

## Краткие сообщения

05;07;11;12

### Эмиссия фотонов и динамика субмикрододефектов на поверхности благородных металлов

© К.Б. Абрамова, В.И. Веттегрень, И.П. Щербаков, В.Н. Светлов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: abramova.mhd@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 15 февраля 2001 г.)

Проведено экспериментальное исследование формы и количества дефектов, а также интенсивности люминесценции тыльной поверхности Cu, Ag и Au при облучении фронтальной стороны образцов лазерными импульсами. Показано, что в согласии с дислокационной моделью люминесценции существует корреляция между интенсивностью люминесценции и количеством дефектов, образующихся при облучении.

#### Введение

В работе [1] была зарегистрирована эмиссия фотонов, сопровождающая механическое разрушение металлических образцов. Позднее показано, что аналогичная эмиссия сопровождает и деформирование металлов, в том числе при нагружении с помощью импульса лазера [2,3]. В работах [4–6] результаты этих экспериментов объяснены выделением энергии, запасенной в ядрах дислокаций, при их выходе на поверхность металла. В спектрах излучения обнаружены полосы, которые были приписаны переходам электронов в ядрах дислокаций. Найдено, что интенсивность люминесценции пропорциональна плотности дислокаций в исследуемых образцах [2,7,8].

В [9–11] показано, что при деформировании образцов Cu, Mo, Pd и Au на их поверхности образуются "нанододефекты" в виде отпечатка призмы, стенки которой параллельны плоскостям легкого скольжения дислокаций. Образование дефектов было объяснено выходом дислокаций на поверхность металла под действием напряжений [11]. Изучая форму и количество нанододефектов, можно оценить количество дислокаций, вышедших на поверхность.

В работах [7,8,12,13] при исследовании механолюминесценции, возникающей на тыльной стороне металлического образца при облучении его фронтальной стороны лазерными импульсами одной мощности, было обнаружено, что с увеличением числа облучающих лазерных импульсов интенсивность механолюминесценции уменьшается. Высказывалось предположение, что уменьшение интенсивности механолюминесценции вызвано постепенным уменьшением в процессе облучения числа дислокаций, способных выйти на поверхность металлического образца. Данная работа выполнена с целью проверки этого предположения.

#### Экспериментальная методика

Выполнены измерения люминесценции металлических поверхностей при циклическом нагружении образцов и исследован субмикрорельеф этих поверхностей после каждого нагружения. Исследовали профили поверхностей медных пластин чистотой 99.96%, серебряных — чистотой 99.99% и золотых — чистотой 99.99%, толщиной 0.1–0.5 mm, площадью 30 × 30 mm.

Для регистрации люминесценции использовали фотоэлектронный умножитель ФЭУ-136, чувствительный к излучению в области длин волн 300–800 nm, работающий в аналоговом режиме в комплексе с цифровым запоминающим осциллографом.

Для создания механических напряжений на фронтальную сторону пластинки воздействовали импульсами лазера, обладающего следующими параметрами: длительность 1.5 ms, энергия в режиме свободной генерации 24 J, длина волны 1.06 μm. Диаметр пучка света составлял 2 mm. Мощность света, падающего на поверхность пластинки, варьировали при помощи нейтральных светофильтров, выбирая ее величину такой, чтобы не происходило разрушения материала в зоне облучаемого пятна на фронтальной стороне образца, но интенсивность люминесценции тыльной (исследуемой) стороны была достаточной для надежной регистрации. В описываемых в настоящей работе опытах энергия, вводимая в образец за один импульс, составляла  $P \approx 0.2P_{thr}$  ( $P_{thr}$  — мощность, при которой на фронтальной стороне возникает плазменный факел) и была  $P \approx 0.7 J$ .

Изменение рельефа поверхности изучали при помощи сканирующего туннельного профилометра РТП-1, разработанного в НИИ физики ЛГУ и изготовленного производственным кооперативом "Эра". Для контроля разрешения и стабильности работы прибора использовали дифракционную решетку на арсениде галлия, на поверхность которого был напылен слой золота. Измерительные острия изготавливали из вольфрамовой

проволоки электрохимическим травлением. Их форму оценивали по изображениям наиболее мелких дефектов на топограммах. В профилометре измерительное острие способно перемещаться перпендикулярно поверхности не более чем на  $1 \mu\text{m}$ . Чтобы удалить микронеровности, превышающие  $1 \mu\text{m}$ , образцы полировали алмазными пастами, а затем промывали ацетоном и спиртом.

При конденсации водяных паров воздуха на исследуемую поверхность металлов образуется электролит, в котором возникает ионный ток, исключающий возможность получения профиля поверхности. Чтобы подавить это явление, образец накрывали колпаком из полиуретана, через который продували сухой азот.

## Результаты измерений

На рис. 1 показаны осциллограммы люминесценции возбуждаемой при облучении образца из серебра последовательно первым (после полировки), вторым и третьим импульсами лазера одной и той же мощности, т.е. при циклическом нагружении. Видно, что интенсивность возбуждаемого излучения уменьшается от импульса к импульсу, что в соответствии с дислокационной моделью люминесценции должно происходить вследствие уменьшения числа дислокаций, выходящих на поверхность. На рис. 2 показаны фрагменты топограмм тыльной поверхности образца (осциллограммы люминесценции которого показаны на рис. 1) до (а) и после облучения (b–d) фронтальной стороны соответственно первым, вторым и третьим лазерными импульсами. Как видно, на всех топограммах основными элементами, образующими рельеф поверхности являются примерно одинаковые по форме дефекты, обозначенные на (рис. 2) цифрой 1. В увеличенном виде один из них представлен на рис. 3. Глубина (высота) этих дефектов может меняться в пределах от 15 до 30 nm, а поперечные размеры — от 50 до 200 nm. В объеме они выглядят как отпечатки

призмы, три стенки которой приблизительно перпендикулярны поверхности образца, а четвертая составляет с ней угол  $\approx 30^\circ$ . Угол при вершине дефекта  $\approx 70^\circ$ . Ориентация стенок дефектов позволяет объяснить их образование на рис. 2, b–d выходом на поверхность дислокаций в результате возбуждения напряжений при облучении [9,12,13]. Дефекты на поверхности, еще не подвергавшейся облучению, также появились при выходе дислокаций: известно, что при механической полировке поверхности на нее выходят дислокации по плоскостям легкого скольжения, создавая специфический рельеф, который и проявился на рис. 2, a [14].

Из сравнения топограмм видно, что каждое нагружение образца изменяет субмикрорельеф его поверхности, а эволюция изменений такая же, как и при длительном — ”статическом” нагружении [10]. Поверхность образца после первого нагружения стала ровнее, чем она была после полировки, на ней присутствует небольшое число мелких дефектов, а более крупные дефекты оказались разглаженными (рис. 2, b). Можно предположить, что при полировке вблизи поверхности, подвергающейся обработке, создаются слабо закрепленные дислокации. При воздействии на образец (в наших опытах — при первом нагружении, в опытах, описанных в работе [10], — в первые полчаса после приложения нагрузки) они интенсивно выходят на поверхность. Воздействие второго лазерного импульса той же мощности приводит к увеличению числа дефектов на поверхности и уменьшению расстояния между ними (рис. 2, c). После облучения третьим лазерным импульсом той же мощности (рис. 2, d) наблюдается дальнейшее увеличение числа дефектов и начинается их укрупнение [9–11]. Для оценки изменения числа дефектов на поверхности образца при последовательном многократном нагружении измеряли полную длину стенок нанодфектов на топограммах [12] и рассчитывали разность между этими величинами ( $\Delta N$ ), полученными для двух последовательных нагружений. Разность уменьшается с ростом номера облучающего импульса.

## Обсуждение результатов

Согласно дислокационной теории происхождения механолюминесценции [4,5,6], ее интенсивность описывается формулой

$$I = C_1 N_d, \quad (1)$$

где

$$C_1 = \eta \langle hv \rangle \frac{P_h v_d}{a} \exp(-\alpha t);$$

$\eta$  — вероятность излучательной рекомбинации;  $\langle hv \rangle$  — средняя энергия испускаемых квантов;  $\alpha$  — постоянная, зависящая от свойств металла;  $t$  — время;  $P_h$  — вероятность дырки;  $a$  — параметр решетки;  $v_d$  — скорость движения дислокаций;  $N_d$  — плотность подвижных дислокаций в образце.

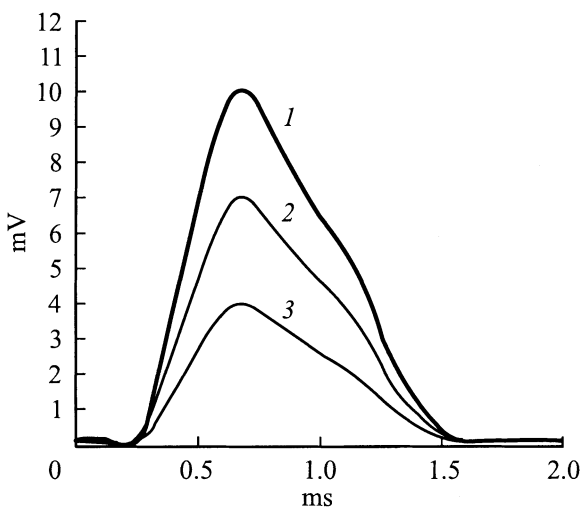
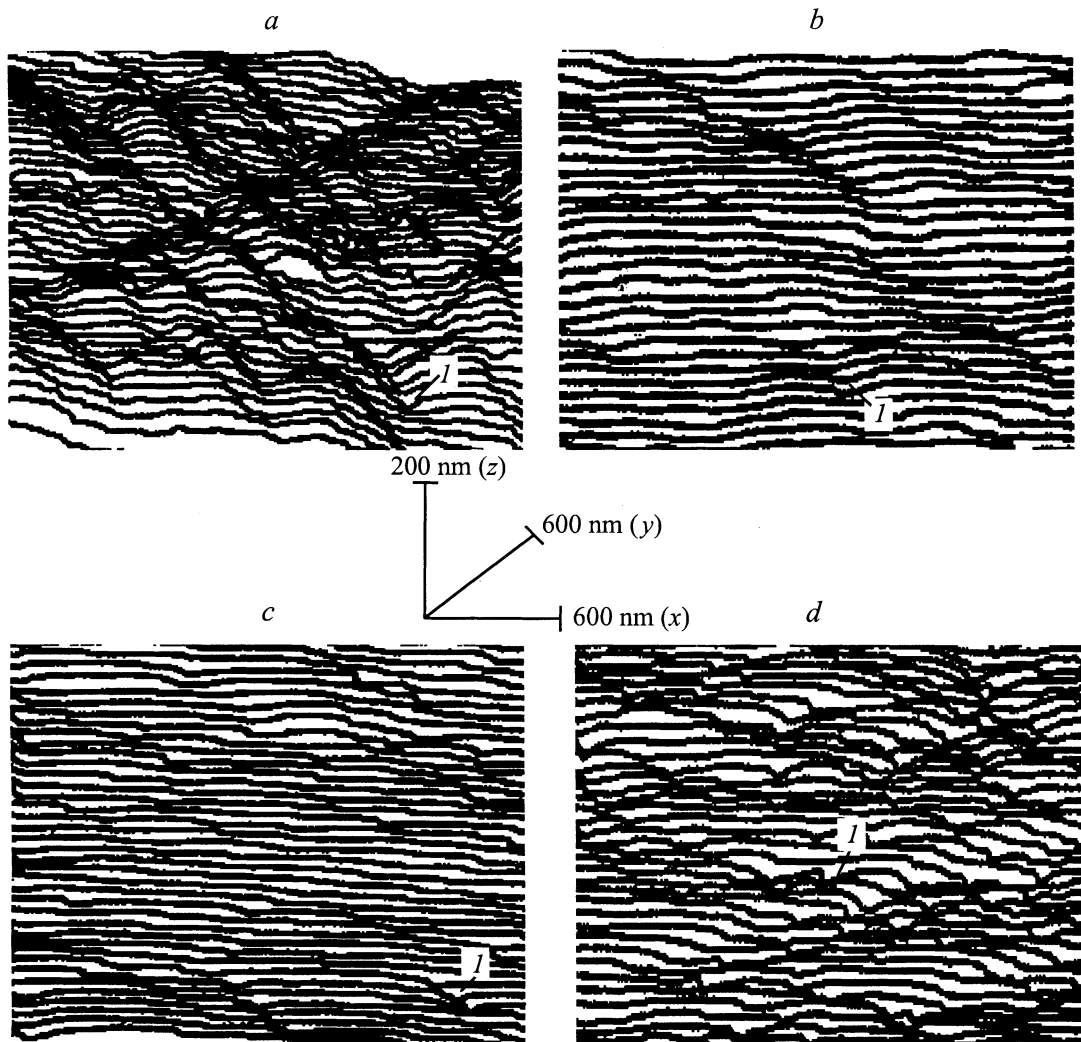
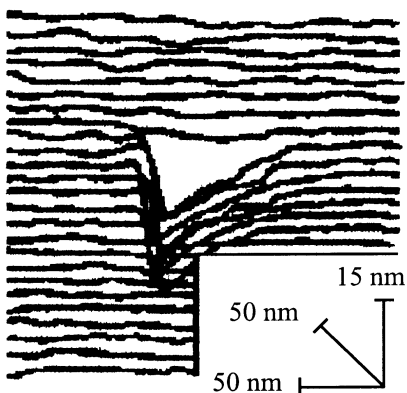


Рис. 1. Осциллограммы сигналов ФЭУ эмиссии фотонов: 1 — первое нагружение, 2 — второе, 3 — третье.



**Рис. 2.** Фрагменты топограмм поверхности серебряного образца: *a* — поверхность образца после полировки, *b* — после первого нагружения, *c* — после второго, *d* — после третьего.

Так как люминесценция возникает при распаде и выходе подвижных дислокаций на поверхность, то сравнивали ее величину с изменением количества дефектов  $\Delta N$  в

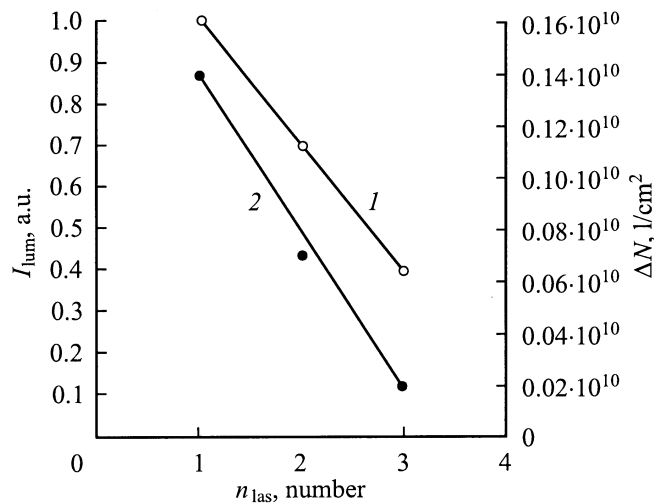


**Рис. 3.** Форма одного из образующихся дефектов.

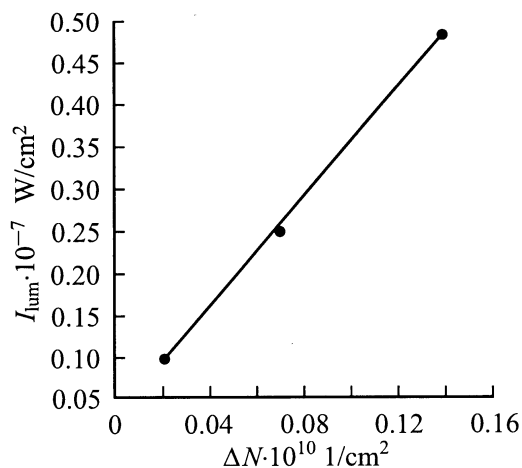
результате первого, второго и т.д. нагружения. Чтобы проверить это предположение, измеряли длину стенок нанодофектов и использовали полученные значения числа  $\Delta N$  для оценки количества дислокаций, вышедших на поверхность [11].

На рис. 4 приведены зависимости  $\Delta N$  (кривая 1) и интенсивности люминесценции (кривая 2) от числа импульсов лазера. Как видно, ожидаемая корреляция действительно наблюдается: приращение количества дефектов и интенсивность люминесценции уменьшаются пропорционально количеству импульсов лазера. Этот результат может быть объяснен постепенным уменьшением числа источников дислокаций.

На рис. 5 приведена зависимость интенсивности люминесценции, пересчитанная в абсолютных единицах из осциллограмм (рис. 4) и геометрии опыта [11], от  $\Delta N$ . Видно, что интенсивность люминесценции прямопропор-



**Рис. 4.** Зависимости числа появившихся дефектов на поверхности образца (1) и интенсивности эмиссии фотонов (2) от номера нагружения.



**Рис. 5.** Зависимость интенсивности люминесценции от  $\Delta N$ .

циональна  $\Delta N$  в согласии с выражением (1)

$$I = C_2 \Delta N = C_1 \Delta N n. \quad (2)$$

Из графика на рис. 5 нашли, что  $C_2 = 3.42 \cdot 10^{-17}$  W. Используя вышеприведенные размеры стенок дефектов и величину вектора Бюргера для серебра  $\mathbf{b} \approx 0.3$  nm, мы получаем среднее число дислокаций в дефекте, образовавшемся на поверхности образца в результате нагружения  $n \approx 600$ . Тогда можно оценить величину  $C_1 = C_2/n = 0.57 \cdot 10^{-19}$  W для одной дислокации. Эта оценка по порядку величины совпадает с расчетной величиной  $C_1 = 2.6 \cdot 10^{-19}$  W, вычисленной из формулы (1) при подстановке табличных значений величин для Ag. Прямопропорциональная зависимость между числом дефектов и интенсивностью люминесценции наблюдалась также для Cu и Au. Оказалось, что вычисленные значения  $C_1$  для этих металлов также близки к расчетным.

## Выводы

Результаты выполненных опытов показывают, что циклическое нагружение металлических образцов импульсами лазера одной и той же мощности, не разрушающими облучаемую поверхность, приводит к изменению субмикрорельефа и возбуждению люминесценции тыльной поверхности. При каждом последующем облучении интенсивность люминесценции уменьшается. Общее число нанодфектов, образующихся на поверхности, при увеличении циклов облучения изменяется, но скорость их накопления уменьшается.

Форма и ориентации стенок нанодфектов согласуются с предположением, что они образовались вследствие выхода подвижных дислокаций. На основе такого предположения оценили число дислокаций, выходящих на поверхность под действием облучения металла. Такие оценки показали, что скорость накопления дислокаций при циклическом нагружении уменьшается во времени.

Показано, что интенсивность механолюминесценции прямо пропорциональна числу дислокаций, вышедших на поверхность металлического образца. Величина коэффициента пропорциональности близка к рассчитанной на основе дислокационной модели происхождения механолюминесценции. Выполненные исследования подтверждают предположение о дислокационном механизме возбуждения люминесценции. Открывается возможность изучения подвижных дислокаций в приповерхностном слое металла с помощью механолюминесценции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 97-032-18097) и ФЦП "Интеграция" (проект № A0142/KO854).

## Список литературы

- [1] Абрамова К.Б., Валицкий В.П., Златин Н.А. и др. // ЖЭТФ. 1976. Т. 71. Вып. 11. С. 1873–1879.
- [2] Абрамова К.Б., Щербаков И.П. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 9. С. 76–90.
- [3] Кондырев А.М., Щербаков И.П., Абрамова К.Б., Чмель А.Е. // ЖТФ. 1992. Т. 62. Вып. 1. С. 206–208.
- [4] Молоцкий М.И. // ФТТ. 1978. Т. 20. Вып. 6. С. 1651–1656.
- [5] Molotskii M.I. // Sov. Sci. Rev. 1989. Vol. 13. Pt 3. P. 1–84.
- [6] Chandra B.R., Ryan M.S., Seema R. Simon, Ansari M.Y. // Cryst. Res. Technol. 1996. N. 31. Vol. 4. P. 495–500.
- [7] Абрамова К.Б., Щербаков И.П., Пухонто И.Я., Кондырев А.М. // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 5. С. 190–196.
- [8] Абрамова К.Б., Щербаков И.П., Русаков А.И. // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 2. С. 137–140.
- [9] Веттегрень В.И., Гиляров В.Л., Рахимов С.Н., Светлов В.Н. // ФТТ. 1998. Т. 40. Вып. 4. С. 668–671.
- [10] Веттегрень В.И., Рахимов С.Н., Светлов В.Н. // ФТТ. 1995. Т. 37. Вып. 4. С. 913–921.
- [11] Веттегрень В.И., Рахимов С.Н., Светлов В.Н. // ФТТ. 1998. Т. 40. Вып. 12. С. 2180–2183.

- [12] *Абрамова К.Б., Веттегрень В.И., Щербаков И.П.* и др. // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 12. С. 102–104.
- [13] *Abramova K.B., Kondyrev A.M., Puchonto I.Ya.* et al. // Nonresonant Laser-Meter Interection (NLMI-9). SPIE. 1997. Vol. 3093. 0277-786X/97. P. 22-30.
- [14] *Новиков И.И.* Дефекты кристаллического строения металлов. М.: Металлургия, 1975. 200 с.