

ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНЫХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Лоладзе Л.В.¹, Эфрос Б.М.¹, Прудников А.М.¹, Эфрос Н.Б.¹, Ивченко В.А.²

¹Физико-технический институт НАН Украины
83114, Донецк, ул.Р.Люксембург,72
efros@hpress.fti.ac.donetsk.ua

²Институт электрофизики УрО РАН
620016, Екатеринбург, ул. Амундсена,106
voka_2000@mail.ru

Введение

Повышенный интерес в последние годы к наноструктурным (НС) материалам, которые включают как нанокристаллические (НК), так наноразмерные (НР) материалы связан с тем, что их физико-механические характеристики существенно отличаются от свойств обычных материалов [1]. Большая доля границ структурных элементов и их особое неравновесное состояние в НС материалах (средний размер структурных элементов $\approx 10 - 100$ нм) позволяют формировать заранее заданные и рекордные их свойства.

НК материалы получают с помощью различных интенсивных внешних воздействий (ИВВ), в частности, порошковыми методами, методом шарового размола, быстрым охлаждением расплава и с помощью интенсивных пластических деформаций (ИПД) [1-3]. С помощью последних удается получить образцы, лишенные пор и загрязнений, что облегчает изучение их дефектной структуры.

Кроме того, представляет интерес экспериментальное изучение радиационных дефектов и их влияния на свойства НС материалов при ИВВ методом ионной имплантации (ИИ) как в аспекте деформационного упрочнения в том случае, когда в последних не происходит при имплантации радиационно-стимулированных фазовых превращений (НК материалы) [4], так и в НР материалах, например, в системе SiO_xN_y при имплантации после отжига под давлением [5].

Цель работы заключалась не только в сопоставлении параметров дефектной структуры и свойств НС материалов на различных масштабных уровнях, но и в анализе вида ИВВ, который вызвал появление именно таких нарушений кристаллической решетки как в металлических, так и в полупроводниковых материалах.

Материалы и методы исследования

В качестве металлических материалов были выбраны: Ir, W, Ni и Cu (в исходном состоянии размер кристаллитов составлял $\approx 20 - 50$ мкм). НК состояния в Ir, W и Cu получали ИПД методом кручения ($e \approx 7$) [2]. ИИ Ir осуществляли ионами Ag с $E = 20-24$ кэВ, $D = 10^{18}$ ион/см² и $j = 300$ мкА/см². НК состояние в Ni получали ИПД методом пакетной гидроэкструзии ($e \approx 12$) [4]. Изучение структуры НК металлов проводили методом полевой ионной микроскопии (ПИМ) [5].

В качестве полупроводниковых материалов были выбраны: тонкие подложки Si, на которых были выращены пленки SiO_2 толщиной 2 нм. НР состояние в SiO_xN_y получали при ИИ Ge^+ с $E = 55$ кэВ, $D = 2,1 \times 10^{15}$, $5,8 \times 10^{15}$, $1,7 \times 10^{16}$ см⁻², $j = 0,5 - 1$ мкА см⁻² ($T = -155 - -145^\circ\text{C}$), отжиге ($450^\circ - 1000^\circ\text{C}$, 5 ч в Ar при атмосферном давлении (АД) и под давлением (Р)

(1,2 ГПа)). Спектр фотолюминесценции (ФЛ) в интервале длин волн $\lambda = 340-850$ нм получен с использованием N_2 -лазера с $\lambda = 337$ нм и мощностью 10 мВт [5].

Результаты и обсуждение

1. Металлические материалы

Ионные изображения аттестуемых полевых эмиттеров (исходный Ir) фиксировали правильную кольцевую картину характерную для монокристаллов, что свидетельствует об отсутствии структурных дефектов на атомном уровне в теле кристаллитов.

После ИИ в чистом Ir обнаружена высокая плотность точечных, линейных и объемных структурных дефектов. Сравнительный анализ структурных дефектов, обнаруженных в НК Ir и Ir после ИИ, показал существенную разницу их строения в зависимости от вида ИВВ. После ИПД в Ir установлено формирование деформационных границ кристаллитов, размер которых $d_g \approx 20-30$ нм, при этом в теле кристаллитов практически отсутствовали дефекты структуры. Напротив, в облученном Ir обнаружены субкристаллиты (СК) с размером $d_{sg} \approx 3-5$ нм. Угловая разориентация ω СК составляла $\approx 0.5-1^\circ$. В теле таких СК наблюдались различные дефекты структуры, вплоть до микропор. Ширина граничной области в Ir после ИВВ порядка межатомного расстояния, как и в термических обработанных металлах и сплавах.

Анализ приповерхностного объема имплантированного Ir после ИИ показал, что наблюдаемая структура сохраняется на расстоянии до 50 нм от облученной поверхности. Известно [5], что проективный пробег ионов Ar в Ir, составляет не более 10 нм при используемых режимах ИИ. Отсюда можно предположить, что наблюдаемые деформационные эффекты, по-видимому, обусловлены ударным воздействием ионного пучка, распространением в материале упругих волн и их взаимодействием с возникающими в процессе облучения дефектами решетки и с внедренными ионами аргона. Кроме того, определенную роль на процесс образования дефектов может оказывать высокая плотность имплантационного тока.

На рис. 1,а,б приведены ионные изображения участков поверхности образцов НК Ni (средний размер кристаллитов $d_g \approx 80$ нм) [5], анализ которых позволил отчетливо зафиксировать границы СК d_{sg} . При этом, размеры d_{sg} оценивались как на поверхности ионной микрокартины, так и в процессе удаления одного атомного слоя за другим, и составляли от ≈ 3 до ≈ 10 нм (см. рис 1,б).

Проведенный анализ показал, что тела СК представляют собой совершенные микрокристаллиты, которые практически не разориентированы друг относительно друга. В процессе изучения атомной структуры НК Ni на границах раздела СК наблюдались выходы отдельных дислокаций. Ширина граничной области составляла расстояние, сравнимое с межатомным расстоянием. Полученные результаты, в первом приближении, идентичны результатам исследования атомной структуры НК W (размер СК $d_g \approx 100$ нм). Анализ полевого ионного изображения участка поверхности НК W показал, что ширина межкристаллитной границы $\approx 0,6 - 0,8$ нм. Необходимо отметить, что в исходном (недеформированном) W ширина границы составляет $\approx 0,3 - 0,4$ нм.

Формирование СК обнаружено также и в НК Cu (рис. 1,в). Ионный контраст границ СК в НК Cu по сравнению с НК Ni (см. рис.1,а,б) показывает намного более широкую граничную область (порядка 3-4 межатомных расстояний) (см. рис. 1,в). При этом, необходимо отметить также, что после данного вида ИПД Cu СК ($d_{sg} \approx 8-15$ нм) намного сильнее разориентированы друг относительно друга по сравнению с СК в НК Ni.

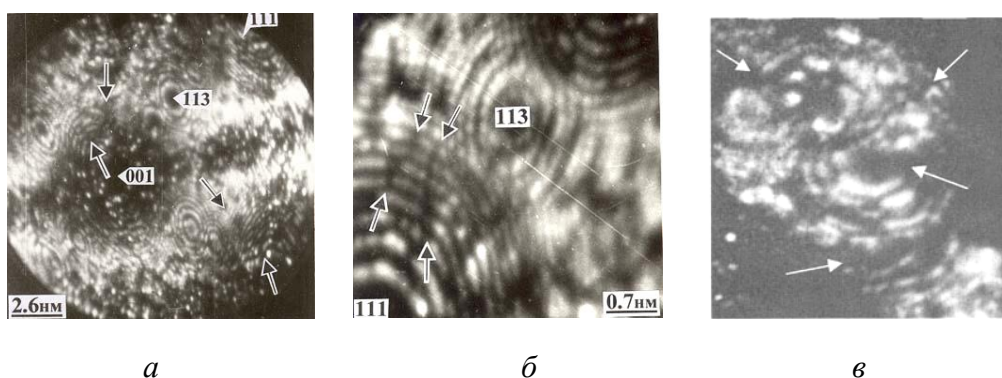


Рис. 1. ПИМ поверхности НК Ni (а, б) и НК Cu (в) после ИПД: а – после удаления 73 атомных слоев (26 нм, $V = 20$ кВ); б - после удаления 662 атомных слоев (240 нм, $V = 12,5$ кВ; в - ($e \approx 7$, $V = 15$ кВ) (стрелками указаны границы СК)

2. Полупроводниковые материалы

Исходные слои SiO_xN_y имеют пик ФЛ в фиолетовой части спектра вблизи 400 нм (рис. 2). Отжиг оксинитридных слоев Si, проведенный при АД и под P не вызывает каких-либо изменений в их спектрах ФЛ. Имплантация ионами Ge^+ приводит к гашению ФЛ во всем исследованном $\Delta\lambda$. На рис. 2 приведены спектры ФЛ от слоев SiO_xN_y , имплантированных ионами Ge^+ (LD), после отжига при $T_{\text{отж}} = 800^\circ\text{C}$ и 1000°C при АД и под P . Видно, что отжиг ведет к появлению пика ФЛ вблизи 520 нм, интенсивность (I) которого увеличивается с ростом $T_{\text{отж}}$. Наряду с появлением интенсивной зеленой ФЛ, давление также приводит к усилению фиолетовой ФЛ (400 нм). Более высокие значения I ФЛ соответствуют более низким концентрациям атомов Ge. Снижение I ФЛ с ростом дозы обнаружено после отжига при АД и под давлением. Рис. 3 иллюстрирует влияние дозы облучения на спектры ФЛ образцов после отжига (1000°C) под P .

Полученные выше результаты показывают, что P в течение отжига имплантированных пленок SiO_xN_y не приводит к новым рекомбинационным центрам в исследованном $\Delta T_{\text{отж}}$, а скорее всего благоприятствует росту их количества по сравнению с отжигами при АД. Важным в этом случае является тот факт, что давление в течение отжига благоприятствует образованию комплексов, которые являются ответственными как за фиолетовый пик, так и за зеленый пик.

Одной из возможных причин для усиления образования радиационных рекомбинационных центров может быть уменьшение межатомного расстояния при отжиге под давлением. По-видимому, в имплантированном SiO_xN_y структурные переходы могут иметь место при низких давлениях. Другое возможное объяснение активации образования светоизлучающих рекомбинационных центров при отжиге под давлением может быть сделано в рамках концепции индуцирования структурных переходов, имеющих место внутри некоторых метастабильных областей, которые, в нашем случае, могут быть нестехиометрическими областями в SiO_xN_y , содержащие избыток атомов Si и Ge.

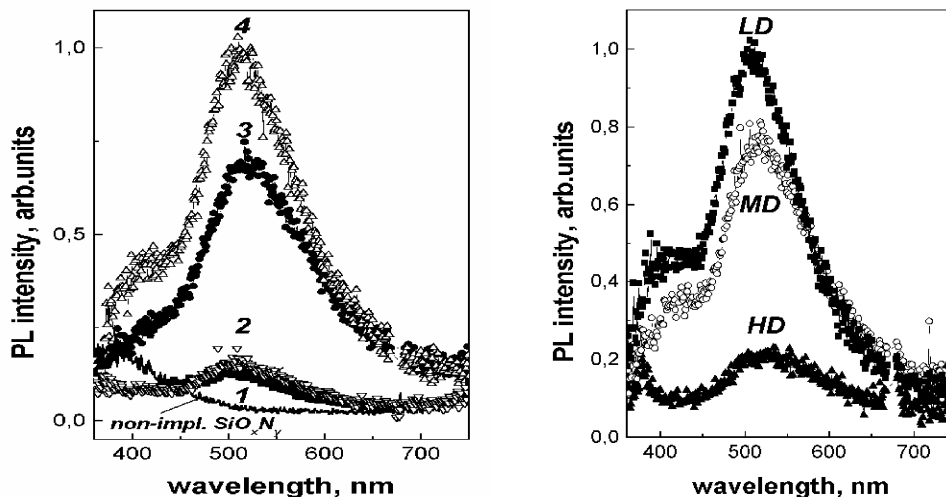


Рис. 2. Спектры ФЛ от исходного и имплантированного ионами Ge^+ (LD) SiO_xN_y после отжига в течение 5 ч при 800°C (кривые 1 и 3) и 1000°C (кривые 2 и 4) при АД (кривые 1 и 2) и под давлением (кривые 3 и 4).

Рис. 3. Спектры ФЛ от пленок SiO_xN_y , имплантированных ионами Ge^+ с дозами $2,1 \times 10^{15}$ (LD), $5,8 \times 10^{15}$ (MD) и $1,7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (HD), после отжига в течение 5 ч при 1000°C .

Выводы

Изучение атомного строения дефектной структуры НК металлов методом ПИМ впервые обнаружило формирование субзерен и различной структуры их граничной области при ИВВ. Природа их кристаллического строения зависит в существенной мере от типа ИВВ и определяет, в конечном счете, физико-механические свойства исследованных металлов.

Увеличение I ФЛ при отжиге НР полупроводниковых материалов под давлением, по-видимому, обусловлено индуцированием образования центров светоизлучающей рекомбинации в метастабильных областях имплантированных оксинитридных слоев. Природа этих центров, возможно, связана с $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ центрами и комплексами, захватывающих атомы Ge (например $\equiv\text{Si-Ge}\equiv$ или $\equiv\text{Ge-Ge}\equiv$ центры).

Список литературы

- [1] Р.З.Валиев, И.В. Александров, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос (2000). С. 294.
- [2] Б.М. Эфрос, И.Е. Тыщенко, А.М. Прудников, А. Misiuk, Труды XII Международного совещания «Радиационная физика твердого тела», Севастополь (2002).
- [4] Р.И. Кузнецов, В.И. Быков, В.П. Чернышев, В.П. Пилюгин. ПТЭ, 1, 246 (1988).
- [5] Б.М. Эфрос, С.Г. Сынков, Е.В. Попова, Т.П. Заика, Л.В. Лолодзе, В.Г. Сынков, В.А. Ивченко, В.Н. Варюхин, ФТВД, 12, 2, 27 (2002).