

Дослідження довели, що самоподібні цифрові підписи мають підвищену стійкість до багатьох видів спотворень, таких, як фільтрування, компресія, масштабування і обрізання.

1. Наконечний А.Й. *Теорія малохвильового перетворення та її застосування*. – Львів, 2001. 2. Cox I, Miller M.L.. “A review of watermarking and the importance of perceptual modeling”. In *Proc. of SPIE Human Vision and electronic imaging 11*. V. 3016, P. 92 – 99. – 1997.

УДК 532.536

П.І. Скоропад, С.П. Яцишин, Р.П. Гамула
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра “Інформаційно-вимірювальна техніка”

АНАЛІЗ РАДІАЦІЙНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ МЕТАЛЕВИХ АМОΡФНИХ СТОПІВ

© Скоропад П.І., Яцишин С.П., Гамула Р.П., 2002

Аналізується радіаційна стабільність термоелектродів з металевих аморфних стопів.

Radiation stability of metallic amorphous alloys thermoelectrodes is investigated.

Відомо, що при бомбардуванні твердих тіл іонами виникають такі явища, як пружні та недружні співударяння зі зв'язаними електронами речовини; пружні та недружні співударяння з ядрами, а також різного роду випромінювання, що супроводжують рух частинок в речовині. Через неістотність, в діапазоні енергій, що нас цікавлять, впливу процесів недружного співударяння з ядрами речовини та процесів пружного розсіювання на зв'язаних електронах, обмежимося аналізом лише двох процесів: недружного співударяння зі зв'язаними електронами досліджуваних матеріалів та пружного співударяння з ядрами.

Отже, швидкі іони, розсіюючись на атомах речовини, що опромінюється, під час ядерного гальмування віддають їм частину своєї кінетичної енергії. Якщо передана енергія незначна, то в матриці досліджуваних металевих аморфних стопів (МАС) виникають локальні неоднорідності (аналоги точкових дефектів). Якщо ж передана енергія значно перевищує енергетичний поріг зміщення атома E_d , то атом, що його було вибито на початку, рухаючись, сам стає джерелом неоднорідностей на своєму шляху, котрі можуть змінюватися в часі внаслідок відпалу, скупчення тощо.

Гальмуючись, розсіяні іоном електрони передають свою енергію електронам провідності в області, що обмежується радіусом близько десятка міжатомних віддалей відносно траєкторії руху (треку). Густина енергії електронів тут, за оцінками, приблизно 100 кДж/см^3 , а це орієнтовно відповідає тискові в 10^{11} Па , що і викликає, мабуть, стійкі напруження в матриці поблизу треку.

Для нас важливо знати не лише як зміняться властивості опромінених МАС, але й товщину модифікованого шару. Згідно з [1] глибина проникнення іонів у матеріал може бути встановлена через їх середній пробіг:

$$\overline{R_1}(E) = \int_0^E \frac{dE'}{NS(E')} = \int_0^E \frac{dE'}{N[S_e(E') + S_n(E')]} \quad (1)$$

де E – енергія; N – кількість атомів в одиниці об'єму; $S_{e,n} = -(1/N)(dE/dx)_{e,n}$ – гальмівна здатність, відповідно, електронна та ядерна; dE/dx – питомі втрати енергії на одиницю довжини.

Проте практичний інтерес у нашому випадку становить проекція середнього пробігу на напрямок, перпендикулярний до поверхні зразка-мішені R_p , та його середнє квадратичне відхилення $\Delta R_p^2 = \overline{R_p^2} - \overline{R}^2$. Так, за $\overline{R_p}$ можемо судити про глибину, на яку проникають іони, а за ΔR_p^2 – про товщину шару, в якому на цій глибині вони сконцентровані. Використовуючи теоретичні положення, в основі яких лежать роботи Лінхарда-Шарфа-Шіотта [2], можна отримати значення повного пробігу R іонів. Враховуючи дані, наведені в [3], маємо змогу одержати точніші числові значення.

Для визначення зміни концентрації домішки по глибині для розподілу Гаусса використовують залежність:

$$N(x) = \left[N(0) / \sqrt{2\pi} \cdot \Delta R_p^2 \right] \cdot e^{-(x - \overline{R_p})^2 / 2\Delta R_p^2} \quad (2)$$

де $N(0)$ – інтегральна доза на 1 см^2 .

Аналіз наведеної залежності показує, що максимальна концентрація іонів при $x = \overline{R_p}$ та стрімко зменшується, якщо $\overline{R_p} < x < \overline{R_p}$.

При опроміненні аморфної матриці важкими частинками високих енергій домінуючим механізмом утворення структурних пошкоджень є каскади атом-атомних співударень. Теоретичні викладки свідчать, що просторовий розподіл та енергетичний спектр первинно вибитих атомів не є однорідними навіть для опромінення частинками однієї енергії [4]. На жаль, експериментальні дослідження цього явища поблизу треку швидкої частинки досить проблематичні.

За період існування ($\approx 10^{-13} \text{ с}$) каскадів утворюється цілий спектр радіаційно стимульованих пошкоджень. Кожен каскад можна представити як набір окремих ланцюжків заміщення, що транспортують атоми з його середини на край. Отже, поблизу первинно вибитого атома виникає область пошкодження, що утворюється двома зонами – збідненою (аналогічна до зони з підвищеною концентрацією вакансій) та збагаченою (аналогічна до зони з підвищеною концентрацією міжвузлових атомів або міжвузлових кластерів). Отже, вивчення трансформування структурних неоднорідностей досліджуваних матеріалів ставить проблему вивчення процесів їх відпалу. Зокрема, термічний відпал, що визначається термічно активованими процесами взаємодії дефектів між собою, має істотне значення лише при досить високих температурах. Що стосується радіаційного відпалу, то він визначається спонтанною рекомбінацією і від температури опромінення не залежить. Так, вакансія та міжвузловий атом анігілюють, зближуючись на характерну для кожної конкретної матриці критичну віддаль. Характер перебігу цих процесів і має домінуючий вплив на структурний стан матеріалу після опромінення.

Для нашого випадку важливою є температура опромінюваного зразка, підвищення якої істотно не впливає на високоенергетичні траєкторії, а, натомість, локалізує низькоенергетичні, що сприяє їх сепарації. Активізація кінетики процесів відпалу спричиняється до того, що в субкаскадах залишаються лише крупні кластери центральної локалізації, а рухливіші периферійні неоднорідності припиняють своє існування, що створює сприятливі передумови для розділення каскадів, а як наслідок – гомогенізації структурного стану матриці.

Слід особливо відзначити, що в каскаді атом-атомних співударянь домінуюча частка енергії виділяється у вигляді тепла, а це надає дифузійний характер переносу. Так, первинно вибитий атом, переміщуючись від одного спричиненого ним зміщення до іншого, здійснює стрибки в довільних напрямках, середня довжина яких може бути оцінена згідно з середньою віддаллю між зміщеннями в збідненій зоні. Знаючи середню довжину стрибка та час існування каскаду, можемо визначити динамічну активність мігруючих атомів та їх середнє зміщення. Переміщення атомів у динамічному режимі може також здійснюватися ланцюжками фокусованих заміщень, що адекватно переміщенню атома на одну довжину ланцюжка. Отже, інтенсивність перенесення атомів визначається як зміщуючими, так і заміщуючими співударяннями (динамічне перемішування в каскаді), знаючи їх частоту та довжину стрибка, аналогічно до чинника дифузії в моделі випадкових переміщень, можна визначити чинник динамічного перемішування в каскаді:

$$\Delta_{\text{ДПК}} = \frac{(\overline{R_B^2} + \overline{R_3^2})}{6} N_3, \quad (3)$$

де $\overline{R_B^2}$ – середня довжина вільного пробігу вибитого атома; $\overline{R_3^2}$ – середня довжина вільного пробігу заміщеного атома; N_3 – середня кількість зміщень на атом за 1 с.

Важливо також відзначити, що N_3 визначається не лише параметрами матриці, але й температурою середовища. Так, чим вища температура, тим коротший ланцюжок. Тому зрозумілим є факт зростання $\Delta_{\text{ДПК}}$ із зростанням енергії прискорених частинок та зменшення його із зростанням температури зразка. Факт наявності в аморфних структурах процесів динамічного перемішування в каскаді спричиняє, на відміну від звичайної теплової дифузії, просторову гомогенізацію структурних неоднорідностей, що відіграє дуже важливу роль в стабілізації електрофізичних параметрів досліджуваних матеріалів.

Вважають, що (під час еволюції каскадних процесів) після кількох сотень співударянь за час $10^{-13} \dots 10^{-12}$ с в середовищі каскаду розподіл атомів за енергіями відповідає максвелловому, а отже, подальше охолодження може описуватися законами класичної теплопровідності. Проте, як відомо, теорія класичної теплопровідності може застосовуватися, якщо тривалість процесу не менша за 10^{-12} с. Тому для визначення середньої температури теплового піку припустимо, що вся енергія первинно вибитого атома E_0 розподіляється між атомами в просторі V_0 , а отже, шукана температура визначатиметься такою залежністю:

$$\overline{T} = T_c + \frac{2}{3} \frac{E_0}{k V_0 n}, \quad (4)$$

де T_c – початкова температура середовища; $V_0 = (4/3)\pi r^3$; r – радіус зони розігріву; n – ядерна густина.

Якщо енергії незначні – радіус зони розігріву еквівалентний середньому проективному пробігові іона відповідної енергії в конкретному середовищі. Якщо ж, до цього, тривалість опромінення перевищує 10^{-6} с, то для розрахунків може застосовуватися класичне рівняння теплопровідності для тонкого джерела тепла.

Для визначення структурної відірності МАС до впливу атомних зміщень, викликаних опроміненням, прийmemo як структурний параметр досліджуваних матеріалів чинник дальнього порядку Ψ , кількісне значення якого можна встановити, виходячи з таких міркувань. Якщо прийmemo (розглядається випадок, коли в аморфній матриці наявні найпоширеніші впорядковані включення типу A_3B з кристалічною структурою $L1_2$), що N_A – кількість атомів сорту A в β - позиціях кристалічного включення, що складається всього з N атомів, то N_{\max} – максимальна кількість атомів сорту A , котра може бути розташована в “некоректних” позиціях, визначається із залежності: $N_{\max} = (3/16)N$. Тоді чинник дальнього порядку Ψ становить: $\Psi = 1 - (16N_A/3N)$ і його числове значення може змінюватися від нуля до одиниці (відповідно для розвпорядкованих та впорядкованих структурних станів). У стані рівноваги при низьких температурах Ψ прямує до одиниці, однак процеси гартування, холодної деформації та опромінення можуть спричинити зміну значення цього параметра.

Застосувавши теорію швидкостей реакцій до реакції впорядкування, в [5] отримали вираз для швидкості впорядкування:

$$\frac{d\Psi}{dt} = \nu \cdot \exp(-U/kT) \left\{ \frac{3}{16}(1-\Psi)^2 - \left[\Psi + \frac{3}{16}(1-\Psi)^2 \right] \cdot \exp\left(-\frac{V_0\Psi}{kT}\right) \right\}, \quad (5)$$

де t – час; ν – частота спроб стрибків; U – енергетичний поріг обміну місцями пари атомів; V_0 – енергія впорядкування.

Слід також враховувати, що при опроміненні атомні зміщення можуть різко збільшувати концентрацію структурних неоднорідностей щодо термічно рівноважного значення, особливо при температурах, що становлять менше ніж половину абсолютної температури топлення.

Виконаний аналіз дає змогу стверджувати, що опромінення може як посилювати впорядкування, так і спричинити розвпорядкування. Головні механізми розвпорядкування при опроміненні такі:

- а) атомна перебудова в теплових піках [6];
- б) послідовності заміщувальних зіштовхувань [7];
- в) піки пластичної деформації [8];
- г) закриття каскадів у вакансійні петлі [9];
- д) невпорядкована рекомбінація [10].

Отже, розвпорядкування під час опромінення можна трактувати як серію актів, що включають один чи кілька вказаних вище елементарних механізмів. Якщо припустити, що в майже впорядкованому структурно утворенні виникають локальні невпорядковані включення, то зміна в часі невпорядкованого обсягу може бути представлена такою залежністю: $dV = -V(NV_z dt)$, де N – кількість зон, що утворюються в одиничному обсягові за одиницю часу, V – обсяг впорядкованого матеріалу на одиницю обсягу в момент часу t , а V_z – середній обсяг розвпорядкованої зони. Тоді усереднений за обсягом ступінь впорядкованості в матеріалі, який містить розвпорядковані включення $\Psi(t)$, може бути визначений

за об'ємними частками матеріалу в зонах зі ступенем впорядкованості Ψ_z та у матриці зі ступенем впорядкованості Ψ_0 . Отже, зміну усередненого ступеня впорядкованості в матеріалі можна подати такою залежністю:

$$\Psi(t) = \Psi_z + (\Psi_0 - \Psi_z) \exp(-N v_z t). \quad (6)$$

Для цілком розвпорядкованих включень швидкість розвпорядкування становить:

$$d\Psi/dt = -(n v_z) K \Psi. \quad (7)$$

де K – швидкість введення пошкоджень (зміщень/(атом·с)); n – кількість зон, що утворюються в одиниці обсягу за час опромінення дозою, яка становить одне зміщення на атом.

За низьких температур швидкість розвпорядкування (7) значно перевищує швидкість впорядкування (5), а при високих – навпаки. При проміжних температурах встановлюється квазістаціонарний стан часткового впорядкування, коли швидкість розвпорядкування врівноважується швидкістю процесів впорядкування.

1. Кумахов М.А., Комаров Ф.Ф. *Энергетические потери и пробег ионов в твердых телах.* – Минск, 1979. 2. Пранчявичюс Л., Дудонис Ю. *Модификация свойств твердых тел ионными пучками.* – Вильнюс, 1980. 3. Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Темкин М.М. *Таблица параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей.* – Минск, 1980. 4. Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Темкин М.М. *Пространственное распределение энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах.* – М., 1985. 5. Dienes D.J. *Kinetics of order-disorder transformations // Acta Metall.* – 1955. – №3. – P. 549–557. 6. Seitz F. *On the disordering of solids by action of fast massive particles // Disc. Faraday Soc.* – 1949. – №5. – P. 271–291. 7. Kinchin G.H., Pease J. *The mechanism of the irradiation disordering of alloys // J. Nucl. Energy.* – 1955. – №1. – P. 200–202. 8. Seitz F., Koehler J.S. *Theory of radiation effects in solids // Solid State Physics.* – 1956. – №2. – P. 360–348. 9. Jenkins M.L., Wilkens M. *Transmission electron microscope studies of displacement cascades in Cu₃Au: II. Experimental investigation of cascades produced by Cu⁺ ions // Phil. Mag.* – 1976. – №34. – P. 1155–1167. 10. Carpenter G.J.C., Schulson E.M. *The disordering of Zr₃Al by 1 MeV electron irradiation // J. Nucl. Mater.* – 1978. – №23. – P. 180–189.