

## Образование переходов междуузельные атомы–вакансии при имплантации ионов в кристалл

© В.И. Сугаков

Институт ядерных исследований НАН Украины,  
Киев, Украина

E-mail: sugakov@kinr.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 29 ноября 2010 г.  
В окончательной редакции 5 апреля 2011 г.)

Проведено моделирование диффузионного движения внедренных в кристалл атомов и точечных дефектов, созданных облучением, в пространстве за областью проективного пробега. Показано, что за областью пробега ионов возникает сильно обедненная вакансиями область, в конце которой появляется пик вероятности процессов рекомбинации междуузельных атомов с вакансиями, а также пик концентрации комплексов вакансий с внедренными атомами. Определяющую роль играют следующие факторы: 1) созданное облучением общее число атомов в междуузельном положении, включая имплантированные атомы и собственные атомы кристалла, превышает число вакансий, созданных облучением; 2) имеются термодинамически равновесные вакансии; 3) образуются неподвижные комплексы имплантированных атомов с вакансиями. Размеры области с чрезвычайно малой концентрацией вакансий могут намного превышать длину пробега ионов и достигать несколько десятков микронметров. Анализируются возможные проявления эффекта.

### 1. Введение

Ионная имплантация в настоящее время широко применяется в полупроводниковых технологиях, а также является одним из наиболее перспективных методов обработки поверхности металлов. При обработке улучшаются такие характеристики металлов, как твердость, коэффициент трения, износостойкость и другие. Для эффективного применения метода ионной имплантации следует знать распределение ионов и дефектную структуру, создаваемую имплантацией. Удовлетворительное описание пространственного распределения ионов дают вычисления по программе SRIM [1]. Однако уже несколько десятилетий в радиационной физике твердого тела наблюдается специфическое явление, состоящее в том, что за пределами области пробега падающих на кристалл ионов происходят изменения физических свойств кристалла. Явление наблюдалось многочисленными авторами в полупроводниках и металлах и имеет различные проявления. Так, на расстояниях от поверхности, на пять порядков превышающих длину пробега ионов в кристалле, наблюдаются увеличение микротвердости, изменение периода решетки, появление ионов и дефектов в кристалле. В литературе явление часто называют „эффектом дальнего действия“ [2–8]. Обзоры работ по эффекту дальнего действия представлены в [6–8]. Для объяснения явления привлекались модели ускоренной диффузии в поле механических напряжений, возникающих при облучении, модели радиационно-индуцированной диффузии, а также делались предположения о важной роли солитонов и процессов самоорганизации. Однако, хотя многие из рассмотренных механизмов влияют на процессы далекого проникновения ионов в кристалл, теории не дают зависимости процес-

са от температуры, дефектности кристалла, плотности потока. Настоящая публикация является продолжением работы [9], в которой показано, что создаваемый облучением в области за пробегом избыток атомов (внедряемых и собственных) в междуузельных положениях по сравнению с создаваемыми облучением вакансиями и наличие тепловых вакансий приводят к специфическому пространственному распределению точечных дефектов, которое может простирается от области пробега на расстояния, намного превышающие пробег.

Качественные особенности появления эффектов, рассмотренных в работе [9], следующие. Большая часть междуузельных атомов и вакансий рекомбинирует в области конца пробега падающих на кристалл ионов. Однако часть дефектов покидает эту область и диффундирует в глубину кристалла. Диффундирующие в глубь кристалла точечные дефекты (имплантированные атомы и собственные атомы в междуузельных положениях, вакансии) захватываются разнообразными стоками, а также происходит взаимная рекомбинация вакансий и междуузельных атомов. Концентрация термодинамически равновесных междуузельных атомов мала, и мы будем ею пренебрегать. При рекомбинации внедряемого атома в междуузельном положении с вакансией образуется комплекс вакансия–имплантированный атом. В случае рекомбинации вакансии и собственного междуузельного атома исчезают оба точечных дефекта. При плотности падающего потока большей некоторого значения из-за избытка междуузельных атомов все вакансии или прорекомбинировали с ними, или образовали комплексы с имплантированными атомами, и, таким образом, свободные вакансии отсутствуют. При удалении в глубь кристалла концентрация атомов в междуузельном положении падает вследствие захвата их на стоки, и их поток на неко-

тором расстоянии от проективного пробега (обозначим это расстояние через  $L_F$ ) становится недостаточным, чтобы полностью погасить поток тепловых вакансий, движущихся из глубины кристалла. Поэтому на расстоянии  $L_F$  от области проективного пробега возникает максимум скорости процессов рекомбинации вакансий и междоузельных атомов, в частности максимум скорости образования комплексов имплантированный атом–вакансия. Явление подобно  $p$ – $n$ -переходу в полупроводниках. Переходной слой между областью с избытком вакансий и областью с избытком междоузельных атомов по аналогии с  $p$ – $n$ -переходом в полупроводниках будем называть  $i$ – $v$  (interstitial–vacancy)-переходом.

Таким образом, качественное рассмотрение диффузионного движения имплантированных атомов показывает, что за областью проективного пробега возникает область, обедненная вакансиями, а за ней область, в которой отсутствуют междоузельные атомы, т.е. образуется  $i$ – $v$ -переход. На границе области происходят процессы рекомбинации, в результате которых возникают комплексы вакансия–имплантированный атом или выделяется тепло при рекомбинации вакансии с собственным междоузлем. Эти процессы должны привести к появлению слоя, обогащенного имплантированными атомами, на расстоянии  $L_F$  от области пробега. Наличие обедненной вакансиями области должно обуславливать увеличение глубины проникновения атомов в кристалл, поскольку отсутствует один из механизмов торможения их движения, а именно отсутствует захват атомов вакансиями.

В представленной работе проведен анализ зависимости свойств  $i$ – $v$ -перехода от дефектности кристалла, интенсивности падающего потока, кинетических параметров точечных дефектов. В дополнение к ненасыщаемым стокам (дислокациям, порам) включены в рассмотрение насыщающиеся стоки. Также проанализировано проявление  $i$ – $v$ -перехода в физических свойствах кристаллов и его связь с некоторыми экспериментами. Ориентация кристалла предполагается такой, что процессы каналирования несущественны.

## 2. Модель системы. Основные уравнения

Будем характеризовать систему концентрацией внедряемых в кристалл атомов в междоузельном положении  $n_p$ , концентрацией вакансий  $n_v$ , концентрацией собственных междоузельных атомов кристалла  $n_i$ . Концентрации вакансий и междоузельных атомов включают в себя как концентрации дефектов, созданных облучением, так и их термодинамически равновесные значения. Поскольку концентрация термодинамически равновесных междоузельных атомов мала,  $n_i$  совпадает с концентрацией междоузельных атомов, созданных облучением. Возникающие при рекомбинации внедряемого атома в междоузельном положении с вакансией комплексы

являются центрами замещения, их подвижность мала и мы будем их считать неподвижными. Так, очень слабую миграцию He в тантале [10], вольфраме [11] авторы объясняют образованием неподвижных комплексов атомов гелия с вакансиями. Обозначим термодинамически равновесное значение концентрации вакансий через  $n_v^{th}$ ; для междоузельных атомов равновесное значение концентрации мало,  $n_i^{th} \approx 0$ . При однородном облучении поверхности кристалла концентрации точечных дефектов зависят от времени и одной пространственной переменной  $z$ :  $n \equiv n(z, t)$ , где ось  $z$  направлена по нормали к поверхности кристалла.

При исследовании распределения дефектов в пространстве мы будем использовать традиционную систему уравнений химической кинетики. Основную роль в получении качественно новых результатов, обсуждаемых во Введении, играет учет следующих факторов.

1) Важную роль в формировании свойств в области за пробегом играют термодинамически равновесные вакансии.

2) Общее число атомов в междоузельном положении (собственных и внедряемых), создаваемых облучением, превышает число вакансий, создаваемых облучением.

3) Внедряемые атомы разделяются на неподвижные, захваченные вакансиями, и атомы в междоузельном положении, диффундирующие в глубь кристалла.

Сначала будем учитывать только ненасыщающиеся стоки. Основная система уравнений для концентрации дефектов имеет вид

$$\frac{\partial n_v}{\partial t} = K_v(z) + D_v \frac{\partial^2 n_v}{\partial z^2} - W_{vi}n_i n_v - W_{vp}n_p n_v - W_{vd}(n_v - n_v^{th}), \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = K_i(z) + D_i \frac{\partial^2 n_i}{\partial z^2} - W_{vi}n_i n_v - W_{id}n_i, \quad (2)$$

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = K_p(z) + D_p \frac{\partial^2 n_p}{\partial z^2} - W_{vp}n_p n_v - W_{pd}n_p, \quad (3)$$

где  $K_v(z)$ ,  $K_i(z)$ ,  $K_p(z)$  — скорости создания (в единицу времени и единицу объема) вакансий, междоузельных собственных атомов и внедряемых атомов в междоузельном положении соответственно,  $D_v$ ,  $D_i$ ,  $D_p$  — коэффициенты диффузии вакансий, междоузельных атомов и имплантированных атомов соответственно,  $W_{v(i,p)d}$  — вероятность захвата вакансии (междоузельного атома, внедряемого иона) стоками,  $W_{vi(p)}$  — вероятность рекомбинации вакансии с междоузельным собственным (имплантированным) атомом; в результате рекомбинации иона внедрения с вакансией образуется комплекс, а при рекомбинации междоузельного собственного атома с вакансией исчезают оба дефекта. Мы будем рассматривать решения системы (1)–(3), справедливые до того момента времени, пока взаимодействие между комплексами несущественно и изменением состояния стоков можно пренебречь. Поскольку число атомов, покидающих кристалл вследствие процессов распыления, в расчете на

один имплантированный атом намного меньше единицы, процессы распыления не учитываем.

Для расчетов выберем коэффициенты в кинетических уравнениях в виде, типично используемом в радиационной физике [12]. Для коэффициента рекомбинации вакансий и внедряемого атома используем формулу

$$W_{pv} = 4\pi r_{pv}(D_p + D_v), \quad (4)$$

где  $r_{pv}$  — радиус области рекомбинации,  $D_{n(p)} = D_{ov(op)} \exp(-E_{v(p)}/kT)$ ,  $E_{v(p)}$  — энергия активации диффузии. Для коэффициента рекомбинации вакансий и междуузельного атома следует заменить в формуле (4)  $p$  на  $i$ .

В качестве стоков будем рассматривать дислокации и сферические включения, которые могут захватывать как междуузельные атомы, так и вакансии. В роли включений могут выступать поры или области другой фазы. В популярных простейших моделях вероятности захвата внедренного атома (собственного междуузельного атома, вакансии) определяются формулой

$$W_{p(i,v)d} = W_{p(i,v)d}^{\text{disl}} + W_{p(i,v)d}^{\text{inc}}, \quad (5)$$

где  $W_{p(i,v)d}^{\text{disl}}$  — вероятность захвата точечного дефекта дислокацией,

$$W_{p(i,v)d}^{\text{disl}} = Z_{p(i,v)d}^{\text{disl}} \rho_d D_{p(i,v)}, \quad (6)$$

$W_{p(i,v)d}^{\text{inc}}$  — вероятность захвата точечного дефекта включением

$$W_{p(i,v)d}^{\text{inc}} = 4\pi R_{p(i,v)d}^{\text{inc}} N_{\text{inc}} D_{p(i,v)}, \quad (7)$$

$$Z_{p(i,v)d}^{\text{disl}} = 2\pi / \ln \frac{R_d}{r_{p(i,v)d}} \quad (8)$$

— эффективность захвата имплантированного атома (междуузельного атома, вакансии) дислокацией,  $\rho_d$  — плотность дислокаций,  $R_d$  — радиус внешнего цилиндра, с которого внедряемые атомы (собственные междуузельные атомы, вакансии) приходят к дислокации,  $r_{p(i,v)d}$  — эффективный радиус захвата точечных дефектов дислокацией,  $R_{p(i,v)d}^{\text{inc}}$  — радиус захвата точечных дефектов сферическим включением,  $N_{\text{inc}}$  — плотность сферических включений. Концентрацию равновесных вакансий определяем формулой  $n_v^{\text{th}} = v_0^{-1} \exp(-E_Q/kT)$ , где  $E_Q$  — энергия формирования вакансии,  $v_0$  — объем элементарной ячейки.

Система уравнений (1)–(3) численно решалась при следующих начальных условиях:

$$n_p(z, 0) = 0, \quad n_i(z, 0) = 0, \quad n_v(z, 0) = n_v^{\text{th}} \quad (9)$$

и при граничных условиях, при которых междуузельные атомы быстро захватываются поверхностью. Следовательно, их концентрация равна нулю на поверхности. Вдали от поверхности концентрация междуузельных атомов является термодинамически равновесной и, следовательно, также равна нулю. Концентрация вакансий

на поверхности и в глубине кристалла предполагается равной термодинамически равновесному значению. Тогда

$$n_p(0, t) = 0, \quad n_i(0, t) = 0, \quad n_v(0, t) = n_v^{\text{th}}, \quad (10)$$

$$N_p(\infty, 0) = 0, \quad N_i(\infty, 0) = 0, \quad n_v(\infty, 0) = n_v^{\text{th}}. \quad (11)$$

Скорость внедрения имплантированных ионов в точке  $z$  аппроксимируем формулой

$$K_o(z) = I_p \left( \frac{1}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{l} \exp \left( -\frac{(z - z_p)^2}{2l^2} \right), \quad (12)$$

где  $z_p$  — положение максимума распределения ионов внедрения (проективный пробег),  $l \equiv (z^2)^{1/2}$  — ширина области распределения внедряемых атомов. При  $z_p \gg l$  плотность потока внедряемых ионов равна  $I_p$ , при  $z_p \ll l$  (при облучении ионами низких энергий) она равна  $I_p/2$ . При расчетах будем полагать, что в процессе релаксации после пробега большинство имплантированных атомов останавливаются в междуузельных положениях. Тогда  $K_p(z) = q_p K_o(z)$ ,  $q_p \leq 1$ . Дальнейшая динамика внедренных атомов определяется уравнениями диффузии. Будем предполагать, что скорость создания квазичастиц (внедренных атомов, вакансий и междуузельных атомов) пропорциональна скорости введения имплантированных атомов и связана со скоростью создания имплантированных атомов соотношением

$$K_{i(v)}(z) = q_{i(v)} K_p(z). \quad (13)$$

Мы будем считать коэффициенты  $q_v$  и  $q_i$  постоянными не зависящими от  $z$ .

### 3. Распределение концентрации точечных дефектов в области за пробегом для кристалла с ненасыщающимися стоками

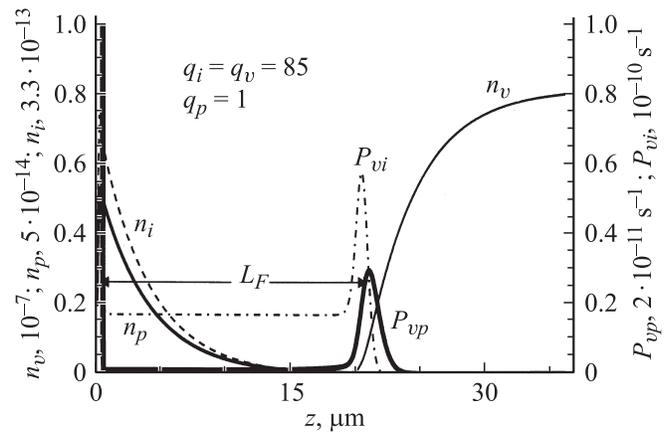
Система уравнений (1)–(3) решалась численно с начальными условиями (9). Расчеты показывают, что по достижении некоторого момента времени после включения стационарного облучения распределение концентраций точечных дефектов и их комплексов выходит на постоянное значение. Детальный анализ временной зависимости концентраций точечных дефектов в случае, когда энергия имплантируемых ионов ниже порога образования пар Френкеля и образования вакансий и собственных междуузлий не происходит, дан в [9]. В настоящей работе мы вначале будем анализировать только стационарные решения системы уравнений (1)–(3), описывающие установившимися во времени значениями концентраций. В действительности такие решения описывают состояние системы до времен, при которых изменения состояния стоков еще не происходит.

Задача содержит много параметров. Для конкретных кристаллов значения некоторых параметров неизвестны. Более того, существует сильный разброс экспериментальных данных для многих параметров. Поэтому численные расчеты выполнены не для конкретного кристалла, а для некоторого набора параметров, реализуемых в кристаллах, и проведен анализ зависимости рассматриваемых в работе эффектов от значения этих параметров. При этом некоторые параметры выбирались фиксированными:  $E_v = 1.2 \text{ eV}$ ,  $E_p = E_i = 0.1 \text{ eV}$ ,  $E_Q = 1 \text{ eV}$ ,  $R_d = 1/\sqrt{\rho_d}$ ,  $r_{pd} = r_{id} = r_{vd} = a$ ,  $a = 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  — период решетки. Эффективность дислокаций как стоков для междоузлий и вакансий предполагалась одинаковой, поскольку расчеты показали, что для типичных значений преференса  $((Z_i^{\text{disl}} - Z_v^{\text{disl}})/Z_i^{\text{disl}} \leq 0.1)$  различие эффективности стоков слабо влияет на исследуемое распределение дефектов. Для иллюстрации расчетов проводились для трех значений пробега ионов:  $z_p = 0.11 \mu\text{m}$ ,  $z_p = 0.2 \mu\text{m}$  и  $z_p = 0.4 \mu\text{m}$ . Значения страглинга  $l$  и числа создаваемых дефектов  $q_i$  и  $q_v$  для данных значений проективного пробега выбирались близкими к значениям, следующим из расчетов по программе SRIM [1] для кристалла кремния, облучаемого ионами гелия с энергиями 10, 20 и 50 keV соответственно.

Поскольку вероятности захвата дефектов дислокациями и включениями входят в исходные уравнения аддитивно, будем анализировать зависимость распределения концентраций от одного типа стоков — дислокаций и полагать  $N_{\text{inc}} = 0$ .

В дальнейшем концентрацию дефектов будем задавать в безразмерных единицах  $\tilde{n}_{p(v,i)} = n_{p(v,i)}v_o = n_{p(v,i)}a^3$ , где  $\tilde{n}_{p(v,i)}$  представляет собой число имплантированных атомов (вакансий, междоузельных атомов) на одну ячейку кристалла. Для плотности потока имплантированных атомов введем величину  $J = I_p a^2$ , имеющую размерность 1/s. Например, величина  $J = 0.001 \text{ s}^{-1}$  соответствует падающему потоку  $I_p = 1.11 \cdot 10^{12} \text{ ions/cm}^2\text{s}$ . Введем величину скорости образования комплексов междоузельный атом–вакансия соотношением  $\Pi_{vp} = W_{vp}n_p n_v$ , описывающую число комплексов, создаваемых в единицу времени в единице объема, а также скорость рекомбинации дефектов соотношением  $\Pi_{vi} = W_{vi}n_i n_v$ . Эти величины, отнесенные к единичной ячейке, обозначим  $P_{vp(i)} = \Pi_{vp(i)}v_o = W_{vp(i)}\tilde{n}_{p(i)}\tilde{n}_v/v_o$ . Величины  $P_{vp}$  и  $P_{vi}$  имеют размерность 1/s. Результаты, приводимые в дальнейшем, будут представлены для величин  $\tilde{n}_{p(v,i)}$ ,  $P_{vp}$  и  $P_{vi}$ . Индекс тильда в обозначении относительной концентрации будем опускать.

На рис. 1 представлены результаты расчета пространственного распределения концентраций имплантированных атомов, вакансий, скоростей образования комплексов междоузельный атом–вакансия и скоростей рекомбинации от расстояния до поверхности при некоторых значениях параметров кристалла и облучения. В области проективного пробега (в окрестности начала координат рис. 1) все исследуемые характеристики



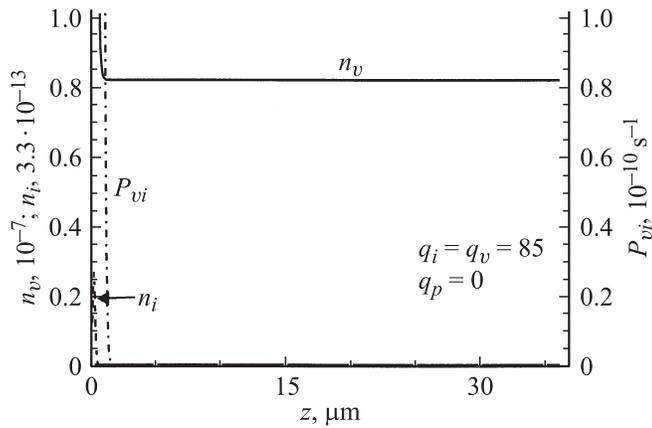
**Рис. 1.** Пространственное распределение концентраций точечных дефектов и скоростей рекомбинации дефектов и образования комплексов. Параметры кристалла и облучения следующие:  $D_{ov(i,p)} = 0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $r_{pv} = a$ ,  $R_{vi} = 10a$ ,  $\rho_d = 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ,  $T = 700 \text{ K}$ ,  $J = 0.001 \text{ s}^{-1}$ ,  $z_p = 0.2 \mu\text{m}$ ,  $l = 0.07 \mu\text{m}$ .

имеют резкий максимум и большую величину. Ввиду большой концентрации различных дефектов и сильного взаимодействия между ними в этой области интенсивно образуются сложные комплексы дефектов, состоящих из нескольких междоузельных атомов, вакансий, внедренных атомов [13,14]. Поскольку задачей настоящей работы является исследование состояния системы за областью проективного пробега, распределение точечных дефектов в области конца пробега не анализируется и не показано как на рис. 1, так и на последующих рисунках. Оценка доли дефектов, покинувших область проективного пробега в процессе диффузии, дана далее.

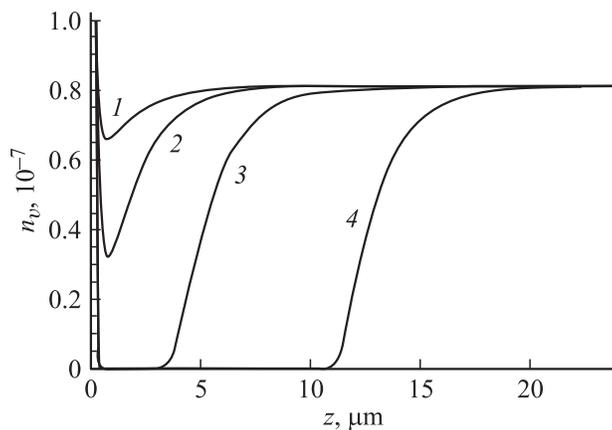
Анализ рис. 1 показывает две особенности.

1) В части кристалла за областью пробега ионов существует область, в которой концентрация вакансий чрезвычайно мала по сравнению с равновесной, т.е. происходит вымораживание вакансий. Для параметров, использованных для расчета рис. 1, размер этой области ( $L_F \sim 22 \mu\text{m}$ ) намного превышает величину пробега ( $0.2 \mu\text{m}$ ). При этом концентрация вакансий, например в точке  $z = 1 \mu\text{m}$ , равна  $3.78 \cdot 10^{-13}$ , при  $z = 7 \mu\text{m}$  равна  $1.9 \cdot 10^{-12}$ , что на четыре-пять порядков меньше термодинамически равновесной, равной при рассматриваемых параметрах  $8.1 \cdot 10^{-8}$ . (Напомним, что речь идет об относительной концентрации, т.е. числе вакансий, приходящихся на одну ячейку кристалла). При  $z > L_F$  концентрация вакансий возрастает и выходит на термодинамически равновесное значение. Концентрация атомов в междоузельном положении (имплантированных и собственных) падает по мере увеличения расстояния от области проективного пробега из-за захвата междоузельных атомов стоками.

2) На границе переходной области, в которой концентрация междоузельных атомов становится малой и начинает расти концентрация вакансий, возникает мак-



**Рис. 2.** Пространственное распределение концентраций вакансий и междуузельных атомов и скорости  $P_{vi}$  при тех же параметрах, что на рис. 1, при условии отсутствия избытка числа междуузельных атомов (собственных и внедренных) над числом вакансий, созданных облучением.

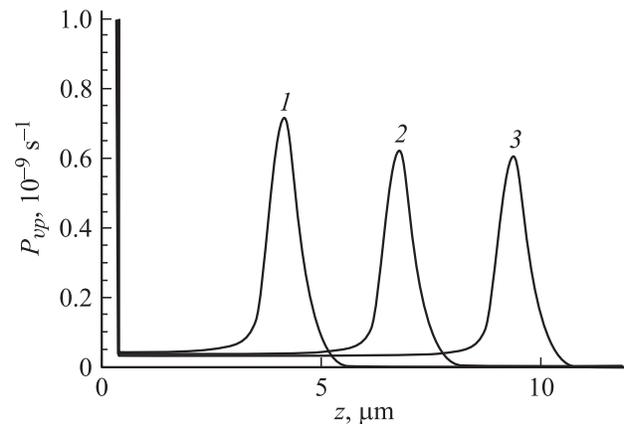


**Рис. 3.** Пространственное распределение концентрации вакансий при значениях плотности падающего потока  $J = 3 \cdot 10^{-6}$  (1),  $1 \cdot 10^{-5}$  (2),  $1 \cdot 10^{-4}$  (3) и  $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  (4). Параметры кристалла и облучения следующие:  $\rho_d = 5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ,  $D_{ov(i,p)} = 0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $r_{pv} = a$ ,  $R_{vi} = 10a$ ,  $T = 700 \text{ K}$ ,  $z_p = 0.11 \text{ μm}$ ,  $l = 0.045 \text{ μm}$ ,  $q_v = q_i = 50$ ,  $q_p = 1$ .

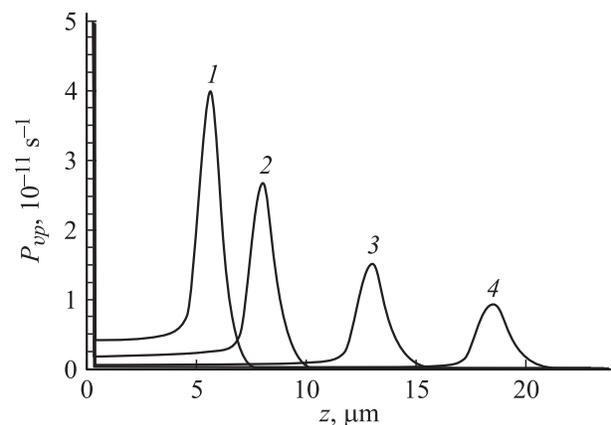
симум скорости процессов рекомбинации вакансий и междуузельных атомов, обусловленный притоком вакансий из глубины кристалла. Максимум появляется как для скорости рекомбинации собственных междуузлий с вакансиями, так и для скорости связывания имплантированных атомов с вакансиями. Согласно расчетам, величина максимума скорости рекомбинации растет с увеличением количества точечных дефектов, создаваемых облучением (величин  $q_i$ ,  $q_v$ ), при этом величина максимума скорости образования комплексов падает.

Таким образом, главными эффектами, полученными и исследуемыми в работе, являются: 1) эффект вымораживания вакансий на некотором макроскопически большом расстоянии от проективного пробега; 2) по-

явление на границе области вымораживания вакансий пиков в скорости образования комплексов имплантируемых атомов с вакансиями и в скорости рекомбинации собственных междуузлий с вакансиями. На рис. 2 представлены результаты расчетов концентраций дефектов с теми же параметрами, что и на рис. 1, но без учета имплантируемых атомов ( $q_p = 0$ ) и при равном числе рождаемых вакансий и междуузельных атомов ( $q_i = q_v$ ). Видно, что в этом случае названные выше эффекты отсутствуют, т.е. важным условием для предсказываемых эффектов является наличие избытка числа собственных и внедренных междуузельных атомов, созданных облучением, над числом вакансий, созданных облучением. Отметим, что при решении аналогичной задачи авторы



**Рис. 4.** Пространственная зависимость скорости связывания имплантированного атома с вакансией для значений плотности падающего потока  $J = 0.003$  (1),  $0.03$  (2) и  $0.3 \text{ s}^{-1}$  (3). Параметры кристалла и облучения следующие:  $\rho_d = 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ,  $D_{ov(i,p)} = 0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $r_{pv} = a$ ,  $R_{vi} = 10a$ ,  $T = 750 \text{ K}$ ,  $z_p = 0.11 \text{ μm}$ ,  $l = 0.045 \text{ μm}$ ,  $q_v = q_i = 50$ ,  $q_p = 1$ .



**Рис. 5.** Пространственное распределение скорости связывания имплантированного атома с вакансией при значениях плотности дислокаций  $\rho_d = 10^8$  (1),  $5 \cdot 10^7$  (2),  $2 \cdot 10^7$  (3) и  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  (4). Параметры кристалла и облучения следующие:  $D_{ov(i,p)} = 0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $r_{pv} = a$ ,  $R_{vi} = 10a$ ,  $T = 700 \text{ K}$ ,  $J = 0.001 \text{ s}^{-1}$ ,  $z_p = 0.11 \text{ μm}$ ,  $l = 0.045 \text{ μm}$ ,  $q_v = q_i = 50$ ,  $q_p = 1$ .

работ [15–17] не рассматривали случай избытка числа вводимых междоузельных атомов над числом вводимых вакансий, и поэтому рассматриваемые здесь эффекты не были получены.

Подавление концентрации вакансий в некоторой области за область пробега и образование пика в скорости создания комплексов вакансия–имплантированный атом имеют место при интенсивности падающего потока большего некоторой величины, что иллюстрируется рис. 3. Из рисунка видно, при понижении интенсивности падающего потока область с малым значением концентрации вакансий уменьшается и затем исчезает. При этом также пропадает пик в скорости процессов рекомбинации междоузельных атомов с вакансиями.

При увеличении интенсивности падающего потока положение пика скорости создания комплексов удалеется от области пробега, т.е.  $L_F$  растет. Интересно, что высота пика при этом остается практически неизменной (рис. 4). Таким образом, при росте плотности потока (при сохранении плотности дислокаций и температуры образца) происходит не увеличение высоты пика, а лишь его удаление в глубь кристалла. В размерных единицах скорость образования комплексов в максимуме кривой  $P_{vp}$  на рис. 4 равна  $P_{vp} = P_{vp}/a^3 = 2.2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Величина  $L_F$  падает с увеличением дефектности кристалла, что демонстрирует рис. 5.

С увеличением энергии формирования вакансии  $E_Q$  происходит удаление пика от проективного пробега вследствие уменьшения плотности термодинамически равновесных вакансий. Также  $L_F$  растет при понижении температуры. При этом величина пика скорости рекомбинации падает.

#### 4. Учет насыщающихся стоков

Важную роль в поведении дефектов в кристаллах играют насыщающиеся стоки, которые могут захватывать ограниченное число дефектов. Простейшим насыщающимся дефектом является примесь или структурный дефект, который образует комплекс с вакансией или междоузельным атомом. Для изучения влияния насыщающихся стоков на рассматриваемые выше явления в области за пробегом мы рассмотрим случай, когда в кристалле наряду с ненасыщающимися стоками существуют стоки, которые могут захватывать междоузельные атомы (имплантированные или собственные). Такие стоки могут быть в двух состояниях: без захваченного междоузельного атома и с захваченным междоузельным атомом, образуя с ним комплекс. Комплекс может разрушаться вследствие ухода междоузельного атома от стока или его рекомбинации с вакансией. Основная система кинетических уравнений для описания системы подобна системе уравнений (1)–(3), в которой следует учесть процессы, связанные с наличием насыщающихся стоков,

и которую нужно дополнить уравнениями, описывающими состояние стоков,

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_v}{\partial t} = & K_v(z) + D_v \frac{\partial^2 n_v}{\partial z^2} - W_{vi} n_i n_v - W_{vp} n_p n_v \\ & - W_{vd}(n_v - n_v^{\text{th}}) - W_{vi}^{\text{rec}} n_v N_{\text{imp}}^{+i} - W_{vp}^{\text{rec}} n_v N_{\text{imp}}^{+p}, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_i}{\partial t} = & K_i(z) + D_i \frac{\partial^2 n_i}{\partial z^2} - W_{vi} n_i n_v - W_{id} n_i \\ & - W_{i\text{imp}}^i (n_i \Delta N_{\text{imp}} - v_{i\text{imp}}^i N_{\text{imp}}^{+i}), \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_p}{\partial t} = & K_p(z) + D_p \frac{\partial^2 n_p}{\partial z^2} - W_{vp} n_p n_v - W_{pd} n_p \\ & - W_{p\text{imp}}^p (n_p \Delta N_{\text{imp}} - v_{p\text{imp}}^p N_{\text{imp}}^{+p}), \end{aligned} \quad (16)$$

$$\frac{\partial N_{\text{imp}}^{+i}}{\partial t} = W_{i\text{imp}}^{\text{capt}} (n_i \Delta N_{\text{imp}} - v_{i\text{imp}}^i N_{\text{imp}}^{+i}) - W_{vi}^{\text{rec}} n_v N_{\text{imp}}^{+i}, \quad (17)$$

$$\frac{\partial N_{\text{imp}}^{+p}}{\partial t} = W_{p\text{imp}}^{\text{capt}} (n_p \Delta N_{\text{imp}} - v_{p\text{imp}}^p N_{\text{imp}}^{+p}) - W_{vp}^{\text{rec}} n_v N_{\text{imp}}^{+p}, \quad (18)$$

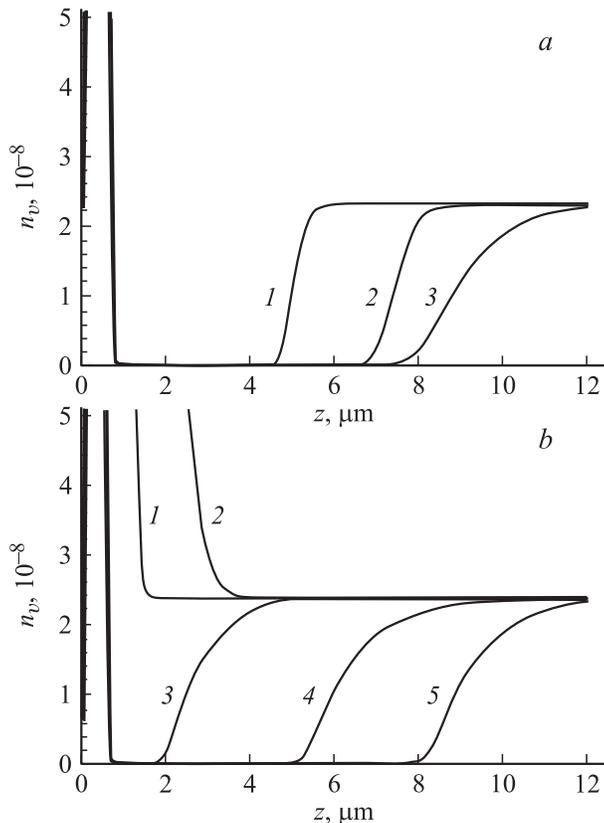
где  $W_{i(p)\text{imp}}^{\text{capt}}$  — вероятность захвата собственного междоузельного (имплантированного атома) насыщающимся стоком,  $W_{vi}^{\text{rec}}$  — вероятность рекомбинации свободной вакансии с собственным (имплантированным) междоузельным атомом, связанным на комплексе,  $v_{i(p)\text{imp}}^{i(p)}$  — отношение вероятностей ухода междоузельного атома с комплекса к вероятности захвата,  $v_{i(p)\text{imp}}^i = \exp(-E_{i(p)\text{imp}}/kT)/v_{i(p)\text{imp}}$ ,  $E_{i(p)\text{imp}}$  — энергия связи междоузельного атома со стоком,  $v_{i(p)\text{imp}}/v_0$  — эффективный объем комплекса,  $N_{\text{imp}}^{+i(p)}$  — концентрация насыщающихся стоков в состоянии с захваченным междоузельным атомом,  $\Delta N_{\text{imp}} = N_{\text{imp}} - N_{\text{imp}}^{+i} - N_{\text{imp}}^{+p}$  — концентрация насыщающихся стоков без захваченных междоузельных атомов,  $N_{\text{imp}}$  — концентрация насыщающихся стоков. Образование более сложных насыщающихся комплексов, состоящих из нескольких вакансий, нескольких междоузельных атомов, стоков с несколькими междоузельными атомами в работе не рассматриваются. Вероятности захвата и рекомбинации определяются формулами

$$W_{i(p)\text{imp}}^{\text{capt(rec)}} = 4\pi R_{i(p)}^{\text{capt(rec)}} D_{i(p)}, \quad (19)$$

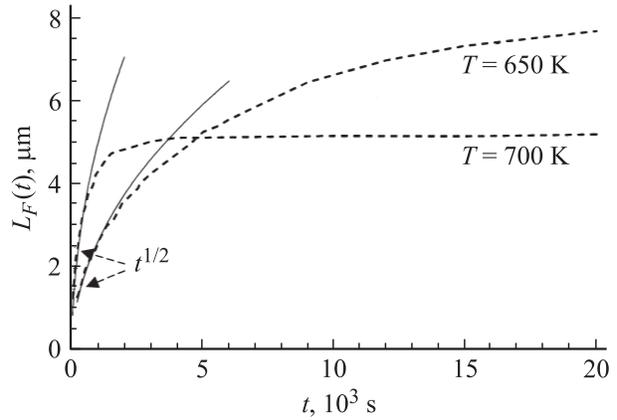
где  $R_{i(p)}^{\text{capt}}$  и  $R_{vi}^{\text{rec}}$  — эффективные радиусы захвата междоузельных атомов стоком и рекомбинации вакансии с междоузельным атомом, захваченным стоком соответственно.

Результаты расчета пространственного распределения плотности дефектов для систем с разной энергией связи междоузельных атомов с насыщающимся стоком качественно подобны представленным на рис. 1 для кристаллов с ненасыщающимися стоками. Присутствие насыщающихся стоков практически не влияет на

пространственное положение максимумов скорости генерации комплексов вакансия–имплантированный атом и скорости рекомбинации вакансии с междуузельным атомом. Высота максимумов понижается с увеличением энергии связи. Присутствие насыщающихся стоков приводит к изменению временных характеристик установления стационарного режима. На рис. 6, *a, b* представлены пространственные зависимости концентрации вакансий в различные моменты времени после включения облучения для систем с разными глубинами ловушек для междуузлий: 0.5 и 1.5 eV. Видно, что для более глубоких центров граница между областью с вымороженными вакансиями и областью с термодинамически равновесной концентрацией вакансий движется более медленно. Таким образом, при наличии глубоких центров захвата междуузельных атомов установление стационарного режима происходит намного медленнее. Это объясняется тем, что в кристаллах с глубокими центрами диффузия атомов происходит с захватом атомов стоками с последующим отрывом от стоков вследствие



**Рис. 6.** Пространственная зависимость концентрации вакансий для времен облучения  $t = 5$  (1), 50 (2), 500 (3), 5000 (4) и 30000 s (5) при различных энергиях связи междуузельных атомов с насыщающимся стоком: *a* —  $E_{i\text{imp}} = E_{p\text{imp}} = 0.5$  eV; *b* —  $E_{i\text{imp}} = E_{p\text{imp}} = 1.5$  eV. Параметры кристалла и облучения следующие:  $\rho_d = 10^8$  cm $^{-2}$ ,  $E_Q = 1$  eV,  $D_{0v(i,p)} = 0.1$  cm $^2$ /s,  $r_{pv} = 3a$ ,  $R_{vi} = 10a$ ,  $R_{i(p)}^{\text{capt}} = R_{vi(p)}^{\text{rec}} = 3a$ ,  $N_{\text{imp}} = 10^{-3}$ ,  $T = 650$  K,  $J = 0.001$  s $^{-1}$ ,  $z_p = 0.4$   $\mu$ m,  $l = 0.1$   $\mu$ m,  $q_v = q_i = 100$ ,  $q_p = 1$ .



**Рис. 7.** Зависимость положения максимума скорости создания комплексов вакансия–имплантированный атом от времени при температурах  $T = 650$  и  $700$  K. Параметры кристалла и облучения те же, что на рис. 6.

тепловых флуктуаций, что замедляет процессы диффузии. При увеличении концентрации насыщающихся центров захвата время установления стационарного режима увеличивается. На рис. 7 представлена временная зависимость положения максимумов скорости рекомбинации междуузельных и имплантированных атомов с вакансиями  $L_F(t)$  для двух температур. Видно, что при небольших временах облучения положение максимума (и, следовательно, величина области с вымороженными вакансиями) смещается по закону  $t^{1/2}$ . Рисунок показывает, что время установления стационарного состояния сильно сокращается при повышении температуры. Поэтому до определенных времен (доз) облучения  $L_F(t)$  растет с ростом температуры, а при увеличении времени облучения (дозы) падает с температурой. При параметрах, использованных при расчетах кривых рис. 7, это время равно 5000 s.

Соотношение между количеством имплантированных ионов, которые покидают область конца пробега, образуя комплексы с вакансиями и поглощаясь дислокациями, и количеством имплантированных ионов, которые остаются в области в конце пробега, зависит от температуры, числа дефектов, создаваемых облучением, и других параметров. Для рассмотренных в работе примеров расчеты показывают, что доля имплантированных ионов, покидающих область конца пробега и диффундирующих в глубину кристалла, составляет величину порядка 2% от числа падающих ионов.

## 5. Обсуждение результатов

Существование области с низкой плотностью вакансий при температурах намного больших комнатных должно приводить к изменению хода микропроцессов в кристалле. При однородном облучении кристалла, например, нейтронами число создаваемых вакансий и

междоузельных атомов одинаково, и в течение короткого времени после включения устанавливается стационарное состояние, в котором между концентрациями междоузельных атомов и вакансий устанавливается соотношение  $n_i D_i \sim n_v D_v$ . Поэтому числа вакансий и междоузельных атомов, падающих на произвольный центр в единицу времени, одинаковы. Следовательно, состояние центров (дислокаций, включений и др.) не должно изменяться во времени. Однако реально наличие предпочтения в захвате точечных дефектов ( $Z_i^{\text{disl}} \neq Z_v^{\text{disl}}$ ) обуславливает преимущественный захват дефектов определенного типа, что приводит к изменению состояния стоков. Именно вследствие наличия предпочтения происходит образование и рост пор материалов под облучением. Однако обычно величина  $Z_i^{\text{disl}}$  близка к  $Z_v^{\text{disl}}$  и, следовательно,  $n_i D_i \sim n_v D_v$ . Поэтому отличие числа вакансий от числа междоузельных атомов, падающих на произвольный центр в единицу времени, мало. В рассматриваемом в работе эффекте, когда в области за пробегом ионов происходит вымораживание вакансий, выполняется условие  $n_i D_i \gg n_v D_v$ , и изменение состояния стоков во время облучения происходит намного быстрее. Дислокации интенсивно поглощают междоузельные атомы, излучают вакансии, изменяются условия для возникновения зародышей новых фаз, во время облучения кристалла происходит рост дислокационных петель междоузельного типа, а также возникновение сложных комплексов имплантированных атомов. Это должно приводить к изменению механических параметров кристалла, а также к протеканию фазовых переходов, отсутствующих при данной температуре в равновесных условиях.

Как уже отмечалось, рассмотренные эффекты появляются при интенсивностях облучения больших определенной величины. Однако величина эффектов (например, изменение механических свойств) имеет накопительный характер и увеличивается с ростом времени облучения, т.е. с дозой. В установившемся режиме величина  $L_F$  растет с понижением температуры. Однако стационарный режим устанавливается за некоторое время, которое зависит от температуры и может быть большим при высокой концентрации насыщающихся стоков. Как следует из рис. 7, при небольших дозах (время облучения недостаточно для установления стационарного облучения) величина  $L_F$  растет с ростом температуры, при больших дозах, наоборот,  $L_F(t)$  падает с ростом температуры. При низких температурах время установления стационарного состояния велико, поэтому при некоторой температуре  $L_F(t)$  падает настолько, что становится сравнимым с величиной страглинга, и, естественно, рассмотренные эффекты не должны наблюдаться. С другой стороны, при большой температуре комплексы имплантированный атом–вакансия становятся неустойчивыми, и вымораживание вакансий также не должно происходить. Таким образом, рассмотренные в работе эффекты должны проявляться в определенной области температур.

Появление пика в скорости генерации комплексов может привести к созданию дефектного слоя на расстоянии, значительно удаленном от области пробега. Такой слой, обогащенный имплантированными атомами, может представлять собой квантовую яму. В бездислокационных кристаллах ( $\rho_d \leq 10^4 \text{ cm}^{-2}$ ) расстояние пика скорости образования комплексов от области пробега может составлять сотни микрометров.

Существуют экспериментальные данные, которые можно объяснить развиваемой в настоящей работе теорией. Так, во многих работах (см. обзоры [6–8]) в ряде кристаллов, облученных ионами, обнаружено повышение микротвердости за областью пробега. Также наблюдался пик повышения микротвердости в определенной области, значительно удаленной от области пробега. В работе [18] при облучении сплава Fe–18Cr–10Ni ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 50 keV обнаружено появление „радиационных белых слоев“, имеющих специфические свойства, большую толщину и окаймленных дефектным слоем. Из данных по рентгеновскому излучению установлено наличие фазовых переходов в этих слоях. В работе [19] отмечается, что обнаруженные эффекты пороговым образом зависят от интенсивности облучения (так же как и эффекты, рассматриваемые в настоящей работе). Многочисленные примеры фазовых переходов, индуцированных облучением, представлены в обзоре [8]. В [20] обнаружен максимум в распределении дефектов в кристалле кремния, облученном ионами гелия с энергией 27.2 MeV; положение максимума удалено от области проективного пробега на большое расстояние (380 микрометров!). Можно предположить, что максимум связан с рассмотренным в работе пиком, расположенным на расстоянии  $L_F$  от области конца пробега. В области пика происходят интенсивные процессы образования комплексов имплантированный атом–вакансия и рекомбинации междоузельных атомов с вакансиями, которые могут привести к созданию дефектов вследствие „радиационной тряски“ [21]. Слой, обогащенный гелием, наблюдался в вольфраме при введении гелия с энергией меньшей пороговой (см. [22] и приведенные там ссылки). Толщина слоя смещалась со временем по закону  $t^{1/2}$ , т.е. так же как зависимость  $L_F(t)$  в настоящей работе при небольших дозах.

Таким образом, нами проанализировано пространственное распределение имплантированных ионов, вакансий и междоузельных атомов, созданных облучением, за областью торможения внедряемых ионов. Учитывается присутствие насыщающихся и ненасыщающихся стоков, тепловых вакансий, которые могут образовывать с имплантированными атомами неподвижные комплексы. Избыток общего числа атомов (собственных и имплантированных) в междоузельном положении над числом созданных облучением вакансий приводит к образованию за областью проективного пробега области обедненной вакансиями, содержащей комплексы вакансия–имплантированный атом. На границе области возникает пик рекомбинации междоузельных атомов с вакансиями

и пик скорости образования комплексов, что приводит к возникновению максимума концентрации комплексов. Удаление пика от области торможения ионов может быть большим, растет с ростом интенсивности падающего потока и уменьшением дефектности кристалла. Вымораживание вакансий за область пробега при температурах намного больших комнатных влияет на протекание физических процессов. Дан анализ ряда экспериментов с точки зрения представленной теории.

## Список литературы

- [1] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark. The stopping and ranges of ions in solids. Pergamon, N. Y. (1985).
- [2] П.В. Павлов, В.И. Пашкин, В.М. Генкин, Г.В. Камаева, В.И. Никитин, Ю.И. Огарков, Г.И. Успенская. ФТТ **15**, 2857 (1973).
- [3] М.И. Гусева. Поверхность **4**, 27 (1982).
- [4] В.Д. Скупов, Д.И. Тетельбаум, Г.В. Шунгуров. Письма в ЖТФ **15**, 22, 44 (1989).
- [5] Zhang Tongle, Ji Chenzgou, Shen Jinghua, Yang Jianhua, Chen Jun, Gao Yuzun, Sun Guin. Nucl. Instrum. Meth. B **50–60**, 828 (1991).
- [6] В.Н. Быков, В.Г. Малынкин, В.С. Хмелевская. Вопр. атом. науки и техники. Сер. Физика радиацион. повреждений и радиацион. материаловедение **3(50)**, 42 (1989).
- [7] А.Л. Пивоваров. Металлофизика и новейшие технологии **16**, 3 (1994).
- [8] В.В. Овчинников. УФН **178**, 993 (2008).
- [9] В.И. Сугаков. Ядер. физика и энергетика **10**, 395 (2009).
- [10] F. Zielinski, J.M. Constantini, J. Haussy, F. Durbin. J. Nucl. Mater. **312**, 141 (2003).
- [11] A. Debelle, M.F. Barthe, T. Sauvage, R. Belamhawal, A. Chelgoum, P. Desgardin, H. Labrim. J. Nucl. Mater. **362**, 181 (2003).
- [12] В.Ф. Зеленский, И.М. Неклюдов, Т.П. Черняева. Радиационные дефекты и набухание металлов. Наук. думка, Киев (1988). 294 с.
- [13] K. Morishita, R. Sugano, B.D. Wirth, T. Diaz de la Rubia. Nucl. Instrum Meth. B **202**, 76 (2003).
- [14] Donghua Xu, B.D. Wirth. J. Nucl. Mater. **403**, 184 (2010).
- [15] M.H. Yoo, L.K. Mansur. J. Nucl. Mater. **62**, 282 (1976).
- [16] В.В. Ганн, А.В. Волобуев. Вопр. атом. науки и техники. Сер. Физика радиацион. повреждений и радиацион. материаловедение **2(7)**, 17 (1978).
- [17] И.Ю. Голиней, В.В. Степкова. Ядер. физика и энергетика **10**, 71 (2009).
- [18] В.С. Хмелевская, В.Г. Малынкин, С.П. Соловьев, Н. Ислам, К.О. Базалева. Письма в ЖТФ **22**, 5, 9 (1996).
- [19] V.S. Khmelevskaya, V.G. Malynkin. Phase Trans. **60**, 59 (1997).
- [20] А.А. Гроза, П.Г. Литовченко, М.И. Старчик, В.И. Хиврич, Г.Г. Шматко, В.И. Варнина. Ядер. физика и энергетика **11**, 66 (2010).
- [21] В.Л. Иденбом. Письма в ЖТФ **5**, 8, 489 (1979).
- [22] M.J. Baldwin, R.P. Doerner. J. Nucl. Mater. **404**, 165 (2010).