ОСОБЕННОСТИ РАДИАЦИОННОГО ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В НАНОКРИСТАЛЛАХ, ВНЕДРЕННЫХ В ТВЕРДОТЕЛЬНУЮ МАТРИЦУ

Б. Л. Оксенгендлер^a, Н. Н. Тураева^b, С. Е. Максимов^a^{*}, Ф. Г. Джурабекова^{a,c}

^а Институт электроники Академии наук Республики Узбекистан 700143, Ташкент, Узбекистан

^b Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан 700128, Ташкент, Узбекистан

^c University of Helsinki, 00014, Helsinki, Finland

Поступила в редакцию 10 февраля 2010 г.

Теоретически рассмотрена модификация базовых радиационно-физических эффектов (упругого дефектообразования и аморфизации) в нанокластерах, помещенных в твердотельную матрицу, по сравнению с теми же процессами в монокристаллах. Введена диффузионная модель дефектообразования и изучено влияние действия границы раздела нанокластер-матрица на энергию смещения. На основе перколяционной трактовки показано существенное изменение критической дозы аморфизации нанокластера по сравнению со случаем кристалла. Рассмотрено влияние на процессы аморфизации различных типов облучения. Высказаны соображения о многообразии радиационно-физических эффектов в нанообъектах.

1. ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени различными исследователями надежно установлено, что наноструктуры (в том числе и нанокластеры) демонстрируют существенное отличие многих физических и физико-химических свойств по сравнению с объемными материалами. Например, нанокластеры могут плавиться при температуре как выше, так и ниже их объемных аналогов [1–3]. Энергия ионизации, сродство к электрону [4], время жизни фотолюминесценции полупроводниковых нанокластеров [5] и т. д. могут не только отличаться от объемных объектов, но и сильно зависеть от размера нанокластеров [6].

Что касается работ в области радиационной физики нанокластеров, то здесь ситуация значительно беднее: существует лишь незначительное число работ, где выполнены эксперименты по исследованию радиационных эффектов в нанокластерах, внедренных в твердотельную матрицу. Так, в работе [7] по изучению косвенного эффекта — особенностям люминесценции в облученном кремнии — показано, что для нанокластерного кремния критическая доза аморфизации при облучении ионами существенно меньше таковой для объемного образца. В недавней публикации [8] уже прямыми методами рентгеновской абсорбционной спектроскопии показано, что монокристаллы германия и кремния, внедренные в матрицу SiO₂ при облучении ионами германия с энергией 2 МэВ аморфизуются при дозах на порядок меньших, чем для объемных образцов. Компьютерное моделирование методами молекулярной динамики, выполненное в этой же работе [8], показало возможность такого снижения критической дозы Φ_c .

Теоретические модели, демонстрирующие особенности радиационно-физических процессов в нанокластерах, отсутствуют вообще, хотя все основные базовые элементарные радиационно-физические процессы (образование первичных пар Френкеля, радиационно-стимулированная диффузия, квазихимические реакции между дефектами) должны быть весьма чувствительны к наличию исходных несовершенств, в частности, к наличию границ разделов, электронному спектру среды и существованию внешних силовых полей в облучаемых объектах [9]. Следовательно, в нанокластерах должны

^{*}E-mail: maksimov_s@yahoo.com

проявляться особенности как надпороговых [10], так и подпороговых [11] эффектов.

В настоящей работе исследуется первый необходимый этап — строится модель упругого первичного радиационного образования пар Френкеля и ионной аморфизации нанокластера, внедренного в твердотельную матрицу.

2. МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ПАРЫ ФРЕНКЕЛЯ ПРИ УПРУГОМ УДАРЕ ОБЛУЧАЮЩЕЙ ЧАСТИЦЫ

Проблема упругого выбивания атома кристалла из регулярного узла была исходной в ядерном материаловедении [12]. Модель этого процесса, предложенная Зейтцем [13], сводится к следующему. Процесс выбивания атома (при рассеянии на нем быстрой частицы) из регулярного узла решетки состоит в передаче энергии, большей некоторой E_d, называемой энергией смещения. Эта энергия включает в себя энергию когезии U_0 , но больше нее, так как эффективно учитывает необходимость уйти от оставляемой позади родившейся вакансии на некоторое критическое расстояние R_0 , что позднее было продемонстрировано в компьютерных экспериментах Винъярдом [14]. Очевидно, что радиационно-физический параметр материала E_d эффективно должен включать в себя ряд параметров материала (U₀, R₀,...). Таким образом, по Зейтцу, регулярный атом сидит в потенциальной яме глубиной E_d и радиусом $R_0 \to \infty$.

Более реальная модель может быть описана следующим образом. Пусть регулярный атом при рассеянии на нем быстрой частицы мгновенно приобретает энергию в диапазоне от T до T + dT. Если $T > U_0$, то нарушается ближний порядок и энергичный выбитый атом начинает блуждать в области покинутого узла, сталкиваясь с окружающими атомами и теряя в каждом столкновении энергию ε . Потенциальный рельеф выбитого атома вблизи покинутой вакансии имеет вид, представленный на рис. 1. На этом рисунке видно, что внутри сферы с радиусом спонтанной рекомбинации R_0 атом движется как горячая диффундирующая частица и вероятность выхода за пределы сферы радиуса R_0 определяется короткой траекторией.

Всего горячий атом способен совершить $n = (T - \tilde{U}_0)/\varepsilon$ скачков, так что длина траектории атома будет $L = a(T - \tilde{U}_0)/\varepsilon$, где a — длина скачка, \tilde{U}_0 потенциальная энергия смещенного атома на границе зоны неустойчивости. Средняя длина траектории



Рис.1. Схематичное изображение потенциального рельефа атома, смещенного из регулярного узла в кристалле (сплошная кривая), в нанокластере со сжатой границей (штриховая кривая), в нанокластере с растянутой границей (пунктир)

o.

блуждающей частицы, соответствующая смещению атома на расстояние R_0 , будет [15] $L_0 = R_0^2/a$. Тогда, по аналогии с Шокли [16], вероятность горячего атома, имеющего избыток исходной энергии $T - \tilde{U}_0$, уйти (в *n* столкновениях) за радиус зоны неустойчивости будет

$$P(T, U_0, a, R_0, \varepsilon) = 1 - \exp\left(-\frac{L}{L_0}\right) =$$
$$= 1 - \exp\left(-\frac{a^2(T - \tilde{U}_0)}{R_0^2 \varepsilon}\right) \equiv$$
$$\equiv 1 - \exp\left(-\frac{T - \tilde{U}_0}{\tilde{\varepsilon}}\right), \quad (1)$$

где $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon (R_0^2/a^2)$ — удельные потери энергии смещенного горячего атома вдоль средней диффузионной траектории в зоне неустойчивости. Таким образом, мы используем двухпараметрическую вероятность смещения $(\tilde{U}_0, \tilde{\varepsilon})$, в отличие от однопараметрического (E_d) подхода Зейтца [13]. Зная $P(T, \tilde{U}_0, \tilde{\varepsilon})$, легко найти сечение первичного образования пары Френкеля при упругом ударе:

$$\sigma_d^{(2)} = \int_{\tilde{U}_0}^{I_{max}} P(T, \tilde{U}_0, \tilde{\varepsilon}) \frac{d\sigma}{dT} dT.$$
(2)

Здесь $T_{max} = 4M_{cr}M_pE/(M_{cr} + M_p)^2$ — максимально возможная передаваемая энергия (в лобовом столкновении) от быстрой частицы с энергией E к регулярному атому, M_{cr} и M_p — массы соответственно атома кристалла и быстрой частицы, $d\sigma = (d\sigma/dT) dT$ — дифференциальное сечение рассеяния энергии в диапазоне от T до T + dT.

Очевидно, что по Зейтцу [13]:

Для двух типов рассеяния: *a*) твердых шаров и *b*) резерфордовского рассеяния имеем [10, 12]:

a)
$$\frac{d\sigma}{dT} = \pi \rho_0^2 \frac{1}{T_{max}}, \quad b) \frac{d\sigma}{dT} = \frac{C_m}{E^m} \frac{1}{T^{1+m}}.$$
 (4)

Здесь ρ_0 — радиус упругих шаров, E — энергия рассеивающейся частицы, C_m и m — параметры сталкивающихся частиц [10]. Это дает для $\sigma_d^{(1)}(a, b)$ и $\sigma_d^{(2)}(a, b)$ следующие зависимости:

$$\sigma_{da}^{(2)} = \pi \rho_0^2 \left\{ \left(1 - \frac{\tilde{U}_0}{T_{max}} \right) - \frac{\tilde{\varepsilon}}{T_{max}} \times \left[1 - \exp\left(-\frac{T_{max} - \tilde{U}_0}{\tilde{\varepsilon}} \right) \right] \right\},$$

$$\sigma_{db}^{(2)} = \frac{C_m}{(T_{max}E)^m} \times \left\{ \frac{1}{m} \left(\frac{T_{max}^m}{\tilde{U}_0^m} - 1 \right) - \frac{T_{max}^m}{\tilde{\varepsilon}^m} \left(\exp\left(\frac{\tilde{U}_0}{\tilde{\varepsilon}}\right) \right) \times \left[\Gamma\left(-m, \frac{T_{max}}{\tilde{\varepsilon}}\right) - \Gamma\left(-m, \frac{\tilde{U}_0}{\tilde{\varepsilon}}\right) \right] \right\}, \quad (5)$$

где $\Gamma(a, x)$ — неполная Γ -функция и

$$\sigma_{da}^{(1)} = \pi \rho_0^2 \left(1 - \frac{E_{da}}{T_{max}} \right),$$

$$\sigma_{ab}^{(1)} = \frac{C_m}{m T_{max}^m E^m} \left(\left(\frac{T_{max}}{E_{db}} \right)^m - 1 \right). \tag{6}$$

Поскольку по Зейтцу и в модели случайных блужданий оценивается один и тот же процесс, $\sigma_d^{(1)}(a,b) = \sigma_d^{(2)}(a,b)$. Это сразу позволяет выразить энергию смещения Зейтца E_d через два параметра кристалла $\tilde{\varepsilon}$ и \tilde{U}_0 :

$$E_{da} = \tilde{U}_0 \left[1 + \frac{\tilde{\varepsilon}}{\tilde{U}_0} \left(1 - \exp\left(-\frac{T_{max} - \tilde{U}_0}{\tilde{\varepsilon}}\right) \right) \right], \quad (7)$$

$$E_{db} = \tilde{U}_0 \left\{ 1 - m\frac{\tilde{U}_0^m}{\varepsilon^m} \left(\exp\left(\frac{\tilde{U}_0}{\tilde{\varepsilon}}\right) \right) \times \left[\Gamma\left(-m, \frac{T_{max}}{\tilde{\varepsilon}}\right) - \Gamma\left(-m, \frac{\tilde{U}_0}{\tilde{\varepsilon}}\right) \right] \right\}^{-1/m} \approx \\ \approx \tilde{U}_0 \left\{ 1 + \frac{\tilde{U}_0^m}{\tilde{\varepsilon}^m} \left(\exp\left(\frac{\tilde{U}_0}{\tilde{\varepsilon}}\right) \right) \times \left[\Gamma\left(-m, \frac{T_{max}}{\tilde{\varepsilon}}\right) - \Gamma\left(-m, \frac{\tilde{U}_0}{\tilde{\varepsilon}}\right) \right] \right\}. \quad (8)$$

Очевидно, что и для случая a), и для случая b) $dE_d/dR_0 > 0$, т.е. с увеличением радиуса зоны неустойчивости R_0 дефектообразование затрудняется, что физически совершенно ясно.

Сравнение уравнений (7) и (8), однако, свидетельствует о важном обстоятельстве — величина $E_{da} \neq E_{db}$, причем оценки E_d при равных реальных параметрах задачи E_{max} , $a^2/\varepsilon R_0^2$ и U_0 показывают $E_{da} < E_{db}$. Это соответствует давно обсуждаемому обстоятельству [17] — энергия смещения зависит от типа облучающих частиц и является константой материала лишь приблизительно. Смысл этого результата тоже очевиден: выход за пределы зоны неустойчивости в среднем более эффективен, если регулярный атом получает большее значение энергии. В случае же резерфордовского рассеяния вероятность передачи малой энергии превалирует по сравнению с рассеянием твердых шаров (соответственно $d\sigma \sim dT/T^2$ и $d\sigma \sim dT$).

3. ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В НАНОКЛАСТЕРЕ

Рассмотрим вопрос, что изменяется в формулах (7) и (8) при переходе от объемного случая к нанокластеру, внедренному в твердотельную матрицу.

Чтобы учесть это различие, модели Зейтца оказывается недостаточно, а модель диффузии смещенного атома оказывается адекватной ситуации. Действительно, величины a, ε и U_0 одинаковы для случаев объемного материала и нанокластера, тогда как R_0 (согласно концепции «слабой точки» [9]) существенно изменяется.

Рассмотрим ситуацию подробнее. Величина зоны неустойчивости для кристалла (как теперь ясно объемного случая) была оценена в работе [18], рассуждения в которой сводятся к следующему. Вблизи оставленной вакансии смещенный атом находится в модельном потенциальном рельефе, определяемом выражением

$$\tilde{U}_I(R) = U_{V-I} + \frac{Q}{2} \cos \frac{2\pi}{a} R.$$
 (9)

Графически эта функция изображена на рис. 1. Здесь $U_{V-I}(R) < 0$ — энергия притяжения вакансии и смещенного (междоузельного) атома; второй член в правой части (9) моделирует периодический потенциал кристалла.

Первый максимум при возрастании R от нуля до бесконечности и есть R_0 . Его можно оценить, приравняв $|F_{V-I}| = |-dU_{V-I}(R)/dR|$ силе барьера Q/(a/2):

$$|F_{V-I}| = 2Q/a. \tag{10}$$

Так, для кулоновского притяжения вакансии и междоузельного атома (что характерно для полупроводников) $F_{V-I} = -Z^2 e^2 / \xi R^2$, получим (сравнивая с [18])

$$R_0 = \sqrt{\frac{2Z^2 e^2}{\xi(Q/a)}} , \qquad (11)$$

где $\pm Z$ — заряды вакансии и смещенного атома.

Для случая нанокластера необходимо модифицировать уравнение (9), учтя взаимодействие смещенного атома с границей раздела нанокластер-матрица $U_{I-B}(R_B - R)$:

$$\tilde{U}_{I}(R) = U_{V-I} + U_{I-B}(R_B - R) + \frac{Q}{2}\cos\frac{2\pi}{a}R, \quad (12)$$

где R_B — радиус нанокластера.

Кластер и матрица обладают различными межатомными расстояниями, поэтому их граница раздела упруго деформирована. Следовательно, сила

$$F_{B-I}(R_0 - R) = -\frac{dU_{I-B}(R_0 - R)}{dR}$$

представляет собой упругую силу притяжения или отталкивания в зависимости от того, растягивается или сжимается нанокристалл твердотельной матрицей. Соответственно, уравнение (10) заменяется на

$$|F_{V-I}(R)| \pm |F_{B-I}(R_0 - R)| = \frac{2Q}{a}.$$
 (13)

Это уравнение приводит к изменению R_0 :

$$\tilde{R}_0 = R_0 + \delta R_0. \tag{14}$$

Оценим изменение R_0 , обусловленное взаимодействием смещенного атома с границей раздела кластер-матрица. Для модельного взаимодействия [19]:

$$U_{B-I}(R_B - R) = V_0 \left(\frac{a}{R_0 - R}\right)^3, \quad V_0 \ge 0$$

C учетом $|F_{V-I}(R)| \gg |F_{B-I}(R_0 - R)|$ получим

$$\frac{\delta R_0}{R_0} \approx -\frac{3V_0 a^3 \xi R_0^2}{2(R_B - R_0)^4 e^2} = \\ = -a \frac{3V_0 \xi}{2e^2} \frac{a^2}{R_B^2} \frac{R_0^2}{R_B^2} \frac{1}{(1 - R_0/R_B)^4}, \quad (15)$$

т. е. больше или меньше нуля в зависимости от знака V₀. Таким образом, изменение радиуса зоны неустойчивости определяется знаком упругого взаимодействия границы раздела со смещенным атомом. Физическая причина происхождения различного знака



Рис.2. Качественная зависимость относительной энергии смещения от размера нанокластера при растянутой ($\delta R > 0$) и сжатой ($\delta R < 0$) границах раздела

 V_0 состоит в том, что граница раздела, в зависимости от соотношения межатомных расстояний материала кластера и материала матрицы, может быть либо сжатой (когда межатомное расстояние в матрице меньше межатомного расстояния в кластере), либо растянутой (когда межатомное расстояние в матрице больше межатомного расстояния в кластере). При этом знак V_0 соответственно либо положительный, либо отрицательный. Отметим, что изменение радиуса зоны неустойчивости зависит от двух безразмерных параметров a/R_B и R_0/R_B .

Знаки δR_0 таковы: при сжатии нанокристалла матрицей $\delta R_0 < 0$, а при растяжении нанокристалла $\delta R_0 > 0$. Это модифицирует потенциальный рельеф смещенного атома в нанокластере, как показано на рис. 1. Возвращаясь к формулам (7) и (8), видим, что E_{da} , E_{db} для нанокластера больше (при $\delta R_0 > 0$) или меньше (при $\delta R_0 < 0$) соответствующей величины для объемного образца и зависит от радиуса нанокластера: эффект ослабляется с ростом R_B (рис. 2).

Интересно отметить, что кулоновское взаимодействие между смещенным атомом и зарядом границы раздела вклада в δR_0 не дает в силу действия теоремы Остроградского – Гаусса.

4. МОДЕЛЬ РАДИАЦИОННОЙ АМОРФИЗАЦИИ

Если первичная налетающая частица обладает энергией, значительно большей \tilde{U}_0 , то возможно об-

разование каскадов смещений [20]. Радиус каскадной области имеет характерное выражение [20]

$$R_{cas} = 0.8(T_{max}/2E_d)a.$$
 (16)

Если число таких разупорядоченных областей с дозой облучения накапливается, то наступает момент их перекрывания — это и соответствует критической дозе аморфизации Φ_c . Следуя перколяционной трактовке, можно записать [21, 22]:

$$(0.4a)^3 \left(\frac{T_{max}}{E_d}\right)^3 N_0 \sigma_d \Phi_c = \text{const.}$$
(17)

Здесь N_0 — число атомов нанокластера в единице объема, const близка к единице [21, 22].

В выражении (17) и E_d и σ_d зависят от $\hat{R}_0 = R_0 + \delta R_0$ (см. формулы (5), (6) и (7), (8)). Следовательно, Φ_c является функцией от R_B , причем

$$\Phi_c \sim \frac{1}{E_d^4} \tag{18}$$

для резерфордовского рассеяния и

$$\Phi_c \sim \frac{1}{E_d^3} \left(1 - \frac{E_d}{T_{max}} \right) \approx \frac{1}{E_d^3} \tag{19}$$

для модели твердых шаров.

5. ОБСУЖДЕНИЕ

При услови
и $\delta R_0/R_0 < 1$ из формул (18) и (19) получаем для и
онного облучения

$$\chi_1 = \frac{\Phi_c^{nano}}{\Phi_c^{cryst}} \approx 1 - 4 \frac{\delta E_d}{E_d^{cryst}},\tag{20}$$

для нейтронного облучения

$$\chi_2 = \frac{\Phi_c^{nano}}{\Phi_c^{cryst}} \approx 1 - 3 \frac{\delta E_d}{E_d^{cryst}}.$$
 (21)

Если ввести величину степени аморфизации кластера с помощью выражения доли поврежденного объема

$$\gamma = \frac{(0.4)^3 a^3 [T_{max}/E_d]^3 \sigma_d \Phi + 4\pi R_B^2 \delta}{4\pi R_B^3/3}, \qquad (22)$$

где δ — ширина границы раздела нанокластер-матрица, то получим характерные кривые с насыщением (рис. 3), которые качественно совпадают с экспериментом и компьютерным моделированием (рис. 4) [8]. Видно также, что существование аморфизованной приграничной области уменьшает Φ_c (ср. с рис. 4).



Рис. 3. Качественная зависимость степени аморфизации образцов для случаев объемного кристалла (сплошная кривая), нанокристалла со сжатой границей (штриховая кривая), нанокристалла с растянутой границей (точки)



Рис.4. Экспериментальная и полученные путем компьютерного моделирования зависимости степени аморфизации образца германия в матрице SiO₂ от дозы ионного облучения [8]

Таким образом, в зависимости от знака V_0 (см. (15)), аморфизация нанокластера может быть ускоренной (радиационная чувствительность), либо замедленной (радиационная стойкость). Первый случай выгоден для процессов ионной технологии, второй — для создания нанотоплива в ядерных реакторах.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение простейшего процесса первичного дефектообразования и связанной с ним напрямую аморфизации нанокластеров демонстрирует существенную модификацию процессов радиационной физики. Учитывая четыре базовых фактора радиационного воздействия на материалы (тепло, ионизация, упругие волны и упругое рассеяние), три типа элементарных радиационных процессов (дефектообразование, радиационная диффузия и квазихимические реакции) [9], а также три фундаментальных свойства нанокластеров (превалирование поверхностных состояний, квазидискретный спектр электронных и фононных возбуждений и наличие дополнительных взаимодействий от границы раздела кластер-матрица) можно ожидать многообразия эффектов в области радиационной физики и радиационного материаловедения в нанокластерных объектах. Это многообразие эффектов становится еще более очевидным, если учесть, что такие сильно неравновесные процессы, какими являются радиационные процессы, происходят в таком существенно неравновесном объекте, как нанокластер, помещенный в твердотельную матрицу [23].

Авторы благодарят А. Ф. Андреева за поддержку и полезное обсуждение данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

- G. Kellermann and A. Graievich, Phys. Rev. B 65, 134204 (2002).
- G. Kellermann and A. Graievich, Phys. Rev. B 78, 054106 (2008).
- J. Pakarinen, M. Backman, F. Djurabekova et al., Phys. Rev. B 79, 0854206 (2009).
- D. Melnikov and J. Chelikowsky, Phys. Rev. B 69, 113305 (2004).
- C. Garcia, B. Garrido, P. Pellegrino et al., Appl. Phys. Lett. 82, 1595 (2003).

- И. П. Суздалев, Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов, Ком. Книга, Москва (2006).
- D. Racifici, B. Garrido, P. Pellegrino et al., Phys. Rev. B 65, 114109 (2002).
- M. Backman, F. Djurabekova, O. H. Pakarinen et al., Phys. Rev. B 80, 144109 (2009).
- 9. Б. Л. Оксенгендлер, Н. Н. Тураева, *Радиационная* физика конденсированных сред, т. 1, Фан, Ташкент (2006).
- **10**. *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой*, под ред. Р. Бериша, т. 1, Мир, Москва (1984).
- М. С. Юнусов, Б. Л. Оксенгендлер, С. Н. Абдурахманова, Подпорогобые радиационные эффекты в твердых телах, Фан, Ташкент (1989).
- 12. Д. Динс, Дж. Винъярд, Радиационные эффекты в твердых телах, ИЛ, Москва (1960).
- 13. F. Seitz, Rev. Mod. Phys. 18, 384 (1946); 23, 328 (1951).
- 14. Дж. Винъярд, УФН 74, 435 (1961).
- **15**. С. Чандрасекхар, Стохастические проблемы в физике и астрономии, ИЛ, Москва (1947).
- 16. У. Шокли, УФН 77, 161 (1962).
- 17. Дж. Корбетт, Дж. Бургуэн, в сб: Точечные дефекты в твердых телах, под ред. Б. Болтакса, Т. Машковец, А. Орлова, Мир, Москва (1979).
- 18. В. М. Кошкин, Ю. Р. Забродский, ДАН СССР 227, 1323 (1976).
- **19**. А. М. Косевич, *Физическая механика реальных кристаллов*, Наукова думка, Киев (1981).
- 20. G. Kinchin and R. Pease, Rep. Prog. Phys. 18, 1 (1955).
- 21. J. Bourgoin, Sol. St. Comm. 34(1), 25 (1980).
- 22. B. L. Oksengendler and N. N. Turaeva, Rad. Eff. and Defects in Solids 162, 69 (2007).
- 23. D. Walgraef, Spatio-Temporal Pattern Formation, Springer, New York (1997).