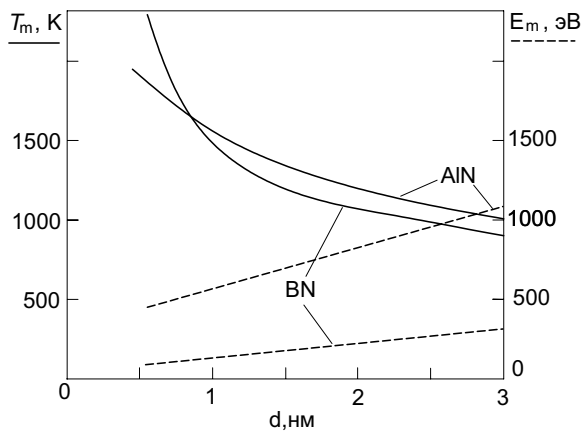


Рис. 3. Зависимость максимальной температуры T_m и энергии ионов E_m , при которой она реализуется, от размера кристаллитов d в пиках ионов B^+ в BN и Al^+ в AlN.

покрытиях при ионном осаждении. Поэтому анализ механических напряжений в термоупругом пике иона может оказаться важным для правильного понимания процессов в материалах с нанокристаллической структурой при ионном облучении. Не вдаваясь в детали количественного рассмотрения, отметим, что величина возбуждаемого в пике давления, так же как объем и температура пика, существенно зависит от размера кристаллита d . В самом деле [3,4], как термоупругая P_T , так и деформационная P_D компоненты давления обратно пропорциональны объему пика $V(d)$. Сумма этих компонентов в начальный момент времени задается выражением:

$$P(E, d) = P_T(E, d) + P_D(E, d) = \frac{\Gamma E \eta(E) + K V_1}{V(E, d)}. \quad (11)$$

Здесь Γ и K – параметр Грюнайзена и модуль всестороннего сжатия вещества мишени, V_1 – нетепловой объем, привносимый внедренным ионом.

На рис. 4 приведены рассчитанные величины давления, возникающего в пике иона B^+ в BN (рис. 4а) и Al^+ в AlN (рис. 4б) в зависимости от энергии иона. Расчеты проводились для аморфных ($d = 2a$) и нанокристаллических материалов с размерами кристаллитов $d = 1, 2$ и 3 нм.

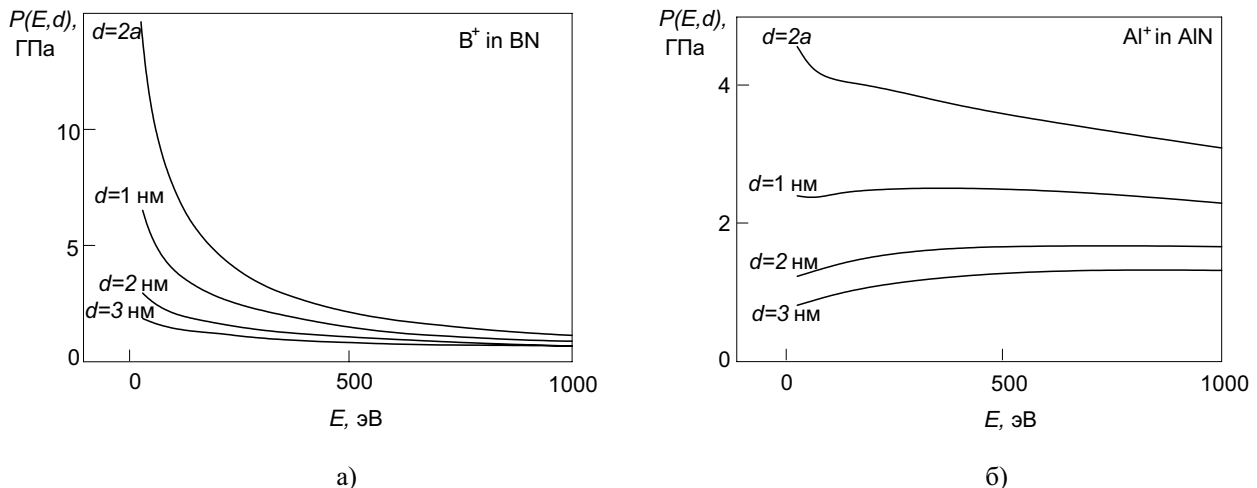


Рис. 4. Зависимость давления в пиках ионов в нанокристаллических мишенях от энергии иона: а) B^+ в BN, б) Al^+ в AlN.

Как видно из приведенного рисунка, давление в пике является довольно сложной функцией энергии иона, вид которой зависит от сорта иона и материала мишени, а конкретно, от функций фононных потерь $\eta(E)$ и длины пробега $L(E)$ иона, радиуса теплового размывания $R_T(d)$ и термоупругих характеристик Γ и K . В частности, функция $P(E)$ может быть как убывающей, так и возрастающей, а также иметь максимумы в рассматриваемом диапазоне энергий иона. Зависимость давления в пике от размера кристаллита d , в отличие от

Энергетическая зависимость температуры в пиках ионов B^+ и Al^+ в нанокристаллических мишенях BN и AlN с различным размером кристаллитов представлена на рис. 2. Как видно из рисунка, функция $T(E)$ имеет максимум при энергии E_m , возрастающей по мере увеличения размера кристаллита d . В то же время, максимальная температура $T(E_m)$ в пике уменьшается с ростом d , как это показано на рис. 3.

Импульсное изменение объема ТУП за счет теплового расширения и привнесения дополнительного объема первичным ионом приводит к генерации высокого давления, имеющего как переменную (акустическую), так и (квази)статическую составляющие. Как показано в [3,4,7], это давление может определять характер структурных преобразований, влиять на процессы миграции дефектов в веществе при ионном облучении, которые в свою очередь определяют величину остаточных сжимающих напряжений в

энергетической зависимости, всегда является монотонно спадающей (см. рис. 5). Из выражения (11) видно, что возникающие в пике механические напряжения $P(d)$, убывают с ростом размера кристаллита d в диапазоне $2a \leq d \leq d_{\max}$. При $d > d_{\max}$ напряжение P не зависит от размера кристаллита. Величина возникающих напряжений существенно зависит от размера кристаллита, уменьшаясь с ростом d , и для рассматриваемых материалов варьирует в пределах от 1 до 15 ГПа (мишень BN) и от 1 до 5 ГПа (мишень AlN).

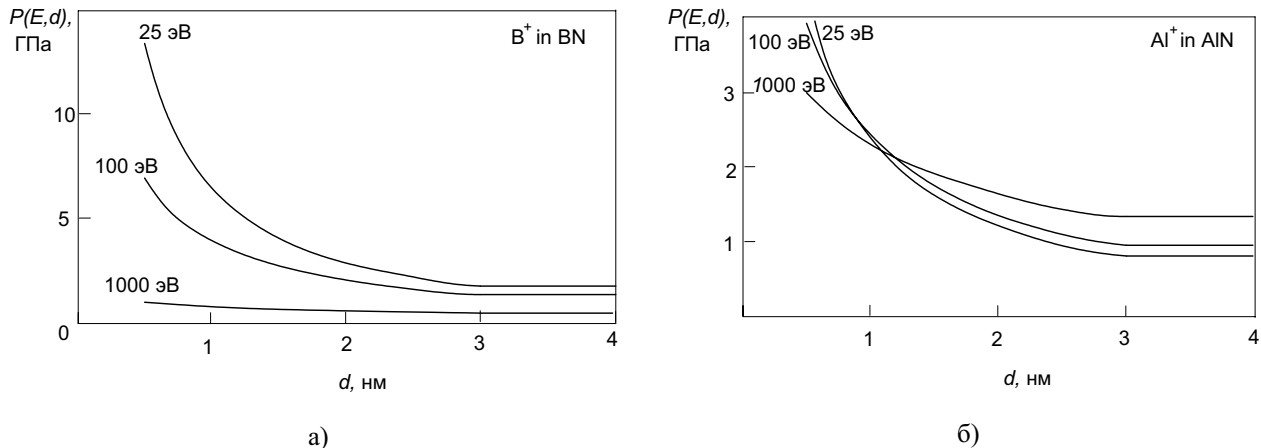


Рис. 5. Зависимость давления в пиках ионов в нанокристаллических мишенях от размера кристаллитов d : а) B^+ в BN, б) Al^+ в AlN. Энергия ионов равна 100 эВ.

Число «горячих» частиц в пике $w(E)$, энергия которых превышает энергию активации U , задает скорость кинетического процесса [5,6,11]. В настоящей работе приводится приближенная формула для вычисления $w(E)$, упрощающая анализ зависимости скорости процесса от основных параметров. Используя формулу Аррениуса для вероятности термоактивированного перехода с энергией активации U , получаем для числа переходов в объеме пика $V(E,d)$ за эффективное время жизни пика $t_L(E,d)$:

$$w(E,d) \approx nv V(E,d) t_L(E,d) e^{-\frac{U}{k_B T(E,d)}}, \quad (12)$$

где $\nu = k_B \theta / h \sim 5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ - частота колебаний атома, принятая равной верхней частоте в фононном спектре материала мишени [11].

Время жизни $t_L(E,d)$ пика определяется темпами его остывания. Полагая, что пик охлаждается только за счет теплопередачи, получаем для эффективного времени остывания пика $t_L(E,d) = R(E,d)^2 / 4\kappa = 3R(E,d)^2 / (2sd)$ в диапазоне размеров кристаллита $2a \leq d \leq 2l_{ph}^s$. В случае достаточно крупных кристаллитов $d_{\max} < d < l_{ph}^s$ время жизни ТУП убывает обратно пропорционально размеру кристаллита d , поскольку в этом случае радиус пика не зависит от d . Для более мелких кристаллитов $2a \leq d \leq d_{\max}$ закон убывания более быстрый ($t_L \sim 1/d^2$).

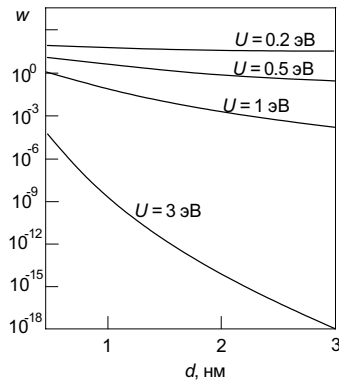
Ниже приведены результаты расчетов числа термоактивированных переходов в пиках ионов в нанокристаллических материалах, полученные с помощью приближенной формулы (12).

На рис. 6 представлены зависимости числа переходов в ТУП иона B^+ (Al^+) с энергией 100 эВ в мишени нанокристаллического BN (AlN), в зависимости от размера кристаллита d . Как видно из рисунка, скорость кинетического процесса с большой энергией активации $U \geq 1 \text{ эВ}$ существенно уменьшается с ростом d , тогда как для процессов с малой энергией активации $U \leq 0,2 \text{ эВ}$ скорость изменяется незначительно. Аналогичное поведение наблюдается для пиков всех ионов в диапазоне энергий 25 – 1000 эВ.

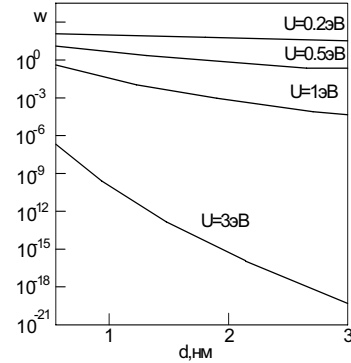
На рис. 7,8 приведены энергетические зависимости числа термоактивированных переходов в пике иона B^+ (Al^+) для различных энергий активации в аморфном (рис. 7) и нанокристаллическом, $d = 3 \text{ нм}$ (рис. 8) BN (AlN). Пунктирные прямые соответствуют закону Зейца-Кехлера $w(E) = 0,016A(E/U)^{5/3}$ для числа термоактивированных переходов с энергией активации $U = 0,2 \text{ эВ}$.

Обращает на себя внимание различие качественного поведения зависимости $w(E)$ при условно больших ($U > 1 \text{ эВ}$) и условно малых ($U < 0,5 \text{ эВ}$) энергиях активации. Так, если при больших энергиях активации функция $w(E)$ имеет максимум, смещающийся в область более высоких энергий при уменьшении энергии активации, то при малых энергиях активации функция монотонно нарастает в рассматриваемом диапазоне энергий иона, приближаясь с уменьшением U к зависимости $w(E) = 0,016(E/U)^{5/3}$, задаваемой законом Зейца

– Кёхлера для точечного термоупругого пика. Небольшие различия связаны, в частности, с тем, что энергию термоупругого пика следует брать равной $E\eta(E)$, учитывая только фоновые потери иона. Отметим также, что при переходе от аморфной к нанокристаллической мишени наблюдается снижение максимумов кривых и их смещение в область больших энергий.

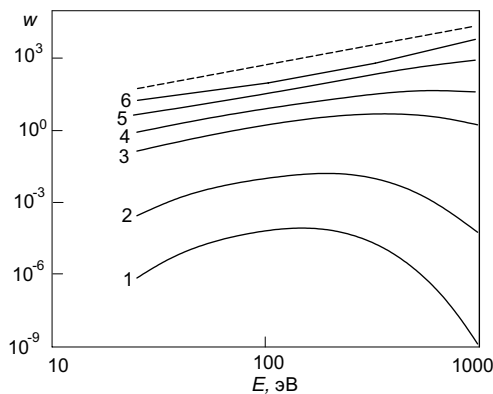


а)

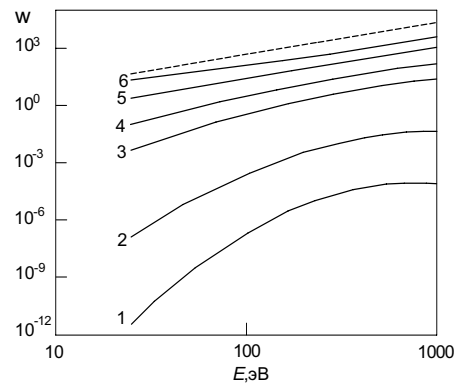


б)

Рис. 6. Число «горячих» частиц в пиках ионов в нанокристаллических мишенях в зависимости от размера кристаллита: а) B^+ в BN, б) Al^+ в AlN. Энергия ионов равна 100 эВ.

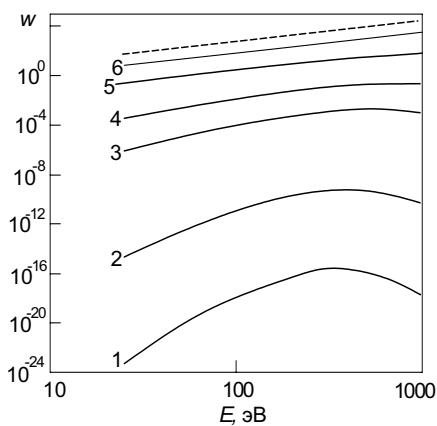


а)

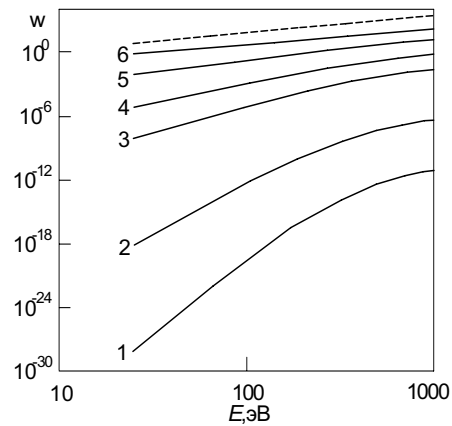


б)

Рис. 7. Число «горячих» частиц в пиках ионов в аморфных мишенях в зависимости от энергии иона: а) B^+ в BN, б) Al^+ в AlN. Энергия активации процесса равна 3; 2; 1; 0,7; 0,4 и 0,2 эВ (кривые 1–6, соответственно).



а)



б)

Рис. 8. Число «горячих» частиц в пиках ионов в нанокристаллических ($d = 3$ нм) мишенях в зависимости от энергии иона: а) B^+ в BN, б) Al^+ в AlN. Энергия активации процесса равна 3; 2; 1; 0,7; 0,4 и 0,2 эВ (кривые 1–6, соответственно).

ВЫВОДЫ

Как следует из результатов расчета, основные параметры пика низкоэнергетического иона (радиус, время жизни, температура, давление) в нанокристаллическом материале существенно зависят от размера кристаллита d . Это справедливо как в случае термоупругого пика в безграничной среде, рассмотренного в предыдущей работе авторов [11], так и в более сложном случае приповерхностного пика, проанализированном в настоящей работе. В частности, высокие температуры в ТУП, близкие или превышающие температуру плавления, и высокие давления должны наблюдаться в аморфных мишенях. Перегревная температура в пике уменьшается с ростом d в соответствии с приближенной зависимостью $T(d) \sim 1/V(d)$. Энергетическая зависимость температуры в пиках ионов в нанокристаллических мишенях, как правило, имеет максимум при энергии E_m , возрастающей по мере увеличения размера кристаллита d . В то же время, максимальная температура $T(E_m)$ в пике уменьшается с ростом d . Для некоторых материалов (например, для AlN при $d = 3$ нм) функция $T(E)$ монотонно нарастает во всем рассмотренном интервале энергий ионов. Давление в пике, будучи суперпозицией термоупругого и деформационного давлений, является довольно сложной функцией энергии иона, вид которой зависит от сорта иона и материала мишени. В частности, функция $P(E)$ может быть как убывающей, так и возрастающей, а также иметь максимумы в рассматриваемом диапазоне энергий иона. Величина возникающих давлений существенно зависит от размера кристаллита, уменьшаясь с ростом d , и для рассматриваемых материалов варьирует в пределах от 1 до 15 ГПа (B^+ в BN) и от 1 до 5 ГПа (Al^+ в AlN).

При исследовании зависимости скорости кинетического процесса $w(d)$ от размера кристаллита d в нанокристаллическом материале, облучаемом низкоэнергетическими ионами, можно выделить несколько интервалов величины d , в которых характер зависимости параметров пика и вид функции $w(d)$ качественно изменяются.

- В области $2a \leq d \leq d_{\max} \sim 3$ нм, формально включающей в себя и аморфные мишени, время жизни t_L и объем V существенно зависят от размера кристаллита d , причем t_L убывает, а V возрастает с ростом d . Перегревная температура в пике уменьшается с ростом d . Скорость кинетического процесса с условно большой энергией активации ($U \geq 1$ эВ) сильно зависит от размера кристаллита, быстро убывая с ростом d , тогда как для процессов с условно малой энергией активации ($U \leq 0,2$ эВ) зависимость от d слабая. Последняя особенность связана, очевидно, с тем, что в этом случае уменьшение скорости кинетического процесса за счет уменьшения температуры в пике эффективно компенсируется увеличением объема пика при возрастании размера кристаллита d .

- В области $d_{\max} \leq d < 2l_{ph} \sim 100$ нм радиус (объем) пика, а, следовательно, и температура в пике, перестают зависеть от размера кристаллита, тогда как время жизни t_L убывает обратно пропорционально d . По аналогичному закону изменяется и скорость кинетического процесса в материале под ионным излучением, поскольку $w \sim t_L$.

- В области $d > 2l_{ph}$ все параметры пика – объем, время жизни и температура – перестают зависеть от размеров кристаллита. Следовательно, не зависит от d и скорость кинетических процессов.

Исследуя энергетическую зависимость скорости кинетического процесса с условно большой энергией активации ($U \geq 1$ эВ), полезно обратить внимание на различия вариантов этой зависимости в модели ТПП (модель Зейца - Кёхлера) и в предлагаемой модели ТУП. В частности, модель ТУП предсказывает наличие максимума у функции $w(E)$ при условно большой энергии активации $U > 1$ эВ. Это согласуется с экспериментально наблюдаемым характером зависимости скорости структурных переходов типа $sp^2 \rightarrow sp^3$ в углероде и нитриде бора, имеющих высокие энергии активации $U \sim 3$ эВ [3,4]. В то же время, для процессов с условно малой энергией активации ($U \leq 0,5$ эВ) закон Зейца-Кёхлера $w(E) = 0,016A(E/U)^{5/3}$ является хорошей аппроксимацией (с точностью до постоянного множителя A) энергетической зависимости числа «горячих» частиц в ТУП, причем независимо от размера кристаллита. Отмеченное обстоятельство объясняет, по нашему мнению, работоспособность теоретических моделей [12,13,14], активно эксплуатирующих концепцию точечного термоупругого пика. В частности, если речь идет о кинетических процессах с малой энергией активации (например, о миграции дефектов в форме междоузлий), то более простая модель точечного термоупругого пика дает качественно те же результаты (при надлежащем выборе множителя A), что и более изощренная модель ТУП.

Если сравнить эффективность кинетического процесса с условно большой $U > 1$ эВ энергией активации в аморфном и в нанокристаллическом материалах, то видно, что при увеличении размера зерна d энергия E_m , соответствующая наибольшей скорости кинетического процесса, увеличивается, а скорость кинетического процесса падает. Так, для кинетического процесса с энергией активации $U = 3$ эВ в аморфном BN $E_m = 140$ эВ, тогда как в нанокристаллическом BN с размером кристаллита $d = 3$ нм $E_m = 350$ эВ.

В заключение отметим, что, изучая влияние параметров нанокристаллической структуры на скорость кинетических процессов при облучении материала низкоэнергетическими ионами, мы оставляем за рамками данного исследования возможную роль пограничных межзеренных областей.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Seitz F., Koehler J.S. Displacement of atoms during irradiation // *Solid State Physics*. - 1956. - Vol.2. - P.305-448.
2. Vineyard G.H. Thermal spikes and activated processes // *Rad. Eff.* - 1976. - Vol.29. - P.245-248.
3. Калиниченко А.И., Стрельницкий В.Е. Роль термоупругих напряжений в формировании алмазоподобного покрытия при облучении аморфного углерода низкоэнергетическими ионами C^+ // *ФХОМ*. – 2003. - №2 – С.2–10.
4. Kalinichenko A.I., Perepelkin S.S., Strel'nitskij V.E. Thermodynamic conditions of ta-C formation at implantation of noble-gas ions in carbon // *Diamond and Related Materials*. - 2006. - Vol.15. – С.365-370.
5. Калиниченко А.И., Перепёлкин С.С., Стрельницкий В.Е. 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.
6. Калиниченко А.И., Перепёлкин С.С., Стрельницкий В.Е. Формирование напряжений сжатия в тонких пленках при ионном облучении // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. - 2007. - № 6 - С.116-119.
7. Kalinichenko A.I., Strel'nitskij V.E. Acoustic activation of structural rearrangement in carbon coating by ion bombardment // *Surface & Coatings Technology*. - 2007. - Vol.201 - P.6090-6094.
8. Киттель Ч. Введение в физику твёрдого тела. – М.: Наука, 1978. – 696 с.
9. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids. - NY: Pergamon Press, 1996. – 297p.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – М.: Наука, - 1976. – 567 с.
11. Калиниченко А.И., Перепёлкин С.С., Стрельницкий В.Е. Кинетические процессы в нанокристаллическом нитриде бора при ионном облучении // *Харьковская нанотехнологическая Ассамблея*. – 2007, Харьков, Украина. – С.236-241.
12. Robertson J. Deposition mechanisms for promoting sp^3 bonding in diamond like carbon // *Diamond and Related Materials*. - 1993. - Vol.2 - P.984-989.
13. Robertson J. The deposition mechanisms of diamond-like a-C and a-C:H // *Diamond and Related Materials*. – 1994. – Vol.3. – P.361-368.
14. Davis C.A. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment // *Thin Solid Films*. - 1993. - Vol.226. - P.30-34.
15. Marks N.A. Evidence for subpicosecond thermal spikes in the formation of tetrahedral amorphous carbon // *Physical Review B*. – 1997. – Vol. 56. – P. 2441-2446.

**KINETIC PROCESS ACCELERATION IN NANOCRYSTALLINE MATERIALS
AT ION BOMBARDMENT**

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

*National Science Center «Kharkov Institute of Physics and-Technology»,
Akademicheskaya Str., 1, 61108, Kharkov, Ukraine.*

In the model of subsurface nonlocal thermoelastic peak (TEP), the thermoactivation of transport processes in nanocrystalline material at irradiation by ions with energy from 25 up to 1000 eV is explored. It is shown that parameters of the ion TEP (i.e., radius, the effective lifetime, temperature and pressure) and also number of thermoactivated transitions in the peak essentially depend on the crystal grain size d . The energy dependence of the parameters for nanomaterials with different dimensions of crystal grains is explored on the examples of peaks of ions B^+ and Al^+ generated in nanocrystalline targets BN and AlN, accordingly. The quantitative and qualitative distinctions in predictions of the proposed model and the Seitz-Kochler's model of point thermal peak are discussed.

KEYWORDS: nanocrystalline material, thermal conductivity, ion implantation, thermal peak, kinetic process