

Подпороговое распыление при высоких температурах

М. И. Гусева, В. М. Гуреев, Б. Н. Колбасов, С. Н. Коршунов, Ю. В. Мартыненко, В. Б. Петров, Б. И. Хрипунов

РНИЦ “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 25 февраля 2003 г.

Обнаружено распыление вольфрама ионами дейтерия с энергией 5 эВ при температуре мишени во время облучения 1470 К в плотной стационарной плазме. Известный в литературе порог распыления вольфрама ионами дейтерия составляет 160–200 эВ. Измеренный по потере веса коэффициент распыления вольфрама при энергии ионов дейтерия 5 эВ равен $1.5 \cdot 10^{-4}$ атом/ион, что обычно наблюдается при энергии 250 эВ. Распылению сопутствует изменение рельефа поверхности: протравливание границ зерен и образование на поверхности вольфрама волнистой структуры. Обнаруженное подпороговое распыление объясняется потенциальным распылением адсорбированных атомов вольфрама, поступающих на поверхность при высокой температуре из межзеренного пространства в результате освобождения из ловушек междоузельных атомов. Волнообразная структура на поверхности – результат объединения адсорбированных атомов в упорядоченные кластеры.

PACS: 52.77.Bn, 81.65.Cf

Введение. Распыление материалов ускоренными ионами – явление достаточно хорошо изученное и его основные закономерности кажутся неизблевыми. Так, хорошо известно, что при энергиях ионов, меньше некоторого порогового значения, E_{tr} , распыление отсутствует [1]. Поскольку распыление есть результат упругих парных столкновений иона с атомами мишени, то наличие порога вытекает из условия, чтобы максимальная энергия, которую ион при столкновении может передать атому мишени,

$$\Delta E_{\max} = E \cdot \lambda, \quad \lambda = 4M_i M_a / (M_i + M_a)^2,$$

превышала энергию связи атомов материала с поверхностью (энергию сублимации U). Особенно велик порог распыления для легких ионов и мишени с большим атомным номером. Для распыления вольфрама ($U = 8.7$ эВ) ионами дейтерия теоретический порог распыления равен 201 эВ, а экспериментально измеренный [2, 3] – 178 эВ и 160 эВ, соответственно. Нами обнаружено распыление вольфрама ионами дейтерия с энергией 5 эВ при температуре мишени во время облучения 1470 К в плотной стационарной плазме.

Обнаруженный эффект, помимо общефизического значения, важен для многих приложений, где низкоэнергичные ионы взаимодействуют с материалами, находящимися при высокой температуре. Например, в качестве материала дивертора Международного термоядерного экспериментального реактора ИТЭР предлагается использовать вольфрам, который будет работать при высокой температуре [3]. Ожидается, что вольфрамовые компоненты диверторного устройства будут подвержены эрозии только при

срывах плазмы [3], поскольку вольфрам характеризуется высоким энергетическим порогом физического распыления. Для уменьшения эрозии дивертора предложена концепция газового дивертора [4], в котором с вольфрамом будет взаимодействовать плотная плазма с температурой несколько электронвольт. В связи с указанными проблемами нами в экспериментах по имитации работы газового дивертора реактора ИТЭР проведены исследования распыления вольфрама дейтронами с энергией 5 эВ в интервале температур мишени во время облучения 1200–1470 К в плотной стационарной плазме установки ЛЕНТА.

Обнаруженные явления важны также для проблемы прохождения космических объектов через атмосферу. В этих условиях относительная кинетическая энергия атомов и молекул газа составляет несколько электронвольт, а поверхность космического объекта разогрета до высоких температур. С практической точки зрения наибольший интерес представляет протравливание границ зерен и возможное при этом изменение механических свойств материала.

Эксперимент. Облучение образцов вольфрама в дейтериевой плазме проводилось в экспериментах по моделированию газового дивертора на установке ЛЕНТА с пучково-плазменным разрядом в продольном магнитном поле [5] (см. рис.1). Схема моделирования состоит в следующем. В разрядной зоне установки с помощью электронного пучка генерируется поток стационарной плазмы (пучково-плазменный разряд) с плотностью $10^{12} \div 10^{13}$ см⁻³ и температурой электронов 5–20 эВ. Вдоль магнитного поля поток плазмы вытекает в соседний отсек – зону взаимодействия или “газовую мишень”, куда подает-

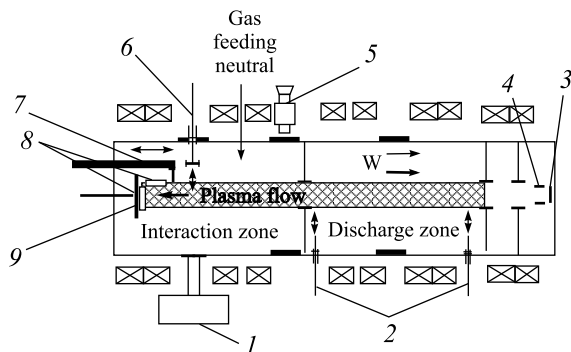


Рис.1. Схема эксперимента на установке ЛЕНТА по моделированию газового дивертора с облучением образцов вольфрама: 1 – масс-спектрометр, 2 – зонды Ленгмюра, 3 – катод, 4 – анод, 5 – оптический монохронатор, 6 – область Маха, 7 – подвижный зонд-калориметр, 8 – образцы, 9 – приемная пластина-мишень

ся нейтральный газ при повышенном давлении (в наших условиях до 10 мторр). В результате взаимодействия плазмы с газом происходит сильное изменение параметров плазмы, сопровождающееся диссипацией энергии исходного потока, в частности, сильно снижается электронная температура (до $0.5 \div 1.5$ эВ), как это имеет место в диверторе токамака с инжекцией газа (явление “отрыва плазмы”) [4]. В результате на поверхность охлаждаемой мишени-приемника (см. рис.1) плазма приходит с пониженным энергосодержанием. На приемной поверхности мишени и вблизи нее устанавливались образцы вольфрама W-0.04% Мо в направлении, перпендикулярном магнитному полю, а также вдоль него. Температура облучаемой поверхности образцов определялась энергией, поступающей на нее из плазмы. Значения температуры образцов контролировались термопарами, а также оптическим пирометром, и изменялись в пределах от 1200 до 1470 К. Энергия ионов, бомбардирующих поверхность вольфрама, соответствовала в нашем случае скачку потенциала в пристеночном слое и составляла около 5 эВ (что отвечает $T_e \sim 1.5$ эВ для дейтериевой плазмы). Плотность плазменного потока определялась по плотности ионного тока насыщения, измеряемого ленгмюровскими зондами вблизи поверхности мишени, а также путем непосредственного измерения ионного тока на образцы. Плотность потока ионов поддерживалась на уровне $(1 - 5) \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, доза облучения составляла $5 \cdot 10^{25} \div 10^{26} \text{ м}^{-2}$, что соответствует той дозе, которую получает поверхность дивертора в ИТЭР’е за один цикл нормальной работы.

Перед облучением в плазме образцы вольфрама механически и электролитически полировались. Образцы также взвешивались до и после облучения. Ко-

эффициент распыления, определяемый как число атомов мишени, распыляемое в среднем одним ионом, определялся по потере веса и значениям полученной дозы.

С помощью сканирующего электронного микроскопа была исследована микроструктура поверхности вольфрама (на рис.2 показана поверхность образца после полировки).

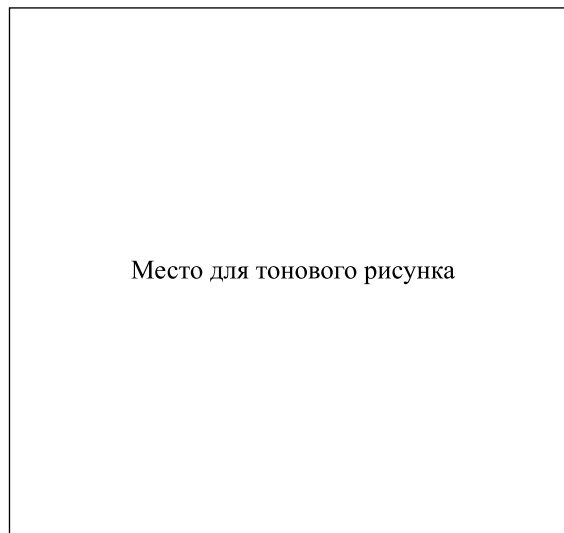


Рис.2. Микроструктура поверхности вольфрама после электролитической полировки

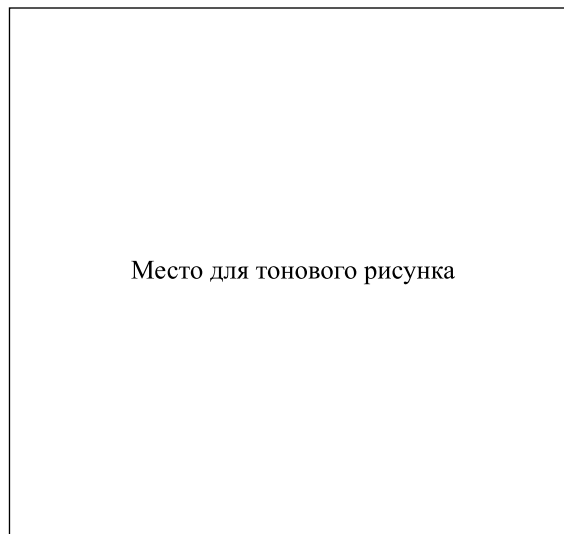


Рис.3. Микроструктура поверхности вольфрама после экспозиции в стационарной плазме при 1470 К, потоке ионов дейтерия с энергией $E = 5$ эВ, $J = 1 \div 5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $D = 10^{26} \text{ м}^{-2}$

Измеренный по потере веса коэффициент распыления вольфрама при энергии ионов дейтерия 5 эВ

и температуре вольфрама 1470 К составил $1 - 1.5 \cdot 10^{-4}$ атом/ион. Следует отметить, что такой коэффициент распыления вольфрама характерен для ионов D^+ с энергией 250 эВ. Это эффект новый и весьма неожиданный.

Распылению сопутствует изменение структуры поверхности вольфрама. На рис.3 представлена микроструктура поверхности вольфрама после экспозиции в стационарной дейтериевой плазме при энергии ионов D^+ 5 эВ и температуре мишени 1470 К. Топография облученной поверхности свидетельствует о ее сильной эрозии. В результате взаимодействия с плазмой произошло травление поверхности вольфрама, проявление границ зерен и их ориентации. Поверхность вольфрама приобрела волнистую структуру, причем зарождение и распространение волн начинается от границ зерен.

Вольфрам экспонировался также в плазме при более низкой температуре и прочих тех же условиях. При температуре ниже 1250 К распыление вольфрама не обнаружено. Микроструктура поверхности вольфрама, облученного при температуре 1210–1250 К, показана на рис.4. Травление поверхности не наблюдается. Следовательно, эффект травления

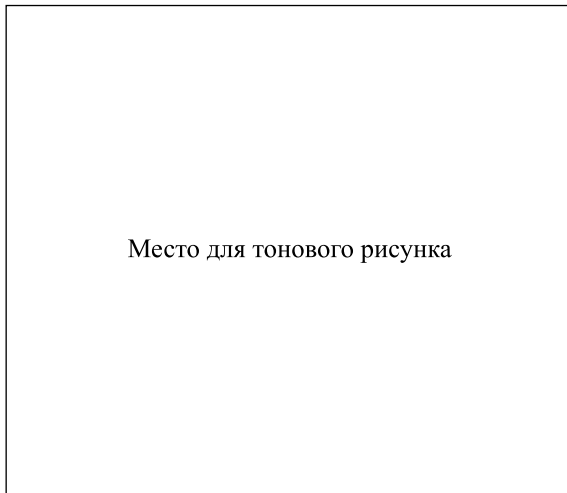


Рис.4. Микроструктура поверхности вольфрама после экспозиции в стационарной плазме при температуре 1210–1250 К, $E = 5$ эВ, $J = 1 \div 5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $D = 10^{26} \text{ м}^{-2}$

поверхности вольфрама низкоэнергичными ионами дейтерия также характеризуется температурным порогом.

Теоретическая модель. Наиболее естественно предположить, что при малых, подпороговых, энергиях ионов распыляться могут только слабо связанные, адсорбированные на поверхности атомы, у кото-

рых энергия связи с поверхностью $\varphi \approx 0.4 \cdot U$. Адсорбированные атомы, объединяясь в кластеры, приобретают дополнительную связь друг с другом и, следовательно, с поверхностью. Поэтому распылением кластеров можно пренебречь.

Однако ион дейтерия с энергией $E = 5$ эВ может передать атому вольфрама энергию

$$\Delta E = \lambda E \approx 0.215 \text{ эВ} \ll \varphi = 3.4 \text{ эВ},$$

значительно меньшую, чем энергия связи адсорбированных атомов с поверхностью, то есть упругое распыление адсорбированных атомов при такой энергии также невозможно.

Однако слабая связь адсорбированного атома с атомами металла означает также, что его энергетические уровни уже, чем зона в металле. Это делает возможным потенциальное распыление адсорбированных атомов медленными ионами, механизм которого представляется следующим. Поле подлетающего иона возбуждает электрон адсорбированного атома из основного состояния на отталкивательный терм. Физически это реализуется как переход электрона из положения между адсорбированным атомом и металлом (в таком положении электрон связывает адсорбированный атом с металлом) в положение над адсорбированным атомом за счет притяжения к налетающему иону. Подобный потенциальный механизм известен для десорбции атомов примеси с поверхности металлов. При этом как бы ликвидируется связь адсорбированного атома с поверхностью за счет электронного возбуждения. Если сечение этого процесса σ (по оценкам $\sigma \approx 10^{-15} \text{ см}^2$), а концентрация адсорбированных атомов на поверхности n , то коэффициент распыления равен

$$Y = \sigma \cdot n.$$

В термодинамическом равновесии на поверхности концентрация адсорбированных атомов очень мала:

$$n = a^{-2} \cdot \exp[-(U - \varphi)/kT] \approx 10^{-3} \text{ см}^{-2}.$$

Однако при высоких температурах возможно поступление адсорбированных атомов от границ зерен, то есть выход междоузельного атома с границы зерна на поверхность и превращение в адсорбированный атом. Об этом свидетельствует протравливание границ зерен.

Границы зерен обычно далеко не идеальный кристалл, а состоят из хаотически расположенных атомов, которые, однако, находятся на границе в ловушках, то есть в связанном состоянии, и при повышенной температуре высвобождаются из ловушек и начинают мигрировать вдоль границы зерна. Границы

зерен протравливаются в результате выхода междоузельных атомов из междоузельного пространства либо при высокой температуре, либо при ионном облучении.

Число междоузельных атомов, уходящих с единицы границы зерна на поверхность в единицу времени за счет термического возбуждения, равно $q = C \cdot d/\tau$, где C – концентрация междоузельных атомов в междоузельном пространстве, которая полагается постоянной во всем пространстве между зерен ввиду большой подвижности междоузельных атомов, d – ширина междоузельного пространства, $\tau = \nu^{-1} \cdot \exp(-E_a/T)$ – время термического освобождения междоузельного атома из междоузельного пространства на поверхность, ν – частота колебания атома, $E_a \approx 1$ эВ – энергия активации, принимаемая равной потенциалу Пайерлса [6] для движения атома по дислокации. Тогда на единице поверхности в единицу времени образуется Q адсорбированных атомов:

$$Q = q/r = (C/\tau) \cdot (d/r),$$

где r – размер зерен.

Исчезновение адсорбированных атомов происходит, во-первых, за счет распыления с вероятностью $j\sigma_s$, а во-вторых, за счет их слияния αDn^2 (приводящего к росту структур на поверхности), где σ_s – сечение удаления адсорбированных атомов налетающим ионом, равное по оценкам $(1/3 - 1) \cdot 10^{-15}$ см²; $\alpha = 4\pi R/a$, R – радиус захвата одного адсорбированного атома другим на поверхности, $D \approx 10^{-6}$ см²/с – коэффициент диффузии адсорбированных атомов по поверхности [7, 8] и a – атомный размер. Поскольку $\alpha Dn^2 \gg j\sigma_s n$, то $C = (Q/\alpha D)^{1/2}$. По оценкам, C может достигать величины $\sim 10^{12}$ см⁻². Тогда коэффициент распыления равен $Y = \sigma_s C \approx (1/3 - 1) \cdot 10^{-3}$, то есть экспериментальный коэффициент распыления вполне объясним.

Образование волн у границ зерен можно объяснить объединением одиночных адсорбированных атомов в кластеры, которые имеют протяженную форму и выстраиваются вдоль направления диффузии адсорбированных атомов от границы зерна. Такой механизм образования кластеров аналогичен механизму образования решетки пор при вакансионном распухании. Отличие лишь в том, что в нашем случае двумерная геометрия и направленный диффузионный поток адсорбированных атомов приводят к вытянутой вдоль потока форме кластеров. При этом длина волны волнистых структур порядка длины диффузии адсорбированных атомов за время их жизни в состоянии захвата на волне (t_1), то есть $\lambda \approx (D \cdot t_1)^{1/2}$. Полагая $t_1 = \nu^{-1} \cdot \exp(E_t/kT)$, где

$\nu \approx 10^{13}$ с⁻¹ – частота колебаний атома, а $E_t \approx 0.4U = 3.5$ эВ – его энергия связи атома в гребешке волны, получим $\lambda \approx 1$ мкм.

Отметим, что из предложенной модели следует, что подпороговое распыление и изменение структуры поверхности возможны только для поликристалла. У монокристалла нет границ зерен и нет достаточного источника адсорбированных атомов. Коэффициент распыления, как следует из модели, растет при уменьшении размера зерен, $Y \sim r^{-1/2}$. Способ получения поликристаллического материала может повлиять на концентрацию междоузельных атомов в междоузельном пространстве и, следовательно, на коэффициент распыления.

Выводы. 1. Обнаружено распыление вольфрама ионами дейтерия с энергией 5 эВ при температуре мишени во время облучения 1470 К в плотной стационарной плазме, тогда как известный порог распыления вольфрама ионами дейтерия составляет 160 эВ. Коэффициент распыления вольфрама при энергии ионов дейтерия 5 эВ равен $1.5 \cdot 10^{-4}$ атом/ион.

2. Распылению сопутствует изменение рельефа поверхности: а) протравливание границ зерен; б) поверхность вольфрама приобретает волнистую структуру, причем зарождение и распространение волн начинается от границ зерен.

3. Подпороговое распыление объясняется потенциальным распылением адсорбированных атомов вольфрама, поступающих на поверхность при высокой температуре из междоузельного пространства в результате освобождения из ловушек междоузельных атомов. Волнообразная структура на поверхности – результат объединения адсорбированных атомов в упорядоченные кластеры.

1. *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой*, под ред. Р. Бериша, М.: Мир, 1984 (*Sputtering by Particle Bombardment*, Ed. R. Behrisch, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1981).
2. J. W. Davis, V. R. Barabash, V. R. Makhankov. et. al., J. Nucl. Mat. **258-263**, 308 (1998).
3. M. I. Guseva, A. L. Suvorov., S. N. Korshunov, and N. E. Lazarev, J. Nucl. Mater. **266-269**, 222 (1999).
4. Nucl. Fus. **39**, 2391 (1999).
5. N. V. Antonov, B. I. Khripunov, V. B. Petrov et al., J. Nucl. Mater. **220-222**, 943 (1995).
6. T. Suzuki and H. Yoshinaga, *Dislocation Dynamics and Ductility*, Moscow, Mir, 1989, chap. 4, p. 296.
7. А. Н. Орлов, Ю. В. Трушин, *Энергия точечных дефектов в металлах*, М.: Энергоатомиздат, 1983.
8. В. П. Жданов, *Элементарные физико-химические процессы на поверхности*, Новосибирск, Наука, Сибирское отделение, 1988.