

01;05;11

Изотопные эффекты при воздействии ионов на поверхность твердых тел

© Н.Н. Никитенков, В.В. Ларионов, Ю.И. Тюрин

Томский политехнический университет,
634050 Томск, Россия
e-mail: larvv@sibmail.com

(Поступило в Редакцию 23 апреля 2009 г. В окончательной редакции 20 июля 2009 г.)

Приведены результаты исследований изотопных эффектов, возникающих в твердых телах в процессах ионного распыления и ионной имплантации. Исследования выполнены методом вторичной ионной масс-спектрометрии и энергомасс-спектрометрии вторичных ионов на образцах молибдена, никеля, имплантированного медью, и на ряде модификаций титана. Выявлены общие закономерности в изменениях изотопного состава в различных процессах. Обсуждаются механизмы изотопных эффектов.

Введение

Имплантация ионов в металлы в различных процессах находит широкое практическое применение в различных прикладных областях [1,2], включая социальную востребованность (имплантология в медицине) [3]. Исследования изменений изотопного состава в приповерхностных слоях твердых тел в процессах ионного распыления, ионной имплантации, электролизного насыщения металлов водородом представляют интерес для создания поверхностной наноструктуры (объемно-ядерный изотопный эффект) металлов и композитных материалов, систем, предназначенных для разделения изотопов без использования фторидов, объясняют кажущийся эффект трансмутации ядер элементов [4]. В последнем случае при внедрении изотопов водорода в различные металлы, изменении изотопного состава по металлу и по примесям в нем авторы [4] предполагают наличие трансмутации ядер.

Разделение изотопов в слоях твердых тел при различных видах воздействия на поверхность материалов (имплантация, электролиз и др.) наблюдалось в ряде работ [5,6]. Известно, что изотопные эффекты связаны с различным значением ядерных масс и объемов ядер изотопных элементов, а в процессах переноса и изотопного обмена определяются равновесными и кинетически изотопными эффектами. В случае равновесия основную роль играет реакция изотопного обмена между исходными и конечными веществами. Когда система неравновесная, изотопные эффекты являются кинетическими и их величина зависит от скорости процесса, в котором участвуют изотопы. Выделение того или иного эффекта позволяет правильно интерпретировать процесс взаимодействия ионов с поверхностью, а также выделить ту часть процесса, которая наиболее эффективно может быть использована в изотопных разделительных системах.

Экспериментальные результаты и обсуждение

1. Изотопные эффекты при ионном распылении и во вторичной ионной эмиссии

Во вторичной ионной эмиссии (ВИЭ) при распылении образцов ионами кислорода ряда минералов, металлов, их оксидов и сплавов отношение выхода ионов легкого изотопа к тяжелому в энергетическом диапазоне 0–20 eV выше соответствующего стандартного отношения распространенности изотопов. Наблюдается обогащение легкими изотопами „облака“ распыленных ионизированных частиц. Степень обогащения зависит от атомного номера элемента, от матрицы, в которой элемент находится, и скорости ионов, и исследуется по зависимости $f_{LH}(E) = N_L^+(E)/N_H^+(E)$ [5], где $N_L^+(E)$ и $N_H^+(E)$ — энергетические спектры вторичных ионов легкого и тяжелого изотопов. Установлено, что $f_{LH}(E)$ в диапазоне значений энергии (от 0 до 80 eV) содержит пик или плато при разных энергиях для разных металлов. Этот пик расположен в области низких энергий для легких элементов и смещен в область высоких энергий для тяжелых. Для теоретического объяснения изотопных эффектов (ИЭ) ВИЭ рассчитаны зависимости вероятности ионизации от массы атома. Это, однако, не может объяснить физической сущности механизма эффекта.

В [6–10] экспериментально изучены зависимости $f_{LH}(E)$ для молибдена (рис. 1). Наблюдается уменьшение максимального значения отношения $f_{LH}(E)$ к стандартному значению отношения распространенностей при уменьшении массы элемента. Известно, что для изотопов одного элемента чем больше разница в объемах ядер, тем больше величина ИЭ в ВИЭ (объемно-ядерный эффект) и соответственно больше вероятность ионизации атома легкого изотопа по сравнению с тяжелым.

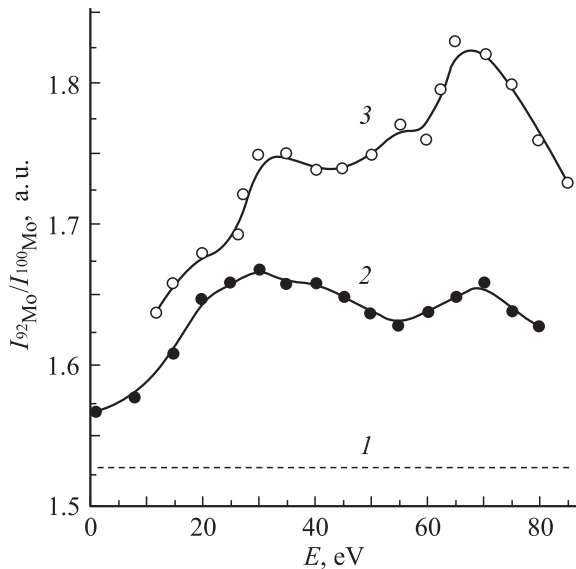


Рис. 1. Зависимость отношения интенсивностей массовых линий ионов изотопов молибдена ^{92}Mo и ^{100}Mo от их энергии: I — стандартное изотопное отношение, 2 — из [6], 3 — из [9,10].

Очевидно, что размеры ядер-изотопов через волновую функцию внешнего электрона влияют на величину первого потенциала ионизации атома, а следовательно, и на вероятность ионизации атома при распылении. Это влияние проявляется через различия: 1) величин потенциалов ионизации; 2) длины взаимодействия (γ) атомов с поверхностью при отлете, изменяющихся вследствие неодинаковых величин (r^2) для ядер-изотопов (объемно-ядерный эффект), поскольку $\gamma \sim a \sim \langle r^2 \rangle$, где a — радиус атома.

Наблюдаемые изотопические сдвиги (ИС) частот спектральных линий некоторых оптических переходов достигают 10^{-5} – 10^{-4} eV [9]. Значения энергии ионизации (I) атомов-изотопов должны различаться на величину ИС, наблюдаемых в оптическом диапазоне. Вероятность ионизации в ВИЭ экспоненциально зависит от I . Это позволяет оценить относительную разницу вероятностей ионизации атомов-изотопов. Вероятность ионизации R^+ равна [10]:

$$R^+(E) \sim E^n \exp\left[-\frac{(I - \varphi)c}{E^{1/2}}\right], \quad (1)$$

где E — кинетическая энергия иона, I — потенциал ионизации атома, φ — работа выхода электронов, $c = \pi/2\gamma\hbar$, \hbar — постоянная Планка; $n = \gamma_a\delta/4\gamma kT_s$, $\gamma_a = a_p/v$, a_p — величина порядка постоянной решетки, v — скорость отлетающего атома, δ — константа, k — постоянная Больцмана; T_s — температура электронной подсистемы в области развития каскада; $1/\gamma_a$ — длина взаимодействия между отлетающим атомом и поверхностью.

На основании (1) относительная разность вероятностей ионизации двух атомов, различающихся потенциалами ионизации на величину ΔI и длиной взаимодействия на величину $\Delta\lambda = \Delta(1/\gamma_a)$, равна:

$$R(E) = \frac{R_1^+ - R_2^+}{R_2^+} = \frac{R_1^+}{R_2^+} - 1 = E^{(\Delta\lambda)\cdot\kappa_1} \exp\left[\frac{\Delta I\kappa_2}{E^{1/2}}\right] - 1, \quad (2)$$

где κ_1 и κ_2 — константы размерности (ниже при расчетах полагалось $\kappa_1 = \kappa_2 = 1$).

На рис. 2 представлены теоретические кривые $R(E)$, рассчитанные по (2) — кривая 2, а также по формуле (кривая 3):

$$R(E) = \frac{\Delta R^+}{R^+} = E^{\Delta\lambda} - 1. \quad (3)$$

При расчетах полагалось, что $\kappa_1\Delta\gamma \approx \kappa_2\Delta I \approx 10^{-4}$. Кроме того, на рис. 2 (кривая I) представлена измеренная экспериментально для изотопов серебра ^{107}Ag и ^{109}Ag величина

$$R'(E) = \frac{\Delta M}{M} \left| \frac{R_{\text{exp}}}{R_{\text{st}}} - 1 \right|, \quad (4)$$

где $R_{\text{exp}} = I_L^+(E)/I_H^+(E)$, I_i^+ ($i = L, H$) — интенсивности массовых линий изотопов в соответствующих энергетических спектрах, R_{st} — стандартная изотопная распространенность, $\Delta M/M$ — относительная разность масс изотопов. Формула (3) получена аналогично (2) с использованием зависимости $R^+ \sim E^n$ вместо (1). Таким образом, кривые 2 и 3 (рис. 2) характеризуют проявление в ИЭ ВИЭ двух процессов, один из которых описывается степенной, а другой — экспоненциальной функцией, а кривая I характеризует суперпозицию этих процессов.

На рис. 3 представлены зависимости величин $R'(E)$ (4) для ряда элементов. Сравнение рис. 2 и 3 показывает,

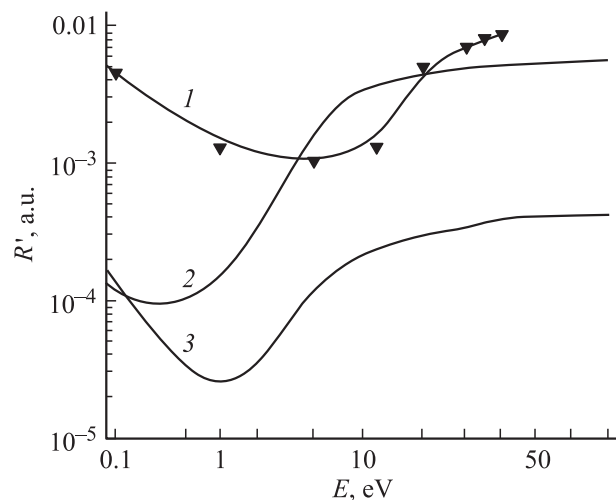


Рис. 2. Сравнение расчетных и экспериментальных зависимостей относительных вероятностей ионизации изотопов вторичных ионов от их энергии: I — экспериментальные данные, обработанные в соответствии с (4); 2 и 3 — расчет соответственно по формулам (2) и (3).

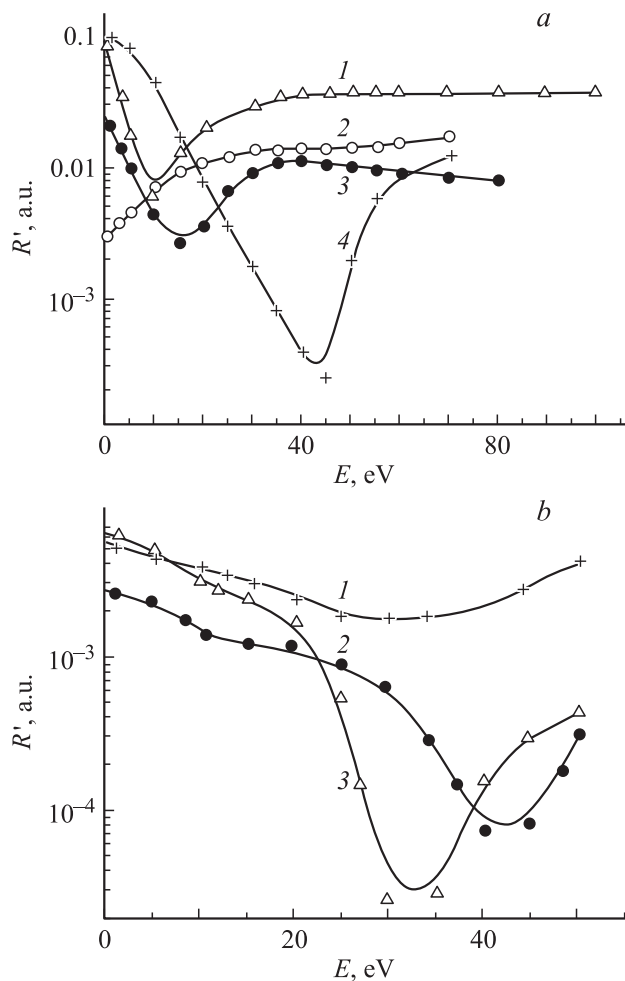


Рис. 3. Экспериментальные зависимости $(R_{\text{exp}}/R_{\text{st}})-1$ от энергии вторичных ионов: *a* — по результатам измерений [5] для изотопов: 1 — ^{24}Mg и ^{26}Mg , 2 — ^{92}Mo и ^{94}Mo , 3 — ^{50}Cr и ^{52}Cr , 4 — ^{114}Sn и ^{116}Sn ; *b* — по результатам работы [6] для изотопов: 1 — Si^{28} и Si^{30} , 2 — Cr^{50} и Cr^{52} , 3 — Mg^{24} и Mg^{26} .

что форма каждой из экспериментальных кривых в основных своих чертах соответствует одной из теоретических кривых. Различия в положении острых минимумов на экспериментальных и теоретических кривых можно объяснить, во-первых, экспериментальными погрешностями, основная из которых связана с использованием энергоанализаторов с относительно широким энергетическим окном ($\sim 1 \text{ eV}$), во-вторых, недостаточной обоснованностью использованных при расчетах величин $\Delta\lambda = \Delta(1/\gamma_a) = 10^{-4}$. Сравнимые экспериментальные и теоретические абсолютные значения совпадают лишь в области энергий $10^{-4} - 10^{-2} \text{ eV}$.

Проведенное сопоставление теории и эксперимента указывает на возможность наблюдаемых изотопных эффектов (разделения изотопов) в процессах ионизации атомов при их отлете от поверхности. По-видимому, условие ионизации, т.е. резонанса между уровнем ионизации удаляющегося от поверхности атома и уровнем

Ферми металла, точно выполняется только для одного из изотопов.

2. Изотопные эффекты при ионной имплантации

Ионная имплантация меди в поликристаллический никель со средним размером зерна около $20 \mu\text{m}$ осуществлялась на имплантере „Диана-2“ [11], оснащенном вакуумно-дуговым ионным источником, работающим в импульсно-периодическом режиме с длительностью импульса $150 - 200 \mu\text{s}$ и частотой следования 50 Hz . Имплантация осуществлялась при давлении $\sim 6 \cdot 10^{-3}$ и $4 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ с плотностью ионного тока в импульсе $125 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ и средней плотностью тока на мишени около $1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Дозы имплантации — $2 \cdot 10^{16}$ и $2 \cdot 10^{17} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$, разница во времени между набором указанных доз около 6 h. Ионы ускорялись в поле 50 kV . Образцы никеля, предварительно электрохимически полированные, укреплялись металлическим держателем так, чтобы обеспечивался плотный контакт с поверхностью металлической подложки. Температура образца в процессе имплантации не превышала 50°C .

На рис. 4 приведены профили распределения изотопов меди ^{65}Cu и ^{63}Cu по глубине образца никеля и суммарный $^{65}\text{Cu} + ^{63}\text{Cu}$ профиль после имплантации дозой $2 \cdot 10^{17} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$ при давлении $6 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$. Видно, что до 100 nm происходит преимущественно обогащение по тяжелому изотопу меди ^{65}Cu . Однако на глубине 100 nm и более происходит инверсия изотопного эффекта, а концентрация легких изотопов меди превышает концентрацию тяжелых. После выхода на максимум интенсивности линии изотопа ^{63}Cu начинается выравнивание изотопного состава, приближаясь к их природному соотношению на глубине 250 nm . Для большей наглядности на рис. 5

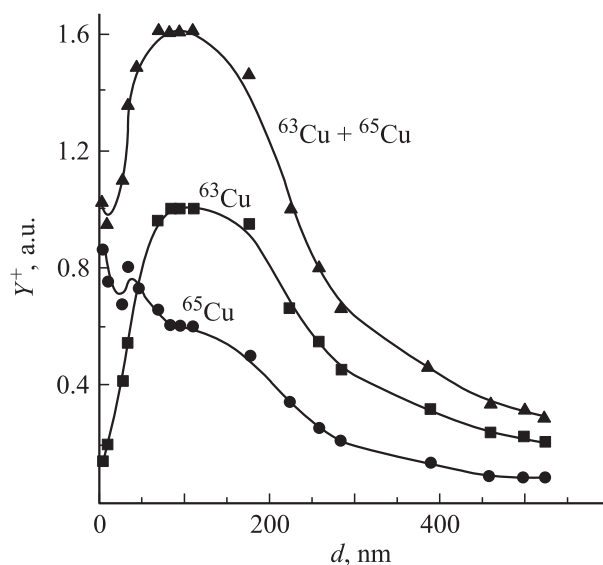


Рис. 4. Профили распределения изотопов ^{65}Cu и ^{63}Cu по глубине образца никеля и суммарный $^{65}\text{Cu} + ^{63}\text{Cu}$ профиль.

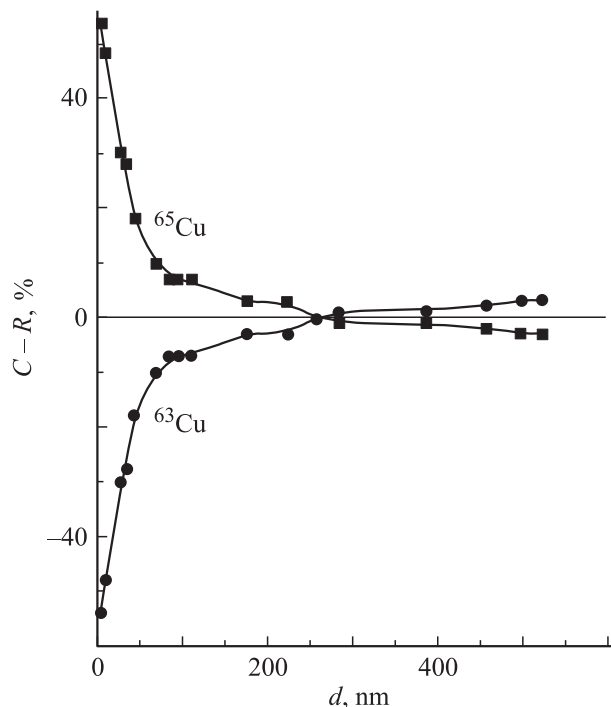


Рис. 5. Отклонения концентраций (C_i) изотопов меди по глубине от их природной распространенности (R_i).

представлены отклонения концентрации (C_i) изотопов меди по глубине, рассчитанные как $C_i = I_i / \sum I_i$ (i — изотоп, I — интенсивность), от их природных распространенностей (R_i). Видно, что на глубине примерно 330 nm полученные значения распространенности изотопов имплантированной меди совпадают с природными значениями. Максимальное отклонение от природной распространенности изотопов (около 54%) наблюдается на поверхности.

По данным рис. 4 и 5, выявляются три характерные области изменения изотопного состава: 1 — от 0 до 80–100 nm, 2 — от 100 до 250 nm, 3 — глубже 250 nm. Видно, что изменение изотопного состава наиболее значительно в приповерхностном слое. Здесь наблюдается нарастание концентрации имплантированных ионов с выходом на максимум на глубине ~ 100 nm (рис. 4). Области резкого снижения концентрации имплантированной меди в слое 120–250 nm соответствует переход к природному соотношению распространенностей изотопов. И наконец, диффузионному „хвосту“ на профиле имплантированной меди соответствует область природного изотопного состава. Таким образом, максимальные изменения изотопного состава происходят на участке наибольших потерь энергии имплантированных ионов и максимального накопления концентрации имплантированной меди.

На рис. 6 представлены кривые, аналогичные рис. 5, но для дозы $2 \cdot 10^{16}$ ион \cdot см $^{-2}$. Из сравнения рис. 5 и 6 видно, что характер послойного изменения изотопного состава с увеличением дозы не изменяется, но для более

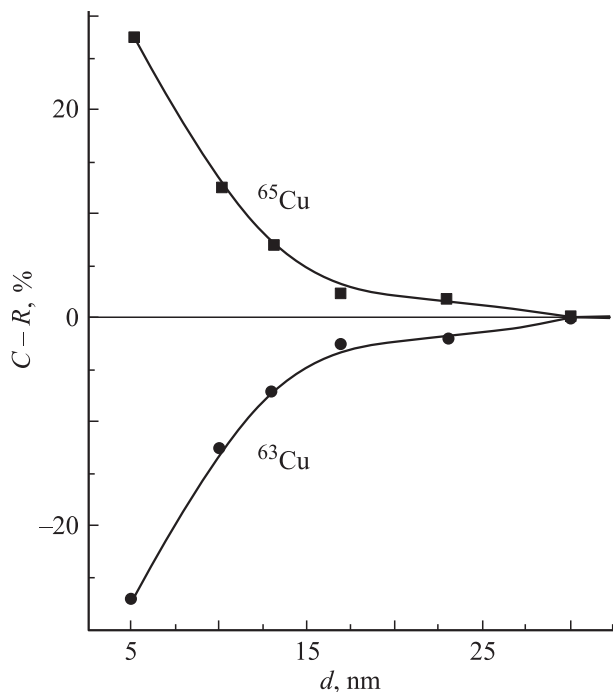


Рис. 6. Отклонения концентраций изотопов меди по глубине образца никеля от их природных распространенностей.

высокой дозы изменения изотопного состава распространяются на большую глубину. Это связано с увеличением общей концентрации имплантированной меди и с возрастанием ее концентрации по большей глубине в результате радиационно-стимулированной диффузии. Эксперимент был повторен при дозе ионной имплантации $2 \cdot 10^{17}$ ион \cdot см $^{-2}$ при давлении $\sim 4 \cdot 10^{-2}$ Па. В этом случае эффект трансформации изотопного состава меди качественно не изменяется, однако обнаруживаются различия в форме профилей изотопов имплантированной меди (рис. 6). Они становятся более узкими, стягиваясь к поверхности образца. Наиболее важным обстоятельством является инверсия изотопного эффекта, которая проявляется в приповерхностном слое (до 50 nm, рис. 4). Его величина превышает погрешности эксперимента. Несмотря на обогащение по легкому изотопу в источнике ионов и в электрическом поле имплантатора, в приповерхностном слое тяжелый изотоп присутствует в большем количестве. На больших глубинах эффект стирается и изотопный состав меди соответствует природному.

Объяснение трансформации изотопного состава имплантированной меди невозможно в рамках традиционных механизмов диффузии. Известно, что отношение коэффициентов диффузии изотопов обратно пропорционально корню квадратному из отношения их масс, т.е. $D_{63\text{Cu}}/D_{65\text{Cu}} = (M_{63\text{Cu}}/M_{65\text{Cu}})^{1/2} = 1.016$. Наблюдаемый эффект в несколько раз выше.

Заключение

Основная закономерность, наблюдаемая в рассмотренных процессах и относящаяся к изменению природного изотопного состава, связана с обогащением поверхности тяжелыми изотопами. Разделение изотопов происходит в процессах развития каскадов атомных столкновений в приповерхностных слоях и в процессах ионизации при отлете вторичных атомов от поверхности.

Список литературы

- [1] Степанов А.Л., Валеев В.Ф., Нуздин В.И. и др. // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 8. С. 112–115.
- [2] Захаровский Д.И., Кибардин А.В., Пяткова Т.М., Токарев В.В. // Перспективные материалы. 1998. № 5. С. 34–41.
- [3] Pichugin et al. // Surface of Coatings Technology. 2008. Vol. 202. P. 3913–3920.
- [4] Mizuno T., Ohmori T., Kurokawa K. // Progress in New Hydrogen Energy. 1996. Vol. 2. P. 670–678.
- [5] Shapiro M.H., Haff P.K., Tombrello T.A., Harrison D.E. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 1985. Vol. B12. P. 137–145.
- [6] Gnaser H., Oechsner H. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 1990. Vol. B48. P. 544–548.
- [7] Никитенков Н.Н., Косицын Л.Г., Маркова Н.М., Шулепов И.А. // „Физика взаимодействия заряженных частиц с кристаллами“. Тез. докл. XVIII Всесоюз. совещания. М.: МГУ, 1987. С. 110.
- [8] Никитенков Н.Н., Косицын Л.Г., Маркова Н.М., Шулепов И.А. // „Вторичная ионная и ионно-фотонная эмиссия“. Тез. докл. Всесоюз. семинара. Харьков: ХГУ, 1988. Ч. 1. С. 69–71.
- [9] Гангрский Ю.П., Марков Б.Н. Ядра в лучах лазера. М.: Знание, 1984. 64 с.
- [10] Никитенков Н.Н. Теоретические и экспериментальные исследования энергетических распределений вторичных ионов при распылении мишеней сложного состава ионами килоэлектронвольтовых энергий. Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1987. 17 с.
- [11] Пучкарева Л.Н., Чернов И.П., Никитенков Н.Н. // Изв. РАН, сер. физ. 2002. Т. 66. № 8. С. 1219–1222.