

РАДИАЦИОННОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ СЕРЕБРА В КУБИЧЕСКУЮ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ ГЕЛИЯ

*И.С. Мартынов, В.В. Красильников, И.Н. Перепелкин,
В.В. Ружицкий*, Яссер Эль Генди*

Белгородский государственный университет, г. Белгород, Россия;

E-mail: Info@bsu.edu.ru;

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

Методами структурной электронографии и просвечивающей электронной микроскопии показано существование в плёнках серебра толщиной 100 нм, образующихся при напылении в сверхвысоком вакууме на сколах NaCl, кварцевом стекле и слюде неравновесной гексагональной фазы с периодами $a=0,288(1)$ нм и $c=0,471(1)$ нм. Фаза стабильна при отжиге до $T=673$ К и при облучении ионами He^+ с энергией $7...10$ кэВ до доз $\leq 1 \cdot 10^{17}$ ион/см². При превышении указанного значения дозы она трансформируется в ГЦК-фазу с периодом $a=0,40847(36)$ нм. Этому предшествует дробление кристаллитов плёнки до величины $50...100$ нм, уменьшение в них плотности двумерных дефектов и образование газовых пузырьков.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно [1,2], чистое серебро имеет кристаллическую структуру в виде ГЦК-решетки и полиморфизмом не обладает. В то же время в ряде работ [3-5] сообщалось о наблюдении гексагональной фазы в структуре тонких пленок серебра, полученных конденсацией в вакууме при $P \sim 1 \cdot 10^{-3}...10^{-4}$ Па. В работе [6] в качестве доказательства существования гексагонального серебра авторы используют экстра-рефлексы, наблюдавшиеся в электронограммах. Однако в работах [7,8] наличие экстра-рефлексов было связано с особенностями двойной дифракции от двойниковых сопряженных границ. Это существенно осложнило решение вопроса о существовании гексагональной решетки серебра. Тем не менее, несколько позже в работе [9] было получено доказательство присутствия гексагональной фазы в самородном серебре, содержавшем малые металлические примеси (Cu, Fe, Cr, Ni). Авторы [9] подтвердили, что слабые экстра-рефлексы на электронограммах обусловлены не дефектами упаковки кубической решетки, а наличием независимой гексагональной фазы с укладкой атомов (АВАСА, P_6 ; m_3 ; $a=0,28$ нм, $c=1,0$ нм и АВА, $a=0,29$ нм, $c=4,8$ нм). При этом предполагалось, что присутствие вышеупомянутых примесей служило стабилизирующим фактором для существования гексагональной фазы.

Вопрос об образовании гексагональной фазы в тонких пленках серебра, не содержащих сколько-нибудь заметного количества металлических примесей [9], в процессе конденсации вследствие модуляции флуктуаций в укладке атомов по гексагональному и кубическому законам остается открытым и нуждается в дополнительном изучении. В случае подтверждения образования такой фазы в пленках серебра представляет интерес степень её возможного влияния на стабильность и физические свойства пленок в ходе эволюции их структуры в процессе воздействия ионного облучения.

С целью дальнейшего изучения явления роста полиморфизма в данной работе проведено исследование кристаллической структуры и микроструктуры тонких пленок серебра, сконденсированных в сверхвысоком криогенном вакууме и облученных ионами гелия.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Моно- и поликристаллические пленки серебра (толщиной (100 ± 5) нм) получены конденсацией в криогенном вакууме при $P \sim (1...5) \cdot 10^{-7}$ Па с помощью электронно-лучевого испарения навески серебра (чистотой 99,999 ат.%) из водоохлаждаемого вольфрамового тигля с последующей конденсацией на три вида подложек: оптическое стекло (класс поверхности 14), сколы монокристалла NaCl и слюду.

Вакуум в напылительной криогенной камере в процессе испарения и конденсации пленок серебра поддерживался с помощью криосорбционного насоса с масс-спектрометрическим контролем остаточной атмосферы газов. Во время испарения и конденсации вакуумных конденсатов серебра в масс-спектре остаточных газов в качестве основных были зарегистрированы линии водорода и гелия. Скорость конденсации составляла $\sim 0,5$ и $1,5$ нм/с. Сконденсированные пленки отделялись от подложек в 5% растворе плавиковой кислоты и дистиллированной воде.

Отделенные пленки помещали на металлические спаренные диски диаметром ~ 3 мм с отверстием по центру диаметром $\sim 0,7$ мм и с тремя смещенными от центра отверстиями диаметром $\sim 0,4$ мм и отжигали в течение одного часа в вакууме (10^{-7} Па) при $T \sim 673$ К с целью стабилизации структуры.

Степень чистоты пленок проверяли методом обратного резерфордского рассеяния протонов с энергией 1,6 МэВ [10]. Примесей, превышающих уровень фона измерений ($< 10^{-3}$), в пленках серебра не обнаружили. Моно- и поликристаллические пленки серебра были облучены при $T \sim 293$ К сепарированным пучком ионов гелия с энергией 10 кэВ в

диапазоне доз $1 \cdot 10^{12} \dots 5 \cdot 10^{17}$ ион/см² и плотностью тока $0,1 \dots 0,3$ мкА/см². Облучение проводили при давлении остаточных газов $P \sim (1 \dots 2) \cdot 10^{-6}$ Па, исключая заметное загрязнение пленок примесями.

Структуру исходных и облученных пленок исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии и электронографии с помощью электронного микроскопа типа ЭМВ-100Л. Измерение линий на кольцевых электронограммах проводили на оптическом компараторе типа ИЗА-2 с последующей обработкой полученных данных на компьютере при помощи специально разработанной программы.

Величину среднего размера кристаллов определяли исходя из результата среднего значения измеренных 300 кристаллитов темнопольного изображения на негативных микроснимках ($\times 15000$) в свете отражений областей когерентного рассеяния (ОКР) (111), (200), (220), (311) в исходной и облученной ионами He⁺ структуре пленок серебра, сконденсированных на подложках стекла. Измерение блоков кристаллитов проводили на сканирующем координатном устройстве с последующей обработкой на компьютере.

С помощью метода электронного микропучка в темнопольной электронной микроскопии определяли суммарную плотность дефектов внутри матрицы кристаллитов пленки в свете указанных выше (hk1) – отражений. Увеличение при этом составляло $\times 70000$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выбранные для конденсации серебра подложки по-разному влияют на механизм структурообразования пленок. На оптическом стекле формируется полидисперсная структура с преимущественной ориентацией текстуры роста кристаллитов $P_{[111]}$, а на

сколах кристалла NaCl и слюды – мозаично-монокристаллическая структура с ориентацией микрокристаллитов осями зон [001] и [111] перпендикулярно поверхности пленки.

Исследования структуры этих моно- и поликристаллических пленок серебра, проведенные как до, так и после их облучения ионами гелия и результаты этих исследований представлены ниже в последовательности от поликристаллических до монокристаллических образцов пленок двух ориентаций соответственно.

1. ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ СЕРЕБРА

Анализ интегральной интенсивности дифракционного спектра кольцевых электронограмм определил в пленке серебра преимущественную ориентацию плоскости максимальной упаковки (111) параллельно поверхности пленки.

Индекс аксиальной текстуры $\langle 111 \rangle$ имеет величину $P[111] = 16,5$. Это означает, что основную фракцию объема пленки составляют блок-кристаллиты ориентации (220), величиной среднего размера $L_{(220)} = 150$ нм.

На электронограммах кроме основных дифракционных колец структуры ГЦК-решетки (рис.1,а), были выявлены дополнительные экстр-кольца слабой интенсивности (на рис.1,а отмечено стрелкой). Обнаруженные линии слабой интенсивности удалось зарегистрировать и с помощью методов, описанных в работах [11, 12], измерить с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ нм.

Измеренные кольцевые электронограммы были обработаны с помощью программ, описанных в [14, 15]. Рассчитанные периоды идентичности при индцировании дифракционного спектра колец приведены в табл. 1.

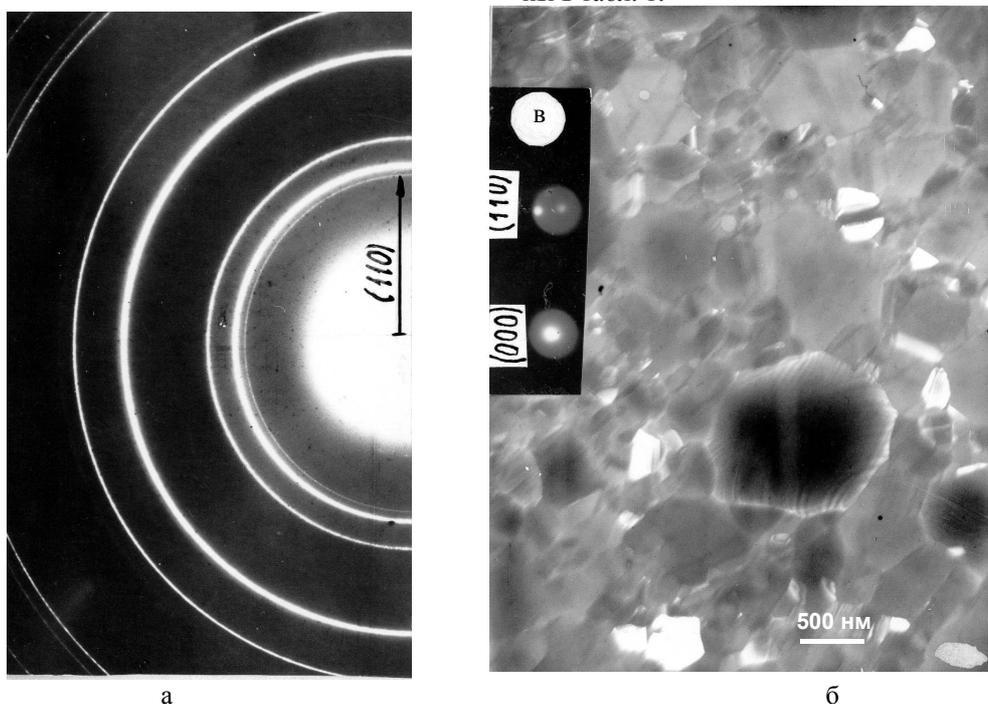


Рис. 1. Электронограмма поликристаллической пленки Ag (а), темнопольная микрофотография пленки в свете отражения рефлексов (110) (б), участок снимка микродифракции отражения экстр-рефлексов

(110) в кольце апертурной диафрагмы диаметром ~4 мкм (в), увел. 4. Микроснимок (в) получен при двукратной экспозиции согласно [13]

Таблица 1

**Векторы обратной решетки (ошибки $\Delta h_j = \pm 1 \cdot 10^{-5}$ нм) и межплоскостные расстояния, нм.
Параметры элементарных ячеек и их погрешности**

| $\frac{hP}{hkl}$ | $\mathbf{H}_{hkl} = 1/d^2, \text{нм}^{-2}$ | $d, \text{нм}$ | $\frac{cF}{hkl}$ | $d, \text{нм}$ |
|---|--|----------------|--|----------------|
| 110 | 0,1601(-2) | 0,24992 | - | - |
| 003 | 0,1795(-1) | 0,23603 | 111 | 0,23603 |
| 112 | 0,2399(-3) | 0,20417 | 200 | 0,20417 |
| 113 | 0,3396(-3) | 0,17160 | - | - |
| 114 | 0,4792(+3) | 0,14446 | 220 | 0,14446 |
| 300 | 0,4802(-7) | 0,14431 | - | - |
| 301 | 0,5002(+1) | 0,14139 | - | - |
| 302 | 0,56002(+1) | 0,13363 | - | - |
| 220 | 0,6403(+9) | 0,12497 | - | - |
| 115 | 0,6587(+10) | 0,12321 | 311 | 0,12321 |
| 303 | 0,6596(+0) | 0,12313 | - | - |
| 221 | 0,6603(-5) | 0,12306 | - | - |
| 222 | 0,7201(-6) | 0,11784 | 222 | 0,11784 |
| 224 | 0,9595(-3) | 0,10209 | 400 | 0,10209 |
| 410 | 0,11206(+8) | 0,09447 | - | - |
| 411 | 0,11405(+11) | 0,09364 | 331 | 0,09364 |
| 412 | 0,12004(+4) | 0,09172 | - | - |
| 414 | 0,14397(+22) | 0,08334 | 422 | 0,08334 |
| 330 | 0,14407(+12) | 0,08331 | - | - |
| $a = 0,49987 \text{ нм}$ $c = 0,70808 \text{ нм}$ $c/a = 1,4165$ $V = 15,322 \text{ нм}^3$ | $\Delta a = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ нм}$ $\Delta c = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ нм}$ $\Delta(c/a) = 1,7 \cdot 10^{-4}$ $\Delta V = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$ | | $a = 0,40849 \text{ нм}$ $\Delta a = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ нм}$ $V = 6,816 \text{ нм}^3$ $\Delta V = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$ | |

Кристаллическая структура высокотекстурированной поликристаллической пленки серебра идентифицирована как гексагональная в деформированной кубической системе в направлении [111].

Для гексагональной ячейки определены межплоскостные расстояния, параметры примитивной ячейки и их погрешности (в табл.1 приведены внизу). При изучении субструктуры и микроструктуры тонких пленок серебра методами электронного микроскопа в темнопольной электронной микроскопии [13] было установлено, что эти аномальные выделения новой фазы состоят из высокодисперсных областей когерентного рассеяния и решетки совпадающих узлов на границах кристаллитов {111}.

С выделениями кристаллитов вторичной фазы связано смещение на 0,3...0,5% пиков дифракционных интенсивных линий на кольцевой электронограмме.

2. ОБЛУЧЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СЕРЕБРА ИОНАМИ ГЕЛИЯ

Облучение полученных поликристаллических пленок серебра ионами гелия с энергией 10 кэВ до доз в диапазоне $1 \cdot 10^{12} \dots 6 \cdot 10^{16}$ ион/см² при комнатной температуре приводит к немоному изменению их микроструктуры. С одной стороны, под воздействием ионного облучения происходит диспергирование блоков-кристаллитов пленки, а с другой – немоному изменяется суммарная плотность

двумерных дефектов (микродройников, дислокаций) внутри матрицы кристаллитов.

На рис.2 приведены зависимости величины среднего размера кристаллитов (кривая 1) и суммарная плотность двумерных дефектов (кривая 2) в кристаллитах в свете отражения (220) темнопольного контраста.

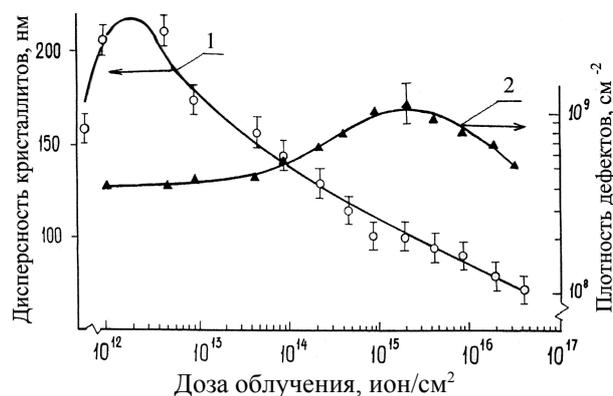


Рис.2. Зависимости изменения величины среднего размера $L_{(220)}$ кристаллитов (1) и суммарной плотности двумерных дефектов в кристаллитах (2) от дозы облучения ионами гелия поликристаллических пленок серебра

Как видно (см. рис.2, кривая 1), величина среднего размера $L_{(220)}$ кристаллитов при малых дозах ионов ($\sim(2 \dots 3) \cdot 10^{12}$ ион/см²) увеличивается, т. е. на

начальной стадии облучения наблюдается радиационно-стимулированный рост кристаллитов в пленке серебра при комнатной температуре. Одновременно заметно возрастает величина индекса аксиальной текстуры, приближаясь к значению $P_{[111]} \sim 20$. При последующей имплантации пленки гелием в диапазоне доз от $1 \cdot 10^{13}$ до $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² величина среднего размера $L_{(220)}$ кристаллитов монотонно уменьшается почти вчетверо (от 200 до 50 нм), т. е. происходит диспергирование кристаллитов поликристаллической пленки. С диспергированием кристаллитов в процессе облучения начиная с дозы $\sim 5 \cdot 10^{13}$ ион/см² примерно на полпорядка увеличивается суммарная плотность двумерных дефектов внутри матрицы кристаллитов, достигая максимума при дозе $2 \cdot 10^{15}$ ион/см² (см. рис. 2, кривая 2). Далее, с повышением дозы облучения плотность двумерных дефектов уменьшается, возвращаясь к уровню, близкому к первоначальному. Начиная с дозы $\sim 1 \cdot 10^{16}$ ион/см² в просвечивающем электронном микроскопе прослеживается процесс формирования и коагуляции газовых микропузырьков по границам зерен и дислокациям. Появляющиеся гелиевые микропузырьки, мигрируя и осаждаясь по границам дефектов в матрице кристаллитов,

способствуют процессу аннигиляции в ней микродвойников, дислокаций и других дефектов. На микрофотографиях, приведенных на рис.3, показана последовательность микроструктурных изменений, индуцированных ионной бомбардировкой He⁺ с энергией 10 кэВ в тонкой поликристаллической пленке серебра.

С выявленными нами закономерностями изменения микроструктуры при воздействии ускоренных ионов инертного гелия, по нашему мнению, хорошо коррелируют закономерности радиационно-индуцированного изменения электросопротивления пленок серебра, установленные ранее авторами [16-18]. В этих работах исследовано изменение электрического сопротивления пленок при облучении их тяжелыми ионами (аргона, криптона, серебра и др.). Было показано, что сопротивление как функция дозы ионного облучения изменяется следующим образом. На начальной стадии облучения при дозах $\sim 1 \cdot 10^{14}$ ион/см² электросопротивление пленки уменьшается до минимума, затем с увеличением дозы облучения наблюдается его рост и выход на насыщение. Дальнейшее ионное облучение приводит к быстрому росту сопротивления до бесконеч-

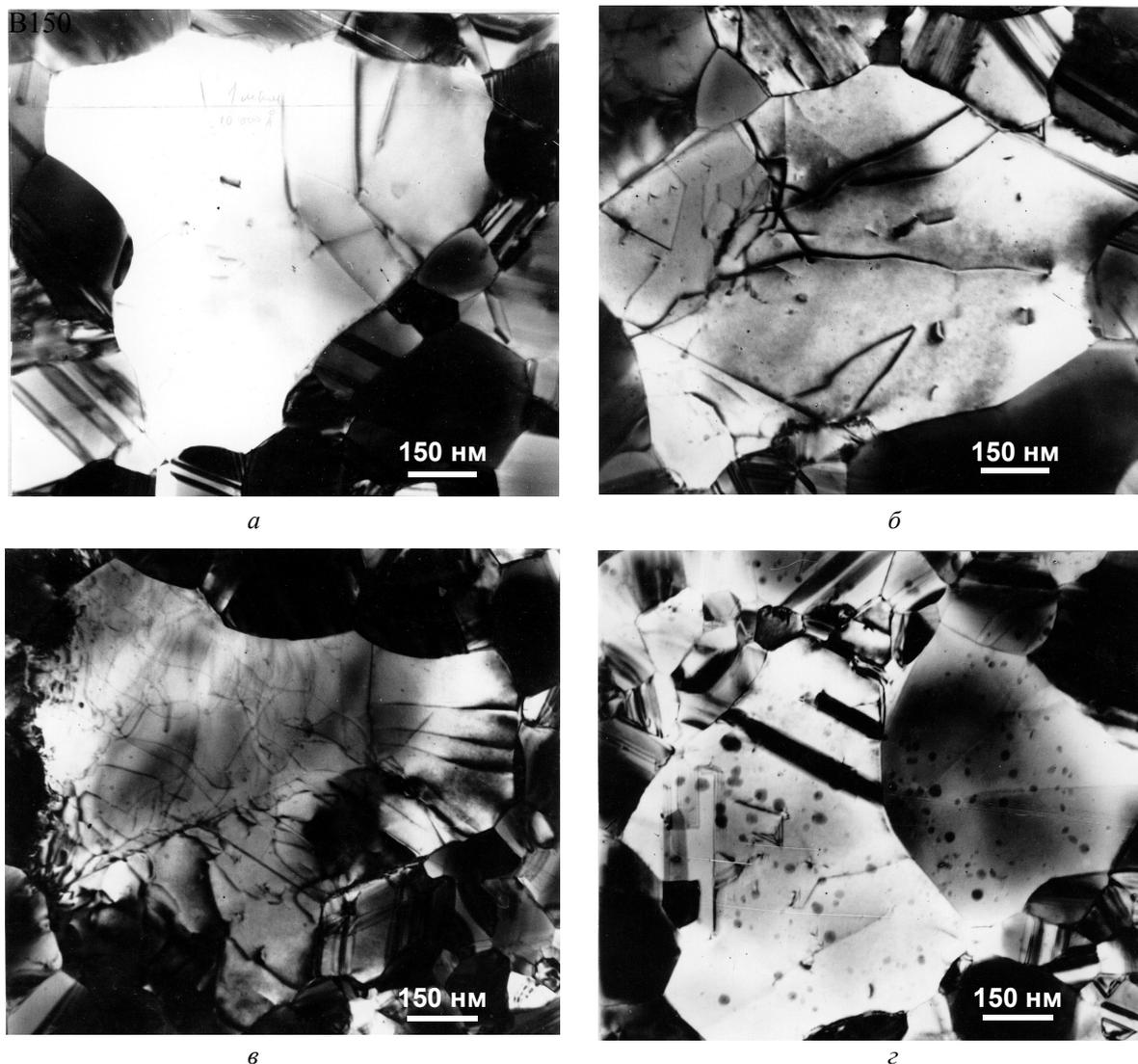


Рис. 3. Светлопольное изображение микроструктуры пленки серебра, доза облучения пленки гелием соответствует интервалу роста двумерных дефектов (см. рис. 2): а – исходная; б – доза $\sim 1 \cdot 10^{14}$ ион/см²;

$v \sim 1 \cdot 10^{15}$ ион/см², на микроснимке видно разрушение одного и того же блок-кристаллита ориентации (022) исходной пленки (а); $z \sim 1 \cdot 10^{16}$ ион/см², соответствует интервалу спада плотности дефектов на рис.2

ной величины, т.е. разрушению тонкой пленки. Увеличение сопротивления пленки при облучении авторами объясняется уменьшением ее толщины из-за распыления ионным пучком, а также образованием в пленке радиационных дефектов (межузельных атомов, газовакансионных комплексов, сверхсжатых газовых пузырьков, блистеров и других видов структурных дефектов). Уменьшение электросопротивления на начальной стадии облучения может быть связано с возрастанием размеров зёрен и с уменьшением количества рассеивающих электроны границ (см. рис.2).

Как показала обработка электронограмм образцов, имплантированных ионами He⁺ до различных доз, наряду с изменениями размеров блоков-кристаллитов и плотности двумерных дефектов в плёнке при облучении наблюдаются также изменения её фазового состояния. Гелий, внедряясь в решетку серебра, приводит к возникновению в ней упругой деформации, ориентированной в направлении нормали [111] к поверхности плёнки, а соответственно и значительных упругих напряжений.

В результате диморфно-кристаллографическая структура поликристаллической «текстурированной» пленки серебра при облучении ионами He⁺ до доз $\sim 5 \cdot 10^{13}$ ион/см² ионно-индуцированной упругой деформацией трансформируется в однофазную гексагональную фазу высокого давления с уменьшением объема элементарной ячейки. При возрастании дозы ионного облучения от $5 \cdot 10^{13}$ до $1 \cdot 10^{15}$ ион/см² параметры и объем элементарной гексагональной ячейки увеличиваются. В кристаллитах пленки серебра при этом образуется высокодисперсная композиционно-структурная неоднородность в виде микродвойников, дислокаций и других структурных дефектов (см. рис. 3).

Повышение дозы ионного облучения до $\sim 1 \cdot 10^{16}$ ион/см² приводит к следующему фазовому переходу кристаллической структуры пленки серебра с увеличением объема решетки вдвое. Решетка кристаллической структуры пленки для этого случая идентифицирована как ромбическая фаза с параметрами элементарной ячейки: $a=0,2879$ нм, $b=0,7057$ нм, $c=0,5004$ нм и объемом $V=10,167$ нм³.

В образцах, имплантированных до доз $\sim 6 \cdot 10^{16}$ ион/см², наблюдаются образование газовых микропузырьков на двумерных дефектах и исчезновение дополнительных дифракционных линий на кольцевых электронограммах. На дифракционной картине отмечаются только дифракционные кольца системы ГЦК-решетки серебра.

Ниже (табл.2) приведены значения межплоскостных расстояний и параметры элементарных ячеек, определенные для различных доз облучения.

Таким образом, было установлено, что эволюционный ход структурных превращений в поликристаллических пленках серебра при облучении их ионами гелия состоит в распаде неравновесных кристаллических фаз, образующихся при конденсации, или в процессе облучения, очищении ее от двумер-

ных дефектов, коагуляции инертного гелия в сверхсжатые микро- и макропузырьки.

3. МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ СЕРЕБРА С ОРИЕНТАЦИЕЙ [111]

Электронограммы монокристаллических тонких пленок серебра, эпитаксиально-сконденсированных в сверхвысоком криогенном вакууме ($P \sim 1 \cdot 10^{-7}$ Па) на плоскости скола (001) слюды, приведены на рис.4,а. Влияние на микроструктуру пленки облучения ионами He⁺ с энергией 10 кэВ в диапазоне доз $4 \cdot 10^{16} \dots 5 \cdot 10^{17}$ ион/см² при $T \sim 293$ К показано на рис.4, б, в и г.

3.1. СТРУКТУРА ПЛЕНКИ СЕРЕБРА ПРОЕКЦИИ [111]

По данным электронно-микроскопических исследований в объеме монокристаллических пленок, сконденсированных на слюде, наблюдается развитая дислокационная структура. Вероятно, это связано с малой энергией дефектов упаковки в серебре (типа двойников), образующихся в плёнке в больших количествах в процессе её эпитаксиального роста на плоскости скола слюды. Кроме этого, электронограммы пленки серебра проекции [111] содержали отражения, которые не могут быть объяснены геометрией этой решетки (см. рис.4,а), что позволило говорить об образовании при конденсации второй фазы [19]. На дифракционной картине, как видно из рисунка, наряду с рефлексами {022} и {224} высокой интенсивности, которые отражают гексагональную сетку зоны с осью [111], наблюдаются дополнительные менее интенсивные рефлексы, а также экстра-рефлексы слабой интенсивности, расположенные на пространственных тяжах.

Дополнительные рефлексы средней интенсивности разрешены структурным фактором hP и отражают гексагональную сетку зоны с осью [001] и периодом $a_h=0,2887$ нм, связанным с периодом кубической гранецентрированной структуры соотношением $a_h=a_c/\sqrt{2}$.

Экстра-рефлексы малой интенсивности, располагающиеся на пространственных тяжах, разрешены структурным фактором cF и соответствуют дифракции электронов от двойников (двойники имеют те же межплоскостные расстояния, что и матричный кристалл серебра). Линейный размер двойниковых прослоек, как показали электронно-микроскопические исследования, достигает $\sim 100 \dots 200$ нм. По данным дифракционного (темнопольного) контраста можно заключить, что толщина отдельных двойников примерно на порядок меньше.

Таким образом, структура тонкой пленки серебра, сконденсированной на ориентированной подложке скола слюды, имеет двухфазное слоистое, кристаллическое строение. Это подтверждают экстра-рефлексы на электронограмме (см. рис. 4,а), свидетельствуя о существовании наряду с ориентированным слоем кубического гранецентрированного серебра новой гексагональной модификации фазы. Для этой фазы определены параметры элементарной ячейки: $a=0,2887$ нм и $c=0,478$ нм, $c/a=1,656$. Полу-

ченный комплекс данных позволяет сделать заключение о присутствии в кристаллической структуре тонких пленок серебра двух фаз – ГЦК и ГПУ [19].

Таблица 2

Изменение параметров кристаллических фаз в поликристаллических пленках серебра, облученных ионами гелия с энергией 10 кэВ при температуре T=293 К в диапазоне доз от $1 \cdot 10^{13}$ до $6 \cdot 10^{16}$ ион/см²

| hkl | Межплоскостные расстояния (d_{hkl}), нм $\Delta d = (\pm 1) \cdot 10^{-5}$ | | | | сF |
|-------------------|--|--|--|--|-----|
| | Q= $1 \cdot 10^{13}$ ион/см ² | Q= $1 \cdot 10^{14}$ ион/см ² | Q= $1 \cdot 10^{15}$ ион/см ² | Q= $6 \cdot 10^{16}$ ион/см ² | |
| 100 | 0,24938 | 0,24953 | 0,25008 | - | |
| 101 103 | 0,23518 | 0,23557 | 0,23577 | 0,23610 | 111 |
| 102 | 0,20366 | 0,20395 | 0,20421 | 0,20447 | 200 |
| 103 | 0,17107 | 0,17140 | 0,17110 | - | |
| 110 104 | 0,14411 | 0,14122 | 0,14419 | 0,14449 | 220 |
| 111 005 | 0,14120 | 0,14122 | - | - | |
| 112 | 0,13336 | 0,13344 | - | - | |
| 200 | 0,12478 | 0,12481 | - | - | |
| 201 113 105 | 0,12293 | 0,12297 | 0,12291 | 0,12323 | 311 |
| 202 006 | 0,11766 | 0,11774 | 0,11761 | 0,11798 | 222 |
| 204 | 0,10198 | 0,10200 | 0,10188 | 0,10217 | 400 |
| 210 | 0,09434 | 0,09439 | - | - | |
| 211 205 107 | 0,09284 | 0,09358 | 0,09342 | 0,09376 | 331 |
| 212 116 | 0,09045 | 0,09119 | 0,09108 | - | |
| 213 | - | 0,08758 | - | - | |
| 300 214 108 | 0,08249 | 0,08324 | 0,08313 | 0,08343 | 422 |
| | a=0,28819 нм c=0,70599 нм c/a=0,24497 V=5,078 нм ³ | a=0,28834 нм c=0,70641 нм c/a=0,24499 V=5,086 нм ³ | a=0,28791 нм b=0,70576 нм c=0,50038 нм V=10,167 нм ³ | a=0,4087(1) нм V=6,8267 нм ³ | |

3.2 РАДИАЦИОННЫЙ РАСПАД СТРУКТУРЫ В ПЛЕНКЕ ПРОЕКЦИИ [111]

Облучение пленок серебра при T~293 К сепарированным пучком ионов He⁺ с энергией 10 кэВ в направлении ориентаций [111] || [001] в интервале доз (1...4)·10¹⁶ ион/см², соответствующему участку уменьшения плотности дефектов на рис. 2, кривая 2, приводит к структурным изменениям кубической и гексагональной фаз, электронограммы которых показаны на рис.4,а и б. При этом происходит следующее. Рефлексы как сильной, так и средней интенсивности азимутально размываются в текстурные тяжи, что отражает диспергирующее действие ионного облучения в указанном диапазоне доз - их появление на электронограмме пленки говорит о

переходе монокристалла в поликристалл с сильной разориентацией блок-кристаллитов.

В диапазоне доз $\sim(4...10) \cdot 10^{16}$ ион/см² на электронограммах (см. рис.4,в) наблюдаются две системы рефлексов: сплошные кольца и гексагональная сетка точечных рефлексов, интенсивность которых заметно уменьшилась по сравнению с исходным образцом. При дальнейшем увеличении дозы ионного облучения все дополнительные рефлексы исчезают, на электронограммах остаются только дифракционные кольца, отвечающие кристаллической структуре ГЦК-решетке серебра (см. рис. 4,г).

Таким образом, электронографически (см. рис. 4, а-г) прослеживается радиационный распад монокристаллической структуры пленок серебра проекции [111] при облучении ионами He⁺ с энергией 10 кэВ в диапазоне доз $4 \cdot 10^{16} \dots 5 \cdot 10^{17}$ ион/см². При

воздействии ионного облучения гелием структура

неравновесной гексагональной фазы распадается и переходит в ГЦК-решетку.

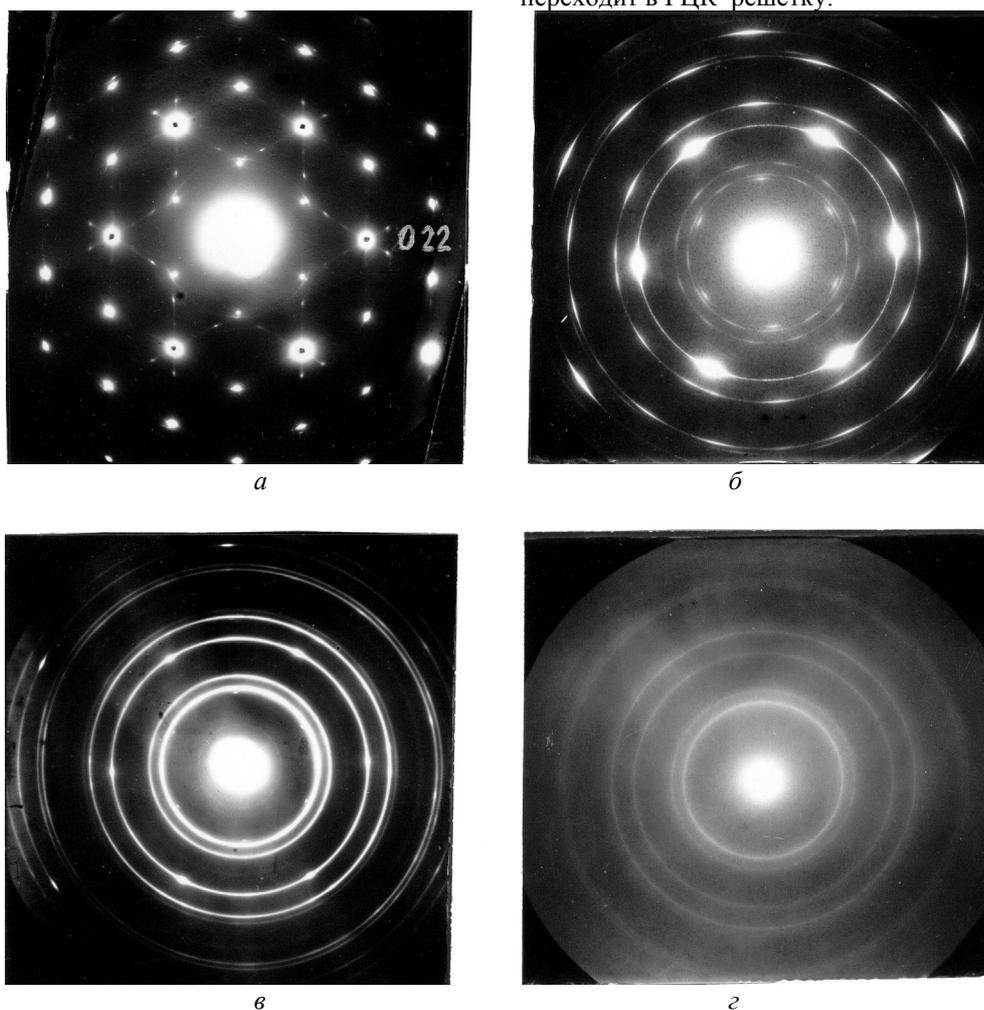


Рис. 4. Структурные превращения в пленке серебра проекций [111] в функции дозы ионного облучения He^+ ($E=10$ кэВ): а - исходная структура, точками отмечены отражения $\{022\}$ оси проекции от направления [111]; б - доза облучения $\sim 4 \cdot 10^{16}$ ион/см²; в $\sim 1 \cdot 10^{17}$ ион/см²; г $\sim 5 \cdot 10^{17}$ ион/см²

ВЫВОДЫ

1. Результаты выполненных исследований подтверждают данные, полученные ранее другими авторами о том, что при конденсации тонких пленок серебра в сверхвысоком криогенном вакууме как в поликристаллической, так и в мозаично-монокристаллической пленках определенной ориентации (в данном случае в направлении оси нормали [111] к плоскости (111)) наблюдается образование новой модификации гексагональной фазы. Малая интенсивность дифракционных рефлексов этой фазы в электронограммах по сравнению с рефлексами от преобладающей ГЦК-фазы, а также данные темнопольной электронной микроскопии свидетельствуют о её малой объёмной доле в пленке. Регистрация и расшифровка этих рефлексов, на наш взгляд, является первым надежным доказательством наличия модификации этой фазы в тонких пленках серебра.

2. Имплантация гелия в плёнки серебра, содержащие гексагональную модификацию фазы, не приводит к увеличению объёмной доли последней в плёнке. В условиях радиационного воздействия на

начальных этапах облучения происходит её перестройка, с увеличением дозы имплантации гексагональная фаза трансформируется в кубическую гранецентрированную структуру.

3. Облучение пленок серебра с гранецентрированной структурой решетки ионами инертного газа, как и в случае других исследованных металлов [20], не вызывает перестройки кристаллической структуры матрицы. Основным результатом такого облучения сводится к значительному дроблению микрозёрен поликристаллических пленок, к дроблению блоков монокристаллических и превращению их в мелкокристаллитные поликристаллические плёнки.

Данная работа была поддержана внутриуниверситетским грантом БелГУ, № ВКГ-030-04.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Sagel. *Tabellen zur Rontgenstrukturanalyse*. Berlin, 1958.
2. Л.И. Миркин *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов*. М.: «Наука», 1981, 496 с.

3. П.Д. Данков и др. // Докл. АН СССР. 1948, т.59, с.113.
4. А.И. Бублик. Электронографическое исследование тонких пленок серебра // Докл. АН СССР. 1954, т.95, с.521.
5. Н. Konig. Darmstadt Hexagonales Silber // *Angew. Chem.* 1958, v.Bd. 70, p.110.
6. K. Bahadur, P.V. Sastu. On the extra reflections electron diffraction patterns from thin evaporated films of some of the face-centred cubic metals // *Proc. Phys. Soc.* 1961, v. 78, p. 594.
7. D.W. Pashley, M.J. Stowell. Electron microscopy and diffractions of twinned structures in evaporated films of gold. // *Phil. Mag.* 1963, v. 6, p.1605.
8. П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пешли, М. Уэлан. *Электронная микроскопия тонких кристаллов.* М.: «Мир», 1968, 576 с.
9. М.И. Новгородова, А.И. Горшков и др. Новые структурные модификации серебра // Докл. АН СССР. 1978, т.243, с.1289-1291
10. В.Г. Дзенковский, И.С.Мартынов, В.Ф. Рыбалко, Г.Д. Толстолуцкая. Сочетание методов ОР и ПЭМ при исследовании тонкопленочных образцов. // *ВАНТ. Серия ФРП и РМ.* 1987, в. 3(4), с. 68-70.
11. Б.К. Вайнштейн. *Структурная электронография.* М.: «Изд. АН СССР», 1956, с. 48,88.
12. К. Эндрюс, Д. Дайсон, С. Клоунс. *Электронограммы и их интерпретации.* М.: «Мир», 1971, 256 с.
13. П.А. Панчева, Б.Т. Бойко. Метод микропучка в темнопольной электронной микроскопии для определения объема и формы кристалликов // *Заводская лаборатория.* 1972, т.5, с.552.
14. В.П. Серых. *Поликристалл. Комплекс программ для структурного анализа поликристаллов:* Препринт ХФТИ 85-5. М.: ЦНИИАтоминформ, 1985.
15. В.П. Серых. // *Заводская лаборатория.* 1993, т. 9, №4, с. 42-43.
16. V. Teodosic, Resitivity of thin silver layers during Heavy-Ion Irradiation // *Appl. Phys. Letters.* 1968, v.9, p.209.
17. V. Navinsek, G.Carter // *Appl. Phys. Letters.* 1968, v.10, p.91.
18. Л.П. Тищенко, Т.П. Перегон, Я.М. Фогель, А.Л. Серюгин, И.С. Мартынов. Образование и отжиг дефектов, возникающих в тонких пленках серебра, облученных ионами гелия // *Атомная энергия.* 1974, т. 37, в. 3, с. 246-247.
19. Л.С. Палатник, И.И. Папиоров. *Ориентированная кристаллизация.* М.: «Металлургия», 1964, с. 404
20. V.F. Zelenskij, I.M.Nekudov, I.S.Martynov, A.N.Morozov, S.V.Pistryak and V.F.Rybalko // *Rad. Effects Defects in Solid.* 1990, v.115, p.31.

РАДІАЦІЙНЕ ПЕРЕТВОРЕННЯ ГЕКСАГОНАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ СРІБЛА В КУБІЧНУ ПРИ ОПРОМІНЕННІ ІОНАМИ ГЕЛІЮ

І.С. Мартынов, В.В. Красильников, І.М. Перепьолкін, В.В. Ружицький, Яссер Ель Генді

Методами структурної електронографії та просвічувальної електронної мікроскопії показано існування в плівках срібла товщиною 100 нм, що утворюються при напилі на надвисокому вакуумі на сколах NaCl, кварцевому склі та слюді нерівноважної гексагональної фази з періодами $a=0,288(1)$ нм і $c=0,471(1)$ нм. Фаза стабільна при відпалі до $T=673$ К та при опроміненні іонами He^+ з енергією 7...10 кеВ до доз $\leq 1 \cdot 10^{17}$ іон/см². При перевищенні вказаної величини дози вона трансформується в ГЦК-фазу з періодом $a=0,40847(36)$ нм. Цьому передують подрібнення кристалітів плівки до величини 50...100 нм, зниження в них густини двовимірних дефектів та утворення газових бульбашок.

RADIATION TRANSITION OF HEXAGONAL SILVER TO CUBIC ONE UNDER IRRADIATION BY HELIUM IONS

I.S. Martynov, V.V. Krasil'nikov, I.N. Perepelkin, V.V. Ruzhitsky, Yasser El' Gendy

It is shown by the methods of structure electronography and transmission microscopy that a hexagonal nonequilibrium phase of silver with periods $a=0,288(1)$ nm and $c=0,471(1)$ nm and other polytypes are created on chips of NaCl crystal and glist in superhigh cryogenic vacuum by condensation of silver films of 100 nm thickness on optical quartz glass. The phase is stable under heating up to $T=673$ K and irradiating by helium ions of 7...10 keV energy up to the dose of $1 \cdot 10^{17}$ ion/cm². It is transformed to the cubic phase with period $a=0,40847(36)$ nm when irradiated by the dose beyond this value. Breaking blocks-crystallites of size up to 50...100 nm and decreasing two-dimensional their defects and forming gas micro bubbles foregoes to the transformation.