

ХАРЬКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ПЕРЕГОН Тамара Ивановна



ОБРАЗОВАНИЕ И ПОВЕДЕНИЕ ДЕФЕКТОВ В ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
ПЛЕНКАХ, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ ГЕЛИЯ И ВОДОРОДА

01.04.07 - физика твердого тела

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Харьков - 1993

026 20 001

Работа выполнена в Харьковском государственном университете.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор КОВАЛЬ А.Г.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор КАГАНОВСКИЙ Ю.С.  
(Харьковский государственный университет)  
доктор физико-математических наук,  
профессор НЕКЛУДОВ И.М.  
(Харьковский физико-технический институт)

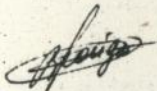
Ведущая организация: Донецкий государственный университет

Защита состоится "02" апреля 1993 года в 14<sup>00</sup> часов  
на заседании специализированного совета Д 053.06.02 Харьковского  
государственного университета (310077, г. Харьков-77, пл. Свободы,  
4, ауд. им. К.Д. Синельникова).

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной  
библиотеке ХГУ

Автореферат разослан "1" марта 1993 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета



ПОЙДА В.П.

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00825815 (Т)

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Изменение свойств твердых тел при ионном облучении активно исследуется в связи с потребностями создания материалов с высокой радиационной стойкостью, что возможно только на основе фундаментальных исследований с использованием современных достижений физики твердого тела и материаловедения.

Эти исследования стимулируются новейшими успехами в области управляемого термоядерного синтеза. Активизируется проблема разработки материалов для термоядерных реакторов (ТЯР), в том числе для подвергающейся мощному одновременному воздействию потоков ионов (гелия, изотопов водорода, примесей), нейтронов, электромагнитного излучения первой стенки разрядной камеры. Такое облучение приведет к интенсивной имплантации атомов гелия, изотопов водорода, образованию дефектов смещения решетки, взаимодействие с которыми будет определять процессы накопления и перераспределения газов, их подвижность, десорбцию, распухание, блистеринг, флекинг и, следовательно, физико-механические свойства конструкции.

Несмотря на достигнутый за последние годы прогресс в изучении указанных выше процессов, имеющихся сведений еще явно недостаточно для полного понимания механизмов их эволюции, особенно на начальных стадиях в приповерхностных слоях. Это значительно сдерживает работы по созданию конструкционных материалов. Для достаточно полной и непротиворечивой интерпретации всей совокупности происходящих процессов целесообразно исследовать не только наиболее перспективные сплавы, но и чистые металлы, так как для них можно построить относительно простые физические модели.

В связи с этим комплексные исследования физической природы закономерностей взаимодействия ионов гелия и водорода с металлами являются важными и актуальными.

Цель исследований. Целью работы являлось систематическое исследование закономерностей образования радиационных дефектов в приповерхностном слое металлов при имплантации ионов гелия и водорода с энергиями, близкими к энергиям попадающих на первую стенку ТЯР частиц, изучение их поведения при пострadiационном термическом отжиге, а также изучение взаимного влияния имплантированных в разной последовательности ионов  $He^+$  и  $H^+$ .

Для решения поставленных задач использовался комплекс методов

исследования, включающий измерение электросопротивления, периода кристаллической решетки, термической десорбции имплантированных частиц при нагреве, электронно-микроскопические наблюдения.

Исследовались тонкие пленки, поскольку пробеги ионов  $He^+$ ,  $H^+$ ,  $D^+$  указанных энергий малы, имплантированные частицы и дефекты смещения распределяются по всей толщине без сцинтилирующего слоя и используемые методы измерений удобно применять к пленкам.

Научная новизна. Систематические комплексные исследования в одинаковых экспериментальных условиях природы процессов при взаимодействии ионов  $He^+$ ,  $H^+$  ( $D^+$ ) с рядом тонких металлических пленок и при последующем отжиге позволили получить ряд новых результатов.

Разработана методика определения радиационных точечных дефектов в металлических пленках при облучении ионами гелия.

Разработан способ определения профиля распределения атомов гелия в объеме исследуемых пленок.

Впервые исследованы концентрационные зависимости удельного электросопротивления  $\rho$  и периода решетки  $d$  ряда металлических пленок, на основании анализа которых высказаны предположения о размещении имплантированных частиц в кристаллической решетке.

Показано, что восстановление  $\rho$  и  $d$  пленок с гелием и водородом при нагреве происходит в две-три стадии в результате отжига радиационных собственных точечных дефектов, укрупнения имеющихся после облучения комплексов  $He_nV_m$  с образованием пузырьков гелия, диссоциации водород-вакансионных комплексов с десорбцией водорода.

Установлено, что термодесорбция гелия из пленок, облученных дозами  $(1,5-3,0) \cdot 10^{16}$  ион $\cdot$ см $^{-2}$ , в основном происходит при температурах  $T \geq 1100$  К в результате выхода на поверхность пузырьков, тогда как дейтерия - при  $T \geq 300-500$  К из-за диссоциации комплексов  $DV_m$ . Изучена трансформация спектров десорбции гелия в зависимости от его концентрации на примере эпитаксиальных пленок меди. Предложены механизмы диффузии и десорбции частиц.

Установлено влияние предварительного облучения ионами  $He^+$  на кинетику накопления водорода в пленках никеля и ниобия и отсутствие такого влияния при облучении в последовательности  $H^+$ ,  $He^+$ .

Практическая значимость работы. Разработанные методики, полученные результаты и предложенные механизмы важны для более полного понимания физической природы процессов при имплантации ионов гелия и водорода в металлы и при последующем нагреве. Они позво-

ляют при разработке конструкционных реакторных материалов сделать ряд рекомендаций для оценки накопления и выделения газов, образования их скоплений, радиационной стойкости пленок.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Местоположение имплантированных атомов гелия в кристаллической решетке пленок  $Cu, Au, Ni, V, Nb, Cr, Fe$  зависит от концентрации частиц и структуры матрицы. При малых дозах образуются простые твердые растворы внедрения (только в пленках  $Cu, Au$ ), замещения, комплексы типа  $He_nV$ , а при больших дозах формируются сложные комплексы  $He_nV_m$  с разным соотношением чисел  $n$  и  $m$ .

Водород, накапливающийся при имплантации при  $T_K$  в пленках  $Nb$  и  $Cr$ , формирует водород-вакансионные комплексы.

2. Восстановление электросопротивления всех имплантированных гелием пленок и периода решетки пленок  $Cu, Au$  при 300-800 К происходит в две-три стадии в результате отжига собственных дефектов матрицы и перераспределения гелия. Термодесорбция гелия зависит от его концентрации, что установлено для пленок  $Cu$ . Основной выход гелия из всех пленок, облученных дозами  $\sim 2 \cdot 10^{16}$  ион.  $cm^{-2}$ , наблюдается при  $T \approx 1100$  К из-за выхода на поверхность пузырьков.

Полное восстановление электросопротивления пленок  $Nb$  и  $Cr$  с имплантированным водородом происходит при 300-700 К в две-три стадии из-за отжига собственных дефектов матрицы и десорбции газа.

3. Последовательное облучение пленок  $Ni$  и  $Nb$  ионами  $He^+$ , затем  $H^+$  влияет на характер накопления водорода в результате создания дополнительных вакансионных дефектов, захватывающих водород ( $Ni$ ), либо укрупнения создающихся комплексов  $H_nV_m$  ( $Nb$ ).

4. Метод определения типа радиационных точечных дефектов в тонких металлических пленках при их облучении ионами гелия.

5. Способ определения профиля распределения имплантированных атомов гелия в объеме исследуемых пленок.

Апробация результатов работы. Материалы диссертации докладывались на II Всесоюзных конференциях и совещаниях, в том числе на УШ Всесоюзной конференции по взаимодействию атомных частиц с твердым телом (Москва, 1987 г.).

По материалам диссертации опубликовано 13 работ, в том числе два авторских свидетельства на изобретение.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа из-

ложена на 205 страницах и содержит 36 рисунков, 17 таблиц, 160 наименований цитируемой литературы.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, приведена краткая характеристика полученных результатов, выносимых на защиту.

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В этой главе дан обзор теоретических и экспериментальных работ по изучению влияния имплантации ионов  $He^+$ ,  $H^+$ ,  $D^+$  на свойства металлов. Из анализа состояния проблемы следует вывод об актуальности темы, сформулированы основные задачи исследования.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Во второй главе приведены описания условий приготовления образцов, установки для ионной имплантации и методов исследования.

В качестве объектов исследования выбраны конденсированные из паров чистых металлов (99,999-99,6% на сколы  $MnCl$  или фторфлогопита пленки эпитаксиальные (100)Cu, Au; (111), (001)Ni; (110)Y, Nb; (001)Cr и поликристаллические Fe с толщинами 30-200 нм и средним размером зерен 100-130 нм. Исследовались свободные пленки, отделенные от подложек, выловленные на пластины полированного кварца или металла с отверстиями, отожженные при  $T \sim 850$  К в вакууме.

Облучение ионами  $He^+$ ,  $H^+$ ,  $D^+$  выполнялось при комнатной температуре  $T_K$  пучком с плотностью  $1 \cdot 10^{-7}$  А·см<sup>-2</sup>, энергией в интервале 5-40 кэВ, дозами  $D = 2 \cdot 10^{13} - 1 \cdot 10^{17}$  ион·см<sup>-2</sup> в вакууме  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  Па.

Электросопротивление  $R$  измеряли четырехзондовым методом с погрешностью  $\pm 1 \cdot (10^{-2} - 10^{-3})\%$ . Период решетки  $a$  измеряли методом прецизионной рентгендифрактометрии (ДРОН-2) с погрешностью  $\pm 1 \cdot 10^{-3}\%$  после имплантации ионов  $He^+$  с двумя энергиями  $E$  поочередно для получения относительно равномерного распределения по толщине атомов He и дефектов смещения. Например, в пленке Cu толщиной 100 нм половина каждой  $D$  получена при  $E=20$  кэВ, а вторая - при  $E=10$  кэВ. Период решетки  $a_0$  в ненапряженном состоянии (изотропная составляющая  $a$ ) определяли в модели плоского напряженного сечения. Коэффициенты захвата и спектры десорбции  $H_2$ ,  $D_2$  измеряли в масс-спек-

тронметре на базе ПТИ-7А с калиброванным натекателем гелия. Микро-структуру изучали в электронном микроскопе ЭМВ-1001 на просвет.

С целью проведения измерений при преобладании дефектов одного типа создан и защищен авторским свидетельством способ определения радиационных точечных дефектов в металлах по измерению  $R$  пленок при облучении, где разделение дефектов осуществляется за счет выбора условий эксперимента. Для преимущественного накопления дефектов внедрения выбирались условия  $\lambda \sim I$  ( $\lambda$  - глубина проникновения ионов,  $h$  - толщина пленки) и  $T_{Фр} < T_{изм} < T_{вн}$  ( $T_{Фр}$ ,  $T_{вн}$ ,  $T_{изм}$  - температуры отжига дефектов смещения типа пар Френкеля, внедрения и проведения измерений соответственно). Оптимальная энергия, при которой  $\lambda \sim I$  (или  $\lambda \gg I$  для "прострела") определялась из эксперимента.

Был создан и защищен авторским свидетельством способ определения профиля распределения атомов He в пленках при помощи термодесорбционной масс-спектрометрии с разрешением по глубине  $\sim 5$  нм.

### 3. ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ ГЕЛИЯ И ПРИ ПОСЛЕДУЮЩЕМ ОТЖИГЕ

В этой главе анализируются экспериментальные работы, в которых изучались влияние облучения ионами He<sup>+</sup> на свойства тонких пленок и последующий отжиг полученных систем. Обсуждается возможное размещение атомов гелия, природа процессов при отжиге, возможные механизмы диффузии и десорбции, зарождения пузырьков.

В 3.1 приведены результаты исследований изменения удельного электросопротивления  $\rho$ , коэффициентов захвата  $\gamma$ , периода решетки  $a$  и микроструктуры пленок от дозы облучения  $D$ .

При непрерывном облучении  $\rho$  всех пленок монотонно растет с увеличением концентрации гелия  $C_{He}$  с убывающей скоростью. Наибольший прирост  $\rho = \frac{1}{\rho_0} \frac{d(\Delta \rho)}{dC}$  ( $\rho_0$  -  $\rho$  пленки в исходном состоянии при  $T_K$ ) на атомную долю гелия для всех пленок был при низких  $D \sim (1-10) \cdot 10^{14}$  ион.см<sup>-2</sup>, а наименьший - при  $D \sim (6-10) \cdot 10^{16}$  ион.см<sup>-2</sup>.

Коэффициент захвата гелия пленками  $\gamma \sim I$  при  $D = (0,002-3,0) \cdot 10^{16}$  ион.см<sup>-2</sup>. Рост  $D$  до  $1 \cdot 10^{17}$  ион.см<sup>-2</sup> приводит к снижению  $\gamma$  до 0,8 в результате радиационно-стимулированной диффузии частиц.

Характер изменения  $a_0$  пленок Cu, Al, Ni, V, Nb с ростом  $C_{He}$  сложный и немонотонный. В пленках ГЦК металлов  $a_0$  при малых  $D$  изотропно растет с увеличением  $C_{He}$  с коэффициентом пропорциональности

$K = \frac{1}{\alpha_0} \frac{d(\Delta\alpha_0)}{d\epsilon}$ , равным 0,20-0,30 (Cu), 0,20 (Au), 0,11-0,16 (Ni) на атомную долю гелия. Эти значения  $K = K_{\text{теор}}$ , вычисленным по изменениям объема ячейки при введении атома He в межузлие, для пленок Cu, Au и  $K > K_{\text{теор}}$  для Ni. Вычисленная величина дилатации  $\Delta$ , равная относительному увеличению линейных размеров свободных пленок, при малых  $D$  совпадает со значением  $\frac{\Delta\alpha_0}{\alpha_0}$  в пленках Cu ( $C_{\text{He}} \leq 0,01$  ат.%), Au ( $C_{\text{He}} \leq 0,14$  ат.%) и  $\Delta \gg \frac{\Delta\alpha_0}{\alpha_0}$  в Ni. В пленках Cu наблюдается уменьшение  $\frac{\Delta\alpha_0}{\alpha_0}$  при  $D \sim 5 \cdot 10^{14}$  ион·см<sup>-2</sup>, а затем рост при повышении  $D$ . При  $D = (0,2-3,0) \cdot 10^{16}$  ион·см<sup>-2</sup>  $\alpha_0$  изменяется анизотропно: в пленках Cu по направлению нормали увеличивается, а в плоскости пленки уменьшается, тогда как в пленках Au и Ni характер изменения противоположный. С ростом  $D$  величина  $K$  уменьшается на порядок. В пленках Ni установлено влияние величины исходных растягивающих макронапряжений на зависимость  $\frac{\Delta\alpha_0}{\alpha_0} = f(\epsilon)$ : при больших напряжениях при  $C_{\text{He}} \sim 0,1$  ат.% линейность нарушается; это влияние исчезает при  $C_{\text{He}} \geq 1$  ат.%.

В пленках ОЦК структуры изменения  $\alpha_0$  также неоднозначны. В пленках Nb период решетки не меняется при увеличении  $D$  до  $1 \cdot 10^{16}$  ион·см<sup>-2</sup>, а затем линейно растет, при всех дозах  $\Delta > \frac{\Delta\alpha_0}{\alpha_0}$ . В пленках V также замечено влияние совершенства образцов с разным уровнем исходных макронапряжений: в совершенных  $\frac{\Delta\alpha_0}{\alpha_0}$  растет при  $D \sim 1 \cdot 10^{14}$  ион·см<sup>-2</sup>, а в менее совершенных - при  $\geq 8 \cdot 10^{14}$  ион·см<sup>-2</sup>; изменения  $\frac{\Delta\alpha_0}{\alpha_0}$  с ростом  $D$  нелинейны. Величина  $K$  меняется в интервале 0 - 0,04.

Во всех пленках образуются вторичные дефекты в виде дислокационных линий и петель внедрения из СМА при  $D \geq 5 \cdot 10^{15}$  ион·см<sup>-2</sup>, (а в пленках ванадия при  $D \geq 5 \cdot 10^{14}$  ион·см<sup>-2</sup>), плотность которых увеличивается до  $\sim 8 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup> при  $D = 2 \cdot 10^{16}$  ион·см<sup>-2</sup>, что почти на порядок превышает исходную. Средний диаметр петель 3-5 нм.

В 3.2 исследовались процессы при пострadiационном нагреве пленок. Анализировались спектры скоростей восстановления  $\rho$ ,  $\lambda$ , десорбции гелия и результаты микроструктурных исследований.

Восстановление  $\rho$ , наблюдаемое в интервале 300-800 К, происходит не полностью и протекает в две-три стадии при температурах Т: I - 330-440 К, II - 480-550 К, III - 620-710 К (кроме пленок Ni, где нет I стадии, и ванадия, где нет III стадии). Установлено, что в пленках Cu и Au с увеличением  $D$  восстановившаяся часть  $\rho$  уменьшается при фиксированной Т из-за ослабления I и II стадий.

Период решетки  $\alpha_0$  пленок Cu и Au в интервале 300-850 К восстанавливается

вливается полностью в две стадии при  $T$ : I - 330-450 К, II - 520-620 К. В пленках  $\text{Cu}$  на I стадии  $\alpha_0$  растет с увеличением  $T$ ; установлена зависимость величины восстановления от дозы облучения.

Десорбция гелия из пленок, облученных  $D = (1,5-3,0) \cdot 10^{16}$  ион.  $\text{см}^{-2}$ , происходит в области 300-2200 К. Спектры десорбции состоят из одного интенсивного пика, в котором выходит 70-80 % газа, и нескольких (1-4) небольших. Из пленок  $\text{Cu}$  и  $\text{Au}$  основная часть газа выходит при  $T > T_{\text{пл}}$ , из остальных - при  $T = (0,5-0,9) T_{\text{пл}}$ . Для пленок  $\text{Cu}$  изучалось влияние  $C_{\text{He}}$  на его десорбцию при  $D = 2 \cdot 10^{13} - 1 \cdot 10^{17}$  ион.  $\text{см}^{-2}$ , установлено пять стадий десорбции.

Исследования микроструктуры показали, что в пленках, облученных  $D = (1,5-3) \cdot 10^{16}$  ион.  $\text{см}^{-2}$ , при нагреве до  $T_g = 670-1000$  К образуются пузырьки He с диаметром  $\bar{\phi}_g = 3,2-3,8$  нм и плотностью  $N \sim 10^{16}$   $\text{см}^{-3}$ . Для пленок  $\text{Cu}$  изучена зависимость  $T_g$  от  $D$ . Увеличение  $T$  при той же  $D$  ведет к быстрому росту  $\bar{\phi}_g$ , уменьшению  $N$  и увеличению выхода He в пузырьки. Большая часть пузырьков расположена вдоль границ зерен и блоков, в объеме зерен их значительно меньше. В  $\text{Ni}$  и  $\text{Nb}$  пленках при тех же  $D$  величина  $N$  выше, чем в остальных.

В 3.3 проведен анализ полученных результатов.

На основании сопоставления зависимостей  $\frac{\Delta p}{p_0} = f(D)$ ,  $\frac{\Delta \alpha_0}{\alpha_0} = f(D)$  с теоретическими расчетами объемных изменений кристаллической решетки, данными о подвижности гелия и точечных дефектов смещения делается вывод о различных, меняющихся с ростом  $D$  положениях атомов гелия.

При малых дозах образуются простые виды твердых растворов Me-He из единичных атомов гелия: внедрения из  $\text{He}^M$  в октаэдрических междузлиях (только в пленках  $\text{Cu}$ ,  $\text{Au}$ , в остальных он крайне неустойчив из-за высокой подвижности  $\text{He}^M$ ) и замещения из He. В пленках  $\text{Ni}$  при малых  $D$  образуются новые узлы решетки вследствие осаждения  $\text{CuA}$  на дислокациях, и следовательно, накапливаются вакансии, которые заселяются атомами He. В более совершенных пленках ванадия рост  $\frac{\Delta \alpha_0}{\alpha_0}$  при малых  $D$  обусловлен образованием мелких петель внедрения. Обоснована следующая закономерность преимущественного размещения атомов гелия: пленки  $\text{Cu}$  ( $\text{He}^M$  при  $C_{\text{He}} \leq 0,01$  ат.%;  $\text{He}^V$  при  $0,01 < C_{\text{He}} < 0,05$  ат.%;  $\text{He}_2^V$  при  $0,05 < C_{\text{He}} < 0,3$  ат.%; пленки  $\text{Au}$  ( $\text{He}^M$  при  $C_{\text{He}} \leq 0,14$  ат.%,  $\text{He}^V$  при  $0,14 < C_{\text{He}} < 0,4$  ат.%; пленки  $\text{Ni}$  ( $\text{He}_n^V$ ,  $n = 4-5$ , при  $C_{\text{He}} < 0,08$  ат.%; пленки  $\text{Nb}$  ( $\text{He}^V$  при  $C_{\text{He}} \leq 0,02$  ат.% и вплоть до 1,6 ат.% вместе с сопутствующими  $\text{He}_2^V$ ); пленки  $\text{V}$  ( $\text{He}^V$  при  $C_{\text{He}} < 0,5$  ат.%). При увеличении дозы возрастает вероятность взаимодейс-

твий атомов He между собой, с радиационными вакансиями, с комплексами точечных дефектов, что приводит к образованию во всех пленках более сложных комплексов  $He_n V_m (n, m > 1)$ , которые в зависимости от соотношения чисел  $n$  и  $m$  увеличивают или уменьшают  $\alpha$ . Формирующиеся в пленках Cu квазиодномерные комплексы  $He_2 V$  имеют гантельную конфигурацию, вследствие упругого взаимодействия с поверхностью располагаются ориентированно вдоль направления [100] и вызывают наблюдаемую анизотропию  $\alpha$ . В пленках Au и Ni образуются комплексы  $He_n V_m (n, m > 1)$ , имеющие плоскую форму в виде дисков, расположенных параллельно поверхности, при наличии которых прирост периода решетки значительно замедляется.

Установлена последовательность смены элементов структуры метастабильных твердых растворов в пленках с ростом концентрации гелия:  $He^M$  (ГЦК, Cu, Au)  $\rightarrow$   $HeV \rightarrow He_2V \rightarrow He_n V_m$  (как с избытком,  $n > m$ , так и с недостатком,  $n < m$ , гелия), то есть переход от точечных дефектов к линейным, плоским и трехмерным - зародышам пузырьков.

При нагреве происходит отжиг дефектов смещения, миграция атомов гелия с перераспределением в объеме либо с десорбцией в вакуум, укрупнение комплексов  $He_n V_m$  с переходом в пузырьки.

В восстановление  $\rho$  и  $\alpha$  при  $T=300-600$  К десорбция не вносит вклад, так как относительная величина восстановления  $\rho$  и  $\alpha$  значительно превышает относительное количество вышедшего гелия.

Установлены следующие процессы, приводящие к восстановлению  $\rho$  и  $\alpha$ . В пленках ГЦК структуры стадии восстановления обусловлены миграцией имеющихся в растворе в небольшом количестве атомов  $He^M$  к вакансиям (только в пленках Au), миграцией радиационных дивакансий и моновакансий с рекомбинацией на стоках либо с присоединением к имеющимся комплексам  $He_n V_m$  (рассчитанные значения энергий активации миграции  $E_{V_2}^m = 0,4$  эВ и  $E_V^m = 0,6$  эВ для пленок Cu), миграцией и слиянием мелких комплексов  $He_n V_m$  с образованием более стабильных (вычисленная величина  $E^m = 1,5$  эВ для пленок Cu). В пленках ОЦК структуры, по-видимому, происходят такие процессы: дальняя миграция сдвоенных межузельных атомов матрицы в гантельной конфигурации к стокам ( $E_{теор} = 0,55$  эВ для Fe), миграция к стокам либо к комплексам  $He_n V_m$  радиационных дивакансий и моновакансий (рассчитанное значение  $E_V^m = 1,2$  эВ для пленок Cr).

Из анализе спектров десорбции He из пленок Cu, облученных  $D = (0,002-10) \cdot 10^{16}$  ион $\cdot$ см $^{-2}$ , можно сделать вывод, что выделение га-

за происходит в результате следующих процессов: заторможенной межузельной диффузии с перезахватом вакансиями (энергия активации десорбции  $E_{д}^I = 2,10$  эВ), диффузии по вакансиям ( $E_{д}^{II} = 2,73$  эВ), диссоциации комплексов  $He_nV_m$  ( $n, m \geq 2$ ) ( $E_{д}^{III} = 3,10$  эВ,  $E_{д}^{IV} = 3,50$  эВ), выхода в вакуум пузырьков гелия ( $E_{д}^V = 3,70$  эВ).

Из всех пленок основная часть гелия десорбируется в результате миграции пузырьков гелия ( $E_{д} = 3,6-5,5$  эВ,  $T = 1200-1900$  К).

#### 4. ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ И ИХ ПОВЕДЕНИЕ ПРИ ОТЖИГЕ

В данной главе изложены результаты исследования закономерностей накопления и отжига дефектов, создаваемых при имплантации ионов  $H^+$  ( $D^+$ ) либо ионов  $He^+$ ,  $H^+$  в разной очередности.

В 4.1 исследовано влияние имплантации ионов  $H^+$  на изменение  $\rho$  пленок  $Ni$ ,  $Nb$ ,  $Cr$  и  $Fe$ . При непрерывном облучении  $\rho$  пленок монотонно растет с увеличением  $D$ , величины  $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}$  в несколько раз меньше, чем при облучении ионами  $He^+$ . После прекращения облучения величина  $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}$  сохраняется со временем у пленок  $Nb$  и  $Cr$  и монотонно уменьшается у пленок  $Ni$  и  $Fe$  (за 1 час выдержки в вакууме восстанавливается 60 % и 90 %  $\rho$  соответственно).

В 4.2 приведены результаты исследований при нагреве пленок с водородом спектров скоростей восстановления  $\rho$ , десорбции дейтерия и электронно-микроскопических наблюдений.

Коэффициент захвата имплантированного водорода пленками для доз в интервале  $(1-6) \cdot 10^{16}$  ион·см<sup>-2</sup> имеет следующие значения:  $\eta \approx 0,3$  ( $Nb$  и  $Cr$ ),  $\eta \approx 0,005$  ( $Ni$ ) и  $\eta \approx 0$  ( $Fe$ ).

Микроструктура пленок  $Ni$ ,  $Nb$ ,  $Cr$  и  $Fe$  после имплантации ионов  $H^+$  или  $D^+$  дозами  $(1-6) \cdot 10^{16}$  ион·см<sup>-2</sup> и после отжига не изменилась.

Полное восстановление  $\rho$  пленок  $Ni$  и  $Fe$  с водородом происходит при  $T_K$ , а пленок  $Nb$  и  $Cr$  — при нагреве в области 300–700 К. Нагрев стимулирует два ( $Cr$ ) или три ( $Nb$ ) процесса с температурами в максимумах: I — 430 К, II — 490–520 К, III — 640 К. Подобие спектров скоростей восстановления  $\rho$  при облучении ионами  $H^+$  или  $He^+$  свидетельствует об отжиге одинаковых радиационных дефектов: дальней миграции сдвоенных межузельных атомов матрицы в гантельной конфигурации и дефектов вакансионного типа (моно- и дивакансий).

Десорбция дейтерия из пленок  $Nb$  и  $Cr$ , облученных  $D = 2 \cdot 10^{16}$  ион·

$\text{см}^{-2}$ , наблюдается при нагреве в области 400–1000 К. В спектрах десорбции имеется один (Nb) или не менее двух (Cr) пиков с температурами в максимумах  $T_D$ : 630 К (Nb) и 530 К, 690 К (Cr). Энергии активации десорбции имеют следующие значения:  $E_D = 1,7$  эВ (Nb),  $E_D^I = 1,5$  эВ и  $E_D^{II} = 1,9$  эВ (Cr). Полный выход газа происходит в температурном интервале отжига радиационных дефектов и увеличивается скорость восстановления  $\rho$  пленки.

Анализ результатов позволяет сделать вывод о следующих процессах при нагреве: отжиг радиационных дефектов матрицы, миграция водорода по решетке к поверхности с последующей десорбцией.

При имплантации ионы водорода захватываются, по-видимому, образовавшимися радиационными вакансиями, в результате чего формируются водород-вакансионные комплексы. При нагреве они диссоциируют. Предполагается, что поскольку температуры  $T_D$  в спектрах десорбции выше  $T$  диссоциации комплексов NV (DV), а полученные величины  $E_D$  выше известных значений энергий диссоциации комплексов NV, в пленках формируются комплексы типа  $NV_m$  ( $DV_m$ ) ( $m > 1$ ).

В 4.3 изложены результаты изучения последовательного облучения пленок Ni и Nb ионами  $H^+$  и  $He^+$  в разной очередности. Установлено, что облучение ионами  $H^+$ , затем  $He^+$  не меняет ход зависимости  $\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = f(D)$ , измеренной при имплантации только ионов  $He^+$ , тогда как облучение в обратной очередности  $He^+$ ,  $H^+$  изменяет кинетику накопления водорода по сравнению с имплантацией только ионов  $H^+$ : в пленках Nb  $\frac{\Delta \rho}{\rho_0}$  уменьшается, а в пленках Ni увеличивается. Такие изменения наблюдаются как при предварительном облучении ионами  $He^+$  с имплантацией, так и при "простреле". По-видимому, они связаны с созданием дополнительного количества вакансионных дефектов, захватывающих водород (Ni), или с укрупнением комплексов  $H_n V_m$  (Nb).

Восстановление  $\rho$  пленок Ni после облучения ионами  $H^+$ ,  $He^+$  в любой очередности происходит в интервале 233–700 К в отличие от случая облучения только ионами  $H^+$ , где оно происходит при  $T_K$ , либо только ионами  $He^+$ , где  $\rho$  восстанавливается при  $T \geq 400$  К. В конце отжига независимо от типа примесей (облучение  $He^+$ ;  $H^+$ ,  $He^+$  или  $He^+$ ,  $H^+$ )  $\rho$  восстанавливается примерно одинаково. В спектрах скоростей восстановления  $\rho$  разрешаются три пика при  $T$ : I ~ 350 К, II ~ 460 К, III ~ 600 К. В спектрах пленок, содержащих одновременно Ni и He, они все присутствуют, тогда как при наличии одного гелия нет I пика. Интенсивность I пика пропорциональна количеству

водорода, сохранившемуся при имплантации, тогда как два других совпадают по температурам с пиками в спектре скоростей восстановления  $\rho$  пленок, облученных только ионами  $\text{He}^+$ . Следовательно, восстановление  $\rho$  обусловлено следующими процессами: I - диссоциацией водород-вакансионных комплексов  $\text{H}_n\text{V}_m$ , II, III - отжигом дивакансий и моновакансий.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные экспериментальные исследования позволяют сформулировать основные результаты работы:

1. Разработана методика разделения вкладов радиационных собственных дефектов смещения типа пар Френкеля и примесных дефектов внедрения в электросопротивление тонких пленок металлов при облучении ионами  $\text{He}^+$ , позволяющая создавать преобладающее количество дефектов определенного типа.

2. Разработан способ определения профиля распределения атомов гелия в объеме исследуемых пленок.

3. На основании анализа концентрационных зависимостей  $\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = f(\rho)$ ,  $\frac{\Delta\alpha_0}{\alpha_0} = f(\rho)$  исследуемых пленок при имплантации ионов  $\text{He}^+$  определено размещение атомов гелия в решетке в зависимости от их концентрации и структуры матрицы.

Показано, что при малых дозах образуются простые твердые растворы Me-He: внедрения (только в пленках  $\text{Cu}$ ,  $\text{Au}$ ), замещения, комплексы  $\text{He}_n\text{V}$  ( $n=2\dots5$ ), а при больших дозах формируются сложные комплексы  $\text{He}_n\text{V}_m$ , являющиеся зародышами пузырьков.

4. Коэффициент захвата гелия пленками  $\eta \sim I$ , с ростом дозы до  $1 \cdot 10^{17}$  ион.  $\text{см}^{-2}$  он уменьшается до  $\sim 0,8$  из-за радиационно-стимулированной диффузии гелия к поверхности.

5. Спектры скоростей восстановления  $\rho$  всех пленок и  $\alpha$  пленок  $\text{Cu}$  и  $\text{Au}$  в области температур 300-800 К показывают наличие двух-трех процессов, в результате действия которых  $\alpha$  восстанавливается полностью, тогда как  $\rho$  только частично.

Спектры термодесорбции гелия из всех пленок демонстрируют основное выделение газа по одному каналу при температурах  $T > 1100$  К. Показана зависимость характера выделения гелия от его концентрации на примере эпитаксиальных пленок меди.

6. Дислокационные линии и петли внедрения из СМА образуются

в пленках после имплантации ионов  $\text{He}^+$  дозами  $D > 5 \cdot 10^{15}$  ион·см<sup>-2</sup>, их плотность уменьшается при нагреве.

В объеме пленок после доз облучения  $(1,5-3,0) \cdot 10^{16}$  ион·см<sup>-2</sup> при нагреве до температур 670-1000 К образуются пузырьки гелия со средним диаметром 3,2-3,8 нм.

7. Предложены следующие механизмы физических процессов, происходящих при нагреве: отжиг собственных двойных межузельных атомов матрицы в гантельной конфигурации за счет дальней миграции к стокам (пленки ОЦК структуры); отжиг радиационных дивакансий и моновакансий в результате их присоединения к имеющимся  $\text{He}_n\text{V}_m$  или рекомбинации на дислокациях; диффузия гелия по механизму заторможенной межузельной диффузии, а также диффузия по вакансиям, которая приводит к десорбции частиц при малых дозах ( $\mu$ ) и к притоку атомов He из твердого раствора в комплексы  $\text{He}_n\text{V}_m$  ( $n, m > 1$ ), являющиеся зародышами пузырьков; диссоциация комплексов  $\text{He}_n\text{V}_m$ , их миграция, коалесценция; миграция пузырьков, обеспечивающая основной выход газа при высоких дозах облучения при нагреве до высоких температур.

8. Изучение закономерностей имплантации ионов водорода в пленки Ni, Fe, Nb, Fe показывает отсутствие накопления частиц в пленках Ni, Fe при  $T_K$  (коэффициент захвата  $\psi \sim 0$ ) и наличие такого захвата в пленках Nb, Cr ( $\psi \approx 0,3$ ).

9. Полученные спектры скоростей восстановления  $\rho$  и термодесорбции дейтерия из пленок Nb и Cr свидетельствуют о полном восстановлении  $\rho$  за счет следующих процессов: миграции и отжига двойных СМА в гантельной конфигурации, вакансионных дефектов, диссоциации комплексов  $\text{H V}_m$  ( $\text{D V}_m$ ).

10. Последовательное облучение пленок Ni и Nb ионами  $\text{He}^+$ ,  $\text{H}^+$  в такой очередности влияет на характер накопления частиц в результате создания дополнительных вакансионных дефектов, захватывающих водород (Ni) либо укрупнения имеющихся комплексов  $\text{H}_n\text{V}_m$  (Nb).

При нагреве пленок Ni после облучения ионами  $\text{H}^+$ ,  $\text{He}^+$  восстановление  $\rho$  обусловлено диссоциацией водород-вакансионных комплексов и отжигом вакансионных дефектов.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

I. К вопросу о легировании пленок меди ионами гелия/ Т.И.Перегон,

- А.В.Зац, Л.П.Тищенко, Я.М.Фогель, В.А.Гусев// Структура и физические свойства тонких пленок. Тез. докл. Республ. конф. - Ужгород: Изд-во Патент, 1977. - С.74.
2. Исследование влияния концентрации на десорбцию гелия из монокристаллических пленок меди/ Т.И.Перегон, А.В.Зац, В.А.Гусев, Я.М.Фогель, В.Г.Грановский// Труды IX Всесоюз. совещан. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. - М.: МГУ, 1979. - Ч.4. - С.259-263.
  3. Исследование растворов гелия, имплантированного в эпитаксиальные пленки ПЦ металлов/ Л.С.Палатник, А.А.Козьма, М.Я.Фукс, Т.И.Перегон, Л.П.Тищенко// Взаимодействие атомных частиц с твердым телом. Материалы VI Всесоюз. конф. - Минск: Изд-во МРТИ, 1981. - Ч.2. - С.134-136.
  4. Исследование растворов гелия, имплантированного в эпитаксиальные пленки ПЦ-металлов/ Л.С.Палатник, А.А.Козьма, М.Я.Фукс, Т.И.Перегон, Л.П.Тищенко// Поверхность. Физика, химия, механика. - 1982. - №4. - С.116-121.
  5. Радиационные дефекты в ванадии, облученном ионами гелия средних энергий/ Л.П.Тищенко, Т.И.Перегон, А.Г.Коваль, Ю.А.Весноватый// Тез. докл. XII Всесоюз. совещан. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. - М.: МГУ, 1982. - С.149.
  6. Тищенко Л.П., Перегон Т.И., Коваль А.Г. Исследование радиационных дефектов, образующихся в пленках ниобия при облучении ионами  $He^+$  и  $H^+$ // Тез. докл. XIII Всесоюз. совещан. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. - М.: МГУ, 1983. - С.146.
  7. А.с. III7521 СССР, МКИ<sup>3</sup> G01N 27/20. Способ определения радиационных точечных дефектов в конструкционных материалах/ Я.М.Фогель, Л.П.Тищенко, Т.И.Перегон, А.Г.Коваль (СССР). - №35098 ВВ/ВВ-25; Заявлено 09.11.82; Опубл. 07.10.84, Бюл. №37. - 2 с.
  8. Тищенко Л.П., Перегон Т.И., Коваль А.Г. Имплантация водорода и гелия в пленки ОЦК-металлов// Взаимодействие атомных частиц с твердым телом. Материалы VII Всесоюз. конф. - Минск: Изд-во МРТИ, 1984. - Ч.2. - С.21-22.
  9. Отжиг пленок меди, содержащих имплантированный гелий/ А.А.Козьма, Т.И.Перегон, Л.П.Тищенко, А.Г.Коваль// Там же. - С.23-24.
  10. Тищенко Л.П., Перегон Т.И., Коваль А.Г. Имплантация ионов

- He<sup>+</sup> в пленки ОЦК металлов// Тез. докл. XIX Всесоюз. конф. по эмиссионной электронике. - Ташкент: ТашГУ, 1984. - Ч.6. - С.146.
11. Изучение радиационных дефектов в пленках хрома, облученных ионами He<sup>+</sup> и H<sup>+</sup>/Л.П.Тищенко, Т.И.Перегон, А.Г.Коваль, И.С.Мартынов// Тез. докл. XIV Всесоюз. совеща. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. - М.: МГУ, 1984. - С.139.
12. Тищенко Л.П., Перегон Т.И., Коваль А.Г. Исследование радиационных дефектов, образующихся в пленках ниобия при облучении ионами He<sup>+</sup> и H<sup>+</sup>// Поверхность. Физика, химия, механика. - 1985. - №3. - С.119-122.
13. Тищенко Л.П., Перегон Т.И., Коваль А.Г. Влияние облучения ионами гелия и водорода на электросопротивление пленок ниобия// Радиационные эффекты в металлах и сплавах. Материалы III Всесоюз. совеща. - Алма-Ата: Наука КазССР, 1985. - С.95-98.
14. Изучение радиационных дефектов в пленках хрома, облученных ионами He<sup>+</sup> и H<sup>+</sup>/ Л.П.Тищенко, Т.И.Перегон, А.Г.Коваль, Г.И.Галуцких// Поверхность. Физика, химия, механика. - 1986. - №11. - С.115-118.
15. Перегон Т.И., Тищенко Л.П., Шабуня А.В. Исследование механизмов ионной имплантации водорода и гелия в пленки ГЦК- и ОЦК-металлов// Взаимодействие атомных частиц с твердым телом. Матер. УШ Всесоюз. конф. - М.: МРТИ, 1987. - Ч.2. - С.306-308.
16. Перегон Т.И., Тищенко Л.П., Мартынов И.С. Изучение имплантации ионов He<sup>+</sup> и H<sup>+</sup> в металлические пленки// Вторичная ионная и ионно-фотонная эмиссия. Тез. докл. У Всесоюз. семина. - Харьков: Изд-во ХМП, 1988. - Ч.2. - С.107-109.
17. А.с. 1511640 СССР, МКИ<sup>3</sup> 601 N 15/00, 005 D 27/00. Способ определения профиля распределения внедренной газовой примеси в твердых материалах/ Л.П.Тищенко, Т.И.Перегон, А.Г.Коваль (СССР). - №4297666/31-26; Заявлено 17.03.87; Опубл. 30.09.89, Бюл. №36. - 5 с.
18. Последовательная имплантация ионов гелия и водорода в пленки никеля/ Т.И.Перегон, Л.П.Тищенко, А.Г.Коваль, И.С.Мартынов// Поверхность. Физика, химия, механика. - 1990. - №. - С.114-119.

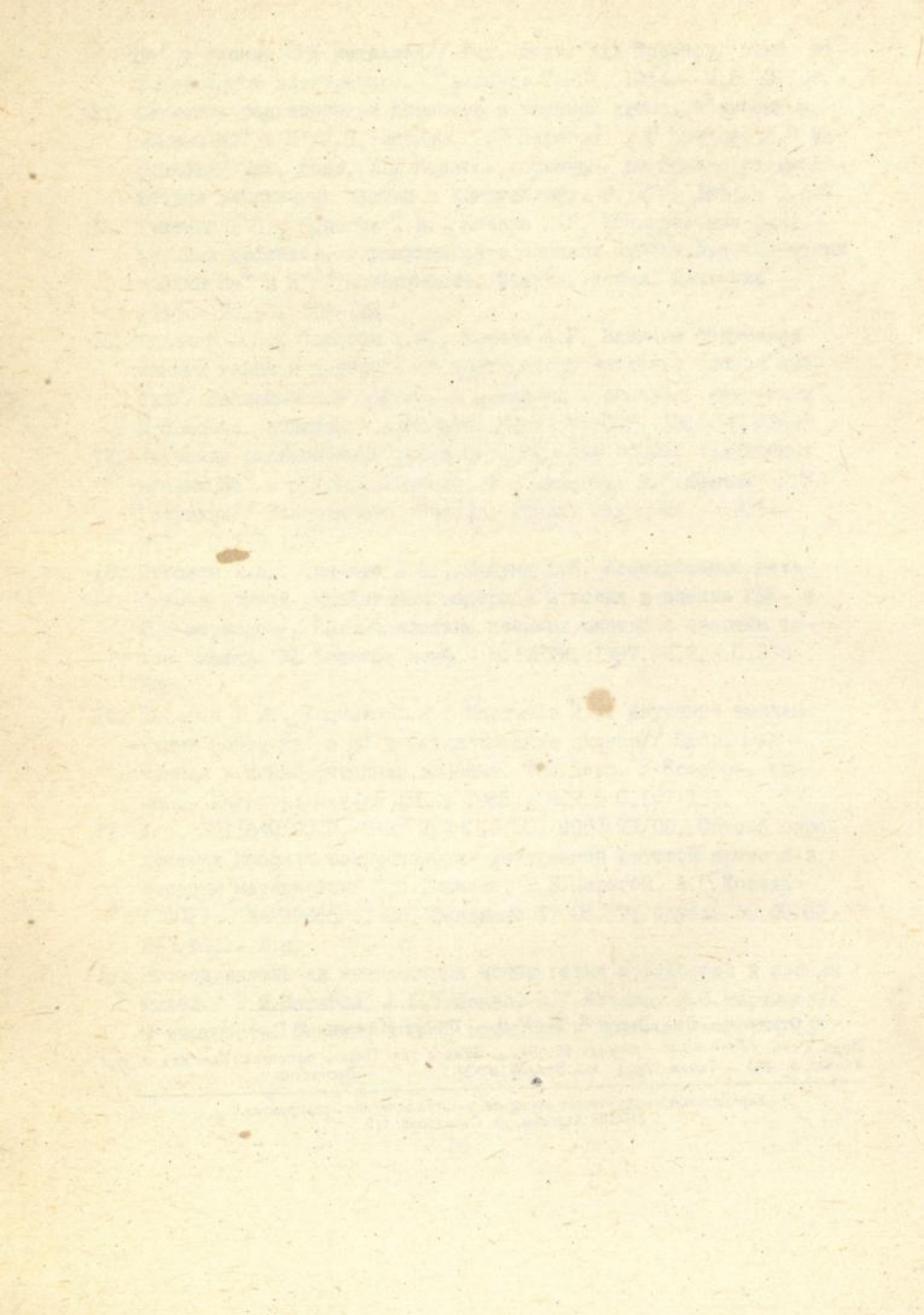
---

Ответственный за выпуск Д.Ф.-М.Н., проф. Коваль А.Г.

Подп. к печ. 19.05.59. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага тип. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1-0  
Уч.-изд. л. 40 Тираж 100 экз. Зак. № 539. Бесплатно.

---

Харьковское межвузовское арендное полиграфическое предприятие.  
310093, Харьков, ул. Свердлова, 115.



471051

AB 26.897

**AB 26.897**