

АМОРФИЗАЦИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В Si_3N_4 ПРИ ОБЛУЧЕНИИ БЫСТРЫМИ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ

SWIFT HEAVY ION IRRADIATION INDUCED AMORPHIZATION AND MECHANICAL STRESSES IN Si_3N_4

А.К. Мутали^{1,2,3}, В.А. Скуратов^{3,4}, А.Д. Ибраева^{1,2,3}, А.Т. Жумажанова^{1,2}, А. Даулетбекова^{1,2}, А. Акылбеков¹, М.В. Здоровец^{1,2,5}
A.K. Mutali^{1,2,3}, V.A. Skuratov^{3,4}, A.D. Ibrayeva^{1,2,3}, A.T. Zhumazhanova^{1,2}, A. Dauletbekova^{1,2}, A. Akilbekov¹, M.V. Zdorovets^{1,2,5}

¹ Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан, mutali@jinr.ru;

² Астанинский филиал Института ядерной физики, Нур-Султан, Казахстан;

³ Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединённого института ядерных исследований, Дубна, Россия;

⁴ Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия;

⁵ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

The Raman spectroscopy method was used to study the radiation damage and associated internal mechanical stresses in polycrystalline silicon nitride (Si_3N_4) irradiated with swift heavy 167 MeV Xe and 710 MeV Bi ions. The cross-section and near surface spectra of the irradiated region were registered at room temperature. FWHM parameters - 204 cm^{-1} and peak position - 862 cm^{-1} were used to characterize the amorphization and the mechanical stress level.

Поликристаллический нитрид кремния Si_3N_4 является сложной керамикой, представляющая интерес для радиационного материаловедения, поскольку является единственной нитридной керамикой [1-5], в которой были обнаружены латентные треки. К настоящему времени уже большее количество исследований было посвящено отклику керамических материалов, в частности Si_3N_4 , при воздействии нейтронами и низкоэнергетическими ионами, их результаты позволяют создать достаточно полноценное и всестороннее понимание механизмов дефектообразования и, как следствие, радиационно стимулированные изменения свойств материалов [6-11]. Влияние же структурных нарушений, образованных воздействием быстрых тяжелых ионов, все еще остается малоизученным. Так же необходимо отметить, что большая часть имеющихся работ посвящена исследованию протяженных треков и определению порогового уровня ионизационных потерь для их образования, что не дает необходимой информации о начале процесса разрушения кристаллической решетки и внутренних остаточных механических напряжениях, следовательно, не позволяет оценить нижнюю границу радиационной стойкости материала.

В настоящей работе представлены результаты исследования механизмов формирования радиационных повреждений при облучении тяжелыми ионами с энергиями осколков деления в поликристаллическом Si_3N_4 , как единственной керамике, ассоциированной с треками, на основе пьезоспектроскопического анализа профилей механических напряжений и оценки нижней границы его радиационной стойкости.

Образцы нитрида кремния облучались ионами ^{132}Xe с энергией 167 МэВ и ионами ^{209}Bi с энергией 710 МэВ в диапазоне флюенсов от 1×10^{11} до $4.87 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ при комнатной температуре на циклотронах ИЦ-100 и У-400 в ЛЯР ОИЯИ [13, 14]. Облученные образцы были изучены с помощью рамановской спектроскопии (AFM-Raman instrument Solver Spectum, NT-MDT). Спектры комбинационного рассеяния регистрировали с поверхности и на поперечных сечениях отполированного нитрида кремния вдоль траектории движения ионов. Для исследования образцов использовался синий лазер с длиной волны $\lambda=473$ нм. Сканирование начиналось на расстоянии около 4-5 мкм от переднего края поверхности образца. Кроме этого, исследование поверхности скола проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 10кВ.

Спектры комбинационного рассеяния исходного образца нитрида кремния имеют 10 комбинационных пиков. Анализ спектров до и после облучения показал, что происходит уширение всех кристаллических колебательных мод, а также снижение их интенсивности, что вероятнее всего связано с радиационно-индуцированной аморфизацией слоя. Переход из кристаллического в аморфное состояние начинается при значениях флюенса более $2 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ионов Хе и $1 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ионов Вi. Процесс аморфизации начинается с приповерхностного слоя с постепенным распространением на глубину по мере увеличения флюенса бомбардирующих ионов. При флюенсах $4 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ионов Хе и 1×10^{13} ионов Вi ни одна из кристаллических мод не была обнаружена.

Поскольку интенсивность сигнала сильно зависит от рельефа, в качестве параметра для сравнения спектров была выбрана полуширины на полувысоте FWHM. На рис.1 показаны изменения FWHM главной линии комбинационного рассеяния 204 см^{-1} по профилю облученного слоя ионами ксенона и висмута, причем FWHM для ионов ксенона наблюдались больше в приповерхностном слое и в конце области пробега ионов (~8 мкм).

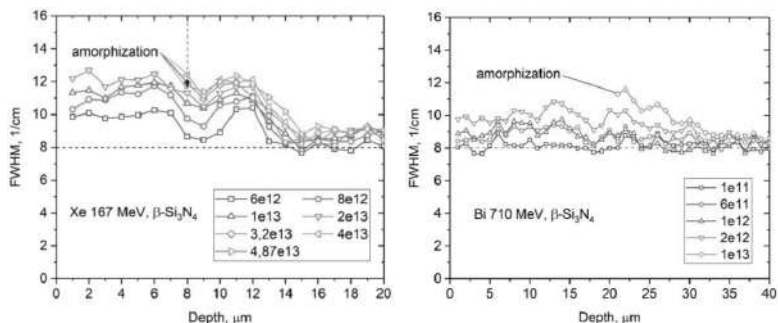


Рисунок 1. Изменение FWHM главной линии комбинационного рассеяния 204 см^{-1} с ростом флюенса ионов Xe и Bi

Известно, что толщина слоя, аморфизованного в результате многократного перекрытия трековых областей может быть использована для косвенного определения величины удельных ионизационных потерь энергии быстрых тяжелых ионов для образования латентных треков S_{et} . Длина аморфизованного слоя составляет порядка 8 мкм при проективном пробеге ионов ксенона $R_p=13,4$ мкм, что соответствует значению $S_{\text{et}}=10,6$ кэВ/нм. Толщина аморфизованного слоя для ионов Bi составляет ~ 20 мкм.

Были зарегистрированы сдвиги положения пиков в рамановских спектрах в зависимости от глубины проникновения ионов, что указывает на появление внутренних механических напряжений в кристаллах после облучения. На рис. 2 показаны изменения спектрального положения линии 862 см^{-1} . Данная линия является более значимой, так как это полоса с самым высоким пьезоспектроскопическим коэффициентом, $2,22\text{ ГПа/см}^{-1}$ [15].

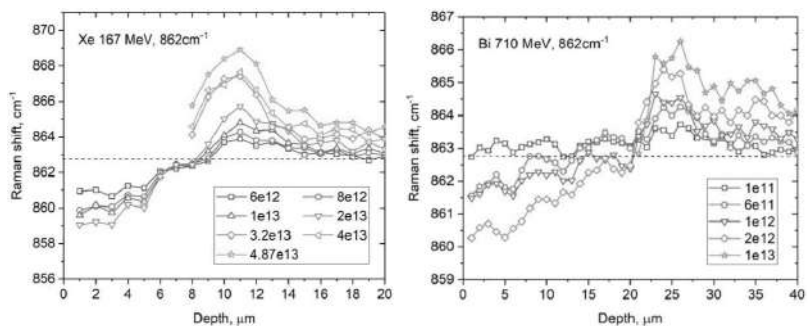


Рисунок 2. Изменение спектрального положения линии комбинационного рассеяния 862 см^{-1} с ростом флюенса ионов Xe и Bi.

Положение пика смещается с приповерхностного слоя в глубину от низкого в сторону большего волнового числа с увеличением сжимающего напряжения. Как видно из рисунков, напряжение сжатия достигает максимума на глубине 10-13 мкм для ионов Хе и 23-26 мкм для ионов Вi далее с увеличением глубины происходит его постепенное уменьшение и на глубине, превышающей пробег ионов монотонная релаксация. Уровень напряжения регистрируется и на необлученной части, что говорит о том, что решетка находится под действием чередующихся растягивающих и сжимающих напряжений, вызывающих деформацию (изгиб) образца. Переход через исходную линию уровня напряжения можно рассматривать как источник градиента напряжений.

- [1] S.J. Zinkle, V.A. Skuratov, D.T. Hoelzer, On the conflicting roles of ionizing radiation in ceramics, *Nucl. Instr. and Meth. B*, Vol. 191, №. 1-4, P. 758-766, 2002.
- [2] A. Jansse van Vuuren, A. Ibrayeva, V. Skuratov, M. Zdorovets, Analysis of the microstructural evolution of silicon nitride irradiated with swift Xe ions, *Ceramics International*, Vol. 46, №. 6, P. 7155-7160, 2020.
- [3] T. Kitayama, Y. Morita, K. Nakajima, K. Narumi, Y. Saitoh, M. Matsuda, M. Sataka, M. Tsujimoto, S. Isoda, M. Toulemonde, K. Kimura, Formation of ion tracks in amorphous silicon nitride films with MeV C60 ions, *Nucl. Instr. and Meth. B*, Vol. 356, P. 22-27, 2015.
- [4] B. Canut, A. Ayari, K. Kaja, A.L. Deman, M. Lemiti, A. Fave, A. Souffi, S. Ramos, Ion-induced tracks in amorphous Si₃N₄ films, *Nucl. Instr. and Meth. B*, Vol. 266, №. 12-13, P. 2819-2823, 2008.
- [5] Y. Morita, K. Nakajima, M. Suzuki, K. Narumi, Y. Saitoh, N. Ishikawa, K. Hojoo, M. Tsujimoto, S. Isoda, K. Kimura, Surface effect on ion track formation in amorphous Si₃N₄ films, *Nucl. Instr. and Meth. B*, Vol. 315, P. 142-145, 2013.
- [6] J. Gan, Y. Yang, C. Dickson, T. Allen, Proton irradiation study of GFR candidate ceramics, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 389, No 2, P. 317-325, 2009.
- [7] M.L. Taubin, Radiation effects in ZrC, NbC, ZrN interstitial phases, *Atomnaya Energiya*, Vol. 69, No 3, P. 176-177, 1990.
- [8] F. Lu, M. Lang, M. Huang, F. Namavar, C. Trautmann, R.C. Ewing, J. Lian, ZrSi formation at ZrN/Si interface induced by ballistic and ionizing radiations, *Nucl. Instr. and Meth. B*, Vol. 286, P. 266-270, 2012.
- [9] M. Milosavljevic, A. Grce, D. Perusko, M. Stojanovic, J. Kovac, G. Drazic, A.Yu. Didyk, V.A. Skuratov, A comparison of Ar ion implantation and swift heavy Xe ion irradiation effects on immiscible AlN/TiN multilayered nanostructures, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 133, No 2-3, P. 884-892, 2012.
- [10] H. Wang, R. Araujo, J.G. Swadener, Y. Q. Wang, X. Zhang, E.G. Fu, T. Cagin, Ion irradiation effects in nanocrystalline TiN coatings, *Nucl. Instr. and Meth. B*, Vol. 261, No 1-2, P. 1162-1166, 2007.
- [11] S. Mansouri, P. Marie, C. Dufour, G. Nouet, I. Monnet, H. Lebius, Swift heavy ions effects in III-V nitrides, *Nucl. Instr. and Meth. B*, Vol. 266, No 12-13, P. 2814-2818, 2008.
- [12] V. Sergo et al., Stress Dependence of the Raman Spectrum of β -Silicon Nitride, *Journal of the American Ceramic Society*, T. 79, №. 3, C. 781-784, 1996.
- [13] Б.Н. Гикал, С.Н. Дмитриев, Г.Г. Гульбемян и др., Ускорительный комплекс ИЦ-100 для проведения научно-прикладных исследований. Письма в ЭЧАЯ, т.5, №1 (143), с. 59 – 85, 2008.
- [14] Г.Н. Флеров, Ю.Ц. Оганесян, А.М. Анриянов, Б.Н. Гикал, Г.Г. Гульбемян, А.И. Иваненко, Б.А. Иваненко, Б.А. Кленнин, С.И. Козлов, И.В. Колесов, В.Б. Кутнер, В.Н. Мельников, Р.Ц. Оганесян, В. А. Чугурев, Разработка ускорительного комплекса тяжелых ионов ОИЯИ У-400 – У-400М.
- [15] N. Muraki, G. Katagiri, V. Sergo, G. Pezzotti, T. Nishida, Mapping of residual stresses around an indentation in β -Si₃N₄ using Raman spectroscopy, *J. Mater. Sci.*, 32, P. 5419-5423, 1997.