

05;10;12

Образование нановыделений при распаде пересыщенных твердых растворов в треках быстрых тяжелых ионов

© Д.Н. Королев,¹ А.Е. Волков

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

(Поступило в Редакцию 23 марта 2004 г.)

Прохождение быстрых тяжелых ионов через вещество сопровождается сильным возбуждением электронной подсистемы материала. Последующая релаксация этого возбуждения приводит к значительному кратковременному ($< 10^{-9}$ s) нагреву материала в нанометрической окрестности траектории налетающей частицы. Исследуется стимулированное подобными термическими вспышками зарождение нанокластеров в пересыщенных твердых растворах. Показано, что образование наноразмерных выделений происходит, когда температура в треке достигает значений, при которых характерное время зарождения становится меньше времени охлаждения трека. Область наиболее эффективного зарождения выделений может не совпадать с осью трека. Начальная цилиндрическая неоднородность пространственной плотности зарождающихся кластеров может в дальнейшем приводить к возникновению наноразмерных трубчатых гетероструктур, вытянутых вдоль траектории тяжелых ионов. Определены параметры системы, наиболее благоприятные для режима трубчатого зарождения выделений.

Введение

Основная часть потерь энергии быстрых тяжелых ионов (БТИ, масса $M > 50m_p$, энергия $E > 1$ МэВ/нуклон) в веществе трансформируется в возбуждения электронной подсистемы облучаемого материала в наноразмерной области вблизи траектории пролетающей частицы. Недавно проведенные эксперименты показали, что релаксация подобных высокоэнергетичных электронных возбуждений приводит к появлению наноразмерных выделений в пересыщенных твердых растворах металлов [1,2], диэлектриков [3] и полупроводников [4], облучаемых БТИ. Эффект коррелирует с величиной электронных потерь энергии БТИ и открывает новую возможность управления кинетикой образования выделений на малых (порядка нескольких нанометров) пространственных масштабах. Одним из перспективных направлений применения подобного эффекта является создание материалов, содержащих упорядоченные массивы наноразмерных гетероструктур (квантовых точек и нанотрубок), в рамках одностадийного технологического процесса в многослойных структурах [4].

Передача энергии от возбужденных электронов к атомной подсистеме вещества приводит к локальному нагреву материала в области трека. При этом температура в треках БТИ может подниматься до уровня, стимулирующего фазовые переходы в материале или в содержащихся в нем мелких примесных включениях [5–8]. В данной работе исследуется влияние подобных термических вспышек [9–13] на зарождение нановыделений в окрестности траектории БТИ.

Идея статьи базируется на том факте, что температурная зависимость времени зарождения выделений имеет резкий минимум при некоторой характерной температуре, зависящей от параметров системы [14]. Образование

примесных выделений становится возможным, если температура в треке достигает уровня, при котором время зарождения оказывается меньше, чем время охлаждения трека.

Положение области, наиболее предпочтительной для зарождения выделений, может не совпадать с осью трека. В этом случае пространственное распределение выделений будет цилиндрически симметричным с максимумом, не лежащим на оси трека, т. е. пространственная конфигурация зарождающихся выделений будет иметь вид трубки.

В статье проанализирована температурная зависимость времени зарождения и указаны значения параметров матрицы, примесных атомов, налетающих тяжелых ионов и условий облучения, наиболее подходящих для образования примесных выделений в треках БТИ. Кроме того, получена оценка параметров, наиболее благоприятных для режима трубчатого зарождения наноразмерных кластеров вдоль траектории БТИ.

Модель

Будем считать, что до облучения концентрация примесных атомов в матрице превышает величину, соответствующую их термической растворимости при температуре облучения (пересыщенный твердый раствор).

Полагая, что часть энергии пролетающих ионов преобразуется в локальный нагрев материала в треке БТИ, мы будем считать, что начальная температура в треке не превышает температуру плавления или будем описывать систему, начиная с момента времени, когда температура в треке опускается ниже температуры плавления. В этой статье мы также предполагаем размеры зарождающихся кластеров меньшими диаметра термической вспышки и

пренебрегаем влиянием температурных градиентов на кинетику выделений.

Влияние температуры на зарождение выделений в разогретом треке определяется балансом двух конкурирующих процессов. С одной стороны, при повышении температуры увеличивается диффузионная подвижность атомов примеси, что приводит к увеличению числа их столкновений и, следовательно, скорости зарождения. С другой стороны, с ростом температуры увеличивается термическая растворимость примеси в матрице, что приводит при фиксированной концентрации к падению пересыщения твердого раствора, снижает термодинамическую движущую силу перехода и уменьшает скорость зарождения. Взаимное влияние этих тенденций приводит в общем случае к возникновению интервала температур, в пределах которого скорость зарождения выделений достигает максимума [14]. Таким образом, для определенного набора параметров системы повышение температуры в треках БТИ может вызвать значительное уменьшение характерного времени зарождения выделений. Очевидно, для того чтобы реально произошло образование выделений, данное время зарождения должно быть меньше времени остывания трека.

Время остывания трека определяется теплопроводностью и оценивается следующим выражением:

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

где R_T есть начальный радиус нагретой области, χ_i — коэффициент температуропроводности материала.

Анализ экспериментальных данных и численные оценки дают интервал значений радиуса термической вспышки от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров [12,15,16]. Оценку, соответствующую наиболее быстрому охлаждению трека, можно получить, взяв в качестве χ_i значение коэффициента температуропроводности для металлов ($\chi_i = 10^{-3} - 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$)

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

При высокой концентрации даже два атома примеси могут образовать устойчивый зародыш. Структурные неоднородности матрицы также могут способствовать зарождению примесных выделений. Однако в этой статье, для того чтобы получить для времени зарождения оценку сверху, мы рассмотрим случай наиболее медленного гомогенного зарождения, который реализуется при малых пересыщениях раствора и высоких температурах. Подобный процесс образования зародышей может быть описан как преодоление энергетического барьера, величина которого зависит от пересыщения раствора.

Принимая во внимание нанометрический масштаб выделений и очень короткие (порядка наносекунд) временные масштабы охлаждения трека, можно считать, что образующиеся зародыши практически не вносят возмущений в пространственное распределение примесных атомов в треке. В этом случае барьер зарождения φ_c

имеет следующий вид [14,17,18]:

$$\varphi_c = \frac{16\pi}{3} \frac{\Omega^2 \gamma^3}{\ln^2(c_{pr}/C) T (T_0 - T)^2}. \quad (3)$$

Здесь $T_0 = \Psi / \ln(c_{pr}/C)$ и $T < T_0$; температура T измеряется в энергетических единицах; c_{pr} и C обозначают атомные концентрации примесных атомов в выделениях и матрице соответственно; Ψ есть энергия Гиббса растворения атома примеси в матрице; Ω — объем, занимаемый атомом примеси в выделении; γ — коэффициент поверхностного натяжения зародышей. Форма выделений предполагается сферической.

Характерное время зарождения выделений t_n определяется как среднее время, необходимое зародышам новой фазы для достижения критического размера (n_c), соответствующего барьеру зарождения [19],

$$t_n(n_{\min} \rightarrow n_c) \simeq \left(\frac{2}{\pi} Z\right)^{-1/2} \frac{\exp[\varphi(n_c)]}{2\pi\nu \exp(-U/T)}, \quad (4)$$

где ν есть частота осцилляций атомов примеси, U — барьер миграции для атомов примеси в матрице, фактор Зельдовича Z имеет следующий вид:

$$Z = \left| \frac{d^2\varphi}{dy^2} \right|_{y=n_c} = \frac{\ln^4(c_{pr}/C)}{32\pi\Omega^2\gamma^3} \frac{(T_0 - T)^4}{T}. \quad (5)$$

Условия зарождения выделений в треках

Из уравнения (4) следует, что время зарождения $t_n(T)$ имеет глубокий минимум при температурах, существенным образом зависящих от значений параметров, характеризующих свойства атомов примеси и выделений в матрице (Ψ, γ, U) (рис. 1). Для типичных значений

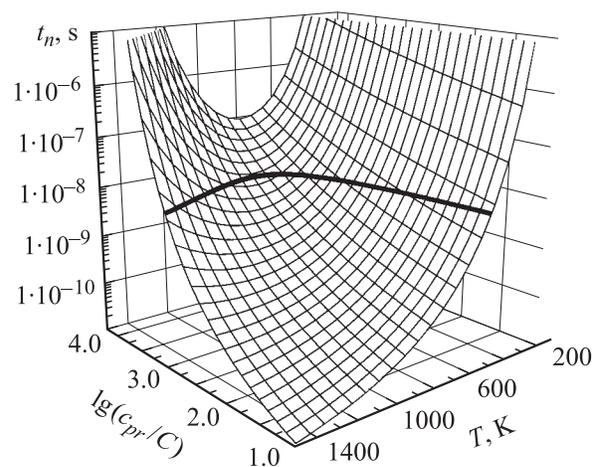


Рис. 1. Время зарождения t_n в зависимости от температуры в треке T и пересыщения $\lg(c_{pr}/C)$, [$U = 0.4 \text{ eV}$, $\gamma = 50 \text{ erg/cm}^2$, $\Psi = 2 \text{ eV}$]. Кривая на поверхности — время зарождения $t_n = 10^{-9} \text{ s}$.

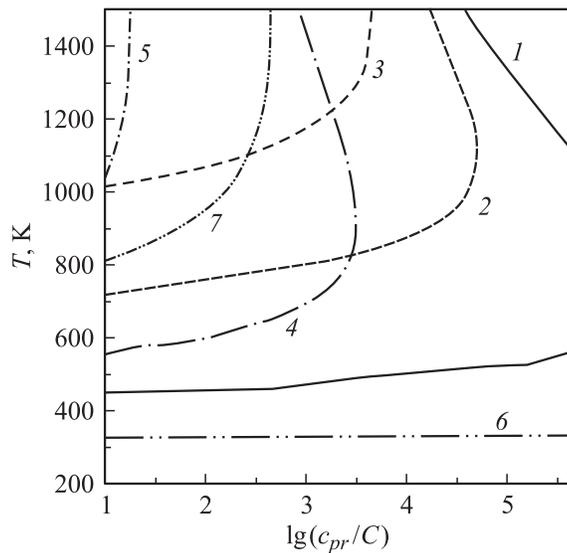


Рис. 2. Графики линий уровня времени зарождения t_n . Линии уровня ограничивают справа область, в которой время зарождения не превосходит 10^{-9} s. 1–3 выполнены при $\gamma = 500$ erg/cm², $\Psi = 2$ eV и показывают зависимость $t_n(U)$ времени зарождения от энергии миграционного барьера ($U = 0.4, 0.7$ и 1 eV соответственно); 1, 4, 5 ($\gamma = 500$ erg/cm², $U = 0.4$ eV) показывают зависимость $t_n(\Psi)$ времени зарождения от растворимости примеси ($\Psi = 2, 1.5$ и 1 eV соответственно); 1, 6, 7 ($U = 0.4$ eV, $\Psi = 2$ eV) демонстрируют зависимость $t_n(\gamma)$ времени зарождения от поверхностного натяжения ($\gamma = 500, 200$ и 800 erg/cm² соответственно).

растворимости Ψ (0.5–2 eV, растворы точечных дефектов или атомов примеси), коэффициента поверхностного натяжения γ (от 100 erg/cm² для примесных выделений до 1000 erg/cm² для вакансионных пор, газовых пузырьков) и миграционного барьера U (0.4–1.5 eV) [18,20,21] были получены следующие результаты. Увеличение Ψ приводит к увеличению движущей силы перехода и снижает характерное время образования выделений (кривые 1, 4 и 5 на рис. 2; здесь Ψ меняется в интервале от 1 до 2.5 eV). Как видно из данных графиков, при больших значениях Ψ время зарождения не превышает 1 ns в достаточно широкой области на плоскости ($T, \lg(c_{pr}/C)$). Более того, для значений пересыщения, достигнутых в экспериментах ($\lg(c_{pr}/C) \lesssim 3$) [1–3], время зарождения t_n становится менее 100 ps ($t_n \lesssim 10^{-10}$ s).

Зависимость времени зарождения t_n от поверхностного натяжения γ показана на рис. 2 (кривые 1, 6 и 7; здесь γ изменяется от 200 до 800 erg/cm²). Необходимо отметить, что при высоких концентрациях примесных атомов в матрице ($C \sim 1\%$) время зарождения не превышает 1 ns даже для значений коэффициента поверхностного натяжения $\gamma > 800$ erg/cm², соответствующих, например, образованию газовых пузырьков или вакансионных пор в треках при распаде пересыщенных растворов газовых атомов и точечных дефектов [20].

Уровень диффузионного барьера также оказывает значительное влияние на кинетику зарождения выделений. Как видно из рис. 2 (кривые 1–3), низкие значения энергии диффузионного барьера существенно облегчают образование примесных выделений в треках БТИ [3,15,16].

Возможность режима трубчатого зарождения выделений в треках БТИ

В момент возникновения термической вспышки область вблизи оси трека имеет наивысшую температуру. Вследствие теплопередачи периферийные области трека нагреваются, а температура центральной области падает. В случае, когда наиболее предпочтительная для зарождения температура будет держаться на периферии трека

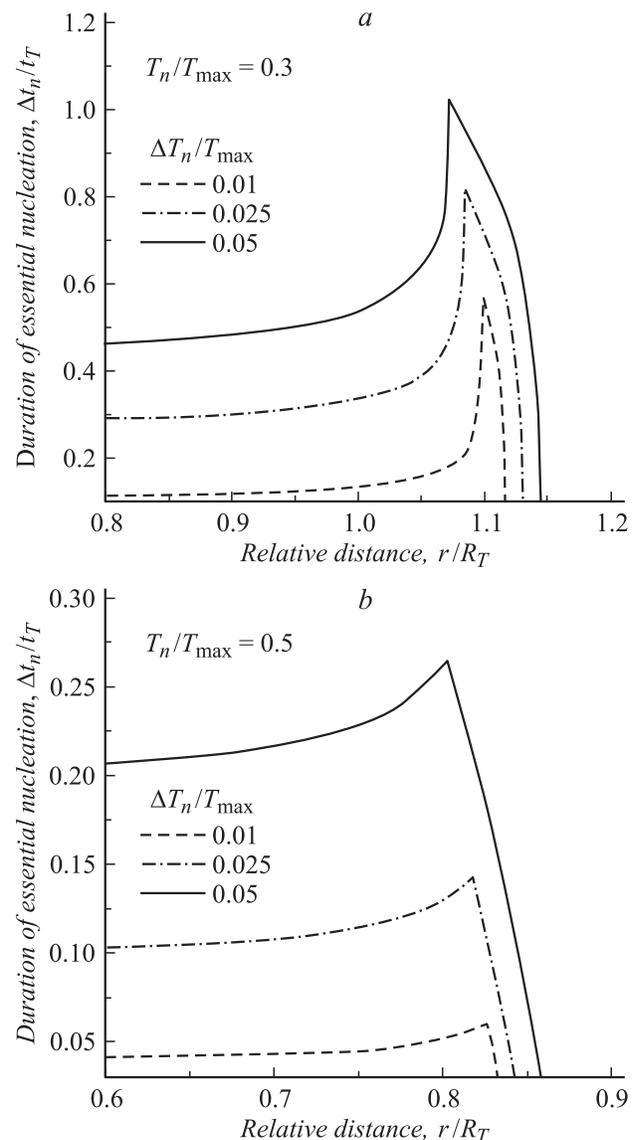


Рис. 3. Длительность температурного интервала $\Delta t_n(r)$ в зависимости от расстояния r оси трека, T_{\max} — начальная температура на оси трека. *a* — резкий пик при $\Delta T_n/T_{\max} = 0.3$, *b* — ступенчатая зависимость при $\Delta T_n/T_{\max} = 0.5$.

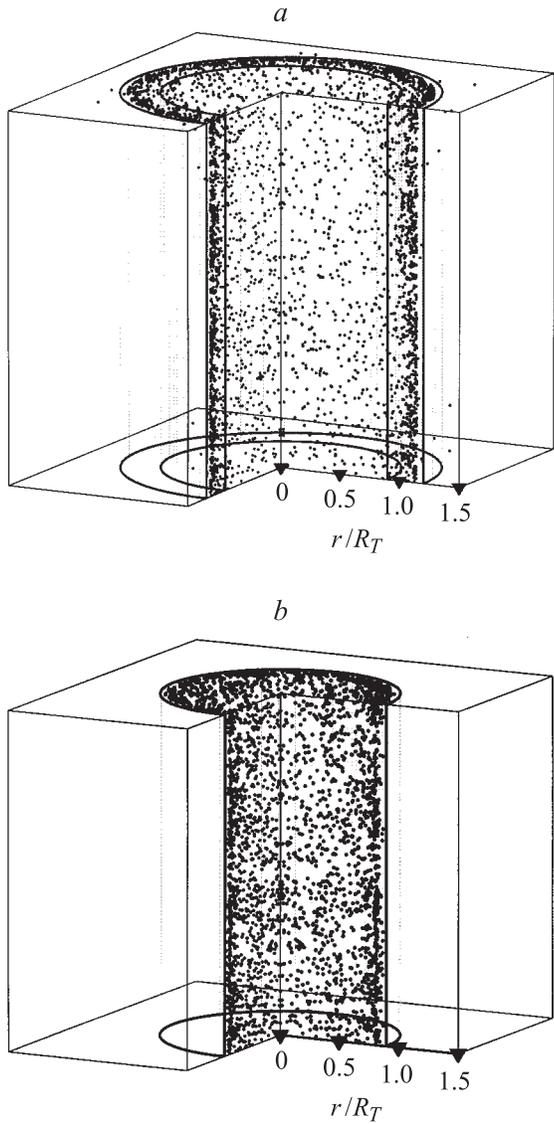


Рис. 4. Распределение выделений в треках БТИ для режимов трубчатого (а) и цилиндрического (b) зарождения.

большее время, чем в центре, возникает возможность режима трубчатого зарождения выделений. В этом случае пространственная плотность образовавшихся кластеров будет иметь цилиндрически симметричное распределение, максимум которого не совпадает с осью трека. В результате дальнейшей эволюции подобного пространственного распределения образовавшихся кластеров возможно возникновение наноразмерных трубчатых гетероструктур, вытянутых вдоль траектории БТИ.

Для выяснения условий возникновения подобного режима исследуем зависимость длительности интервала температур, наиболее благоприятных для зарождения выделений, как функцию расстояния от оси трека r . На рис. 3 показана зависимость длительности температурного интервала ΔT_n с центром в $T_n \leq T_{\max}$, такого что $|T - T_n| \leq \Delta T_n/2$ (здесь T_{\max} — температура на оси трека в начальный момент времени). Соответствующее

пространственное распределение выделений в треке показано на рис. 4.

Как видно из рис. 3, а, если минимальное время зарождения t_n реализуется при температуре T_n , значение которой не превышает $0.3T_{\max}$, то длительность эффективного зарождения выделений в периферийной области на порядок превышает подобную длительность вблизи оси трека. Анализ показывает, что, если максимальная температура в треке для данных условий облучения близка к температуре плавления материала ($T_{\max} \approx T_m$, где $T_m = 1500\text{--}2000$ К — температура плавления), трубчатое зарождение выделений возможно при низкой энергии растворения (Ψ) и высокой подвижности атомов примеси (U) в том случае, когда характерная температура зарождения T_n лежит в интервале от 500 до 650 К (рис. 5, а, b).

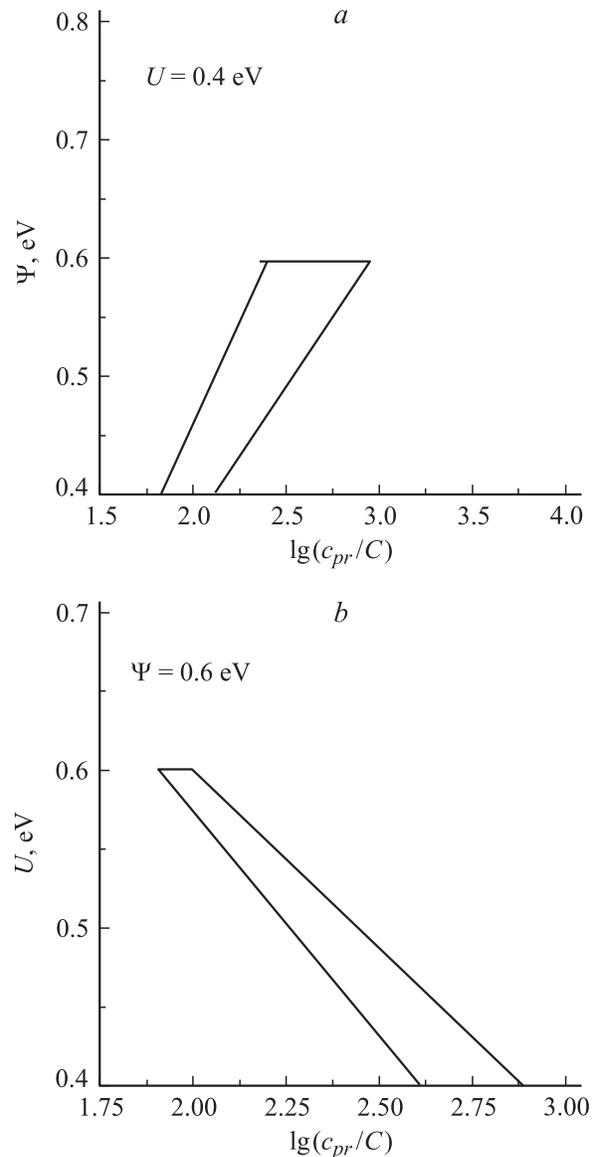


Рис. 5. Область параметров (ограничена сплошной линией), наиболее предпочтительная для режима трубчатого зарождения выделений в треках БТИ.

Обсуждение

В качестве конкретного примера можно выбрать систему Fe—Cu (раствор меди в железе). Концентрация меди в железе в экспериментах [1,2] составляла 1–2% ($\lg(c_{\text{пр}}/C) \approx 2$). Оценки энергии связи атомов меди в матрице с медными выделениями ($E_b^{\text{Cu-cl}}$) и миграционного барьера атомов меди по вакансионному механизму ($E_m^{v,\text{Cu}}$) были определены в [21]: ($E_b^{\text{Cu-cl}}$) = 0.5–0.8 eV, $E_m^{v,\text{Cu}}$ = 0.4 eV. Полученные значения параметров являются благоприятными для образования выделений в треках БТИ, если скачок температуры при термической вспышке превысит 500–600 К (см. выше). Более того, полученные значения весьма близки к тем, при которых может реализоваться трубчатый режим зарождения выделений, если температура в треке окажется близкой к температуре плавления матрицы.

Проведенные исследования осуществлены при поддержке гранта (№ 15, 2003) для молодых ученых Российского научного центра „Курчатовский институт“, а также Научной школы (НШ-1795.2003.2).

Список литературы

- [1] Barbu A., Pareige P., Jacquet V. // Nucl. Instr. Meth. 1998. Vol. B146. P. 278.
- [2] Iwase A., Hasegawa T., Chimi Y., Tobita T., Ishikawa N., Suzuki M., Kambara T., Ishino S. // Nucl. Instr. Meth. B. 2002. V. B195. P. 309.
- [3] Valentin E., Bernas H., Ricolleau C., Creuzet F. // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 86. P. 99.
- [4] Gaiduk P.I., Nylandsen-Larsen A., Trautmann C., Toulemonde M. // Phys. Rev. 2002. Vol. B66. P. 045316.
- [5] Voskoboinikov R.E., Volkov A.E., Borodin V.A. // Rad. Eff. Def. Sol. 2000. Vol. 152. P. 181.
- [6] Dammak H., Dunlop A., Lesueur D. // Phil. Mag. 1999. A79. P. 147.
- [7] Audouard A., Dunlop A., Lesueur D., Lorenzelli N., Thome L. // Eur. Phys. J. AP. 1998. N 3.P. 149.
- [8] Costantini J.-M., Brisard F., Toulemonde M., Studer F. // Nucl. Inst. Meth. 1997. Vol. B122. P. 514.
- [9] Kaganov M.I., Lifshitz I.M., Tanatarov L.V. // Reactor Sci. 1960. N 12. P. 69. Zh. Exp. Theor. Fiz. 1956. Vol. 31. P. 232.
- [10] Baranov I.A., Martynenko Yu.V., Tchepelevich S.O., Yavlinskiy Yu.N. // Sov. Phys. Usp. 1988. Vol. 31. P. 889. Usp. Fiz. Nauk. 1988. Vol. 156. P. 178.
- [11] Toulemonde M., Dufour C., Paumier E. // Phys. Rev. 1992. Vol. B46. P. 14 362.
- [12] Volkov A.E., Borodin V.A. // Nucl. Inst. Meth. 1998. Vol. B146. P. 137.
- [13] Schiwietz G., Xiao G., Grande P.L., Luderer E., Pazirandeh R., Stettner U. // Nucl. Inst. Meth. 1998. Vol. B146. P. 131.
- [14] Frenkel J. Kinetic Theory of Liquids. Oxford University Press, 1946.
- [15] Ryazanov A.I., Volkov A.E., Klaumünzer S. // Phys. Rev. 1995. Vol. B51. P. 12 107.
- [16] Ryazanov A.I., Trinkaus H., Volkov A.E. // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 84. P. 919.

- [17] Zel'dovich Ya.B. Acta Physicochimica URSS 18, 1943 1. Zh. Exp. Theor. Fiz. 1992. Vol. 12. P. 525.
- [18] Volkov A.E., Ruault M.-O., Bernas H., Borodin V.A. // Nucl. Instr. Meth. 2001. Vol. B178. P. 327.
- [19] Gardiner C.W. Handbook of Stochastic Methods. Springer Series in Synergetics. Vol. 13. Ch. 3, 5. Berlin: Springer Verlag, 1985.
- [20] Volkov A.E., Ryazanov A.I. // J. Nucl. Mater. 1999. Vol. 273. P. 155.
- [21] Osetsky Yu.N., Serra A. // Phil. Mag. 1996. Vol. A73. P. 249.