

Влияние акустической деформации на радиационно-индуцированную люминесценцию пиролитического нитрида бора

© Б.К. Кардашев, П.В. Деменков*, О.А. Плаксин*, В.А. Степанов*, П.А. Степанов*, В.М. Чернов*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

*Физико-энергетический институт им. А.А. Лейпунского,
249020 Обнинск, Калужская обл., Россия

E-mail: B.Kardashev@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 11 апреля 2001 г.)

Исследовано влияние ультразвуковых колебаний с частотой около 100 kHz на радиационно-индуцированную люминесценцию пиролитического нитрида бора, возникающую при облучении протонами (энергия 8 MeV, поток $1.6 \cdot 10^{12}$ p/cm² · s). Воздействие ультразвуковых колебаний проявляется при больших амплитудах деформации ($\sim 10^{-4}$), когда наблюдается нелинейное, амплитудно-зависимое поглощение ультразвука. Полученные данные объясняются изменением кинетики рекристаллизации, индуцированной облучением, при которой происходит исчезновение (радиационный отжиг) малоугловых границ.

Один из авторов (Б.К.К.) благодарит Российский фонд фундаментальных исследований за поддержку (грант № 00-01-00482).

Радиационно-индуцированная люминесценция (РИЛ) керамических диэлектрических материалов в процессе облучения возникает вследствие релаксации носителей электрического заряда, появляющихся в зоне проводимости под действием радиации. При этом, как показано в [1,2], происходит селективное стимулирование диффузии на границах зерен. Возникающие при облучении свободные электроны и дырки релаксируют на дефектах структуры (границах), что приводит к увеличению частоты диффузионных перескоков собственных и примесных атомов на величину

$$\Delta\nu = \nu_0 n \tau, \quad (1)$$

где ν_0 — собственная частота колебаний атомов ($\sim 10^{13}$ s), n — число актов возбуждения атома на границе в единицу времени, или, что то же самое, частота релаксации радиационных носителей тока (эта величина прямо пропорциональна интенсивности облучения \dot{D}), τ — характерное время термализации колебаний атомов (10^{-11} – 10^{-12} s). В [2] это было показано на примере частичной рекристаллизации пиролитического нитрида бора, которая наблюдается при облучении протонами.

Пиролитический нитрид бора (BN), получаемый методом химического газофазного осаждения, имеет развитую систему межзеренных границ [3,4]. Агрегаты размером до 2000 nm состоят из зерен размером $R \sim 120$ – 180 nm с широкими границами. Внутри зерен имеется сетка мелких ячеек с узкими границами (слабо разориентированные кристаллиты) размером $r \sim 20$ – 40 nm. При облучении протонами с мощностью дозы $\sim 10^4$ Gy/s (энергия 8 MeV, поток $3 \cdot 10^{12}$ p/cm² · s) происходит частичная рекристаллизация, связанная с исчезновением сетки мелких ячеек — малоугловых границ. Было показано [2], что частота диффузионных перескоков (1) соответствует эффективным температурам

1450–1540 K. В этом интервале температур происходит рекристаллизация материалов из нитрида бора.

Как отмечается в [2], кинетику радиационно-индуцированной рекристаллизации BN непосредственно в процессе облучения можно изучать методом РИЛ. Такая возможность связана с тем, что центры люминесценции в материалах из графитоподобного нитрида бора образуют квазинепрерывную область уровней в запрещенной зоне и локализованы на малоугловых границах [5]. С ростом дозы облучения происходит необратимое уменьшение интенсивности РИЛ, вызванное уменьшением плотности малоугловых границ.

Известно, однако, что радиационные изменения микроструктуры могут влиять и на другие, в том числе акустические, свойства материалов. Такие параметры, как декремент упругих колебаний и модуль упругости, измеряемые в акустическом эксперименте, могут заметно увеличиваться или уменьшаться при изменении микроструктуры образца. В настоящей работе реализована экспериментальная методика одновременной регистрации интенсивности РИЛ и акустомеханических свойств (декремента акустических колебаний и модуля Юнга) пиролитического BN при различных амплитудах деформации в процессе протонного облучения. Такая постановка эксперимента связана с тем, что ультразвуковые колебания с большой амплитудой могут оказывать заметное влияние на кинетику рекристаллизации, когда внешняя колебательная нагрузка сопоставима с внутренними напряжениями, уровень которых, как известно, зависит от наличия в материале различного рода дефектов, в том числе и межзеренных границ.

Главная задача исследований состояла в выявлении особенностей кинетики рекристаллизации нитрида бора при совместном действии на материал протонного облучения и переменной механической нагрузки.

1. Методика измерений

В настоящей работе использовались образцы из пиролитического нитрида бора размером $15 \times 3 \times 0.5$ mm с суммарным содержанием примесей не более $5 \cdot 10^{-3}$ mass.%. Облучение проводилось протонами (энергия 8 MeV, поток до $1.6 \cdot 10^{12}$ p/cm² · s, мощность дозы до $3 \cdot 10^4$ Gy/s) на ускорителе ЭПП-10М (ГНЦ РФ ФЭИ, Обнинск). Опыты осуществлялись в воздухе при атмосферном давлении.

Для измерения акустомеханических свойств (модуля Юнга и декремента акустических колебаний) и создания ультразвуковой деформации в образцах использовался резонансный метод составного пьезоэлектрического вибратора. Для возбуждения и приема ультразвуковых колебаний в исследуемом образце применялся кварцевый преобразователь. К пьезокварцу, включенному в измерительную схему, приклеивался образец нитрида бора в виде прямоугольной пластины. Склеенные образец и пьезокварц представляют собой составной вибратор, в котором возбуждается стоячая акустическая волна. Подробное описание принципа работы составного вибратора и блок-схема установки приведены в [6]. Автоматизированная установка позволяет оперативно и с высокой точностью измерять резонансную частоту и декремент составного вибратора. Зная эти параметры, а также резонансную частоту и декремент кварцевого преобразователя, можно рассчитать значения модуля Юнга E и декремента δ акустических колебаний испытуемого образца. Необходимые для расчетов формулы можно найти в [6].

Измерение кинетики РИЛ проводилось на длине волны 400 nm, соответствующей максимуму интенсивности РИЛ нитрида бора [2]. Пучок протонов диаметром 1 cm попадал в центр образца, где располагается место пучности стоячей волны (максимум амплитуды). Свет люминесценции фокусировался конденсором на входную щель монохроматора и регистрировался с помощью фотоэлектронного умножителя. Измерение РИЛ и акустических характеристик осуществлялось с интервалом в 1 s на протяжении всего эксперимента. Для каждого измерения при той или иной амплитуде использовался новый образец, поскольку после облучения структура образца изменялась необратимо. Измерения проводились при фиксированных (с погрешностью не более 2%) амплитудах относительной деформации в интервале от 10^{-6} до $2.5 \cdot 10^{-4}$.

2. Результаты измерений и обсуждение

На рис. 1 в качестве примера приведены временные зависимости интенсивности РИЛ, декремента колебаний δ и модуля Юнга E , полученные для одного из образцов BN в процессе облучения. Как видно из этого рисунка, за первые ~ 100 s после начала облучения модуль Юнга и декремент акустических колебаний существенно

изменяются. Это связано главным образом с ростом температуры образца. Оценки температуры в условиях облучения протонами при энерговыделении ~ 1 W/cm², а также измерения температуры с приклеенными термомпарами показали, что температура образца может увеличиваться до 200°C. Однако и при установившейся температуре, как правило, наблюдаются дальнейшее плавное увеличение модуля Юнга и заметное уменьшение декремента акустических колебаний. С ростом дозы облучения необратимо уменьшается также и интенсивность РИЛ, на что указывалось выше.

Подобные измерения были проведены при различных амплитудах деформации ε : 10^{-6} , $2 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-5}$ и $2.5 \cdot 10^{-4}$. С ростом ε , как правило, увеличиваются скорости изменения модуля и декремента. Это демонстрируется на рис. 2, на котором представлены относительные изменения E и δ с дозой облучения. Точки отсчета E_0 и δ_0 — значения модуля и декремента испытуемого образца в самом начале облучения. С ростом ε выше $5 \cdot 10^{-5}$, как видно из рисунка, заметно увеличивается наклон кривых при дозах облучения больше $2 \cdot 10^{15}$ p/cm². При больших ε возрастает также и скорость изменения интенсивности РИЛ. Данные для РИЛ (в обработанном виде) приведены на рис. 3.

Увеличение скорости изменения модуля, декремента акустических колебаний и соответствующее увеличение скорости затухания люминесценции с ростом амплитуды деформации, по всей видимости, можно связать с влиянием акустических колебаний на скорость радиационно-индуцированной рекристаллизации. Это влияние может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, поглощение энергии акустических колебаний на дефектах структуры (например, межзеренных границах) может увеличивать подвижность атомов и скорость миграции границ (аналогично селективному росту атомной диффузии в результате электрон-дырочной релаксации радиационно-индуцированных носителей тока на границах). Во-вторых, деформация, как известно, существенно изменяет термодинамический потенциал границ зерен, и скорость рекристаллизации может расти под влиянием внешней нагрузки, т.е. в результате увеличения движущей силы рекристаллизации.

Что касается первого эффекта, то заметное (по сравнению с радиационно-индуцированным) увеличение подвижности границ может быть лишь в том случае, если энергия акустических колебаний, рассеиваемая в объеме образца нитрида бора, сравнима с ионизирующим вкладом протонного облучения. Удельная (на единицу массы, в единицу времени) поглощенная энергия механических колебаний определяется выражением

$$W^* = \nu^2 l^2 \delta \varepsilon^2, \quad (2)$$

где ν — частота колебаний (10^5 Hz), l — длина образца ($\sim 10^{-2}$ m), δ — декремент акустических колебаний ($\sim 10^{-3}$), ε — амплитуда деформации ($\sim 10^{-4}$). Оцененное из (2) значение $W^* \sim 1$ Gy/s оказывается много

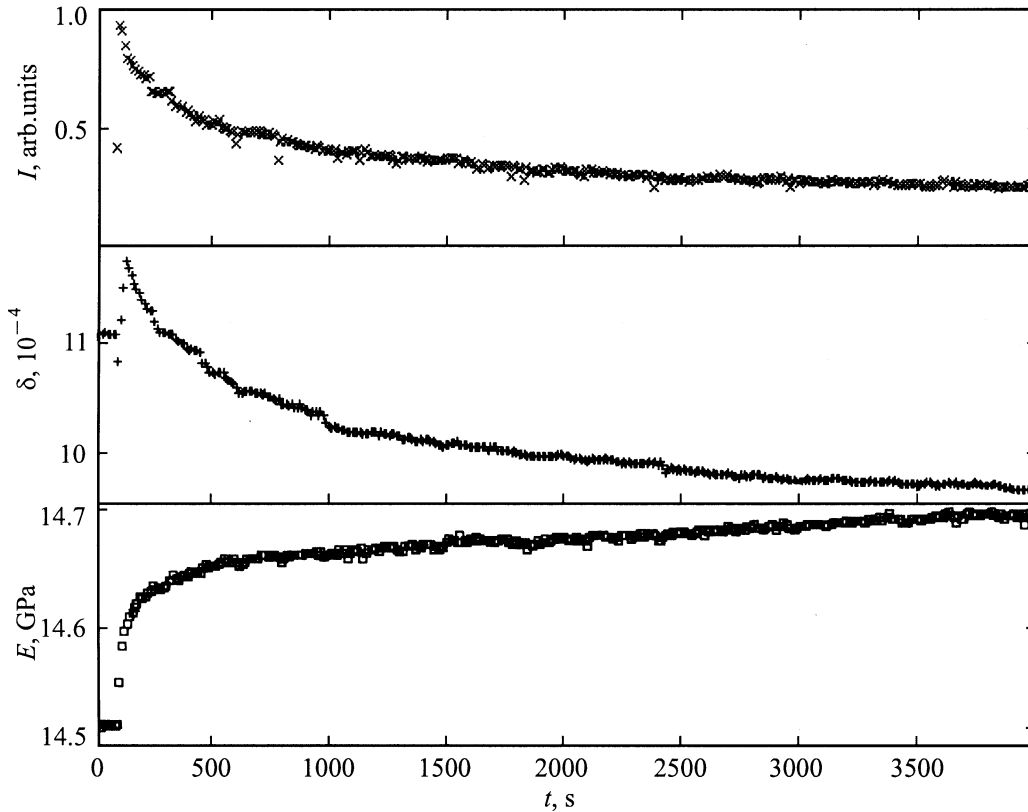


Рис. 1. Временные зависимости интенсивности РИЛ I , декремента акустических колебаний δ и модуля Юнга E нитрида бора в процессе облучения протонами (энергия 8 MeV, мощность дозы $1.6 \cdot 10^{12}$ p/cm² · s) при амплитуде относительной деформации $\varepsilon = 2.5 \cdot 10^{-4}$.

меньше мощности поглощенной дозы протонного облучения $\sim 3 \cdot 10^3$ Gy/s. При сравнении видно, что скорость рекристаллизации не может заметно увеличиваться благодаря поглощению энергии акустических колебаний.

Движущей силой рекристаллизации, по всей видимости, является избыток свободной энергии, связанный с наличием межкристаллических границ. Скорость рекристаллизации, т.е. скорость увеличения площади S отдельных кристаллитов, пропорциональна поверхностной плотности энергии границы [7]

$$\dot{S} \sim \Delta Z, \quad (3)$$

где $\Delta Z = Gb$, G — модуль сдвига, \mathbf{b} — вектор Бюргерса.

Из (3) следует известная корневая зависимость изменения размеров зерен от времени. В условиях деформации внешнее воздействие (нагрузка на единицу площади), оказываемое на границу, $\sigma = E\varepsilon$; при этом добавка к поверхностной плотности энергии границы

$$\Delta Z_\varepsilon = E\varepsilon R. \quad (4)$$

ΔZ_ε представляет собой работу по перемещению границы на расстояние R . Таким образом, при наличии внешней нагрузки кинетика рекристаллизации описывается уравнением

$$\dot{S} \sim (Gb + E\varepsilon R). \quad (5)$$

Если рассматривать процесс частичной рекристаллизации как уменьшение плотности малоугловых границ, поглощаемых большеугловыми границами более крупных зерен, то R в (5) — это размер тех самых крупных зерен, внутри которых изменяется площадь мелких кристаллитов $S \sim r^2$. Из (5) можно получить уравнение для интенсивности I РИЛ, которая пропорциональна плотности межкристаллитных границ ($1/r$). Поскольку скорость рекристаллизации пропорциональна частоте диффузионных перескоков атомов ($\dot{S} \sim \Delta\nu$) и, согласно (1), пропорциональна мощности дозы облучения (\dot{D}), после интегрирования (5) получим изменение интенсивности РИЛ с дозой облучения

$$\frac{\dot{D}^2}{I^2} \sim (Gb + E\varepsilon R) \int \dot{D} dt. \quad (6)$$

В (6) учтено, что интенсивность РИЛ также пропорциональна интенсивности облучения. На рис. 3 представлены результаты измерений РИЛ при различных амплитудах деформации в координатах $(\dot{D}/I)^2 - D$. Видно, что экспериментальные зависимости в соответствии с (6) линейны (за исключением данных, полученных при $\varepsilon = 5 \cdot 10^{-5}$). При амплитуде деформации $\varepsilon = 2.5 \cdot 10^{-4}$ наклон изменяется в 2 раза по сравнению с зависимостями, полученными при отсутствии

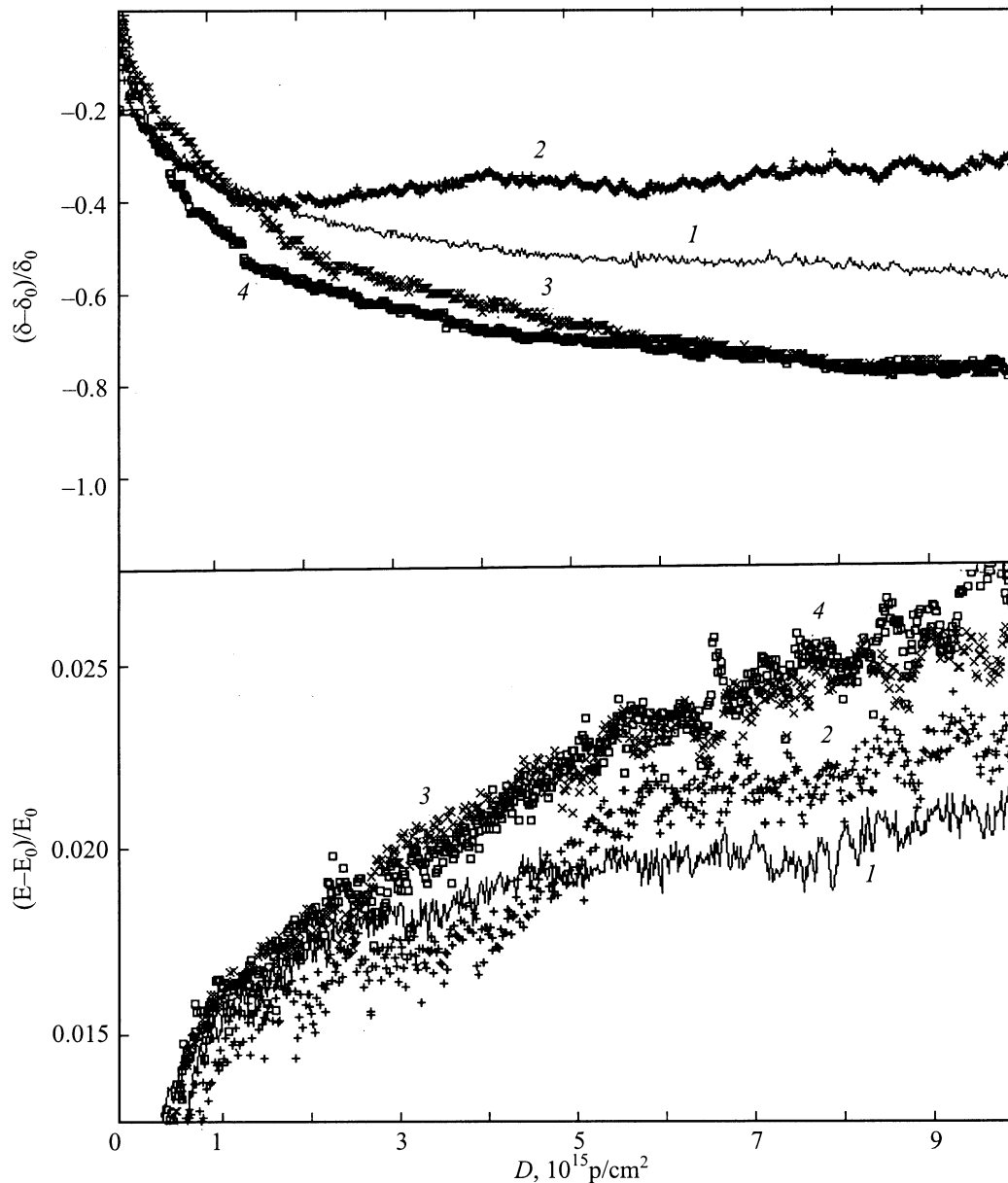


Рис. 2. Относительные изменения декремента акустических колебаний δ и модуля Юнга E при протонном облучении и амплитудах деформации $\varepsilon = 1.0 \cdot 10^{-6}$ (1), $2.0 \cdot 10^{-6}$ (2), $5.0 \cdot 10^{-5}$ (3) и $2.5 \cdot 10^{-4}$ (4).

колебаний или при малых амплитудах. В соответствии с (6) это происходит при $\varepsilon \sim b/R$, что согласуется с параметрами реальной микроструктуры BN, для которой $R \sim 10^2 - 10^3$ nm ($b \sim 10^{-1}$ nm). Проведенный анализ показывает, что влияние акустических колебаний (деформации ε или напряжения $\sigma = E\varepsilon$) на кинетику радиационно-стимулированной рекристаллизации действительно связано с увеличением термодинамического потенциала малоугловых границ (при условии их высокой подвижности).

Однако термодинамический подход не может учесть всех условий, при которых проявляется воздействие внешней переменной механической нагрузки на кинетику радиационно-стимулированной рекристаллизации.

Подробное рассмотрение графиков на рис. 3 показывает, что пропорциональная зависимость от ε , которая следует из (6), отсутствует: зависимости, снятые при $\varepsilon = 0$, $1.0 \cdot 10^{-6}$ и $2.0 \cdot 10^{-6}$, практически не отличимы друг от друга. Более того, при $\varepsilon = 5.0 \cdot 10^{-5}$ зависимость в представленных координатах получается нелинейной: только в самом начале облучения скорость изменения люминесценции оказывается высокой (почти, как и для $\varepsilon = 2.5 \cdot 10^{-4}$), однако при дальнейшем увеличении дозы она падает до уровня, который соответствует отсутствию механической нагрузки или малым амплитудам деформации. Лишь для $\varepsilon = 2.5 \cdot 10^{-4}$ наклон прямой на рис. 3

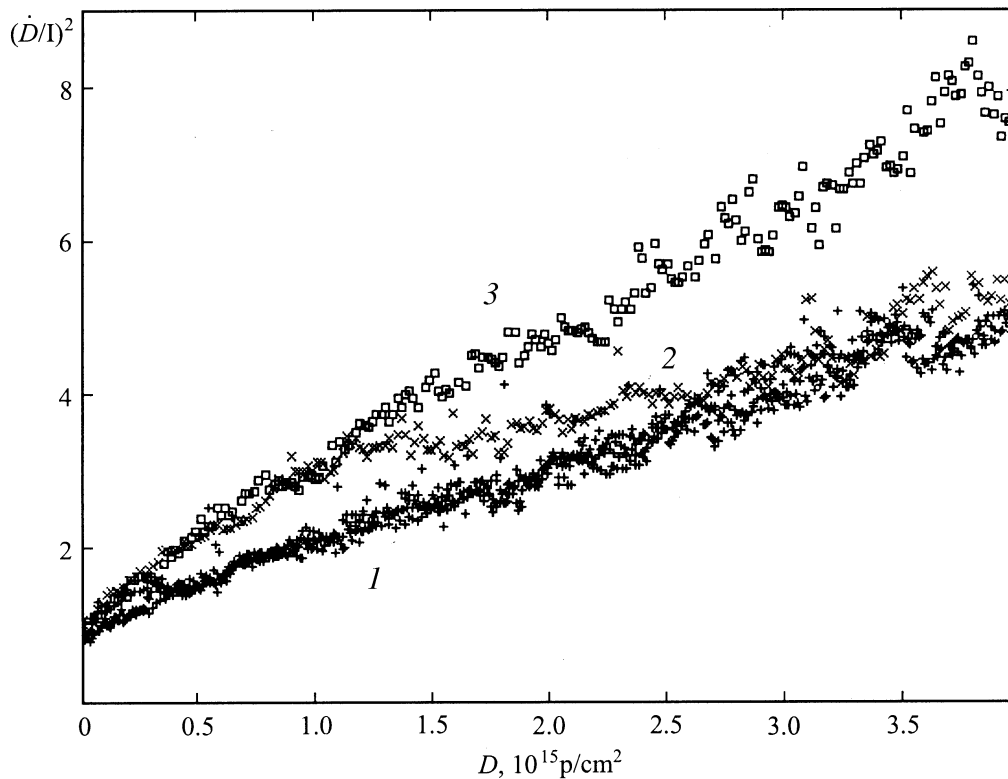


Рис. 3. Зависимости интенсивности РИЛ нитрида бора I от дозы облучения протонами в координатах $(\dot{D}/I)^2 - D$ при амплитудах деформации $\varepsilon = 0$ (1), $1.0 \cdot 10^{-6}$ (2), $2.0 \cdot 10^{-6}$ (3), $5.0 \cdot 10^{-5}$ (2) и $2.5 \cdot 10^{-4}$ (3).

увеличивается в 2 раза, и этот наклон сохраняется до больших доз облучения.

Важно отметить, что $\varepsilon = 2.5 \cdot 10^{-4}$ — амплитуда, которая заведомо находится в области нелинейного амплитудно-зависимого внутреннего трения (АЗВТ), что демонстрируется на рис. 4. Амплитуда $\varepsilon = 5 \cdot 10^{-5}$ в соответствии с данными рис. 4 находится в самом начале нелинейной области АЗВТ. По всей видимости, дополнительным условием эффективного воздействия механических колебаний на рекристаллизацию нитрида бора является значительная по величине амплитуда механического напряжения (деформации) из области АЗВТ, когда линейные дефекты (дислокации), из которых сформированы малоугловые границы, имеют возможность смещаться на значительные расстояния из своего положения равновесия. Лишь при этих условиях механические колебания могут способствовать аннигиляции малоугловых границ, составленных дислокациями разных знаков, или их быстрому (за время полупериода колебаний $\sim 10^{-5}$ s) перемещению к широким границам более крупных зерен.

Изменения декремента колебаний и модуля Юнга не удастся описать простыми уравнениями типа (6). В отличие от РИЛ акустомеханические свойства могут зависеть не только от наличия малоугловых границ в материале, но также и от других элементов микроструктуры (плоскости сдвига [8] вдоль (001), межзеренные

границы, конусы роста и др. [3,4]), состояние и плотность которых могут меняться в процессе облучения. Это обуславливает более сложное поведение δ и E с изменением дозы облучения. На рис. 2 можно проследить тенденцию увеличения скорости изменения δ и E с ростом амплитуды деформации ε . Однако и здесь имеются исключения. Например, в образце, который подвергался деформации с $\varepsilon = 2 \cdot 10^{-6}$, после уменьшения декремента в самом начале облучения происходило некоторое его увеличение при больших дозах. Очевидно, характер кривых может зависеть от индивидуальных особенностей микроструктуры каждого образца.

Необратимое уменьшение амплитудно-независимого декремента акустических колебаний (малые амплитуды) и заметный рост значений модуля Юнга (рис. 4) аналогично уменьшению интенсивности РИЛ можно связать с уменьшением концентрации малоугловых границ под действием облучения, хотя не исключена определенная роль и других составляющих микроструктуры, на которых может происходить рассеяние энергии акустической волны. Впервые влияние малоугловых границ на поглощение энергии акустических колебаний на частоте около 10^5 Hz было обнаружено в [9], где изучалось внутреннее трение в монокристаллах алюминия в процессе квазистатической деформации при упругом изгибе образца. Было показано, что при наличии малоугловых границ в образце при определенной внешней нагрузке

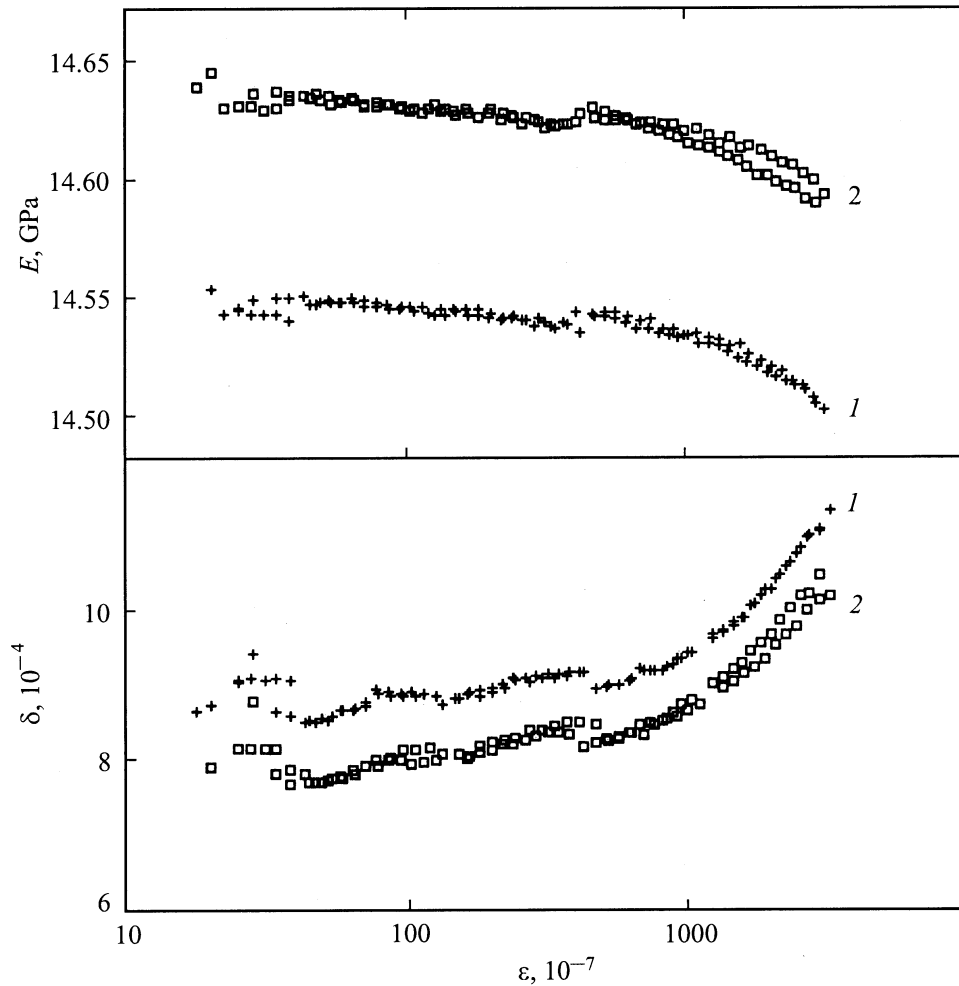


Рис. 4. Амплитудные зависимости модуля Юнга E и декремента δ до (1) и после (2) облучения протонами (доза $1.2 \cdot 10^{16}$ p/cm²). Измерения выполнены при комнатной температуре последовательно при увеличении и уменьшении амплитуды колебательной деформации ε .

возникает пик внутреннего трения. В данной работе обнаружена несомненная корреляция в поведении акустических характеристик нитрида бора и РИЛ, что свидетельствует о возможном вкладе малоугловых границ в поглощение энергии колебаний. Этот вклад связан с изменением внутренних напряжений в образце. Что касается модуля Юнга, то его изменения могут быть также вызваны изменением уровня внутренних напряжений из-за ангармонизма колебаний атомов в решетке, т. е. через упругие постоянные высших порядков. Действительно, внутренние напряжения могут меняться при исчезновении малоугловых границ в результате радиационно-стимулированной рекристаллизации материала.

Интересно отметить, что после облучения нелинейные АЗВТ и дефект модуля Юнга практически не меняются. Это хорошо видно из рис. 4. Очевидно, амплитудно-зависимое затухание механических колебаний в пиролитическом BN не связано с наличием малоугловых границ и других дефектов структуры, изменение концентрации которых в этом случае влекло бы за собой изменение ха-

рактера амплитудных зависимостей. По всей видимости, АЗВТ не зависит также и от уровня внутренних напряжений в образце. Если считать, что АЗВТ формируется, например, благодаря отдельным дислокациям (которые не входят в состав малоугловых границ), то можно сделать вывод о том, что число этих дислокаций под действием облучения не меняется. Не меняются также и барьеры, которые дислокации вынуждены преодолевать при своем движении.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что при воздействии механических колебаний скорость радиационно-индуцированной рекристаллизации пиролитического нитрида бора может расти за счет внешних механических напряжений, увеличивающих термодинамический потенциал малоугловых границ. Существенным условием для наблюдения эффекта является достаточно высокая амплитуда этих колебаний: она должна находиться в области нелинейного, амплитудно-зависимого поглощения ультразвука.

Список литературы

- [1] В.А. Степанов. ЖТФ **68**, 8, 67 (1998).
- [2] В.А. Степанов, П.А. Степанов. Опт. и спектр. **85**, 6, 974 (1998).
- [3] O.I. Buzhinskij, I.V. Opimach, A.V. Kabyshev. J. Nucl. Mater. **173**, 179 (1990).
- [4] O.I. Buzhinskij, V.V. Lopatin, B.N. Sharupin. J. Nucl. Mater. **196–198**, 1118 (1992).
- [5] O.A. Plaksin, V.A. Stepanov, P.A. Stepanov, V.M. Chernov, V.A. Skuratov. J. Nucl. Mater. **233–237**, 1355 (1996).
- [6] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. Наука, М. (1985). 256 с.
- [7] М.А. Штремель. Прочность сплавов. Ч. II. Деформация. МИСиС, М. (1997). 527 с.
- [8] В.А. Степанов, П.А. Степанов. Опт. и спектр. **78**, 3, 431 (1995).
- [9] В.И. Иванов, М.А. Воробьев, Б.К. Кардашев, С.П. Никаноров, В.В. Пеллер. Изв. АН СССР. Сер. физ. **44**, 2, 337 (1980).