

07;10

Свечение поверхности металлических мишеней при облучении ионами Ar^+ с энергией 5–20 keV

© В.В. Овчинников, Ф.Ф. Махинько, В.И. Соломонов, Н.В. Гущина, О.А. Кайгородова

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург
E-mail: viae05@rambler.ru

Поступило в Редакцию 16 августа 2011 г.

Проанализирован спектральный состав свечения поверхности металлических мишеней железа (99.99 Fe), циркония (99.98 Zr) и вольфрама (99.96 W) при облучении ионами Ar^+ с энергией 5–20 keV. В спектрах свечения всех трех металлов присутствуют две широкие полосы излучения, расположенные в видимой и ИК областях спектра. Первая из них связывается с излучением термических пиков (thermal spikes), представляющих собой разогретые до 5000–6000 К наноразмерные области, формирующиеся вблизи поверхности мишеней в ходе эволюции плотных каскадов атомных смещений. Наличие ИК полосы объясняется интегральным разогревом мишеней до 500–800 К в ходе их облучения. Такая точка зрения подтверждается сопоставлением экспериментальных и расчетных значений температуры в области термализованных каскадов, а также относительных интенсивностей полос свечения.

Свечение поверхности различных веществ под воздействием пучков ионов низких и средних энергий в оптическом диапазоне длин волн наблюдалось многими авторами. Спектры свечения содержат как дискретные линии, так и полосы непрерывного излучения.

Дискретное излучение может эмитироваться той частью атомов, ионов и молекул, которая распыляется из поверхностных слоев твердых тел в возбужденном состоянии.

Большая часть гипотез, предложенных с целью объяснения природы широких полос непрерывного излучения, относится к тем или иным видам люминесценции, связанной с распадом экситонов, рекомбинацией электрон-дырочных пар на собственных и образующихся при облучении радиационных дефектах, а также с протеканием на поверхности

излучательных реакций между радикалами, созданными в ходе ионной бомбардировки.

В ряде работ [1–3] отмечается, что излучение, образующее непрерывные полосы в спектрах свечения различных веществ, бомбардируемых ускоренными ионами, не обладают признаками люминесценции. Ни одна из предложенных к настоящему времени теоретических моделей, которые могут быть условно разделены на термодинамические, молекулярные, отрывные и столкновительные [2,3], не позволяет исчерпывающим образом объяснить спектры свечения веществ при ионном облучении. Отметим, что все указанные типы моделей основаны на рассмотрении механизмов формирования ансамблей распыляемых твердым телом атомов в возбужденном состоянии.

Очевидно, что любые неравновесные излучения вне твердого тела должны быть дискретными (ввиду отсутствия квазинепрерывных энергетических зон). В связи с этим, в качестве альтернативной гипотезы, можно предположить, что мы имеем дело с неким равновесным (иначе говоря, с тепловым) или же, по крайней мере, с квазиравновесным излучением. Это может быть, например, излучение „термических пиков“ (thermal spikes), формирующихся непосредственно вблизи поверхности твердых тел [4–7] при их облучении ионами низких и средних энергий (от 1 до 100 keV), как результат эволюции плотных (неразветвленных) каскадов атомных столкновений.

Согласно оценкам методом Монте-Карло [8], эти области разогреты до нескольких тысяч градусов и расположены на глубине, не превышающей при указанных энергиях нескольких сотен нанометров. Поскольку глубина проникновения видимого излучения в металлы составляет величину порядка $\lambda/2$ (λ — длина волны излучения), свечение термических пиков можно наблюдать экспериментально и изучать его особенности в зависимости от параметров облучения.

С целью проверки высказанной гипотезы в настоящей работе анализировался спектральный состав свечения поверхности чистых железа, циркония и вольфрама в ходе бомбардировки ионами Ar^+ с энергиями $E = 5\text{--}20\text{ keV}$.

Образцы чистого железа (99.99 Fe), циркония (99.98 Zr) и вольфрама (99.96 W) в виде пластин толщиной 3 mm, подвешенных на тонких нитях с низкой теплопроводностью (что обеспечивало теплообмен только излучением), облучали в вакууме при остаточном давлении $\sim 5 \cdot 10^{-5}\text{ mm Hg}$ непрерывными пучками ионов Ar^+ при изменении

энергии ионов от 5 до 20 keV и плотности ионного тока от 50 до $150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Спектр свечения мишеней измерялся многоканальным фотоприемником на базе дифракционного спектрографа ОС-12 и ПЗС-линейки в диапазоне от 360 до 850 nm. Световой поток от облучаемого образца в фотоприемник передавался по многожильному кварцевому световоду, приемный конец которого был установлен на расстоянии 1 см от края образца и направлен на поверхность образца под углом 60° .

После нескольких минут облучения ионами Ag^+ с вышеуказанной плотностью тока диэлектрический окисный слой с поверхности металлов полностью устранялся, что позволяло наблюдать свечение поверхности чистых металлов.

В спектрах всех исследованных мишеней присутствуют две широкие полосы излучения (рис. 1, 2). Первая полоса с максимумом при длине волны λ_{ml} , изменяющейся для разных мишеней и режимов облучения в пределах приблизительно от 500 до 570 nm, согласно исходному предположению (анализу подлинности которого посвящена статья), соответствует равновесному или квазиравновесному излучению сильно разогретых приповерхностных областей облучаемых мишеней (thermal spikes — термических пиков). Типичный радиус областей $\sim 5 \text{ nm}$. Время термализации каскада, т.е. формирования термического пика, составляет $\sim 10^{-12} \text{ s}$ [5], а время его охлаждения — $\sim 10^{-11} \text{ s}$. При плотностях ионного тока от 50 до $150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ на площади 1 cm^2 одновременно существует не более 10^3 таких наноразмерных „горячих точек“. Расстояние между ними составляет в среднем несколько сотен микрометров.

Вопрос о степени равновесности и способах описания эволюции таких областей является дискуссионным. Так, например, в [9] отмечается, что возбужденная каскадная область, строго говоря, никогда не находится в равновесии в силу малости временных и пространственных масштабов процесса. Это касается, в частности, правомерности введения понятия температуры и использования макроскопических законов теплопроводности.

С другой стороны, расчеты в рамках современных гибридных моделей Монте-Карло и молекулярной динамики [10,11] свидетельствуют о том, что уже после 4–6 соударений на атом в компактных областях, включающих порядка 10^2 атомов (в объеме плотного каскада), распределение кинетических энергий атомов может быть

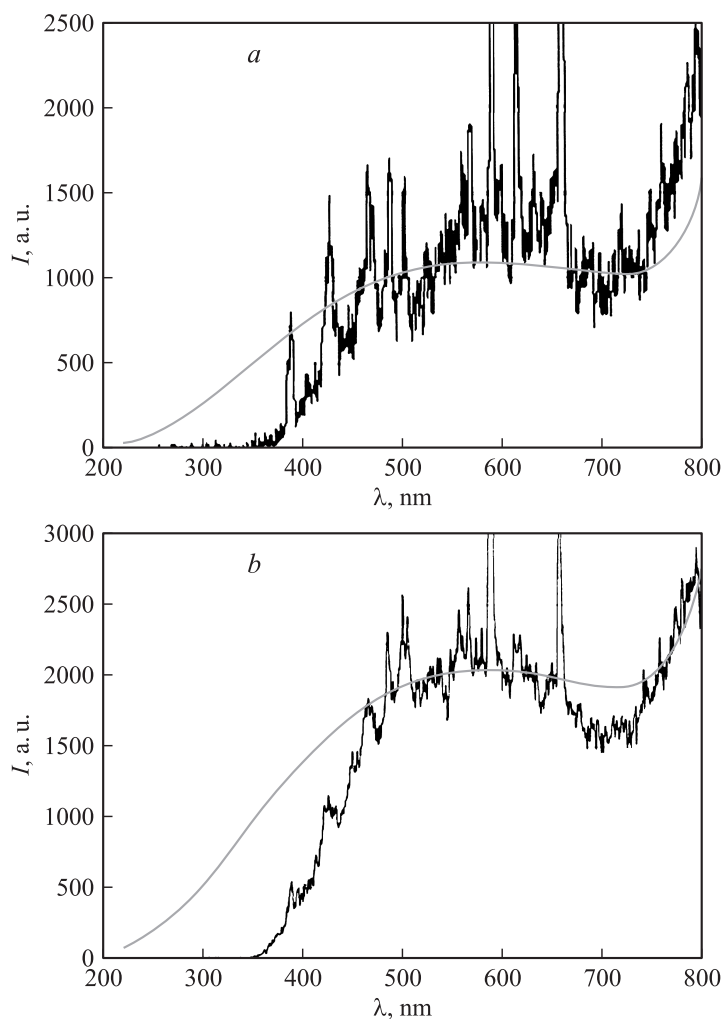


Рис. 1. Спектральный состав излучения Zr и W при облучении ионами Ar^{7+} : *a* — Zr, $E = 15 \text{ keV}$, $T_1 = 5040 \text{ K}$, $T_2 = 753 \text{ K}$ (измерено термопарой), $T_2^* = 995 \text{ K}$ (по результатам описания спектра свечения); *b* — W, $E = 20 \text{ keV}$, $T_1 = 4938 \text{ K}$, $T_2 = 713 \text{ K}$, $T_2^* = 990 \text{ K}$. Плавные кривые — описание эксперимента суммой планковских зависимостей, соответствующих $T = T_1$ и $T = T_2^*$, с соотношением интенсивностей, равным β (см. в тексте). В обоих случаях $\beta \sim 1 \cdot 10^{-6}$.

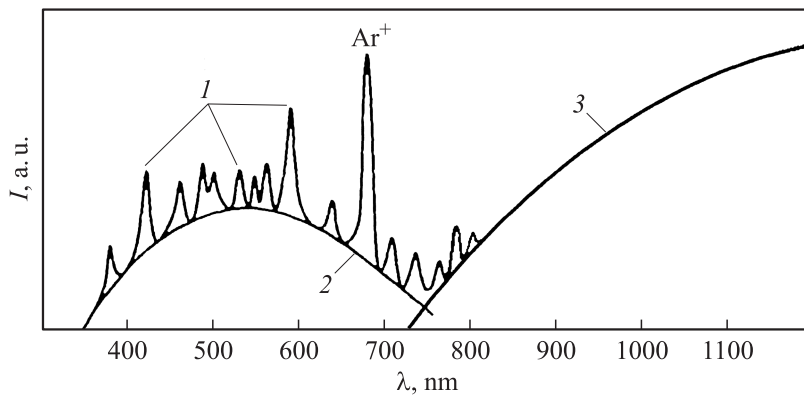


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая формирование спектрального состава свечения поверхности металлов при облучении ионами Ar^+ ($E = 5\text{--}20\text{ keV}$). 1 — неравновесное излучение (приповерхностная плазма), 2 — термические пики, 3 — интегральный нагрев мишени.

описано максвелловским распределением с погрешностью всего лишь в несколько процентов. Это дает основание использовать понятие температуры и исследовать с определенной степенью приближения объемы с характерными размерами 8–15 nm, содержащие от нескольких десятков тысяч до нескольких сотен тысяч атомов.

В силу высокой степени наглядности, мы использовали понятие температуры для характеристики ансамблей атомов в термализованных или почти термализованных (в указанном выше смысле) каскадах, вполне осознавая объективные ограничения такого подхода. Следует указать также на то, что ниже речь пойдет об оценках усредненных, характеризующих состояние наиболее сильно разогретых термических пиков на начальной стадии их жизни, дающих максимальный вклад в спектральную плотность излучения:

$$E_T = \int_0^{\infty} E_{\lambda,T} d\lambda \sim T^4.$$

Максимум второй полосы при длине волны λ_{m2} расположен в ИК-области. Эта полоса проявляется лишь в виде ее коротковолнового

крыла и обусловлена тепловым излучением мишени, интегрально нагретой воздействием пучка (значение λ_{m2} определялось по показаниям термопары).

На фоне этих широких полос во всех спектрах наблюдается значительно более узкие полосы неравновесного излучения, некоторые из этих полос хорошо соответствуют излучению атомов облучаемых металлов, а также излучению атомов аргона (рис. 2).

В предположении о достижении квазиравновесного состояния в области термических пиков (thermal spikes) в результате термализации плотных каскадов атомных смещений с использованием закона смещения Вина получены оценки значений температуры в области термических пиков для различных металлов в зависимости от параметров облучения.

Так, для железной мишени длина волны, соответствующая максимуму излучения при энергии ионов Ar^+ 5 keV приблизительно равна 500 nm. В соответствии с законом смещения Вина $T = b/\lambda_{m1}$ это отвечает температуре $T \approx 5796$ K ($b = 0.002898 \text{ m} \cdot \text{K}$ — постоянная Вина). Оцененная погрешность составляет приблизительно 200 K. При энергиях ионов 15 и 20 keV соответствующие значения температуры равны 5269 и 5129 K.

Аналогичные оценки из экспериментов по облучению ионами Ar^+ с энергией 15 и 20 keV получены для мишеней из циркония (5040 и 4938 K) и из вольфрама (4996 и 4912 K).

Как уже отмечалось, преобладающий вклад в формирование спектрального состава излучения ($\sim T^4$) дают начальные стадии жизни термических пиков.

Легко оценить, что при значении флюкса ионов $\Phi \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ что соответствует использованной нами плотности ионного тока однозарядных ионов Ar^+ ($150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) за время жизни максимально разогретого термализованного каскада ($\tau \sim 10^{-12} \text{ s}$ [5]) на площади размером в 1 cm^2 будет одновременно существовать $\sim 10^3$ таких каскадов.

При значении радиуса $r \sim 5 \text{ nm}$ (оценка методом SPIM [8]) почти сферических каскадов в условиях облучения Fe и W ионами Ar^+ ($E = 20 \text{ keV}$), суммарная площадь (s) одновременно излучающих термических пиков на площади $S = 1 \text{ cm}^2$ составляет $\sim 10^{-6} \text{ cm}^2$ ($\beta = s/S \sim 10^{-6}$). Эта оценка, как и аналогичная оценка для Zr, согласуется по порядку величины с данными, полученными из эксперимента, в результате описания видимой и ИК полос излучения

планковскими кривыми (см. рис. 1). Спектральные кривые описывались суммой планковских зависимостей $f(\lambda) \sim \beta E_{\lambda, T_1} + (1 - \beta) E_{\lambda, T_2}$ (здесь T_1 и T_2 — температуры термического пика и интегрально нагретой матрицы). В силу приближенности модели, осуществлялось качественное описание по выделенным точкам без компьютерной подгонки (рис. 1). Малое значение β компенсируется тем, что $E_{T_1}/E_{T_2} \sim 10^3 - 10^4$, (здесь E_{T_1} и E_{T_2} — значения интеграла $E_T = \int_0^{\infty} E_{\tau, T} d\lambda$ при $T = T_1$ и $T = T_2$), а также тем, что в видимой области наблюдается лишь коротковолновое крыло интегрального излучения мишени.

Сделанные оценки являются грубыми и, в частности, не учитывают поглощение излучения термических пиков поверхностными слоями металлов, а также различие излучательных способностей (коэффициентов черноты) термических пиков и матрицы. Тем не менее, совпадение по порядку величины расчетных и экспериментальных данных свидетельствует в пользу обсуждаемой модели происхождения сплошной полосы излучения в видимой области при облучении металлов ионами низких и средних энергий.

Попытки описания экспериментальных кривых суммой планковских зависимостей показали, что коротковолновое крыло длинноволновой полосы удовлетворительно описывается лишь при задании значений T_2 , несколько превышающих показания термопары (рис. 1). Это, по всей видимости, указывает на наличие динамических неоднородностей температуры в наноразмерном приповерхностном слое мишеней, вследствие постоянного образования и остывания термических пиков, не регистрируемых термопарой.

Существенно меньшая ширина видимой полосы по сравнению с расчетной (рис. 1) для всех трех металлов демонстрирует явное отклонение экспериментального профиля свечения от планковской зависимости, что свидетельствует о вкладе в свечение каскадных областей, не достигших состояния термодинамического равновесия. В силу того, что процесс эволюции каскада вплоть до формирования термического пика является квазидиабатическим, средняя энергия в расчете на атом каскада в ходе этого процесса остается постоянной.

Для ионов Ar^+ вышеуказанных энергий, внедряемых в Fe, Zr и W, оценки температуры термических пиков, как средней энергии на атом каскада (для случая неразветвленных каскадов): $T \sim E/N$ ($E/N = \frac{3}{2}kT$), где E и N — энергия иона и число атомов каскада, составляют значения

от $4 \cdot 10^3$ К и выше. Эти оценки в целом удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, являясь сильночувствительными к E и N . То, что плотность выделяемой в каскаде энергии и соответственно температура термического пика возрастает с уменьшением энергии ионов (а длина волны излучения при этом уменьшается), согласуется с расчетами методом Монте-Карло с использованием программы SRIM [5,8] и отражает тот факт, что объем каскада растет быстрее, чем энергия порождающего этот каскад иона.

В работе [12] в ходе облучения чистого железа ионами аргона с энергией 10 keV с использованием времяпролетных методик обнаружены рассеянные атомы тепловых энергий. Эти результаты достаточно хорошо согласуются с результатами выполненного исследования. Так, наиболее вероятная скорость для измеренного экспериментально распределения распыленных нейтральных атомов железа по скоростям, внешне подобного максвелловскому, соответствует температуре термического пика $T = 5800$ К.

Важным аргументом в пользу особой роли термических пиков является то, что сплошное излучение (континуум) не наблюдается при других способах возбуждения поверхности. Газовый разряд, дуга, искра, лазерное возбуждение, столкновения ускоренных частиц в газовой фазе дают лишь хорошо разрешенные узкие линии, отражающие химический состав мишеней [2], и только при ионной бомбардировке хорошо виден континуум.

Работа выполнена в рамках программы сотрудничества между УрО РАН и РФЯЦ ВНИИТФ (проект № 10-2-48-ЯЦ).

Список литературы

- [1] *White C.W., Thomas E.W., Vanderweg W.F., Tolk N.H.* Inelastic ion surface collisions. North Holland Pub. Co. N.Y., 1997. Chapter 3. P. 106.
- [2] *Плешивцев Н.В., Бажин А.И.* Физика воздействия ионных пучков на материалы. М.: Вузовская книга, 1998. Глава 4. С. 134.
- [3] *Берниш Р., Виттмак К., Легрейд Н.* и др. Распыление под действием бомбардировки частицами. Вып. III. Характеристики распыленных частиц, применение в технике / Пер. с англ. под ред. Р. Берниша и К. Виттмака. М.: Мир, 1998. Глава 4. С. 300–303.
- [4] *Ryssel H., Ruge I.* Ion implantaion. New York: John Wiley and Sons, 1986. Chapter 2. P. 5–34.

- [5] *Овчинников В.В.* // Успехи физических наук. 2009. Т. 178. № 9. С. 991–1001.
- [6] *Келли Р.* Столкновительные, тепловые и электронные процессы ионного распыления. Новости физики твердого тела. Ионная имплантация в полупроводники и другие материалы. / Сб. статей. Перевод с англ. под ред. д-ра физ.-мат. наук, проф. В.С. Вавилова. М.: Мир, 1980. В. 19. С. 194.
- [7] *Овчинников В.В., Гущина Н.В., Лузгин А.В.* О зависимости объемной плотности энергии, выделенной в объеме каскада атомных столкновений, от энергии и массы внедряемых ионов. / Труды X Международного совещания „Радиационная физика твердого тела“. Севастополь, 2000. С. 391–394.
- [8] *Biersack J.P., Haggmark L.G.* // Nucl. Instr. & Meth. 1980. V. 174. P. 257–269.
- [9] *Козловский В.В., Козлов В.А., Ломасов В.Н.* // Физика и техника полупроводников. 2000. Т. 34. В. 2. С. 129–147.
- [10] *Dremov V.V., Sapozhnikov A.F., Samarin S.I., Modestov D.G., Chizhikov N.E.* // Journal of Alloys and Compounds. 2007. V. 444–445. P. 197–2001.
- [11] *Samarin S.I., Dremov V.V.* // Journal of Nuclear Materials. 2009. V. 385. Issue 1. P. 83–87.
- [12] *Schweer B., Bay H.L.* // Appl. Phys. A. 1982. V. 29. P. 53–55.