

ОБРАЗОВАНИЕ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА В ТЕРМОУПРУГИХ ПИКАХ ИОНОВ B^+ ПРИ ИОННОМ ОСАЖДЕНИИ ПОКРЫТИЙ

А.И. Калининко, С.С. Перепёлкин, В.Е. Стрельницкий

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

В модели нелокального термоупругого пика теоретически исследуется процесс образования фазы кубического нитрида бора в аморфном нитриде бора при облучении ионами B^+ с энергией E от 25 до 1000 эВ. На фазовой P, T -диаграмме нитрида бора определены начальные положения и траектории точек, соответствующих состоянию вещества в пиках ионов B^+ с различными энергиями. Показано, что термодинамические условия в пиках способствуют образованию cBN -фазы при температурах осаждения от 300 до 1500 К. Полученные результаты сравниваются с результатами анализа образования $ta-C$ в пиках ионов C^+ при ионном осаждении алмазоподобных покрытий и с данными экспериментов.

Анализ показывает [1], что при имплантации низкоэнергетического иона в твердое тело возникает малая область перегрева, в которой реализуются температуры до нескольких тысяч градусов и давления в десятки гигапаскалей. В таком нелокальном термоупругом пике (ТУП) создаются особые условия протекания разнообразных кинетических процессов, в том числе структурных переходов, играющих важную роль при формировании экстремальных свойств покрытий, получаемых методами ионного осаждения. В [1,2] модель ТУП применялась для описания процессов образования тетраэдрического аморфного углерода ($ta-C$) при бомбардировке углеродного покрытия ионами C^+ . В частности, исследовалось влияние температуры подложки T_0 на внутренние напряжения и структуру осаждаемого покрытия. Результаты анализа качественно согласуются с экспериментальными данными.

В настоящей работе теоретически исследуется образование фазы cBN в термоупругих пиках ионов B^+ с энергией от 25 до 1000 эВ в аморфном BN . Полученные результаты сравниваются с результатами анализа процесса образования $ta-C$ в пиках ионов C^+ при ионном осаждении алмазоподобных покрытий [2].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Согласно модели ТУП область взаимодействия низкоэнергетического иона с материалом мишени можно аппроксимировать сферическим сегментом объёмом $V(t, E)$, примыкающим к поверхности и содержащим энергию фононных потерь иона $E_{ph} = \eta(E)E$ [1,2]. Центр ТУП находится в середине среднего проективного пробега иона $L(E)$. Изменение эффективного радиуса пика

$$R(t, E) = \frac{L(E)}{2} + 2\sqrt{\kappa(t + \tau)}, \quad (1)$$

как и средней температуры $T(t, E, T_0)$ в нем, происходит за счет фононной теплопроводности. Здесь κ - коэффициент температуропроводности материала мишени; τ - время ион-ионной релаксации. Для аморфного cBN оценки дают $\kappa \approx 0,012 \text{ см}^2/\text{с}$ и $\tau \approx 2,8 \cdot 10^{-14} \text{ с}$. Значения функций $\eta(E)$, $L(E)$,

$R(t, E)$ для ТУП иона B^+ в мишени из $a-cBN$, вычисленные с помощью TRIM2006 [3], показаны на рис. 1.

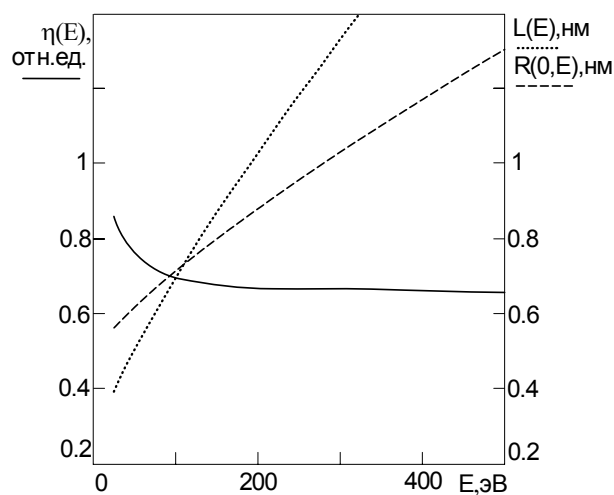


Рис. 1. Доля фононных потерь энергии $\eta(E)$ (сплошная линия), средний проективный пробег иона $L(E)$ (пунктирная линия), начальный радиус ТУП $R(0, E)$ (штриховая линия) термоупругих пиков B^+ ионов в мишени из нитрида бора

Как показали оценки, модель сферического термоупругого пика для комбинации B^+-BN остаётся справедливой для ионов с энергией от 25 до 1000 эВ. Начальный объём ТУП содержит от 60 до 4000 возбуждённых атомов. Средние квадратичные флуктуации температуры и давления в ТУП не превосходят нескольких процентов, что допускает использование термодинамического формализма для описания физических процессов в объёме ТУП [1,4].

Температура в ТУП определялась из интерполяционной формулы Дебая [1,5]. На рис.2 приведена энергетическая зависимость начальной температуры $T(0, E)$ в пике иона B^+ в мишени $a-cBN$ при различных температурах осаждения T_0 . Расчёт $T(0, E, T_0)$ проводился при $T_0 = 300, 1000 \text{ К}$.

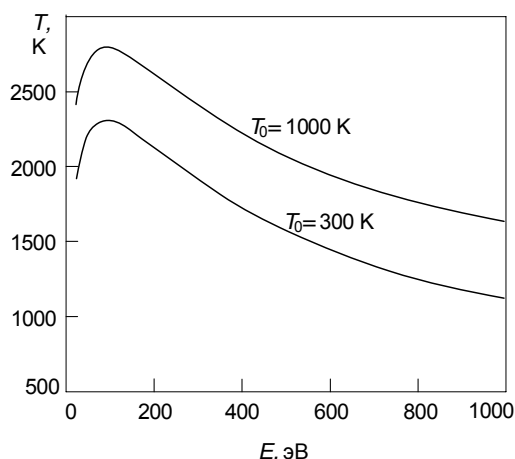


Рис.2. Начальная температура $T(0, E, T_0)$ в ТУП ионов B^+ в мишени из нитрида бора при различных энергиях и температурах осаждения

Импульсное изменение объема ТУП за счет теплового расширения и внесения дополнительного объема первичным ионом приводит к генерации высокого давления, имеющего как переменную (акустическую), так и (квази)статическую составляющие. Давление в пике $P(t, E)$ рассчитывалось с помощью уравнений радиационной акустики [6]. Для качественного анализа кинетических процессов в ТУП использовалось следующее грубое выражение для $P(t, E)$:

$$P(t, E) \approx \frac{\Gamma E \eta(E) + K V_1}{V(t, E)} \begin{cases} 1, & 0 \leq t \leq R(0, E)/s; \\ d/3, & t \geq R(0, E)/s, \end{cases} \quad (2)$$

где $d = 2(1 - 2\Pi)/(1 - \Pi)$. Здесь Γ , Π и K – параметр Грюнайзена, коэффициент Пуассона и модуль всестороннего сжатия материала мишени соответственно; V_1 – объем нетермического происхождения, вносимый внедренным ионом. Зависимость от времени t выражения (2) характеризует процесс возникновения и развития механических напряжений в центре пика. В начальный момент времени происходит быстрое нарастание давления до максимальной величины $P_{max}(0, E) = (\Gamma E \eta(E) + K V)/V(0, E)$, которая сохраняется на примерно постоянном уровне в течение времени акустической разгрузки $0 \leq t \leq R(0, E)/s$. После ухода акустической волны давление резко падает до величины $P_{max}(0, E)d/3$, и далее происходит относительно медленное падение квазистатических напряжений по мере увеличения объема пика за счет его остывания.

Кроме давления $P(t, E)$ в пике, как и во всем объеме покрытия, действуют остаточные напряжения сжатия $\sigma_r(E, T_0)$, которые рассматриваются как результат двух процессов: роста напряжений сжатия при подповерхностном внедрении ионов и релаксации напряжений в ТУП ионов за счет миграции дефектов. Выражение для $\sigma_r(E, T_0)$ в покрытии, осаждаемом при ионной бомбардировке, имеет вид:

$$\sigma_r(E, T_0) = B \frac{M Y}{\rho} \frac{E^{1/2}}{1 - \Pi R/j + w(E, T_0)}. \quad (3)$$

Здесь B – постоянная, не зависящая от параметров иона и мишени; M и ρ – масса атома мишени и её плотность; Y – модуль Юнга; R – плотность потока осаждаемых атомов; j – плотность потока бомбардирующих ионов. Функция $w(E, T_0)$ задает число атомов с энергией, превышающей энергию активации процесса миграции дефектов U , образующихся в ТУП [2]. На рис. 3 приведены зависимости остаточного напряжения $\sigma(E, T_0)$ в ТУП иона B^+ в аморфном BN от энергии иона при $U = 0,3$ эВ и при двух температурах осаждения.

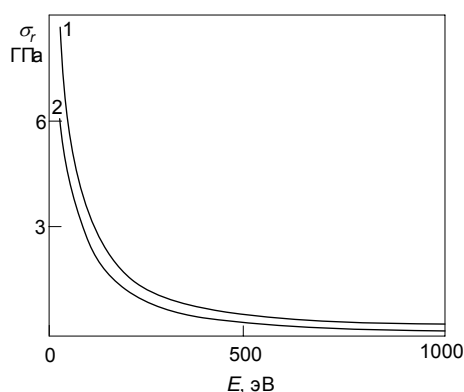


Рис.3. Остаточное напряжение в ТУП ионов B^+ в аморфном BN. Температура осаждения 300 К (кривая 1) и 1000 К (кривая 2)

Суммарное давление $P(t, E, T_0)$, возникающее в ТУП иона, зависит от сорта и энергии иона и может быть представлено приближенным выражением:

$$P(t, E, T_0) \sim P(t, E) + \sigma_r(E, T_0). \quad (4)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вычисление температуры $T(t, E, T_0)$ и суммарного давления $P(t, E, T_0)$ в ТУП иона B^+ позволило определить начальную локализацию пика на фазовой P, T -диаграмме нитрида бора [7] и его “ P, T -траекторию”, а также исследовать возможность образования в пиках ионов B^+ различных аллотропических модификаций BN. На рис. 4 показано вычисленное положение точек на фазовой P, T -диаграмме BN соответствующих ТУП ионов B^+ при $T_0 = 300$ и 1000 К. Как видно из рисунка, начальная локализация ТУП и все P, T -траектории пиков ионов B^+ лежат в области стабильности cBN. Таким образом, во всех пиках ионов B^+ с энергией от 25 до 1000 эВ при температурах осаждения $T_0 = 300 \dots 1500$ К реализуются термодинамические условия, способствующие формированию sp^3 -связей и cBN-фазы.

Для сравнения рассмотрим положения ТУП ионов C^+ на фазовой P, T -диаграмме углерода и их “ P, T -траектории”. Анализ показал существенное влияние температуры осаждения на формирование фаз в пике с различным содержанием sp^3 -связей. Как следует из проведенных расчётов [2], остаточ-

ное напряжение $\sigma_r(E, T_0)$ уменьшается с увеличением температуры мишени от 300 до 600 К, а точки, соответствующие начальным состояниям в ТУП ионов вместе с их P, T -траекториями, перемещаются из области устойчивости алмаза (конфигурация связи sp^3) в направлении области стабильности графита (конфигурация связи sp^2) (рис. 5). В частности, из рис. 5 видно, что при $T_0 = 300$ К ТУП ионов C^+ с энергиями $E < 250$ эВ лежат в области стабильности алмаза (точки 1' – 4'). Траектории этих пиков также лежат в основном в области стабильности алмаза. При таких условиях осаждения в пиках образуются преимущественно sp^3 -связи. При увеличении температуры подложки до величины $T_0 = 600$ К траектории ТУП ионов с энергиями $E > 75$ эВ, включая их начальные локализации, смещаются в область более низкого давления и полностью располагаются в области стабильности графита (точки 1' – 5'). Это дает основание утверждать, что при таких условиях осаждения в пиках образуются преимущественно sp^2 -связи.

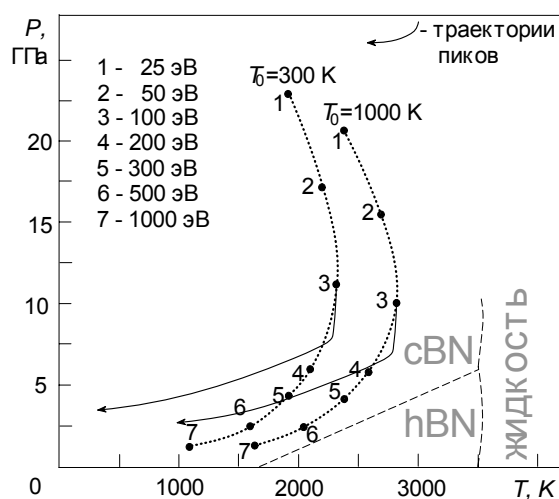


Рис. 4. Положение термоупругих пиков ионов B^+ различной энергии на фазовой диаграмме нитрида бора при двух различных температурах осаждения

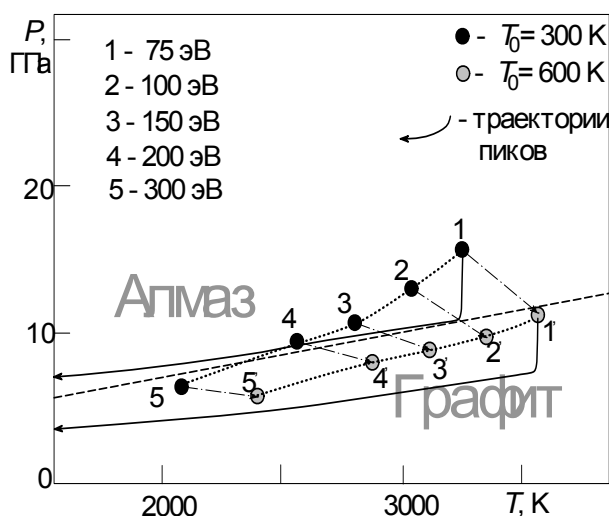


Рис. 5. Положение термоупругих пиков ионов C^+ различной энергии на фазовой диаграмме углерода при двух различных температурах осаждения

Полученные результаты качественно согласуются с экспериментальными данными по формированию кубической (с-BN) фазы нитрида бора и осаждению углеродных пленок из потоков ионов C^+ при различных температурах осаждения [8,9].

ВЫВОДЫ

Анализ термодинамических характеристик ТУП низкоэнергетических ионов B^+ в мишени BN, проведенный с использованием фазовой P, T -диаграммы BN, показывает, что в широком диапазоне температур осаждения 300...1500 К в пиках ионов реализуются условия, способствующие образованию сBN-фазы. Полученные результаты качественно согласуются с экспериментальными данными по осаждению пленок нитрида бора из потоков ионов B^+ при различных температурах осаждения.

Результаты данной работы, как и полученные ранее, относящиеся к случаю ионного осаждения углеродных покрытий, демонстрируют применимость модели нелокального термоупругого пика к описанию широкого класса явлений, возникающих при взаимодействии низкоэнергетических ионов с твердотельной мишенью.

ЛИТЕРАТУРА

1. A.I. Kalinichenko, S.S. Perepelkin, V.E. Strel'nitskij. Thermodynamic conditions of ta-C formation at implantation of noble-gas ions in carbon // *Diamond and Related Materials*. 2006, v.15, p.365-370.
2. А.И. Калиниченко, С.С. Перепелкин, В.Е. Стрельницкий. Влияние температуры подложки на внутренние напряжения и структуру ta-C-покрытия при ионном осаждении // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2008, № 1, с.147-151.
3. J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark. *The stopping and range of ions in solids*. NY: Pergamon Press, 1996, 297 p.
4. А.И. Калиниченко, С.С. Перепелкин, В.Е. Стрельницкий. Ускорение кинетических процессов в аморфном и нанокристаллическом нитриде бора при ионном облучении // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2008, № 2, с.131 – 135.
5. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика*. М.: «Наука», 1976, 567 с.
6. A.I. Kalinichenko, V.T. Lazurik, I.I. Zalyubovskiy. Introduction to Radiation Acoustics // *The Physics and Technology of Particle and Photon Beams*. Harwood Academic Publishers, 2001, v.9, 239 p.
7. V.L. Solozhenko, V.Z. Turkevich, W.B. Holzapfel. Refined phase diagram of boron nitride // *J. Phys. Chem. B*. 1999, v. 103, N 15, p. 2903 - 2905.
8. H. Feldermann, R. Merk and H. Hofsass. Room temperature growth of cubic boron nitride // *Appl. Phys. Lett.* 1999, v.74, №11, p.1552 – 1554.

9. И.И. Аксёнов, С.И. Вакула, В.В. Кунченко, Н.Н. Матюшенко, И.Л. Остапенко, В.Г. Падалка, В.Е. Стрельницкий. Влияние температуры под-

ложки и энергии ионов углерода на свойства и структуру конденсата // *Сверхтвёрдые материалы*. 1980, №3, с.12-16.

Статья поступила в редакцию 25.12.2008 г.

УТВОРЕННЯ КУБІЧНОГО НІТРИДУ БОРА В ТЕРМОПРУЖНИХ ПІКАХ ІОНІВ B^+ ПРИ ІОННОМУ ОСАДЖЕННІ ПОКРИТТІВ

О.І. Калініченко, С.С. Перецьолкін, В.Є. Стрельницький

У моделі нелокального термопружного піка теоретично досліджується процес утворення фази кубічного нітриду бора в аморфному нітриді бора при опроміненні іонами B^+ з енергією E від 25 до 1000 еВ. На фазовій P, T -діаграмі нітриду бора визначені початкові положення і траєкторії крапок, що відповідають станові речовини в піках іонів B^+ з різними енергіями. Показано, що термодинамічні умови в піках сприяють утворенню cBN-фази при температурах осадження від 300 до 1500 К. Отримані результати порівнюються з результатами аналізу формування ta-C в піках іонів C^+ при іонному осадженні алмазоподібних покриттів і з даними експериментів.

FORMATION OF CUBIC BORON NITRIDE IN THERMOELASTIC PEAKS OF B^+ IONS AT ION DEPOSITION OF COATINGS

A.I. Kalinichenko, S.S. Perepelkin, V.E. Strel'nitskij

In model of a nonlocal thermoelastic peak (TEP) the formation of cubic boron nitride at bombardment of amorphous boron nitride by ions B^+ with energy from 25 up to 1000 eV is theoretically explored. On phase P, T -diagram of boron nitride initial positions and trajectories of the points corresponding to the matter state in peaks of B^+ ions with various energies are determined. It is shown that thermodynamic conditions in peaks facilitate the formation of cBN phases at deposition temperatures from 300 up to 1500 K. The obtained results are compared with those of analysis of ta-C formation in peaks of C^+ ions at ion deposition of DLC coatings and with experimental data.