

# Распыление металлов при ионно-электронном облучении

Ю. В. Мартыненко<sup>1)</sup>, С. Н. Коршунов, И. Д. Скорлупкин

Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 1 ноября 2013 г.

Обнаружено, что вопреки общепринятому представлению одновременное облучение ионами  $\text{Ag}^+$  (15 кэВ) и электронами (2.5 кэВ) при температурах выше  $0.5T_m$  ( $T_m$  – температура плавления) вызывает значительно большее распыление металлов Cu, Ni и стали, чем облучение только ионами  $\text{Ag}^+$ . Эффект нарастает с ростом температуры. При  $T = 0.7T_m$  коэффициенты ионно-электронного распыления превышают коэффициенты распыления только ионами  $\text{Ag}^+$  более чем в 2 раза. Эксперименты по изучению сублимации меди показали, что при нагреве образца электронным пучком скорость сублимации больше, чем при нагреве в электровакуумной печи. Обнаруженные эффекты объясняются возбуждением электронами адатомов (выступающих над поверхностью атомов, которые создаются ионной бомбардировкой). Возбужденные адатомы имеют меньшую энергию связи с поверхностью и легче распыляются.

DOI: 10.7868/S0370274X13240193

**Введение.** Обычно полагают [1], что облучение электронами килоэлектронвольтных энергий не влияет на распыление и другие процессы при взаимодействии ионов с металлами. Дело в том, что электронные возбуждения в металлах, создаваемые при облучении такими электронами, релаксируют в результате оже-процессов за времена  $\sim 10^{-15}$  с [2, 3], значительно меньше периода колебаний атомов твердого тела ( $\sim 10^{-13}$  с) и времени развития каскада атомных столкновений ( $\sim 10^{-13}$  с), который и приводит к распылению твердых тел ионной бомбардировкой. Однако наши работы [2, 3] продемонстрировали влияние одновременного облучения электронами на распределения имплантированных ионов по глубине проникновения в металлы. Это не укладывалось в существовавшие ранее представления о возможном влиянии одновременного облучения электронами на процессы, происходящие при ионной имплантации в металлы.

**Методика эксперимента.** В данной работе изучалось распыление образцов из меди (марки М1, 99.9%), никеля (НП-1, 99.9%) и нержавеющей стали 12Х18Н10Т ионами  $\text{Ag}^+$  с одновременным облучением пучком электронов. Ионно-электронное облучение мишеней проводилось на ускорителе ИЛУ [4] с масс-сепарацией ионов (рис. 1). В его приемной камере были размещены электронная пушка и держатель образцов с омическим нагревателем. Электронная пушка крепилась к фланцу приемника ионов под углом  $30^\circ$  к оси ионного пучка, перпендикулярной

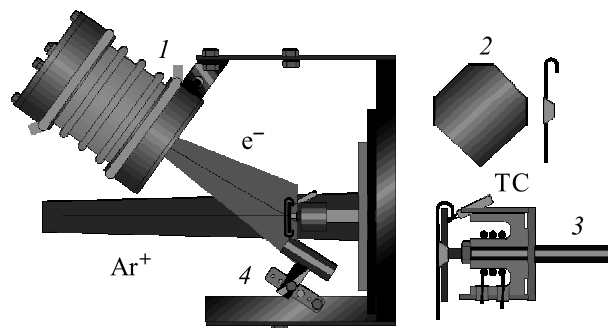


Рис. 1. Схема эксперимента по распылению образцов ионами  $\text{Ag}^+$  с одновременным облучением электронами: 1 – электронный источник, 2 – образец с термопарой (ТС), 3 – держатель образцов с омическим нагревателем, 4 – цилиндр Фарадея

поверхности образца. Плотность ионного тока регистрировалась с помощью специальной реперной пластины, расположенной на диафрагме перед образцом, а плотность электронного тока – с помощью цилиндра Фарадея, установленного непосредственно вблизи образца. Наряду с разогревом образцов при воздействии ионного и электронного пучков омический нагреватель открытого типа позволял проводить дополнительный нагрев мишеней до температуры  $800^\circ\text{C}$ . Температура измерялась платиновородиевой термопарой, прикрепленной к образцу.

Специальной формы плоские образцы толщиной 0.5 мм (медь, сталь 12Х18Н10Т) и 0.3 мм (никель) с площадью распыляемой поверхности  $\sim 5\text{ см}^2$ , предварительно подготовленные стандартными методами механической и электролитической полировки и

<sup>1)</sup>e-mail: martyn@nfi.kiae.ru

отожженные в вакууме  $10^{-3}$  Па при температурах  $T = 800^\circ\text{C}$  в течение 15 мин (медь) и  $900^\circ\text{C}$  в течение 60 мин (никель, сталь 12X18H10T), устанавливались на плоскую подложку держателя образцов. Подложка находилась на расстоянии  $\geq 10$  см от элементов приемника ионов с целью максимального уменьшения количества перепыленного на образец вещества. Конструкция образца исключала облучение подложки ионами и электронами.

В экспериментах были использованы следующие параметры ионно-электронного облучения: ионы  $\text{Ar}^+$  (энергия  $E_i = 15$  кэВ, доза  $D_i = (2-5) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ , плотность тока  $j_i = (40-200) \text{ мкА/см}^2$ ) + электроны  $e^-$  (энергия  $E_e = 2.5$  кэВ, доза  $D_e = (1-5) \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ , плотность тока  $j_e = (150-1500) \text{ мкА/см}^2$ ). Температура образцов в процессе ионно-электронного облучения варьировалась в пределах от  $300$  до  $800^\circ\text{C}$ .

Измерение коэффициента распыления осуществлялось весовым методом с помощью электронных весов Sartorius CPA225D, имеющих цену деления  $10^{-5}$  г.

**Результаты эксперимента.** На рис. 2 представлены температурные зависимости коэффициента

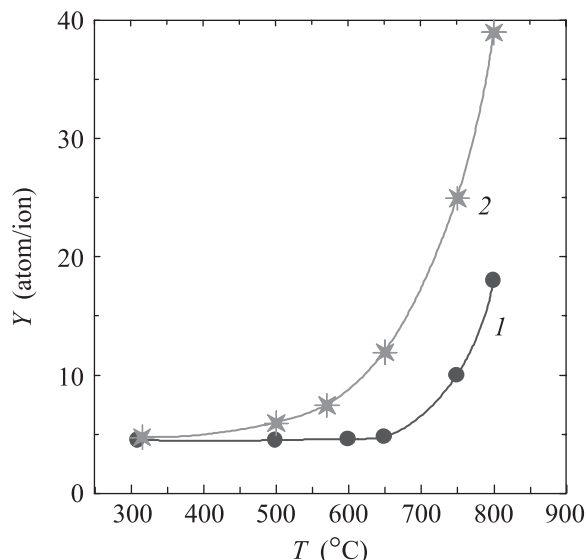


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента распыления меди при облучении  $15$  кэВ  $\text{Ar}^+$  (1) и  $15$  кэВ  $\text{Ar}^+$  +  $2.5$  кэВ  $e^-$  (2)

распыления медных образцов при ионном и ионно-электронном воздействиях. В температурном интервале  $300-650^\circ\text{C}$  коэффициент распыления меди не зависит от температуры, изменяясь в пределах погрешности измерений ( $4.5-4.8$  атом/ион). При больших температурах коэффициент распыления

растет с повышением температуры и достигает значения  $18$  атом/ион при  $800^\circ\text{C}$ . Одновременное облучение ионами  $\text{Ar}^+$  и электронами вызывает значительное увеличение коэффициента распыления меди уже при температурах выше  $500^\circ\text{C}$ . Эффект нарастает с ростом температуры. При  $T = 800^\circ\text{C}$  коэффициент ионно-электронного распыления достигает величины  $Y_{i-e} = 39$  атом/ион. Эта величина более чем в 2 раза превышает значение коэффициента распыления меди только ионами  $\text{Ar}^+$ .

Температурные зависимости коэффициента распыления образцов никеля при ионном и ионно-электронном воздействиях представлены на рис. 3. Коэффициент распыления никеля только ионами

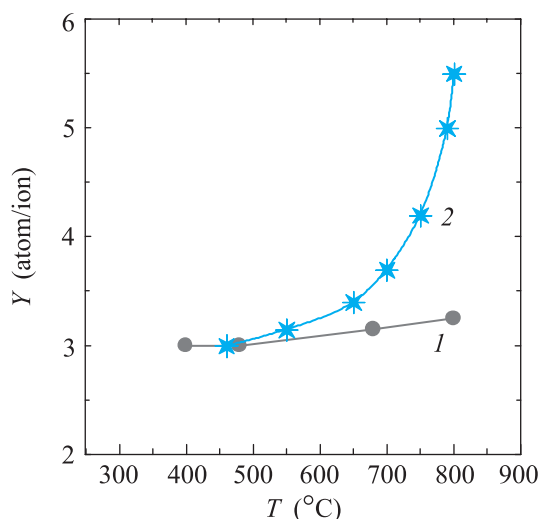


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента распыления никеля при облучении  $15$  кэВ  $\text{Ar}^+$  (1) и  $15$  кэВ  $\text{Ar}^+$  +  $2.5$  кэВ  $e^-$  (2)

$\text{Ar}^+$  слабо растет с повышением температуры, изменяясь от  $3$  атом/ион при  $400$  и  $450^\circ\text{C}$  до  $3.3$  атом/ион при  $800^\circ\text{C}$ . При одновременном облучении ионами  $\text{Ar}^+$  и электронами коэффициент распыления резко возрастает при  $T > 450^\circ\text{C}$  от  $3$  атом/ион при  $450^\circ\text{C}$  до  $5.5$  атом/ион при  $800^\circ\text{C}$ .

Температурные зависимости коэффициента распыления стали 12X18H10T (рис. 4) похожи на соответствующие зависимости для никеля. При облучении только ионами  $\text{Ar}^+$  наблюдается слабый рост коэффициента распыления от  $2.6$  атом/ион при  $400^\circ\text{C}$  до  $2.8$  атом/ион при  $800^\circ\text{C}$ . При одновременном же облучении ионами  $\text{Ar}^+$  и электронами коэффициент распыления резко возрастает с  $2.6$  до  $6.6$  атом/ион при повышении температуры от  $450$  до  $800^\circ\text{C}$ .

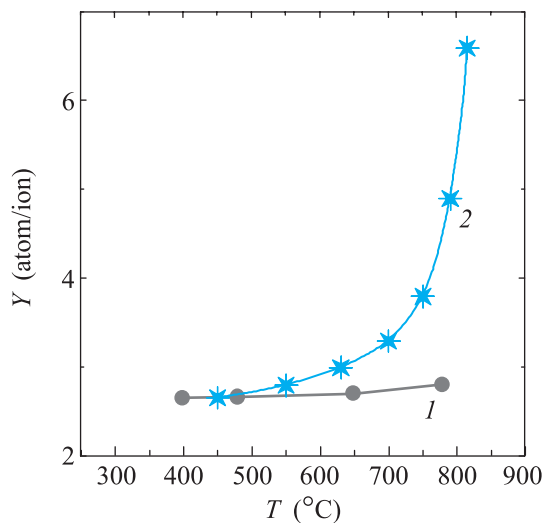


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента распыления стали 12X18H10T при облучении 15 кэВ  $Ar^+$  (1) и 15 кэВ  $Ar^+$  + 2.5 кэВ  $e^-$  (2)

Представленные на рис. 5 зависимости изменения коэффициентов ионно-электронного распыления от

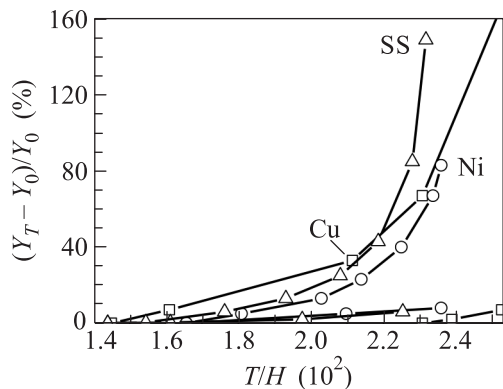


Рис. 5. Зависимость относительного изменения коэффициентов распыления Cu, Ni и стали 12X18H10T от отношения температуры образца к энергии сублимации данного металла  $H$  (температура и энергия сублимации измеряются в одних энергетических единицах) при облучении 15 кэВ  $Ar^+$  (нижние кривые) и 15 кэВ  $Ar^+$  + 2.5 кэВ  $e^-$  (верхние кривые)

температуры, приведенной к энергии сублимации  $H$ , имеют достаточно универсальный вид. Температурная зависимость коэффициента распыления может быть представлена как [5]

$$Y(T) = Y_0 + A \exp(-H_a/T), \quad (1)$$

где  $Y_0$  – коэффициент распыления, обусловленный обычным столкновительным механизмом. Второй член в (1) описывает вклад испарения шероховато-

стей атомарного масштаба, которые динамически существуют в процессе распыления и имеют теплоту сублимации  $H_a$  [6], вообще говоря меньшую, чем теплоту сублимации всего твердого тела  $H$  (здесь  $A$  – константа, зависящая от количества шероховатостей, создаваемых при облучении ионами). Из (1) и приведенных зависимостей коэффициента распыления от температуры видно, что одновременное облучение электронами можно трактовать как уменьшение теплоты сублимации шероховатостей. При этом рис. 5 показывает, что изменение теплоты сублимации для всех исследованных металлов составляет  $\Delta H/H \approx 25\%$ .

Для выяснения влияния электронного облучения на металлы было проведено два эксперимента по изучению сублимации меди. В первом из них измерялись потери массы образцов при выдержке в электровакуумной печи в течение 1 ч при различных температурах (рис. 6). Во втором эксперименте опреде-

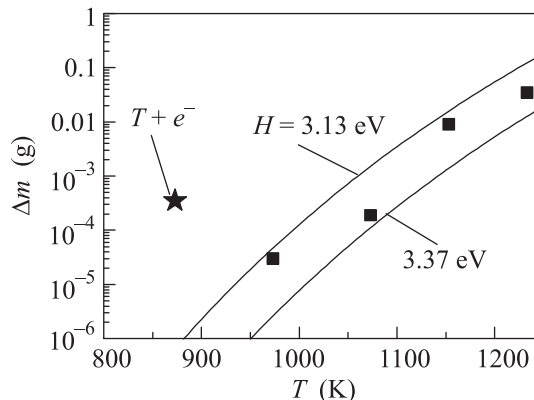


Рис. 6. Потеря массы образца при испарении: квадраты – нагрев в электровакуумной печи, звезды – нагрев электронным пучком, кривые – расчет по формуле (2) с указанными рядом энергиями сублимации

лялась потеря массы образца в результате нагрева одним электронным пучком и выдержки при заданной температуре в течение 1 ч. Как видно из рис. 6, нагрев электронным пучком приводит к увеличению скорости сублимации. Для сравнения потеря массы образца была вычислена по формуле для скорости фронта поверхности испарения [7]:

$$u = (3/4\pi)^{1/3} c \exp(-H/T), \quad (2)$$

где  $c$  – скорость звука в металле. Результаты расчета приведены для двух значений энергии сублимации:  $H = 3.13$  эВ [8] и  $3.37$  эВ [9]. Экспериментальные точки для случая нагрева в электровакуумной печи лежат между двумя кривыми для приведенных

энергий сублимации. Точка, полученная при нагреве электронным пучком, лежит значительно выше расчетной кривой с минимальной известной энергией сублимации для меди,  $H = 3.13$  эВ, и соответствует значению энергии сублимации  $H = 2.58$  эВ (при расчете полагалось, что испарение происходит только со стороны образца, облучаемой электронным пучком).

Отметим также, что при измерении коэффициентов ионно-электронного распыления потери массы за счет сублимации составляют  $\Delta m_{\text{sub}}/\Delta m_{i+e} < 1\%$ , а воздействие одного электронного пучка приводит к потере массы образца  $\Delta m_e$ , составляющей только 2% от соответствующей величины  $\Delta m_{i+e}$  при одновременном ионно-электронном воздействии.

**Обсуждение результатов.** В работах [2, 3] подробно показано, что в идеальных чистых металлах электронное возбуждение быстро релаксирует за время  $\tau_A \approx 10^{-15}$  с и не может оказать влияния на движение атомов. Действительно, время оже-релаксации возбуждения электронов равно [10]

$$\tau_A = (n\sigma v)^{-1}, \quad (3)$$

где  $n$  – плотность электронов в зоне проводимости,  $\sigma \sim 10^{-16}$  см<sup>2</sup> – сечение взаимодействия двух электронов с оже-переходом,  $v \sim 10^8$  см/с – скорость электронов в зоне проводимости. Внутри металла  $n \sim 10^{23}$  см<sup>-3</sup> и  $\tau_A \approx 10^{-15}$  с. Поэтому атомы, участвующие в каскаде атомных столкновений в течение времени  $t \approx 10^{-13}$  с, и атомы, колеблющиеся в решетке с периодом  $10^{-13}$  с, находятся в возбужденном состоянии лишь  $\sim 1\%$  времени  $\tau_A$ . Вместе с тем возбуждение, связанное с примесями или дефектами, способно существовать дольше [2, 3]. В случае распыления, когда выбиваются атомы с поверхности, можно предположить, что такими дефектами являются адатомы – одиночные атомы металла, находящиеся над поверхностным слоем, или небольшие кластеры адатомов. Над поверхностью плотность электронов спадает как  $\sim \exp(-x/r_D)$  [11, 12]. Следовательно, время жизни возбужденного электрона над поверхностью в  $\exp(a_e/r_D)$  раз больше, чем внутри металла (здесь  $a_e$  – расстояние от возбужденного электрона до поверхности,  $r_D = (E_F/6\pi e^2)^{1/2} \approx 0.1$  нм,  $E_F$  – энергия Ферми,  $e$  – заряд электронов). При расстоянии  $a_e \sim 0.4$ – $0.5$  нм время жизни такого возбуждения составляет  $\sim 10^{-13}$  с, т.е. возбужденный адатом значительную часть времени находится в этом состоянии.

Возбуждение электрона адатома можно представить как перемещение электрона из положения между адатомом и поверхностью в положение над адатомом. В данной работе возбуждение адатома проис-

ходит в результате облучения электронами, но возможно также и потенциальное возбуждение в поле медленного налетающего иона, как это происходит при подпороговом распылении [13]. Электрон, возбужденный над адатомом, образует заряд изображения в металле. Таким образом, атом на поверхности оказывается в поле двух зарядов, отрывающих его от поверхности. При расстоянии от возбужденного электрона до остова адатома, равном  $0.2$ – $0.3$  нм, энергия  $E_s$  связи адатома с поверхностью уменьшается на несколько эВ. Поэтому при нагреве образца электронным пучком сублимация адатомов начинается при меньших температурах, чем при косвенном нагреве. Однако без облучения ионами поверхностная концентрация адатомов  $C$  мала, поскольку при термодинамическом равновесии  $C = C_{eq} = a^{-2} \exp(-E_s/T)$  (где  $C_{eq}$  – равновесная концентрация,  $a$  – межатомный размер).

В процессе распыления, помимо вылета распыленных атомов, в результате выбивания атома из поверхностного слоя на поверхность образуются адатомы. Для этого требуется энергия  $E_a \approx (1/2 - 1/3)H$ . Поскольку механизм распыления и образования адатомов общий, так же как коэффициент распыления  $Y \sim 1/H$ , так и коэффициент образования адатомов  $Y_a \sim 1/E_a$  [14]. Поэтому число адатомов, появляющихся при распылении, будет приблизительно в 2–3 раза больше числа распыленных атомов. Помимо прямого выбивания адатома ионом на поверхность, адатомы образуются в результате диффузии к поверхности междоузельных атомов, возникающих при облучении твердого тела ионами. Число междоузельных атомов (число пар Френкеля вакансия–междоузельный атом), создаваемых одним ионом, равно [15]

$$\nu = (1/2 - 1/4)(E_n/E_d), \quad (4)$$

где  $E_n$  – доля энергии иона, потраченная в твердом теле на упругие столкновения,  $E_d$  – энергия смещения атомов из узлов решетки ( $E_d \approx (20-30)$  эВ). Таким образом, число адатомов, создаваемых одним ионом  $\text{Ag}^+$  с энергией 15 кэВ, может достигать  $\nu \sim 100$ . Поверхностная концентрация адатомов во время облучения ионами с плотностью тока  $j_i$  составляет

$$C = j_i \nu L^2/D, \quad (5)$$

где  $L^2/D$  – время диффузии адатомов по поверхности до стока (граница зерна, дислокация, ступенька на поверхности и т.п.),  $L$  – расстояние между стоками,  $D$  – коэффициент диффузии адатомов по поверхности. Зная концентрацию адатомов и исполь-

зую формулу (2), можно определить коэффициент  $A$  в (1):

$$A = (3/4\pi)^{1/3} C a^{-1} c / j_i, \quad (6)$$

и на основе данных, приведенных на рис. 6, найти энергию сублимации адатомов. Для случая распыления одними ионами получаем  $H_a^i \approx 2.1$  эВ, а при распылении с одновременным облучением электронами  $H_a^{i+e} \approx 1.5$  эВ.

Таким образом, механизм увеличения распыления при одновременном облучении электронами и ионами представляется следующим. Распыляющий ион выбрасывает на поверхность адатомы, которые возбуждаются электронным облучением, приобретают малую энергию связи с поверхностью и легко испаряются. Другими словами, увеличение коэффициента распыления при одновременном облучении электронами и ионами определяется сублимацией атомов, выступающих над поверхностью, которые создаются ионной бомбардировкой. Возможно также испарение атомов из образовавшихся на поверхности кластеров.

**Закключение.** Итак, нами установлено, что одновременное облучение ионами и электронами при температурах выше  $0.5T_m$  (где  $T_m$  – температура плавления) вызывает значительно большее распыление металлов Cu, Ni и стали 12X18H10T, чем облучение только ионами  $Ag^+$ . Измеренная скорость сублимации меди при нагреве образца электронным пучком больше, чем при нагреве в электровакуумной печи. Обнаруженные эффекты объясняются возбуждением электронами адатомов – атомов, выступающих над поверхностью, которые создаются ионной бомбардировкой. Возбужденные адатомы имеют меньшую энергию связи с поверхностью и легче распыляются.

Таким образом, представленная работа вместе с [2, 3] показывает, что облучение металлов электронами килоэлектронвольтных энергий создает долгоживущие возбуждения на дефектах в металлах, таких, как атомы примеси [2, 3] или адатомы на поверхно-

сти, и тем самым воздействует на процессы в атомной подсистеме.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 12-08-00645а). Мартыненко Ю.В. поддержан грантом НШ-4361.2012.2 Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ.

1. *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой*, под ред. Р. Бериша, М., Мир (1984), вып. II, гл. 2.
2. С.Н. Звонков, С.Н. Коршунов, Ю.В. Мартыненко, И.Д. Скорлупкин, Письма в ЖЭТФ **94**(2), 116 (2011).
3. Ю.В. Мартыненко, С.Н. Коршунов, Н.Е. Белова, И.Д. Скорлупкин, Письма в ЖЭТФ **97**(10), 675 (2013).
4. В.М. Гусев, Н.П. Бушаров, С.М. Нафтулин, Приборы и техника эксперимента **4**, 19 (1969).
5. Н.В. Дроздова, Ю.В. Мартыненко, Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Термоядерный синтез **5**, 111 (1980).
6. О. Кнаке, И.Н. Странский, УФН **68**(2), 261 (1959).
7. С.И. Анисимов, Я.А. Имас, Г.С. Романов, Ю.В. Ходыно, *Действия излучения большой мощности на металлы*, М., Наука (1970).
8. <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2469.html>.
9. *Свойства элементов*, Справочник, под ред. Г.В. Самсонова, М., Металлургия (1976).
10. Э.С. Парилис, *Эффект Оже*, Ташкент, Фан (1969).
11. Ю.В. Мартыненко, Ю.Н. Явлинский, ЖТФ **58**(6), 1164 (1988).
12. И.А. Баранов, Ю.В. Мартыненко, С.О. Цепелевич, Ю.Н. Явлинский, УФН **156**(3), 477 (1988).
13. В.М. Гуреев, М.И. Гусева, Б.Н. Колбасов, С.Н. Коршунов, Ю.В. Мартыненко, В.Б. Петров, Б.И. Хрипунов, Письма в ЖЭТФ **77**(7), 430 (2003).
14. Ю.В. Мартыненко, М.Ю. Нагель, Физика плазмы **38**(12), 1082 (2012).
15. М. Томпсон, *Дефекты и радиационные повреждения в металлах*, пер. с англ., под ред. В.Е. Юрасовой, М., Мир (1971).