

539.188

НЕУПРУГОЕ РАСПЫЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ИОНАМИ**Я. А. Баранов, Ю. В. Мартыненко, С. О. Цепелевич,
Ю. Н. Явлинский****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение	478
2. Прохождение быстрых ионов через вещество	479
3. Экспериментальные исследования неупругого распыления	482
3.1. Зависимость коэффициента неупругого распыления от энергии ионов.	
3.2. Зависимость неупругого распыления от заряда ионов, от угла падения ионов. Распыление «назад» и «на прострел». 3.3. Зависимость неупругого распыления от структуры мишени. 3.4. Распределение по массам распыленных частиц. 3.5. Энергетические распределения распыленных частиц. 3.6. Угловые распределения распыленных частиц. 3.7. Зарядовый состав распыленных частиц.	
4. Теоретические исследования неупругого распыления	497
4.1. Область возбуждения. 4.2. Релаксация электронного возбуждения и модели распыления металлов. 4.3. Релаксация возбужденной области и распыление диэлектриков.	
5. Заключение	507
6. Список литературы	508

1. ВВЕДЕНИЕ

При взаимодействии быстрых ($\sim 10^9$ см/с) и многозарядных ионов с конденсированным веществом возможна эрозия поверхности вследствие возбуждения электронной подсистемы — неупругое распыление.

Для распыления материала необходимо, чтобы атом или группа атомов получили энергию, необходимую для отрыва от поверхности. При традиционном распылении эта энергия передается бомбардирующей частицей в результате упругих столкновений, а каскад последующих упругих столкновений смещенных атомов увеличивает число атомов, имеющих энергию, достаточную для отрыва от поверхности¹. Если же возбуждается электронная подсистема твердого тела, то его атомы, на первый взгляд, не должны получить существенной энергии. Это следует из того, что электронные времена релаксации малы, а передача энергии электронов атомам происходит медленно вследствие соотношения масс электрона и атомов. Поэтому долгое время существовало мнение, что неупругие процессы не играют роли в распылении.

Первым прямым доказательством существования неупругого распыления явились эксперименты^{2,3}, в которых было показано, что в области энергий, где ядерная тормозная способность $(dE/dx)_n$ убывает с ростом энергии, а электронная тормозная способность $(dE/dx)_e$ растет, коэффициенты распыления окиси америция и гидроокиси плутония увеличиваются с ростом энергии осколков деления. Это противоречило хорошо апробированной каскадной теории распыления и всей совокупности данных об этом уже достаточно изученном явлении⁴ и доказывало, что существует распыление, обусловленное неупругими потерями энергии. Дальнейшие исследования,

проведенные при бомбардировке металлов, окислов и фторидов металлов, твердых газов и органических материалов осколками деления и быстрыми ионами, показали, что неупругое распыление действительно возможно и отличается от традиционного распыления своими закономерностями и физическими механизмами. Причем коэффициенты неупругого распыления (число атомов, удаляемых с поверхности, на один ион) могут на порядки превышать значения, характерные для упругого распыления. Так, в первой работе⁴, где наблюдалось неупругое распыление, коэффициент распыления S урана и плутония осколками деления на один-два порядка превышал ожидаемые значения.

Для понимания процесса неупругого распыления необходимо прежде всего ответить на вопрос, как энергия возбуждения электронов передается атомам твердого тела, а также как и за какое время релаксирует электронное возбуждение.

Сейчас ясно, что в металлах электронное возбуждение релаксирует за счет электронной теплопроводности, и характерное время релаксации много меньше времени передачи энергии электронов решетке. В диэлектриках за пределами возбужденной области нет свободных электронов, а из-за кулоновского притяжения и необходимой квазинейтральности электроны из возбужденной области не могут ее покинуть. Движение границы возбуждения происходит вследствие ионизации атомов электронным ударом и имеет характер волны ионизации, движущейся со скоростью $U \sim d_0/\tau$, где d_0 — дебаевский радиус электронов внутри возбужденной области, а τ — время ионизации. Такая релаксация значительно медленнее, чем в металлах, и происходит за времена, сравнимые со временем передачи энергии электронов решетке.

По вопросу о передачи энергии атомам, которая, собственно, и определяет механизм неупругого распыления, сейчас существуют разные точки зрения, которые условно можно разделить на две группы. В так называемых моделях «теплового клина» ищут возможные механизмы нагрева решетки до температур, необходимых для отрыва атомов от поверхности. В модели «кулоновского взрыва» рассматривают возможность ускорения ионов в электрическом поле.

Наиболее вероятно, что модель «теплового клина» прямо применима лишь к диэлектрикам, в металлах разогрев решетки возможен лишь в мелкозернистых мишенях с размером зерен $\lesssim 10$ нм. При этом быстрые ионы могут отрывать целые зерна. Идея «кулоновского взрыва», т. е. расталкивания ионов из области, из которой при возбуждении удалена часть электронов, в прямом виде оказалась несостоятельной, так как в металлах заряд быстро компенсируется электронами проводимости, а в диэлектриках заряд распределяется на границе области возбуждения. Однако на поверхности металла существует двойной электрический слой, в котором давление электрического поля $E^2/8\pi$ уравнивается давлением возбужденных электронов $P \approx nT_e$. В этом случае напряженность поля $E = T_e/d_0$ может оказаться достаточной, чтобы за время существования горячих электронов ионы успели приобрести энергию, достаточную для отрыва от поверхности.

Отличие механизмов неупругого и упругого распыления естественно приводит к отличию физических закономерностей этих явлений. Энергетическая зависимость коэффициента неупругого распыления $S(E)$ в основном повторяет ход зависимости неупругих потерь $(dE/dx)_0$ от энергии, причем $S \sim (dE/dx)_0^\alpha$, где $\alpha = 2 - 4$. Связь S и $(dE/dx)_0$ в ряде случаев неоднозначная, неупругое распыление зависит еще и от спектра энергий возбужденных электронов.

Неупругое распыление диэлектриков обычно значительно больше, чем металлов. Упругое распыление слабо зависит от электронной структуры мишени.

Характерно, что неупругое распыление мелкозернистых материалов с размером зерен ≤ 10 нм на 2–3 порядка больше, чем для крупнозернистых мишеней.

При неупругом распылении в виде крупных зерен значительно больше доля заряженных распыляемых частиц, а также частиц, распыляемых в виде крупных кластеров или молекул. Распыляемые в результате неупругого возбуждения частицы вылетают преимущественно нормально к поверхности.

Изучение неупругого распыления показало, что механизмы, объясняющие его, не являются экзотикой, а проявляются во многих явлениях физики твердого тела.

Возбуждение электронов твердого тела, приводящее к неупругому распылению, возникает в двух случаях: при облучении быстрыми ионами, у которых торможение определяется взаимодействием с электронами среды, а ядерная тормозная способность мала; под действием медленного многозарядного иона, у которого велика потенциальная энергия нейтрализации.

Потенциальная энергия многозарядного иона равна сумме потенциалов ионизации отсутствующих электронов и для ионов с зарядом $q \sim 20$ составляет 20–30 кэВ. Верхние электронные оболочки заполняются в твердом теле или вблизи его поверхности в результате оже-процессов, и выделившаяся энергия идет на возбуждение электронов.

Возбуждение электронной подсистемы твердого тела происходит также при интенсивном облучении лазерными и электронными пучками, хотя достигаемая плотность энергии в этом случае меньше, чем при неупругом распылении многозарядными ионами. Несмотря на некоторую общность процессы, происходящие в этих двух случаях, существенно различны, и разрабатываемые модели нельзя непосредственно переносить из одной области в другую.

Ситуации при нейтрализации медленного многозарядного иона и при торможении быстрого иона в твердом теле более близки. Отличие состоит в том, что медленный многозарядный ион создает сферическую возбужденную область вблизи поверхности, а быстрые ионы, у которых электронные потери энергии больше ядерных, создают цилиндрическую область возбуждения. Кроме того, характерное время возбуждения электронов быстрым ионом $\sim 10^{-16}$ с, а время оже-нейтрализации $\sim 10^{-14}$ с и сравнимо со временем остывания электронов за счет теплопроводности. Неупругому распылению медленными многозарядными ионами посвящено относительно мало работ^{5–6}, причем заряд использованных ионов не превышал $q = 9$. Экспериментальные возможности для исследования распыления ионами с большим q сейчас только появляются⁷.

Распыление некоторых непроводящих материалов возможно также при облучении электронами и фотонами. Однако в этом случае возникают лишь локальные возбуждения или ионизация единичных электронов, и процесс не носит коллективного характера. Распыление электронами и фотонами, часто называемое электронным распылением, рассмотрено в⁸. Поэтому основное внимание уделено распылению в результате возбуждения электронной подсистемы с определяющей ролью коллективных процессов. Термин *неупругое распыление* следует употреблять именно в этом случае.

2. ПРОХОЖДЕНИЕ БЫСТРЫХ ИОНОВ ЧЕРЕЗ ВЕЩЕСТВО

Неупругое распыление экспериментально изучается при облучении твердого тела быстрыми ионами, для которых неупругие потери энергии $(dE/dx)_n$ значительно превышают упругие $(dE/dx)_u$. На рис. 1 представлена схематическая зависимость потерь энергии иона от его энергии E . В области малых энергий преобладают упругие потери, обусловленные рассеянием ионов на атомах твердого тела, а при больших энергиях $(dE/dx)_n > (dE/dx)_u$.

Если скорость иона меньше боровской скорости $v < e^2/\hbar$, бомбардирующая частица движется в твердом теле в виде атома, и неупругие потери определяются обменом электронами движущегося атома с электронами твердого тела. Характерная энергия возбуждения электронов при таком торможении равна $mv^2/2$, где m — масса электрона. Если скорость иона превышает скорость внешних электронов, то на движущемся ионе устанавливается равновесный заряд q_p , равный числу электронов, орбитальная скорость которых меньше v . В модели Томаса — Ферми

$$q_p = Z_i^{1/3} \frac{\hbar v}{e^2}, \quad (1)$$

Z_i — атомный номер иона. Однако установление равновесного заряда иона, влетающего в мишень с $q \neq q_p$, происходит в течение некоторого конечного времени, причем электроны подхватываются ионом с $q > q_p$ медленнее, чем обдираются при $q < q_p$.

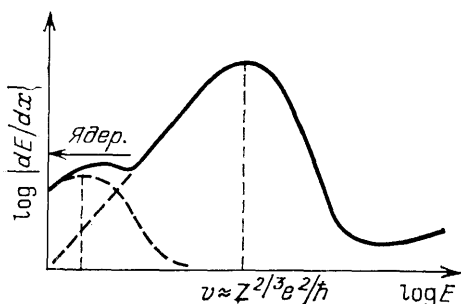


Рис. 1. Иллюстративная зависимость dE/dx от энергии иона E

Ион с зарядом q тормозится также вследствие поляризации среды, что приводит к возбуждению плазмонов с энергией $\hbar\omega_p$ ($\omega_p = (m/4\pi ne^2)^{1/2}$).

Если скорость иона превышает скорость электронов в атоме, возможна ионизация атомов среды. С ростом скорости иона ионизационные потери возрастают, поскольку появляется возможность возбудить большее число электронов. Однако, когда скорость иона превышает скорость электрона, соответствующую некоторому среднему потенциалу ионизации ($v \approx Z_a^{2/3} e^2/\hbar$, Z_a — атомный номер атома мишени), неупругие потери убывают с ростом скорости иона, что обусловлено кулоновским сечением рассеяния при больших скоростях. В этом случае справедлива известная формула Бете — Блоха:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_i = \left(\frac{4\pi q^2 e^4}{mv^2}\right) Z_a N \ln \frac{2mv^2}{J}. \quad (2)$$

В области скоростей, где преобладают ионизационные потери энергии, $(dE/dx)_i$ и спектр возбужденных электронов не зависят от электрических свойств мишени (металл, диэлектрик). Следует отметить сильную зависимость $(dE/dx)_i$ от заряда иона. Так, для протона в типичных твердых мишенях $(dE/dx)_i$ не превышает величины ~ 100 эВ/нм, в то время как для осколка деления, имеющего скорость $\sim 10^9$ см/с, массу ~ 100 а. е. м. и заряд $q \sim 20$, $(dE/dx)_i \approx 10^4$ эВ/нм.

Экранирование заряда иона при $v \geq e^2/\hbar$ происходит на расстояниях $\sim v/\omega$, где $\omega = \omega_p$ для металлов, а для диэлектриков $\omega = g/\hbar$, g — ширина запрещенной зоны. Поскольку v/ω превышает прицельные параметры, на которых электронам может быть передана существенная энергия, взаимодействие иона с электронами можно считать кулоновским. Поэтому спектр первичных возбужденных электронов dn_e/dE при больших энергиях убывает как спектр свободных электронов $dn_e/dE \propto E^{-2}$, а при малых E dn_e/dE имеет максимум при энергии порядка нескольких потенциалов ионизации J . Полный спектр возбужденных электронов получается суммированием по всем электронам, возбужденным с разных электронных оболочек. Существенно, что максимальная энергия, которую может иметь возбужденный электрон, $E_{\max} \approx (4m/M) E$, где M — масса иона, сильно отличается в случаях легких и тяжелых ионов: для осколка деления $E_{\max} \approx 2$ кэВ, а для протонов с энергией 10 МэВ $E_{\max} \approx 40$ кэВ.

При прохождении быстрого иона вдоль его траектории образуются атомы с вакансиями во внутренних оболочках, которые заполняются в ре-

зультате оже-процессов за времена $\sim 10^{-14}$ с. Однако, поскольку каскадные оже-процессы являются наиболее вероятными (последовательные переходы на ближайший более низкий уровень), возбужденные оже-электроны имеют относительно небольшую энергию.

Неупругое распыление, а также образование треков и радиационно индуцированные химические реакции определяются не только величиной неупругих потерь $(dE/dx)_s$, но также и спектром возбужденных электронов.

Наиболее простым и в то же время характерным параметром является средняя плотность энергии Q , выделенной в электронной подсистеме. В расчете на один атом

$$Q = \left(\frac{dE}{dx} \right)_s (\pi R^2 N)^{-1}, \quad (3)$$

R — характерный размер цилиндрической области (обычно $R \ll L$ — длины пробега иона), в которой локализуется возбуждение.

Возбужденный первичный электрон с энергией E удаляется от траектории иона на расстояние¹⁰

$$r(E) = \lambda(E) \sin \theta = \lambda(E) \left(1 - \frac{E}{E_{\max}} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

θ — угол между траекторией иона и импульсом электрона. Зависимость длины пробега электрона λ от его энергии является практически универсальной функцией для разных материалов (рис. 2¹¹). Характерный размер

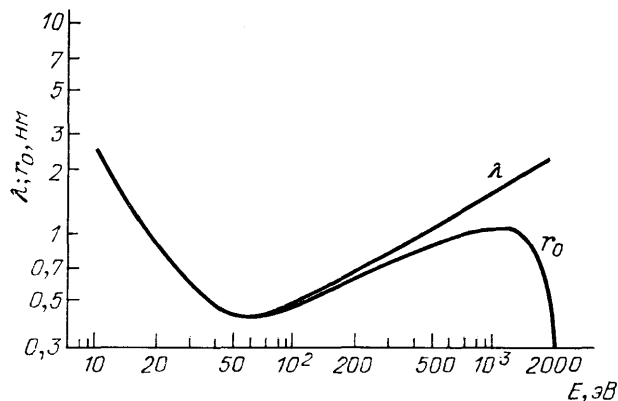


Рис. 2. Длина свободного пробега λ ¹¹ первичных электронов и их удаление от траектории осколка r_0 ¹⁰ как функции энергии электронов

R получается усреднением $r(E)$ при заданном спектре возбужденных электронов. Поскольку $R(E)$ растет при увеличении E , в особенности для легких ионов, максимум $Q(E)$ сдвинут в сторону меньших энергий по сравнению с максимумом $(dE/dx)_s$.

В случае возбуждения плазмонов¹²

$$R = \max \left[\frac{\pi v}{\omega_p}, \lambda_p \right], \quad (5)$$

где $\pi v / \omega_p$ — прицельный параметр, на котором возникает плазмон, λ_p — длина его пробега, т. е. расстояние, на котором происходит распад плазмона на одночастичные возбуждения.

Величина Q сильно зависит от параметров иона. Для осколков деления Q превышает 100 эВ/атом, что значительно больше энергии Ферми ϵ_F , ширины запрещенной зоны в диэлектриках g и потенциалов ионизации верхних электронных оболочек. В случае легких ионов, например, протонов, величина $Q \leq 10^{-2} - 10^{-3}$ эВ/атом.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕУПРУГОГО РАСПЫЛЕНИЯ

С начала семидесятых годов, когда было доказано существование неупругого распыления, был выполнен широкий круг экспериментов, позволивших установить основные закономерности этого явления и показать его отличие от распыления в результате упругих столкновений. Так например, энергетическая зависимость коэффициента неупругого распыления $S(E)$ в основном следует за зависимостью неупругих потерь $(dE/dx)_n$ от энергии. Однако соответствие $S(E)$ и $(dE/dx)_n$ неоднозначно, неупругое распыление определяется еще и спектром энергий возбужденных электронов.

В отличие от упругого распыления, которое практически не зависит от зарядового состояния бомбардирующих ионов, распыление, обусловленное неупругими потерями энергии, зависит от заряда иона, падающего на мишень. Однако это проявляется только в том случае, если глубина установления равновесного заряда иона, движущегося в мишени, больше толщины слоя, ответственного за распыление.

Характерной особенностью неупругого распыления является и ряде случаев сильная зависимость от структуры мишени. Коэффициенты неупругого распыления некоторых мелкозернистых образцов с размером зерен ~ 10 нм на несколько порядков больше, чем крупнозернистых мишеней. Поскольку это может означать наличие специальных механизмов распыления, при обсуждении закономерностей неупругого распыления следует обращать внимание на структуру исследуемых материалов.

Электронная структура мишени при неупругом распылении проявляется существенно сильнее, чем при упругом, поэтому будут рассмотрены отдельно закономерности распыления металлов и диэлектриков.

Имеют свои особенности также дифференциальные характеристики неупругого распыления: распределение распыляемых частиц по массам, энергиям и углам вылета из мишени. При неупругом распылении значительно больше доля заряженных распыляемых частиц, в массовом распределении отмечаются кластеры, содержащие сотни и тысячи атомов.

3.1. Зависимость коэффициента неупругого распыления от энергии ионов

Зависимость коэффициента неупругого распыления от энергии ионов $S(E)$ впервые была получена в ². В эксперименте распылялся мелкозернистый слой AmO_2 , приготовленный испарением вещества в вакууме на металлическую подложку. Распыленное вещество собиралось на коллектор, и его количество определялось по α -активности америция. В качестве бомбардирующих частиц использовались осколки деления ядер ^{252}Cf с энергией легких осколков ~ 100 МэВ, а тяжелых ~ 80 МэВ. Энергия осколков изменялась путем их торможения в металлических пленках различной толщины (рис. 3, *г*). Во всей области имевшихся энергий, как для тяжелых осколков, так и для легких, $(dE/dx)_n$ увеличивается с ростом энергии ионов, в то время как $(dE/dx)_e$ убывает. Приведенная на рис. 3, *а* зависимость коэффициента распыления от средней энергии осколков $\langle E \rangle$ показывает, что S растет с увеличением $\langle E \rangle$, и тем самым свидетельствует о неупругом механизме распыления. Затем аналогичный результат в лучших экспериментальных условиях и с более тонким слоем ^{252}Cf был получен для мелкозернистого слоя гидроокиси плутония $\text{PuO}_x(\text{OH})_{4-x}$, приготовленного электролизом на металлическую подложку (см. рис. 3, *б*)³. При этом как для двуокиси америция, так и для гидроокиси плутония при распылении их осколками деления $S = 3 \cdot 10^2 - 3 \cdot 10^3$ атомов/ион, в то время как значения S , рассчитанные по каскадной теории, составляют 3—4 атомов/ион. Таким образом,

работами ^{2, 3} впервые было доказано существование распыления за счет неупругих процессов. Следует подчеркнуть, что в ^{2, 3} получены полные значения S , относящиеся ко всему распыленному веществу, а не к какой-либо зарядовой составляющей.

В дальнейшем круг материалов, которые могут распыляться за счет неупругих процессов, стал быстро расширяться. На основании энергетической зависимости коэффициента распыления были сделаны выводы о

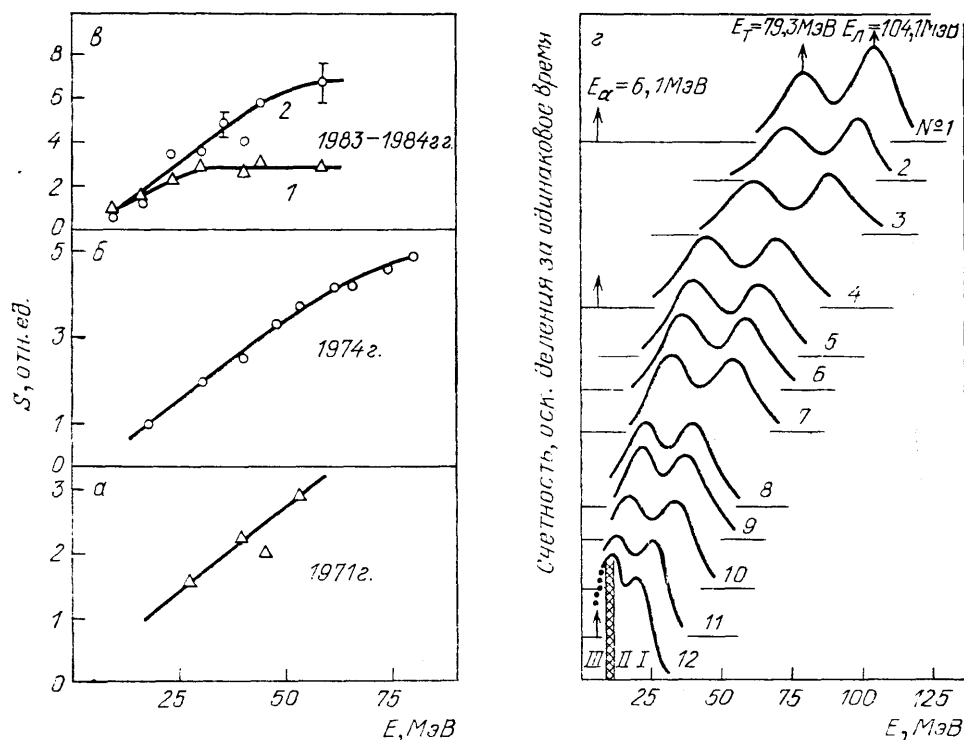


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распыления S от средней кинетической энергии осколков деления $\langle E \rangle$ при распылении мелкозернистых слоев.

а — AmO_2 , б — $\text{PuO}_2(\text{OH})_{4-2x}$, в — Au ^{13,14}; кривая 1 — для слоя со средним диаметром зерен золота ~ 7 нм, 2 — для слоя со средним диаметром зерен ~ 14 нм. з — Энергетические спектры (№ 1—12) осколков деления после прохождения тормозных пленок, в спектре № 12: 1, 2 — неискаженные области, 3 — искаженная область спектра α -частицами ^{252}Cf

неупругом распылении следующих материалов: металлов (Au) мелкодисперсной структуры (рис. 3, в) ^{13,14}, окислов металлов (UO_2 , AmO_2) мелкодисперсной структуры ^{2, 15}, фторидов металлов (UF_4 , AmF_3 , CaF_2) ¹⁵⁻¹⁷, щелочно-галогенидных соединений (CsI , CsBr , KCl и др.) ¹⁸⁻²², биомолекулярных соединений ¹⁸⁻²² — эргостерола ($\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}$), глицилглицина ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$), валина ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}$), фенилаланина ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$) и других, а также льда и твердых газов (H_2O , CO , CO_2 , SO_2 , CH_4 , N_2 , O_2 , Ar , Xe и др.) ^{17, 23-28}. Общей чертой энергетических зависимостей коэффициентов $S(E)$ всех этих материалов является повторение в общих чертах зависимости

$$\left[\frac{dE}{dx} (E) \right]_3.$$

Так же, как и

$$\left[\frac{dE}{dx} (E) \right]_3,$$

зависимость $S(E)$ для неупругого распыления имеет куполообразную форму (рис. 4) ¹⁷, но в то же время это сравнение показывает, что $S(E)$ более круто,

чем $(dE/dx)_s$, растет с увеличением E слева от максимума $(dE/dx)_s$ и еще более круто убывает с ростом E справа от максимума $(dE/dx)_s$. На рис. 5¹⁸ представлены зависимости выхода Cs^+ при распылении CsI разными

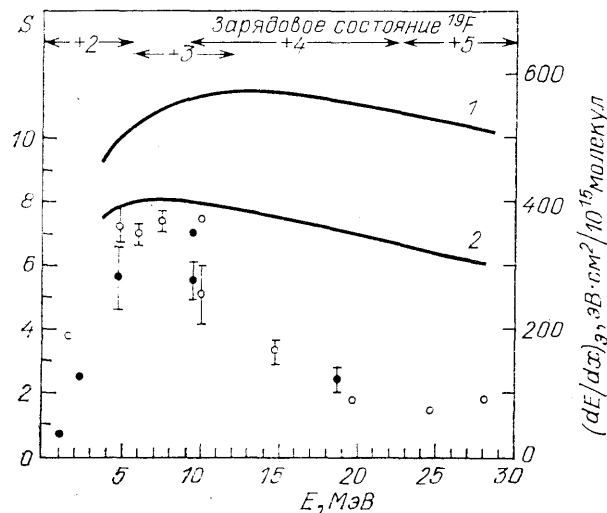


Рис. 4. Коэффициенты распыления S UF_4 (темные значки) и льда (H_2O — светлые значки) в зависимости от энергии ионов фтора¹⁷.

Значения S льда уменьшены в 200 раз. Кривые 1, 2 — электронные тормозные способности UF_4 (их значения уменьшены в 4 раза) и H_2O соответственно¹⁸.

ионами от $(dE/dx)_s$. Для каждого иона ^{16}O , ^{32}S , ^{63}Cu , ^{127}I в определенной области значений $(dE/dx)_s$ $S \propto (dE/dx)_s^n$, где $2 \leq n \leq 4$. Разная крутизна наклонов

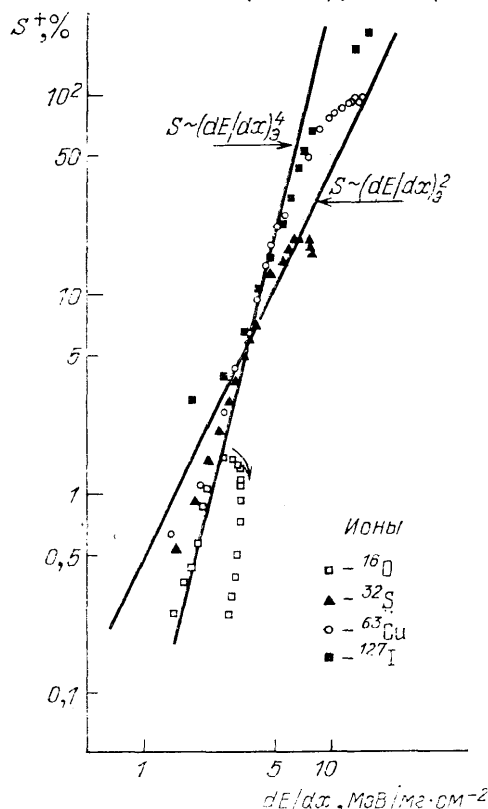


Рис. 5. Относительные выходы ионов CsI в зависимости от электронной тормозной способности при распылении слоев CsI ионами ^{16}O , ^{32}S , ^{63}Cu , ^{127}I ¹⁸.

$$S(E) \propto \left[\frac{dE}{dx}(E) \right],$$

приводит к двучленной зависимости $S[(dE/dx)_s]$ — одинаковым значениям $(dE/dx)_s$, но по разные стороны от максимума $(dE/dx)_s$ соответствуют разные значения S . Причем при больших энергиях иона справа от максимума $(dE/dx)_s$ S существенно меньше. Этот «петлевой» эффект отчетливо виден для ионов ^{16}O на рис. 5 и намечается для ионов ^{32}S . Чтобы он проявился для более тяжелых ионов ^{63}Cu и ^{127}I , необходимо использовать эти ионы со значительно большими энергиями — за максимумом $(dE/dx)_s$.

Энергия иона определяет спектр первичных возбужденных электронов, радиус области возбуждения R и, следовательно, плотность энергии электронов. Это проявляется в том, что максимум кривой зависимости S от энергии иона E (рис. 4) сдвинут в сторону меньших энергий по сравнению с кривыми

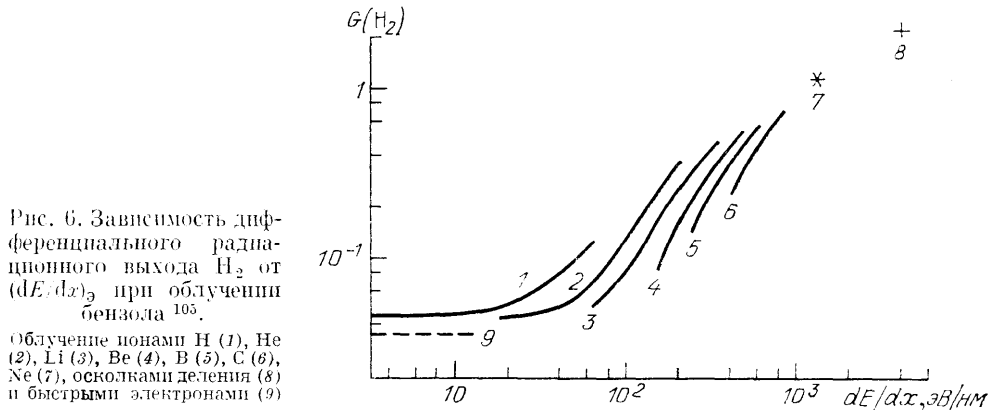
$$\left[\frac{dE}{dx}(v) \right], \quad \text{или} \quad \left[\frac{dE}{dx}(E) \right].$$

Причем этот сдвиг больше для легких ионов, у которых сильнее проявляется зависимость плотности энергии возбужденных электронов от R . Показательна также зависимость¹⁹ выхода водорода из бензола от $(dE/dx)_s$ для разных ионов (рис. 6). Выход H_2 су-

бужденных электронов от R . Показательна также зависимость¹⁹ выхода водорода из бензола от $(dE/dx)_s$ для разных ионов (рис. 6). Выход H_2 су-

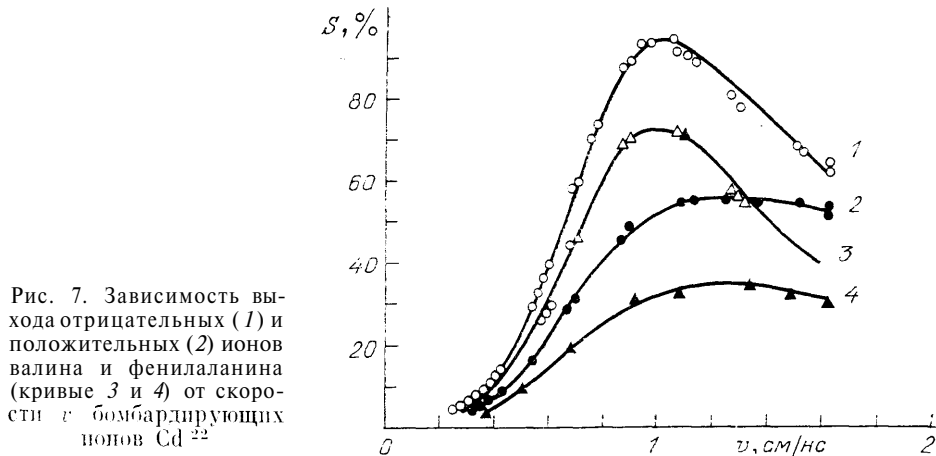
шественно зависит от вида иона (при данном $(dE/dx)_0$) в области малых $(dE/dx)_0$ для легких ионов, но различие исчезает для тяжелых, когда радиус возбужденной области слабо зависит от вида иона.

Представляет несомненный интерес зависимость коэффициента распыления S от плотности выделенной энергии Q . Однако такие зависимости не



приводятся из-за неопределенности величины R . Кроме того, следует отметить расхождение данных в различных таблицах $(dE/dx)_0$, что также осложняет интерпретацию результатов по неупругому распылению.

Следует иметь в виду, что при распылении некоторых мелкозернистых материалов может наступать насыщение коэффициента распыления, когда $(dE/dx)_0$ превышает значение, при котором ион может распылить зерно.



Это проявилось, например, при распылении мелкозернистого (размер зерен ~ 7 нм) золота (см. рис. 3, в, кривая 1), в то время как для более крупных зерен (~ 15 нм) насыщение не обнаружено (см. рис. 3, в, кривая 2).

Зависимости коэффициентов распыления (ионной составляющей) биомолекулярных соединений от скорости иона имеют тот же характер (рис. 7)²². Однако из рис. 7 видно, что для положительных и отрицательных компонент зависимости выхода распыляемых частиц от скорости иона различны. Поэтому при интерпретации результатов следует иметь в виду возможное отличие в зависимостях полного коэффициента распыления и коэффициентов эмиссии заряженных частиц. Показателен рис. 8²¹, на котором изображен переход от упругого распыления валина (в области малых скоростей ионов ^{16}O и ^{32}S) к неупругому распылению (при больших скоростях): минимум зависимости $S(v)$ наблюдается при $v = 2 \cdot 10^8$ см/с.

Энергетическая зависимость коэффициента распыления твердых газов в общих чертах совпадает с энергетической зависимостью коэффициентов неупругого распыления других материалов. Однако для конденсированных газов, распыляемых легкими ионами, наблюдается (рис. 9²⁷) более слабая зависимость $S \propto (dE/dx)_\alpha^\alpha$, где α меняется в пределах $1 \leq \alpha \leq 2$.

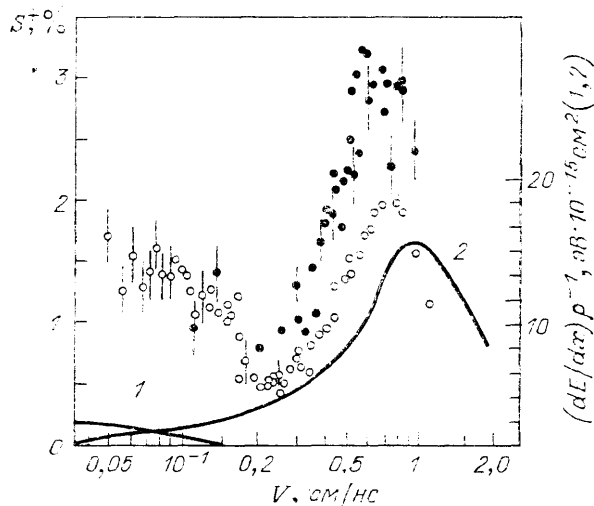


Рис. 8. Зависимость выхода положительных ионов валина²¹ с массой $(M+H)^+$ от скорости v ионов кислорода и серы. Кривые 1 и 2 — ядерная и электронная тормозные способности валина для ионов ^{16}O , полученные из таблиц¹⁰⁵ и формул¹⁰⁶

Следует отметить, что, несмотря на примерно равную энергию сублимации твердых Ag, N₂ и CO — 0,083; 0,076; 0,088 эВ соответственно, коэффициенты распыления их существенно отличаются (рис. 9, а, б, в): $S \approx 10$ для N₂; $S \approx 50$ для Ag и $S \approx 200$ для CO атомов или молекул на один ион He с энергией 1,5 МэВ. Распыление твердого N₂ отличается от распыления твердых

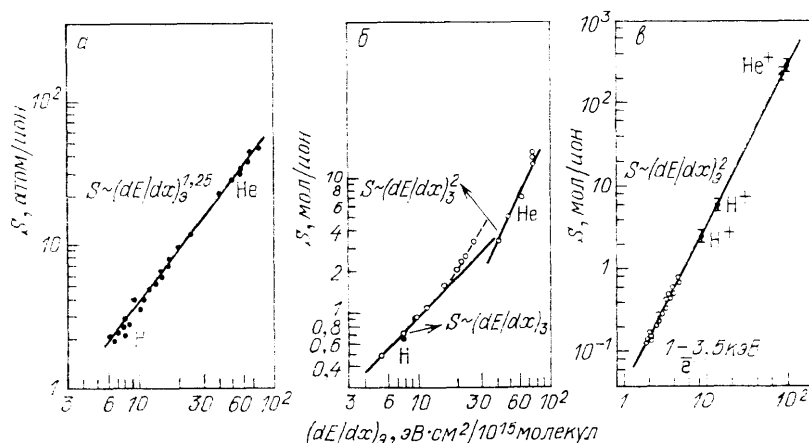


Рис. 9. Зависимость $S ((dE/dx)_3)$ при распылении Ag (а), N₂ (б) и CO (в) ионами водорода гелия и электронами²⁷

благородных газов и CO не только небольшими S , но и тем, что для N₂ в зависимости $S [(dE/dx)_3]$ намечается «петлевой» эффект — такой же, как и при распылении CsI ионами ^{16}O (рис. 9, б и рис. 5), в то время как для Ag и CO в зависимостях $S [(dE/dx)_3]$ такой тенденции нет (рис. 9, а и в). По-видимому, это объясняется тем, что при распылении твердых благородных газов и CO легкими ионами основную роль играют индивидуальные возбуждения электронов, а не коллективные процессы. Поэтому распыление Ag и CO определяет не плотность выделенной энергии, а ее интеграл в поверхностном слое мишени.

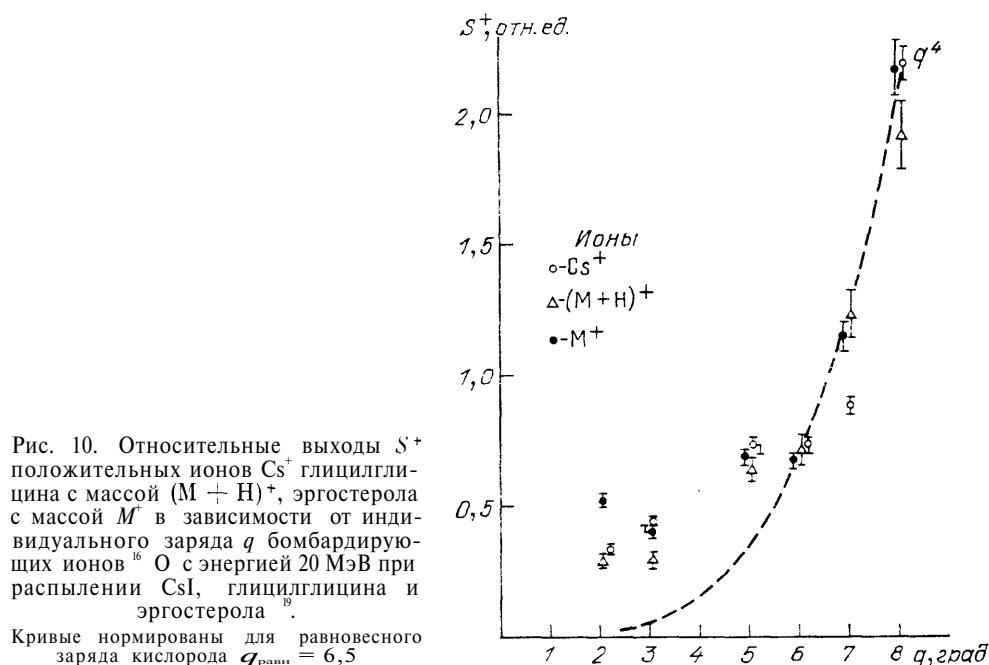
3.2. Зависимость неупругого распыления от заряда ионов, от угла падения ионов. Распыление «назад» и «на прострел»

Отличительной чертой неупругого распыления является его зависимость от начального заряда иона q , определяющего потери энергии быстрого иона $(dE/dx)_s$. Потенциальная энергия медленного многозарядного иона также зависит от величины q .

В работе⁹ исследовалось распыление CsI, глицилглицина и эргостерола ионами ^{16}O с разным начальным зарядом. Энергия ионов во всех случаях составляла 20 МэВ, что находится в области энергии справа от максимума

$$\left[\frac{dE}{dx} (E) \right]_s.$$

При такой скорости иона равновесный заряд $q_p \approx 6,5$. Из рис. 10 видно, что при $q \leq 6$ выход соответствующих ионов слабо зависит от их начального



заряда, а при $q > 6$ экспериментальные точки хорошо ложатся на кривую $S \propto q^4$. Этот результат можно интерпретировать следующим образом. Если заряд бомбардирующей частицы меньше равновесного, ее ионизация до $q = q_p$ происходит быстро, на расстояниях меньших, чем глубина слоя, ответственного за распыление. Рекомбинация быстрого иона с $q > q_p$ — более медленный процесс; характерные расстояния оказываются больше, чем размер слоя, определяющего распыление. Поэтому при $q > q_p$ распыление осуществляется ионом с начальным зарядом, близким к q . Поскольку в исследуемой области энергий $(dE/dx)_s \propto q^2$, наблюдаемая зависимость $S \propto q^4$ соответствует $S \propto (dE/dx)_s^2$.

Аналогичные результаты были получены при изучении распыления валина^{30–32} и UF_4 ¹⁷ ионами ^{16}O , ^{32}S , ^{19}F . Хотя $S(q)$ отличаются от представленной на рис. 10, всюду отмечается общая закономерность — при $q < q_p$ S зависит от q слабее, чем при $q > q_p$. В работе¹⁷ отмечалось, что при прохождении через пленку вещества заряд ионов имеет некоторое распределение и ввиду нелинейности $S(q)$ $\overline{S(q)} > S(\bar{q})$. Поэтому при интерпретации результатов и определении $(dE/dx)_s$ необходимо внимательно следить за зарядом ионов.

Неупругое распыление медленными многозарядными ионами кристаллов ZnS, LiF, NaCl, Si изучалось в работах⁵⁻⁶. Измерялся коэффициент ионной эмиссии в зависимости от энергии и заряда ионов (рис. 11). При малых $q = 1 - 2$ наблюдается кинетическая ионная эмиссия, коэффициент которой увеличивается с ростом энергии иона. Когда заряд иона превышает некоторое пороговое значение ($q = 2 - 3$), начинается потенциальная ионная эмиссия, т. е. неупругое распыление. Коэффициент потенциальной ионной эмиссии S^+ увеличивается с ростом q , и при этом меняется его зависимость от энергии ионов. При больших q S^+ либо не зависит от E , либо

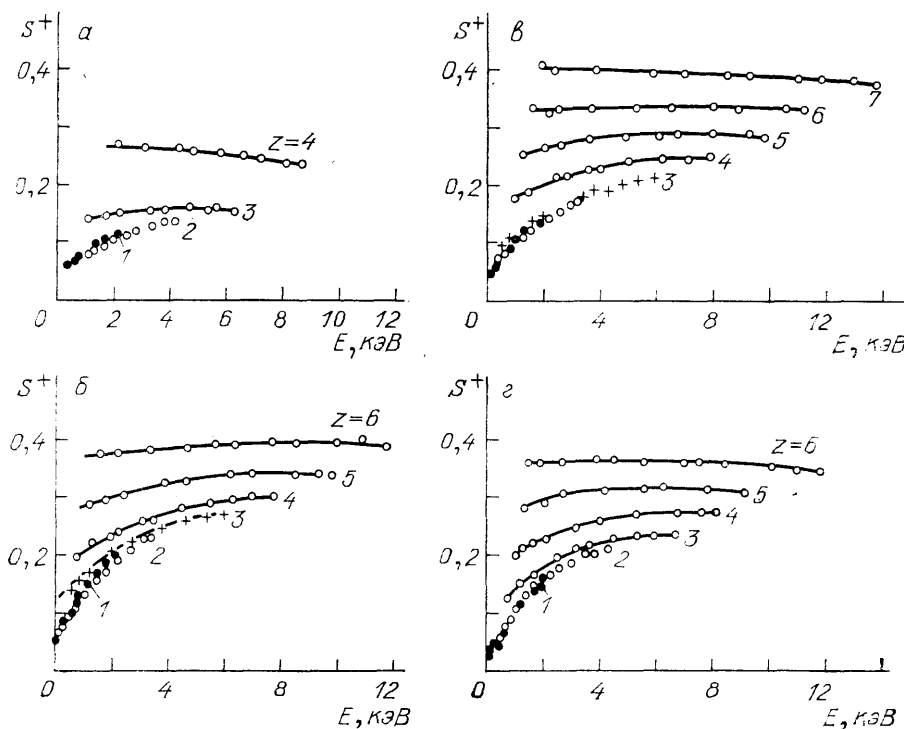


Рис. 11. Зависимости коэффициента эмиссии S^+ ионов Na^+ из кристалла NaCl от энергии бомбардирующих ионов Be^{2+} (а), Sb^{3+} (б), Cu^{2+} (в) и Re^{2+} (г) различной кратности z

убывает с ростом E . При увеличении скорости иона его нейтрализация и возбуждение электронов мишени происходит на большой глубине, поэтому уменьшается плотность энергии, переданной электронам вблизи поверхности. К сожалению, эксперименты, посвященные распылению медленными многозарядными ионами, немногочисленны и ограничены сравнительно малыми q .

Изучение зависимости неупругого распыления от угла θ падения быстрых ионов на мишень ограничивается небольшим числом работ^{15, 19, 33}. Кривые $S(\theta)$ аппроксимируются $(\cos \theta)^{-n}$, где n принимает значения $1 \leq n \leq 2$. При распылении мелкозернистых слоев Au тяжелыми многозарядными ионами, осколками деления, $n = 1$. Увеличение S с ростом θ объясняется распылением одним ионом большого числа зерен Au при более скользком падении иона на поверхность¹⁵. Такой же показатель $n = 1$ получен в угловой зависимости¹⁹ S^+ при распылении положительных полов Cs^+ из CsI и глицилглицина ионами ^{18}O с энергией 20 МэВ и ионами ^{32}S с энергией 16 МэВ. При увеличении энергии ионов ^{127}I от 4 до 20 МэВ³³ показатель угловой зависимости S^+ для мишени из эргостерола менялся от $n = 2$ до $n = 1$. Данные имеющихся экспериментов пока не позволяют установить четкую зависимость n от вида мишени и параметров иона.

3.3. Зависимость неупругого распыления от структуры мишени

Наиболее подробно изучалось влияние структуры мишени на неупругое распыление в ⁴¹, ⁴². Распыление проводилось осколками деления ядер ²⁵²Cf на мишенях из золота с различными распределениями зерен по размерам (рис. 12). Коэффициенты распыления этих мишеней, а также монокристалла и прокатанных крупнозернистых поликристаллов золота ⁴³ представлены в таблице, а энергетические зависимости $S(E)$ мишеней № 1 и 2 — на рис. 3, в.

№ миксера	1	2	3	4	5	6	7
Структура поверхности миксера	Диаметр зерен 50–80 Å	Диаметр зерен 100–200 Å	Диаметр зерен 300–500 Å	Плоские островки ~1000 Å	Прокатанная фольга, 20 мкм	Показанный поликристалл, 0,2 мкм	Массивный монокристалл, грань 110
S , атомов осколков ($S_{\text{эксн}}$)	4000 ± 600	1100 ± 1800	42 ± 13	10 ± 4	15 ± 5	3 ± 1	7,0 ± 3,0
$S_{\text{расч}}$	2300	2100	2, 4	4	4	4	—
	$S_{\text{э}}$		$S_{\text{н}}$				

$S_{\text{расч}} = S_{\text{э}}$ — по модели изолированного зерна ^{35, 39}, $S_{\text{н}}$ — по модели Зигмунда ⁴

Из этих экспериментов следует, что если осколок деления попадает в зерно размером меньше некоторого критического, оно распыляется полностью, причем S увеличивается с ростом размера зерна. Чем больше энергия осколка (точнее, $[dE/dx]$), тем больше критический размер зерна. Для среднего осколка деления ^{252}Cf критический диаметр зерна ~ 25 нм. Если диаметр зерна превышает ~ 25 нм, то коэффициент распыления становится таким

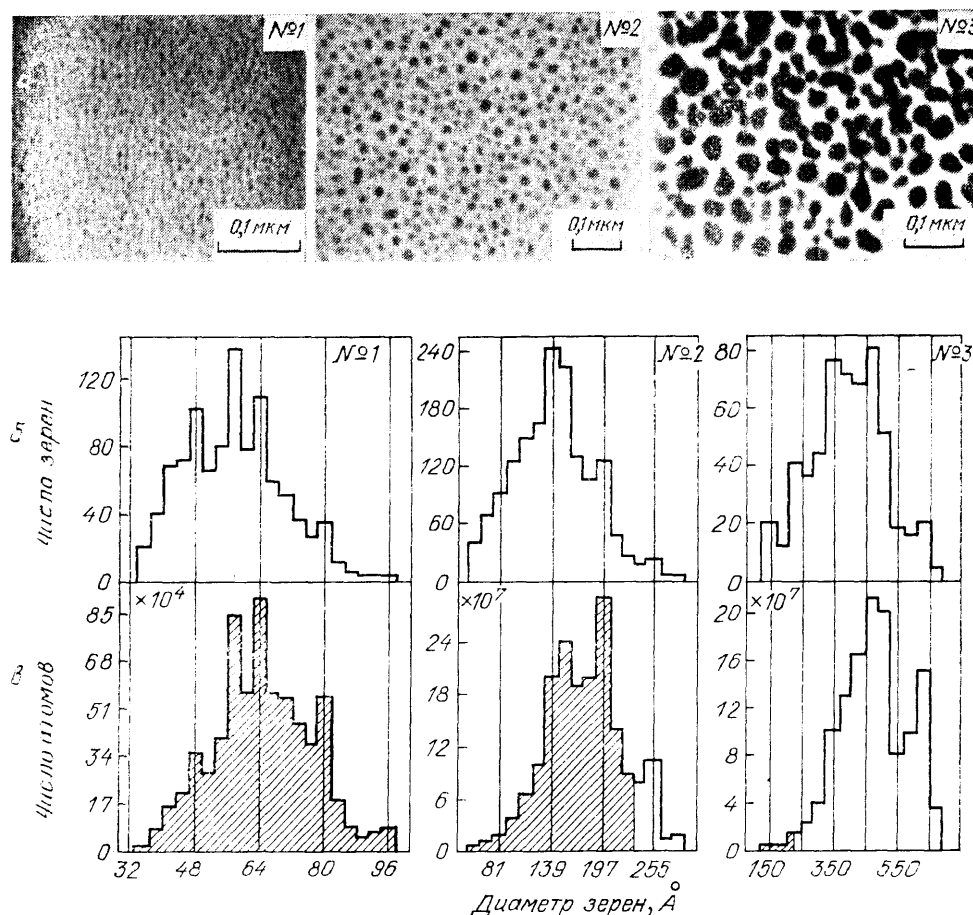


Рис. 12. Для трех мишеней из мелкозернистого золота (№ 1—3)^{41, 42} электронные микрофотографии (а), распределения зерен золота по диаметрам на подложке (б) и распределения атомов в зернах золота (в).

Заштрихованные области соответствуют тем размерам зерен, учет которых дает согласие расчетных значений S с экспериментальными при распылении их осколками деления

же, как у массивного крупнозернистого золота, и по величине сопоставимым со значением, которое дает каскадная теория для упругого распыления — 3—4 атомов/осколок деления.

Однако точность экспериментов и теории недостаточна для вывода о наличии неупругого распыления крупнозернистых металлов. Наиболее показательными могут быть эксперименты по изучению энергетической зависимости $S(E)$ в области энергий, где $(dE/dx)_u$ убывает, а $(dE/dx)_e$ растет при увеличении энергии иона. В то же время $(dE/dx)_e$ должно быть достаточно велико, поскольку, как будет показано ниже, для неупругого распыления необходимо, чтобы плотность выделенной энергии в электронной подсистеме превышала некоторую пороговую величину. Поэтому эксперименты²⁰, в которых коэффициенты распыления Al и Cu убывали с ростом энергии осколков, не являются показательными, так как использовались

заторможенные осколки ^{252}Cf ($v = (2-5) \cdot 10^8$ см/с), и (dE/dx) , было меньше порога, ожидаемого из теории.

Неупругое распыление окислов металлов UO_2 , AmO_2 , PuO_2 , CfO_2 , а также AmF_3 , также зависит от структуры мишени. Мелкозернистые образцы имеют коэффициент распыления $S \sim 10^3$ атомов/осколок^{2, 3, 15, 43-46}, а крупнозернистые — $5 \sim 10$ атомов/осколок^{35, 36, 38, 39}.

Для щелочно-галогидных соединений, фторидов (UF_4 , CaF_2) и органических соединений специальных исследований роли структуры мишени в неупругом распылении не проводилось. Сопоставление различных экспериментов^{18, 22} показывает, что разброс значений S для мишеней из одного и того же материала иногда имеет место, но он значительно меньше, чем для металлов и окислов.

Таким образом, при неупругом распылении коэффициенты S велики для всех материалов в мелкодисперсном состоянии. Крупнозернистые металлы и окислы имеют коэффициенты распыления, не отличающиеся от S при упругом распылении.

Обсуждая зависимость неупругого распыления от структуры мишени, следует отметить, что в ряде работ^{35-37, 39, 47-49} обнаружено уменьшение S после дозы $2-3 \cdot 10^{12}$ см⁻² при распылении мелкозернистых окислов металлов осколками деления. Это связано как с преимущественным распылением мелких зерен и уменьшением их числа, так и с укрупнением зерен в результате их спекания при облучении. В то же время при распылении слоев UF_4 ионами фтора с энергией 0,1–1,6 МэВ/нуклон зависимости S от дозы не наблюдалось вплоть до дозы, при которой распылилось 30 атомных слоев¹⁶. Это может указывать на то, что неупругое распыление некоторых материалов (UF_4) либо не зависит, либо слабо зависит от структуры мишени.

Зависимости S от толщины слоя (d) для различных материалов отражают те или иные механизмы неупругого распыления. Так, поскольку неупругое распыление металлов и окислов обусловлено размерным эффектом, то S должен зависеть от степени заполнения площади подложки зернами вещества (для Au размер зерен ≤ 20 нм). Таким образом, элементарными «кирпичиками» заполнения слоя будут целые зерна. Поэтому подъем зависимости $S(d)$ для мелкозернистых металлов и окислов оказался очень крутым и при средней толщине слоя 1–2 нм ($3-4$ мкг/см²) для Au или окислов актинидов) S выходит на плато^{44, 45}, когда еще не вся подложка покрыта зернами вещества.

Для неупругого распыления твердых благородных газов (Ag, Xe)^{24, 25, 27, 28} зависимость $S(d)$ иная. Для Ag и Xe на проводящей подложке (Be) обнаружено увеличение S с ростом толщины аморфного слоя до $d \approx 100$ нм, а при $d \geq 100$ нм S выходил на некоторую константу. В случае непроводящей подложки (SF_6) S убывает с ростом d , стремясь к той же величине. Такой же медленный подъем в $S(d)$ получен при распылении Ag в²⁷ вплоть до $d = 100$ нм (распыление Ag и Xe проводилось ионами H и He).

Зависимость $S(d)$ для благородных газов наиболее правдоподобно объясняется²⁸ механизмом диффузии молекулярных ионов Ar_2^+ и возбужденных молекул Ar_2^* , возникающих вдоль трека иона. Безызлучательная рекомбинация Ar_2^+ и девозбуждение Ar_2^* приводят к передаче энергии атомам Ag, и, если это происходит на поверхности, атомы, получившие достаточную кинетическую энергию, распыляются. На металлической подложке Ar_2^+ и Ar_2^* гибнут вследствие рекомбинации и девозбуждения. Непроводящая подложка не уничтожает эти молекулы, но препятствует их диффузии вглубь. Таким образом, металлическая подложка уменьшает число актов рекомбинации Ar_2^+ и девозбуждения Ar_2^* , приводящих к распылению, а непроводящая подложка увеличивает их число. Глубина слоя, участвующего в распылении, определяется диффузионной длиной Ar_2^+ и Ar_2^* за время их жизни.

Такая же зависимость $S(d)$, как у Xe и Ag, наблюдалась для слоев KCl, распыляемых ионами Ag с энергией 70–300 кэВ, причем толщина

слоя, где S выходит на насыщение, составляла 200 нм^{50, 51}. В то же время для твердых N_2 и H_2O , распыляемых ионами H , He , C , O с энергией 1,5 МэВ, зависимость $S(d)$ не наблюдалась, по крайней мере, при $d \geq$

$\geq 10-25$ нм, что указывает на другой механизм распыления или меньшую диффузионную длину возбуждения.

Другим важным для распыления параметром мишени является ее температура. Зависимость неупругого распыления от температуры мишени изучалась в основном для твердых газов^{16, 17, 25, 26, 28, 52}, а также для KCl ^{53, 54}. Для SO_2 , H_2O , CO_2 , Ar , He и др. при температуре ниже некоторой характерной для данного вещества, S не зависит от T , а при больших температурах с ростом T наблюдается увеличение S (рис. 13)²⁶. Для CO_2 температурная зависимость $S(T)$ идет ступенями вверх, причем высота ступеней растет при увеличении толщины слоя CO_2 . По-видимому, роль температуры в неупругом распылении твердых газов, а также соединений типа KCl сводится к активации диффузии возбужденных атомов или молекул.

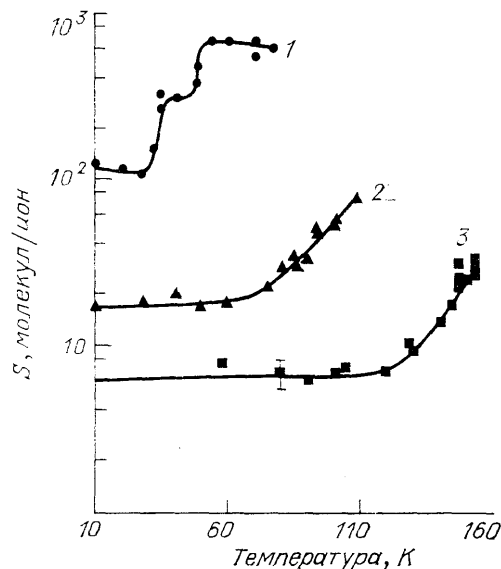


Рис. 13. Зависимости $S(T)$ при распылении ионами He с энергией 1,5 МэВ слоев CO_2 (1), SO_2 (2), H_2O (3)

При распылении UF_4 ^{16, 17} ионами фтора с энергией 0,2–1,5 МэВ/нуклон не обнаружено зависимости коэффициента распыления от температуры T вплоть до 200 °C.

В ультрадисперсных слоях металлов и окислов мелкие зерна при нагревании выше 200 °C могут коагулировать, что должно повлиять на коэффициент распыления. Так, авторами было установлено, что при нагревании

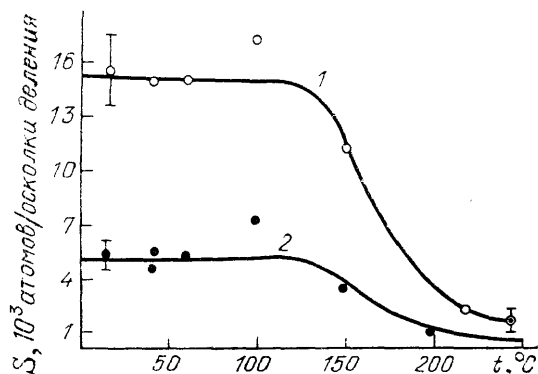


Рис. 14. Зависимость $S(T)$ при распылении осколками деления ^{252}Cf мелкозернистых слоев Au на металлических подложках.

1 — исходное значение $S=1,5 \cdot 10^4$ атомов/ион⁻¹, 2 — исходное значение $5 \cdot 10^3$ атомов/ион

ультрадисперсных слоев Au на металлических подложках от 20° до 250 °C S уменьшаются в 3–5 раз при увеличении T от 150° до ~ 250 °C (рис. 14). При повторном измерении при 20 °C S не восстанавливался.

3.4. Распределение по массам распыленных частиц

Изучение распределения по массам распыленных частиц чрезвычайно важно для выяснения механизма распыления и его практического использования. При упругом распылении основная доля частиц вылетает из ми-

шени в виде атомов. Доля распыляемых молекул или кластеров атомов обычно невелика и быстро убывает с ростом числа атомов в кластере. Неупругое распыление и в этом существенно отличается от упругого.

Первоначально при распылении окиси урана³⁷ и гидроокиси калифорния² было обнаружено, что на коллекторах распыленного вещества находятся частицы размером до ~ 7 нм, содержащие $\sim 10^4$ атомов. Распыление

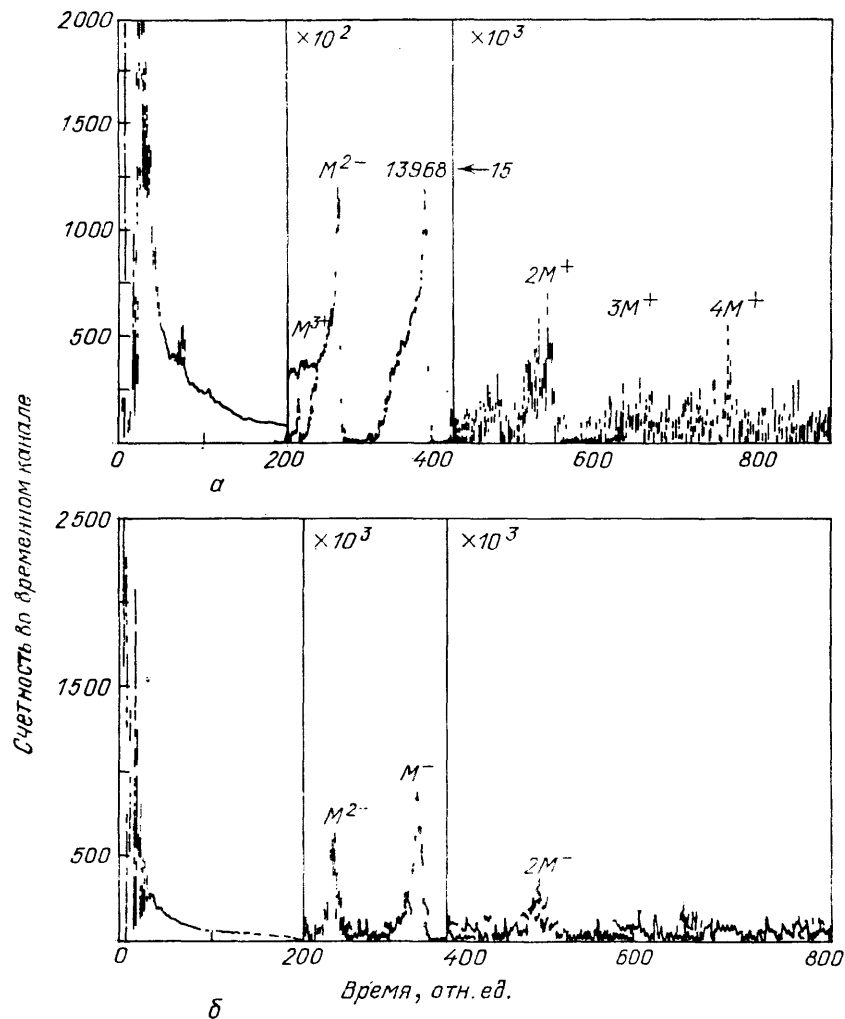


Рис. 15. Распределение частиц по массам (по горизонтальной оси — время пролета) для положительных (а), отрицательных (б) ионов при распылении слоя биомолекулярного соединения с массой 13 968 а. е. м. (porcine phospholipasa) осколками деления ^{252}Cf ⁵⁸

осуществлялось осколками деления, выходящими из мишени, а регистрация проводилась с помощью электронного микроскопа или твердотельных трековых детекторов. Наличие микроскопических частиц на коллекторах позднее отмечалось также в некоторых других экспериментах^{35, 36, 55}. Однако эти исследования нельзя считать прямыми методами измерения масс распыленных частиц.

Впервые масс-спектр распыленных частиц был измерен с помощью масс-спектрометра по времени пролета при распылении биомолекулярных соединений осколками деления ^{252}Cf ^{56, 57}. Полученные масс-спектры показали, что распыляются целые органические молекулы, состоящие из сотен и тысяч атомов с массой 10^3 — 10^5 а. е. м. (рис. 15)⁵⁸. Эти работы показали

возможность нового практического применения неупругого распыления - получение ионов крупных термически неустойчивых молекул органических соединений. Из рис. 15 видно, что в масс-спектре имеются молекулярные положительные и отрицательные ионы с кратностью заряда до трех, а также частицы с массой, равной двум, трем и четырем молекулам. Исследуя зависимость выхода ионов органических молекул различной массы и разного размера от плотности энергии, выделяемой ионом, авторы работ^{58, 59} сделали вывод, что на выход распыления размер молекулы играет более важную роль, чем ее масса.

Анализ массового спектра при распылении UF_4 ионами ^{19}F с энергией 5 МэВ показал⁶⁰, что наибольший выход ионов имеют не атомарный уран или UF_4 , а ионы UF_2 , $(UF_2)_2$, $(UF_2)_3$.

К сожалению, пока все исследования распределения распыляемых частиц по массам относятся к изучению заряженных компонент. Кроме

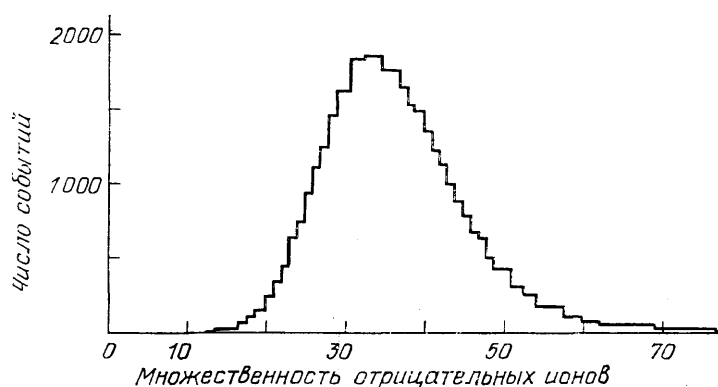


Рис. 16. Распределение множественности — числа отрицательных ионов различной массы, распыляемых одновременно с ионом I^- — при бомбардировке слоя CsI ионами урана с энергией 1,4 МэВ/нуклон

того, отсутствует прямое сравнение распределению по массам частиц, распыляемых из мелкодисперсных и массивных образцов, а согласно теоретическим моделям в этих случаях ожидается существенное различие. Продуктами распыления мелкодисперсных мишеней должны быть целые зерна, а для массивных образцов — атомы.

Помимо распределения распыляемых частиц по массам представляет интерес их множественность, т. е. число частиц, вылетающих на один ион. В²² было измерено число распыляемых частиц с отрицательным зарядом при распылении CsI ионами урана с энергией 1,4 МэВ/нуклон. Результат представлен на рис. 16, из которого видно, что на один ион урана вылетает в среднем ~ 35 частиц различной массы. Вопросы множественности обсуждаются также в^{18, 62}.

3.5. Энергетические распределения распыленных частиц

Несмотря на малочисленность экспериментальных данных по энергетическому распределению частиц, можно констатировать, что средняя энергия частиц, вылетающих из мишени, при неупругом распылении невелика: 1—2 эВ. В энергетическом распределении после наиболее вероятной энергии наблюдается более крутой спад, чем при упругом распылении.

На рис. 17 представлены энергетические спектры ионов Cs^+ , возникающих при распылении слоев CsI ионами урана с энергией 1,4 МэВ/нуклон⁶¹. Характерные черты этого спектра — наиболее вероятная энергия ~ 1,5 эВ и крутой спад числа ионов Cs^+ при увеличении энергии. На этом же рисунке

приведено энергетическое распределение ионов при распылении алюминиевой фольги ионами урана. Это распределение типично для каскадного механизма при упругом распылении — наиболее вероятная энергия положительно заряженной компоненты составляет десятки эВ и спад энергетического распределения в сторону больших энергий пропорционален $\sim E^{-1,5}$. Энергетический спектр, подобный представленному на рис. 17, был получен

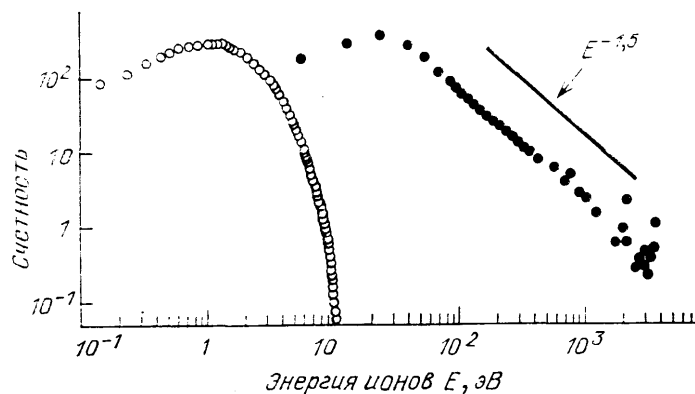


Рис. 17. Энергетические распределения ионов Cs^+ (светлые значки) и ионов Al^+ (темные значки) при распылении тонкого слоя CsI и подложки из алюминиевой фольги ионами урана с энергией 1,5 МэВ/нуклон (расчетная кривая по каскадной модели⁴)

также и для ионов Cs^+ и Br^- при распылении CsBr осколками деления ^{252}Cf ⁶².

Энергетическое распределение отрицательно заряженных частиц (составляющих $\sim 80\%$ всех вылетающих частиц) при распылении мелкодисперсного золота осколками деления ^{252}Cf измерялось методом задерживающего потенциала^{43, 63}. Энергетический спектр имеет максимум при $\sim 1,5$ эВ и при больших энергиях отличается как от спектра $\propto E^{-2}$, характерного для упругого распыления, так и от максвелловского более быстрым убыванием.

Максвелловское распределение положительных ионов с температурами 3600° и 5200 °С было получено при распылении UF_4 ионами фтора с энергией 5 и 13 МэВ соответственно¹⁷. Однако эти температуры были рассчитаны в предположении, что регистрировались ионы U^+ . Если же преимущественно вылетают ионы UF_2^+ или $(\text{UF}_2)_2^+$ и $(\text{UF}_2)_3^+$, как это отмечалось ранее, то температура, соответствующая распределению, будет больше, чем указанная в¹⁷.

К сожалению, точность и надежность имеющихся экспериментальных данных не позволяют выявить зависимость энергетических спектров частиц от состава и структуры мишени.

3.6. Угловые распределения распыленных частиц

Общими характерными чертами угловых распределений частиц при неупругом распылении, которое обусловлено размерным эффектом, является преимущественный вылет частиц по нормали к поверхности и независимость угловых распределений от угла падения ионов на мишень^{15, 43, 63}. Однако и в этих случаях угловые распределения могут отличаться в зависимости от свойств материалов и структуры мишеней. На рис. 18 изображены угловые распределения частиц, распыленных из мелкозернистых слоев золота, окислов металлов (UO_2 и AmO_2) и фторида америция. Наиболее узконаправленное распределение имеют частицы распыляемого золота, более широкое — у частиц AmF_3 , распределение при распылении окислов

UO_2 и AmO_2 было самым широким. Однако все эти случаи характеризуются преимущественным вылетом частиц в направлении нормали к поверхности в отличие от изотропного распыления.

Наблюдавшиеся угловые распределения, по-видимому, могут быть объяснены комбинацией двух механизмов распыления: отрыв зерен мелкодисперсных мишеней дает узкое угловое распределение, а испарение, которое, по-видимому, определяет распыление диэлектриков, характеризуется

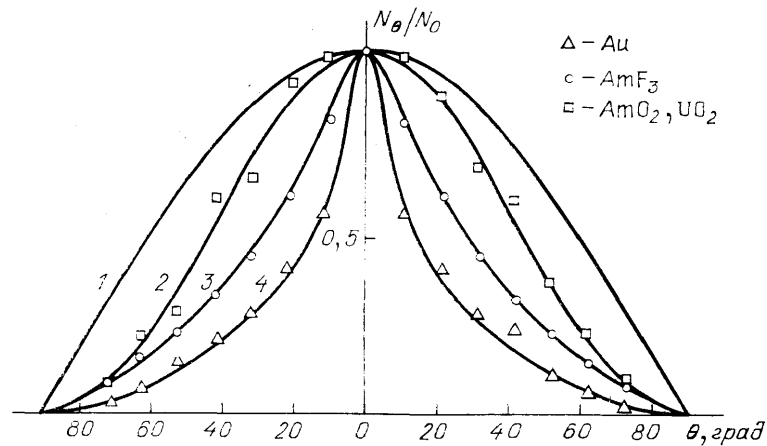


Рис. 18. Угловое распределение частиц^{15,63}, распыленных осколками деления ²⁵²Cf из мелкозернистых слоев Au (кривая 4 — $\sim \exp(-2,2|\theta|)$), AmF_3 (кривая 3 — $\sim \exp(-1,7|\theta|)$), AmO_2 , UO_2 (кривая 2 — $\cos^2 \theta$ ¹⁰⁷; кривая 1 — $\cos \theta$)

распределением $\propto \cos \theta$. Следует отметить, что угловое распределение частиц при распылении UF_4 , когда S не зависит либо слабо зависит от структуры слоя, ионами ^{19}F с энергией ~ 5 МэВ описывается законом $\cos \theta$ ¹⁶.

3.7. Зарядовый состав распыленных частиц

Изучение зарядового состояния распыленных частиц проводилось для Au^{63, 64} и AmO_2 , UO_2 , AmF_3 ¹⁵. Все исследованные мишени представляли собой мелкозернистые слои, распыление проводилось осколками деления ²⁵²Cf. Если при упругом распылении в большинстве случаев доля заряженных частиц не превышает процента, при неупругом распылении выход заряженных и нейтральных частиц — одного порядка. Особенно велика доля отрицательно заряженных частиц при распылении золота. Причем зарядовый состав частиц при распылении золота не зависит от типа подложки (Ni, C, Au, Pt, NaCl)^{63, 64}. Возможно, такая особенность обусловлена тем, что распыляются не отдельные атомы, а целые зерна. Тогда существенную роль будут играть свойства малых частиц и, в частности, зависимость работы выхода от размера зерен золота, приведенная в⁶⁵. Большая доля заряженных частиц при неупругом распылении свидетельствует об отличии этого процесса от упругого распыления. Учитывая также большую долю крупных частиц в распыленном веществе, можно ожидать использования неупругого распыления для получения сверхтяжелых ионов (10^3 — 10^7 а. е. м.)

* * *

Таким образом, на основании имеющихся экспериментальных данных можно констатировать существенное отличие неупругого распыления от распыления вследствие упругих столкновений. В то же время проявляется различие в закономерностях неупругого распыления разных объектов:

металлов, диэлектриков, твердых газов; мелкодисперсных и крупнозернистых мишеней. И хотя уже накоплен значительный экспериментальный материал, еще нет полной картины всех проявлений неупругого распыления.

4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕУПРУГОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Для понимания природы неупругого распыления необходимо иметь ответы на следующие вопросы: что представляет собой область возбужденных электронов, как эта область релаксирует, каким образом атом или группа атомов приобретают энергию, достаточную для распыления.

Ниже будет рассмотрено образование области возбуждения в металлах и диэлектриках, затем релаксация этой области и распыление металлов и отдельно диэлектриков ввиду различия физических процессов в них.

4.1. Область возбуждения

Ранее была введена важная характеристика (3) — плотность энергии в электронной подсистеме Q вблизи траектории быстрого иона. В ряде работ^{66, 67} по известному спектру электронов с помощью (3) и (4) рассчитывалось распределение плотности энергии по радиусу $Q(r)$:

$$\begin{aligned} Q(r) &= Q_0, \quad r < a \\ &= Q_0 (a/r)^\alpha, \quad a < r < R_{\max}, \end{aligned} \quad (6)$$

где a — порядка межатомного расстояния, $\alpha \approx 2$. Q_0 определяется из условия нормировки

$$2\pi N \int_0^\infty Q(r) r dr = \left(\frac{dE}{dx} \right)_s. \quad (7)$$

Величина R_{\max} зависит от максимальной энергии $E_{\text{таx}}$, которую может приобрести электрон, и меняется от $R_{\max} = 1$ нм для тяжелых ионов до $R_{\max} \approx 10$ нм для легких ионов. Как видно из рис. 2, при малых E $R(E)$ мало меняется, поэтому для тяжелых ионов Q приблизительно пропорционально $(dE/dx)_s$, в то время как для легких ионов кривая $Q(E)$ сдвинута по сравнению с $\left[\frac{dE}{dx}(E) \right]_s$ в область малых энергий, поскольку $R(E)$ увеличивается с ростом E . Поэтому для легких ионов коэффициент распыления зависит не только от $(dE/dx)_s$, но и от спектра первичных электронов, т. е. от энергии иона E . Хорошо изучен случай больших плотностей энергии¹⁰, когда Q больше характерной энергии возбуждения электронов и в горячей области образуется плазма с горячими электронами. Время электрон-электронных столкновений в зоне проводимости $\sim 10^{-16}$ с, время ионизации атомов электронным ударом 10^{-15} с и за это же время устанавливается ионизационное равновесие. Вакансии на внутренних оболочках, образованные быстрым ионом, заполняются в результате оже-процессов за времена $\sim 10^{-14}$ с, но их концентрация относительно мала и суммарная энергия нейтрализации много меньше энергии возбуждения Q . Равновесное распределение по энергиям электронов, возбужденных выше дна зоны проводимости, также устанавливается за время $\sim 10^{-16}$ с. При больших Q свойства возбужденного электронного газа существенно отличаются от свойств электронного газа металла при комнатной температуре. В⁶⁸ были получены аппроксимационные выражения для средней энергии $\langle \varepsilon \rangle$ и уравнение состояния электронного газа при произвольной температуре:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{TF_{3/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)} \approx \frac{3}{2} (T^2 + 0,16\varepsilon_F^2)^{1/2}, \quad (8)$$

где

$$F_{k+(1/2)} = \int_0^{\infty} (e^{x-\eta} + 1)^{-1} x^{k+(1/2)} dx$$

— интеграл Ферми, $\eta = \mu(T)/T$, $\mu(T)$ — химический потенциал, $\mu(0) = \varepsilon_F$, T — температура электронов. Давление электронного газа

$$P = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon \rangle \approx n \left[T^2 + \frac{(3\pi^2)^{1/3} \hbar^4 n^{4/3}}{25m^2} \right]^{1/2}, \quad (9)$$

$n = Z(T)N$, $Z(T)$ — среднее число электронов на один атом в зоне проводимости, N — число атомов в единице объема. Средний заряд $Z(T)$ можно определить из распределения Саха. Для $Z(T)$ была получена простая аппроксимация¹⁰

$$\begin{aligned} Z(T) &= Z_0 \frac{T}{T_*}, \quad T > T_* \\ &= Z_0, \quad T < T_*, \end{aligned} \quad (10)$$

где Z_0 — число электронов в зоне проводимости при $T = 0$. Характерная температура T_* несколько меняется для различных веществ, но в большинстве случаев находится в интервале $5 \text{ эВ} < T_* < 10 \text{ эВ}$. В диэлектриках при $T < g$ $Z \approx \exp(-g/2T)$, где g — ширина запрещенной зоны.

Дебаевский радиус экранирования d_0 в возбужденной области определяется аппроксимационной формулой, как (8) и (9), дающей правильные асимптотики и точность лучше 10%:

$$d_0^2 \approx \frac{[T^2 + (2/3)^2 \varepsilon_F^2]^{1/2}}{4\pi n e^2}. \quad (11)$$

Вследствие зависимости $n(T)$ d_0 в металлах несколько возрастает с ростом температуры при $T < \varepsilon_F$, а затем остается постоянным и равным $d_0 = 0,7 - 0,8 \text{ \AA}$. В диэлектриках, где при $T < g$ $n = ZN \propto \exp(-g/2T)$, дебаевский радиус вначале убывает с ростом температуры, затем также остается постоянным и равным значению в металлах.

С ростом температуры T увеличивается суммарная потенциальная энергия возбуждения электронов

$$U(T) = \sum_Z C_Z(T) \sum_k^Z J_k, \quad (12)$$

где J_k — потенциал возбуждения электронов k -оболочки в зону проводимости, $C_Z(T)$ — концентрация ионов с зарядом Z .

Полная энергия электронной подсистемы равна сумме потенциальной энергии $U(T)$ и кинетической энергии электронов, возбужденных выше дна зоны проводимости:

$$Q = Z(T) \langle \varepsilon(T) \rangle + U(T). \quad (13)$$

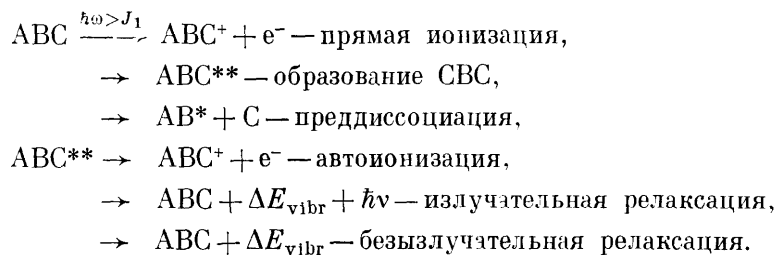
Зная зависимость $U(T)$, из решения уравнения (13) можно найти начальную температуру электронов T_0 и начальный средний заряд ионов $Z(T_0)$ при заданном $Q = Q_0$. Например, для области, возбужденной осколком деления²⁵² Cf, в золоте $Q_0 = 130 \text{ эВ}$, $T_0 \approx 20 \text{ эВ}$, $Z(T_0) = 3$.

Таким образом, в металлах и диэлектриках первоначальная область возбуждения при Q_0 , большем энергии Ферми ε_F и ширины запрещенной зоны g , представляет собой плазму с горячими электронами и холодными неподвижными ионами. Однако релаксация возбужденной области в металлах и диэлектриках определяется различными процессами.

Иная ситуация в случае малых Q_0 . В металлах при $Q_0 < \varepsilon_F$ одночастичные возбуждения распределяются между несколькими электронами с малыми энергиями, которые имеют большие длины пробега (см. рис. 2)

и разносят энергию на большой объем. Весь процесс релаксации длится $\sim 10^{-15}$ с. Плазменные колебания на расстояниях ~ 10 нм также распадаются на одночастичные возбуждения электронов вблизи поверхности Ферми. Поэтому реально область возбуждения в металлах при малых Q вообще не проявляется.

В молекулярных кристаллах коллективные возбуждения распадаются, передавая энергию одной молекуле. При этом, если энергия возбуждения больше потенциала ионизации, происходит прямая ионизация или образование так называемых сверхвозбужденных состояний (СВС) ⁶⁹, которые, в свою очередь, распадаются по следующим каналам ²⁹:



Таким образом, в зоне возбуждения образуются одиночные диссоциированные молекулы и молекулы в возбужденных колебательных состояниях. Кроме того, в результате прямой ионизации ионом и распада коллективных возбуждений образуются молекулярные ионы.

В ионных кристаллах при малых Q_0 имеются лишь единичные возбуждения типа экситонов. В этом случае неупругое распыление обусловлено механизмами, аналогичными механизмам распыления электронами *) с подпороговыми энергиями, γ -квантами, рассмотренными в недавно вышедшей монографии ⁸. Поэтому здесь не рассматривается неупругое распыление при малых Q_0 . Следует отметить лишь, что легкие ионы, так же, как и электроны подпороговых энергий, вызывают неупругое распыление только некоторых диэлектриков. Механизмы такого распыления связаны с непосредственной передачей энергии возбужденного электрона атомам или молекулам.

При средних значениях $Q \sim 1 - 10$ эВ/атом вследствие флуктуации потерь энергии (dE/dx) , области единичных возбуждений чередуются вдоль траектории ионов с областями плазмы. При этом распыление определяется вероятностью образования области с большим Q вблизи поверхности ⁷⁰.

Большой интерес представляет вопрос о распределении заряда в возбужденной области. Первоначально в ⁷¹, а затем и в ряде других работ было высказано предположение о том, что первичные возбужденные δ -электроны улетают из области ионизации, где остаются положительные ионы. На основе этого предположения была высказана идея так называемого «кулоновского взрыва», т. е. разлета ионов под действием сил отталкивания. Однако уже в работах ^{52, 71, 72} было показано, что в металлах механизм «кулоновского взрыва» не реализуется, так как достаточно высокая проводимость обеспечивает нейтрализацию положительно заряженной области за времена порядка $\omega_p^{-1} = (4\pi ne^2/m)^{1/2} \approx 10^{-16}$ с, что значительно меньше, чем время, необходимое для приобретения ионом энергии, достаточной для распыления.

В работах ^{71, 73-75} предполагалось, что в диэлектриках, облучаемых осколками деления ядер или многозарядными ионами, распыление и образование треков является следствием «кулоновского взрыва». При этом авторы ⁷³⁻⁷⁵ полагают, что нейтрализация ионов может осуществляться только свободными электронами, а поскольку в диэлектриках их практически нет,

*) Пороговой энергией электрона называют энергию $(4m/M) E$, необходимую для передачи атому мишени с массой M энергии E_d , достаточной для смещения атома из узла решетки в междоузельное положение.

то нейтрализации не происходит. Однако ⁷² электроны под действием кулоновского поля возвращаются в положительно заряженную область значительно быстрее, чем ионы успеют набрать энергию, необходимую для разлета. Релаксация электронов в валентную зону или их захват на локальный уровень происходят также значительно медленнее, чем возвращение к положительным ионам. Это справедливо для цилиндрической возбужденной области, создаваемой быстрым ионом, поскольку потенциальная энергия электрона растет с удалением от положительно заряженного цилиндра. При малых $(dE/dx)_e$, когда число актов ионизации на единицу пути $(dE/dx)_e/J$ мало и расстояние между образуемыми ионами $J/(dE/dx)_e$ больше удаления электрона от иона r , электрон в диэлектрике, потеряв свою энергию, может быть захвачен на локальный уровень. При этом образуется некомпенсированный положительный ион. Однако и в этом случае расстояние между ионами велико и кулоновское расталкивание мало.

Наличие положительного заряда возможно также в полусферической области, создаваемой медленным многозарядным ионом при его нейтрализации у поверхности. Положительный заряд вносится самим многозарядным ионом, а также образуется вследствие эмиссии электронов.

Проводимость внутри возбужденной области приводит к тому, что заряд распределяется на его границе. При этом возникает электрическое поле $|E| \approx Q/R^2$, которое при больших значениях заряда возбужденной области Q может, ускоряя ионы поверхностного слоя, сообщить им энергию, достаточную для распыления.

4.2. Релаксация электронного возбуждения и модели распыления металлов

Основные процессы релаксации электронного возбуждения при больших Q в металлах — электронная теплопроводность и передача энергии атомам кристаллической решетки. Впервые оценки скорости этих процессов были сделаны еще в 1959 г. ⁷⁷. В работе ⁷⁷ было показано, что остывание

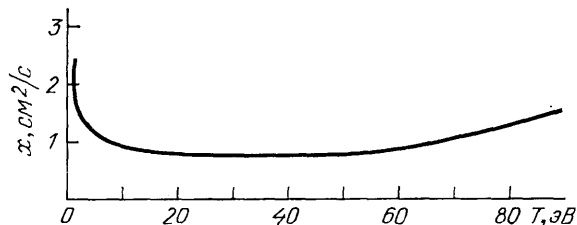


Рис. 19. Зависимость температуропроводности электронов χ от их температуры T ⁶⁸

электронов за счет электронной теплопроводности происходит значительно быстрее, чем передача энергии атомам, и, например, вблизи траектории осколка деления в металле атомы нагреваются всего на 1–10 К. Однако в ⁷⁷ использовались значения электронной температуропроводности $\chi \approx 100$ см²/с, характерные для металлов при комнатной температуре. Позднее было показано ⁶⁸, что электронная температуропроводность при $T \approx 10$ эВ имеет глубокий минимум (рис. 19), где $\chi \sim 1$ см²/с на два порядка меньше, чем в металлах при обычных условиях. Зависимость $\chi(T)$ определяется в основном сечением электрон-электронных столкновений

$$\chi_e \approx \frac{\lambda_{ee}\bar{v}}{3} \approx \frac{\bar{v}}{3n\sigma}. \quad (14)$$

При $T < \epsilon_F$ вследствие принципа Паули $n \propto (T/\epsilon_F)^2$, σ — транспортное сечение столкновения двух электронов. В области малых энергий $\sigma \approx \text{const}$, а при $T \gg \epsilon_F$ сечение парных электрон-электронных столкновений и возбуждения плазмонов убывают с ростом энергии электронов. Этим и определяется минимум $\chi(T)$.

Таким образом, характерное время остывания электронов возбужденной области за счет электронной теплопроводности в металлах $t_1 \approx R^2/4\chi \approx \approx 10^{-15}$ с. При высоких температурах число электронов в зоне проводимости $n(T)$ убывает при охлаждении за счет рекомбинации ионов в результате оже-процессов, потенциальная энергия переходит в тепловую энергию электронов, оставшихся в зоне проводимости. Это приводит к более медленному охлаждению области возбуждения.

Время передачи энергии горячих электронов решетке τ вычислялось в ряде работ^{10, 78, 79}. Если $\tau_{ст}$ — время электрон-фоонных столкновений, то

$$\tau^{-1} = \frac{\delta}{\tau_{ст}}, \quad (15)$$

где δ — доля энергии электронов, передаваемая решетке при одном столкновении. В⁷⁸ было получено, что при температуре решетки Θ больше температуры Дебая Θ_D $\delta = 2ms^2/\Theta$, s — скорость звука. Рассматривая возможность многофоонных возбуждений, авторы¹⁰ получили $\delta = (2ms/3p) \times (\Theta_D/\Theta)$, когда импульс электрона $p > \Theta_D/s$. Поскольку электрон в бездефектном кристалле рассеивается только на фононах, т. е. на атомах, смещенных из положения равновесия, то

$$\tau_{ст,1}^{-1} = Nv\sigma(\Delta\mathbf{k} \cdot \Delta\mathbf{r})^2, \quad (16)$$

где N — число атомов в единице объема, v — скорость электрона, σ — сечение рассеяния электрона на изолированном атоме, $\Delta\mathbf{k}$ — изменение волнового вектора электрона при рассеянии, $\Delta\mathbf{r}$ — смещение атома из положения равновесия в результате тепловых колебаний. Время передачи энергии электронов решетке $\tau_1 \approx 10^{-12}$ с оказывается большим вследствие малости доли энергии δ , передаваемой в одном столкновении, и фактора $(\Delta\mathbf{k} \cdot \Delta\mathbf{r})^2 \sim \sim 10^{-2}$, определяющего число столкновений электронов с фононами.

Характерное время остывания электронов в металлах за счет теплопроводности $t_1 \approx 10^{-15}$ с значительно меньше времени передачи энергии электронов в решетке τ_1 . Грубая оценка показывает, что температура, до которой может нагреться решетка, равна

$$\Theta \approx (t_1/\tau_1) T_0 \approx 10^{-3} T_0 \sim 100 \text{ К.}$$

Таким образом, в идеальном кристалле металла не должно быть повреждений, вызванных неупругими потерями быстрого иона, что подтверждается отсутствием видимых треков осколков деления. Для объяснения неупругого распыления металлов необходимо найти специальные механизмы передачи энергии электронов атомам. Имеющиеся модели неупругого распыления можно разделить на две группы: модели теплового пика^{28, 35, 80, 81} и, условно, модели «кулоновского взрыва»^{71, 73, 75}. В металлах ни та, ни другая модель в исходном варианте не применимы. Электроны не могут нагреть кристалл до температур, необходимых для распыления, а поскольку в возбужденной области металла нет объемного заряда, кулоновское расталкивание ионов не реализуется. Тем не менее позднейшие модели теплового пика рассматривают специальные случаи, когда возможна более интенсивная передача энергии электронов атомам, а модели так называемого «кулоновского взрыва» построены на идее ускорения ионов в электрическом поле.

Модернизированные модели теплового пика основываются на предположении о несовершенстве кристалла и об уменьшении времени электрон-решеточной релаксации вследствие рассеяния электронов на дефектах⁸².

В наиболее простом варианте коэффициент электрон-решеточного взаимодействия выбирался таким, чтобы за время охлаждения возбужденной области вследствие электронной проводимости решетка успевала приобрести достаточную энергию.

Оправданием такого выбора коэффициента электрон-решеточного взаимодействия является факт резкого увеличения коэффициента распыления мелкозернистых материалов при уменьшении размеров зерна^{35, 41}. Причем коэффициент распыления увеличивается, когда размер зерна становится сравним с длиной пробега электронов $\lambda_{эфф}$ при электрон-фоонных взаимодействиях. Поэтому в^{42, 83} предполагалось, что время передачи энергии от электронов решетке для зерен размером L уменьшается в $\lambda_{эфф}/L$ раз. Если рассматривать случай мелкозернистой(дефектной)структуры массивного материала⁸², то вся энергия, отданная налетающим ионом в электронную подсистему отдельного зерна, окажется в нем «запертой» в том случае, если электроны будут отражаться от границы зерна с коэффициентом отражения, близким к единице. Однако высота потенциального барьера для электронов определяется разностью работ выхода разных граней соседних кристаллов и составляет несколько десятых эВ, а для границ, покрытых слоем окисла, — величину ~ 1 эВ. Ширина барьера порядка межатомных расстояний. Поэтому электроны могут отражаться от границы зерна только после остывания до температуры $T \sim 1$ эВ. Если же энергия электронов больше высоты потенциального барьера, коэффициент отражения электронов должен быть приблизительно такой же, как при отражении эмиссионных электронов от внутренней поверхности кристалла⁸⁴; величина коэффициента отражения при этом не превышает $\sim 0,3$, что отвергает соображение о запертых электронах.

В то же время модель изолированного зерна может быть применена для объяснения экспериментов с мелкозернистыми покрытиями^{13, 35, 42, 83, 85, 86}, когда единичные зерна малого размера имеют малую площадь соприкосновения с металлической подложкой. Отдельные зерна остывают медленно также на диэлектрической подложке.

В предположении, что энергия, выделенная в зерне, полностью заперта в нем, получена формула^{35, 42, 83} для коэффициента распыления мелкозернистого покрытия с известным распределением зерен по размерам

$$S = \frac{4\pi^2 N}{3\Pi} \sum_i f_i R_i^3 \left\{ 1 - \left[\frac{(4/3) \pi R_i^3 N u_0}{2R_i (dE/dx)_0} \right]^2 \right\}, \quad (17)$$

где f_i — число зерен с радиусом R_i на подложке площадью Π . При выводе (17) полагается, что все зерно испаряется, и для его распыления необходимо, чтобы на каждый атом приходилась энергия больше энергии сублимации U_0 . Однако сравнение этой формулы с экспериментом показало, что вместо U_0 надо использовать некоторое $U_{эфф}$, которое меньше U_0 . То есть в действительности могут отрываться кластеры атомов или целые зерна. Это может происходить из-за отталкивания горячей оболочки зерна от подложки.

Подробно модель отрыва зерна разработана в^{10, 87}, где показано, что электроны нагревают решетку вблизи границы зерна значительно сильнее, чем внутри. Возбужденные термализованные электроны, движущиеся в периодическом потенциале, описываются блоховскими волновыми функциями, и время столкновений с фононами определяется формулой (16). Однако, когда электрон пересекает границу зерна и оказывается в соседнем кристалле на расстоянии длины пробега λ , пока он не потерял свой направленный импульс, электрон следует рассматривать как свободную частицу. Время столкновения электрона с атомами решетки равно

$$\tau_{ст,2} = (N\sigma v)^{-1}, \quad (18)$$

т. е. в $(\Delta \mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{r})^2$ раз меньше времени $\tau_{ст,1}$ столкновения электрона с решеткой внутри зерна; соответственно во столько же раз уменьшается время передачи энергии электронов решетке, которое вблизи границы зерна равно

$$\tau_2 = \tau_{ст,2} \delta^{-1}. \quad (19)$$

В результате атомы решетки на расстоянии λ от границы зерна в месте ее пересечения, например, осколком деления нагреваются до температуры $\Theta \sim 1 - 2$ эВ.

Если сила, расталкивающая зерна,

$$F = 2\pi \int_0^\infty \frac{2}{3} \Theta N r \, dr > \pi \gamma L^2, \quad (20)$$

превышает силу поверхностного натяжения, то зерно отрывается от мишени. Это условие позволяет получить максимальный радиус L_m сферического зерна, которое может быть оторвано от мишени быстрым ионом. Для случая распыления мелкодисперсного золота осколками ^{252}Cf $L_m \approx 100$ Å, что соответствует максимальной величине коэффициента распыления $S = (4\pi/3) L_m^3 N \approx 1,5 \cdot 10^5$ атомов/осколок. Рассмотренный механизм отрыва мелких зерен согласуется с наблюдаемой сильной зависимостью коэффициента распыления от размеров зерен. Эта модель объясняет образование треков осколков деления в мелкодисперсных металлах⁸⁸, а также спекание зерен при облучении осколками деления⁸⁹. В^{90, 91} отрыв зерен объясняется их «стряхиванием» ударной волной, возникающей от иона в непроводящей подложке, либо «подпрыгиванием» из-за их быстрого теплового расширения.

Первоначальная идея «кулоновского взрыва» трансформировалась в модели ускорения ионов в электрическом поле, которое возникает даже в том случае, когда возбужденная область в целом квазинейтральна. Впервые в работе⁹² было высказано утверждение, что «достаточно сильная электрическая связь ионов и электронов представляет собой объемную силу, действующую на вещество», и поэтому ионы за время существования возбуждения электронов приобретают скорость

$$U = \frac{1}{MN} \int_0^\infty \frac{\partial P(r, t)}{\partial r} dt, \quad (21)$$

где P — давление электронов, M — масса ионов. Хотя в⁹² не была конкретизирована электрическая сила, выражение (21) по существу означает ($P = NZT$), что потенциал плазмы равен $\phi \approx T/e$ и на ион действует сила $Ze\nabla\phi$. Однако вследствие достаточно высокой температуропроводности градиент температуры быстро уменьшается, и скорость (21), приобретаемая ионом, недостаточна для его смещения.

Воздействие электронного давления на атомы рассматривалось в модели модифицированного потенциала решетки⁶⁶. Механизм этого воздействия также не конкретизирован, а при расчете давления использовалось разложение средней энергии по температуре электронов T , что оправдано лишь при $T/\epsilon_F \ll 1$.

В работе⁷² возбужденная область рассмотрена как двухкомпонентная плазма с холодными ионами и горячими электронами. Рассчитав отклик первоначально однородной системы на движение электрона, авторы оценили потери энергии электрона. Расчет показал, что вследствие поляризации плазмы энергия, приобретаемая ионом с массой M и зарядом Z в единицу времени, равна

$$\left. \frac{dE}{dt} \right|_{\text{ион}} = \frac{e^2 \omega_p^2}{2v} \frac{mZ}{M} \left[\ln(1+x) - \frac{x}{(1+x)} \right], \quad (22)$$

где $\omega_p = (4\pi n e^2/m)^{1/2}$ — плазменная электронная частота, $x = (vk_{\max}/\omega_p)^2$, $\hbar k_{\max} = 2mv$ — максимальный импульс, передаваемый при столкновении электрона с ионом, v — скорость электрона. Согласно (22) электроны с энергией 10 эВ в плазме, создаваемой ионом He^+ с энергией 1 МэВ в твердом аргоне, передадут ионам энергию ~ 1 эВ за время $\sim 10^{-12}$ с. Следует отметить, однако, что эта скорость нагрева решетки сравнима со скоростью

нагрева за счет электрон-фоонных взаимодействий. Кроме того, для решения задачи о нагреве решетки электронами нужно учитывать и другие механизмы релаксации возбужденной области.

Однако наибольшее электрическое поле возникает на поверхности возбужденной области металла^{10, 87}. Вследствие высокой температуры и давления электронов над поверхностью горячего пятна оказывается облако отрицательного заряда электронов, а поверхностный слой ионов не скомпенсирован электронами, т. е. образуется двойной электрический слой, в котором заряды разделены расстоянием порядка дебаевского радиуса d_0 . Поскольку дебаевский радиус много меньше расстояния, на котором убывает давление электронов перпендикулярно траектории иона ($d_0 \ll \ll P (\partial P / \partial r)^{-1}$), то поле на поверхности значительно сильнее радиального поля E_r . Давление электрического поля $E^2/8\pi$ внутри двойного слоя уравновешивается давлением электрического газа nT . Более точные оценки электрического поля на поверхности металла дают

$$E(0) \approx 3 (P(-\infty))^{1/2}, \quad (23)$$

где при $T > \varepsilon_F$ $P(-\infty) = Tn(-\infty)$ — давление электронного газа внутри металла. Таким образом, на ионы поверхностного слоя действует сила

$$F = 3eZ(T)(nT)^{1/2}, \quad (24)$$

где $Z(T)$ — средний заряд иона.

В нормальных условиях поверхностные атомы удерживаются силами связи. Энергия связи поверхностного атома U_0 определяется как разность энергии, приходящейся на один атом в решетке твердого тела и энергии ионизации изолированного атома (см., например,⁹³).

При увеличении температуры электронов растет их средняя энергия и энергия, приходящаяся на один атом в кристалле (все остальные слагаемые энергии атома в решетке не зависят от температуры электронов), а вследствие этого уменьшается энергия связи атома, и при температуре электронов⁹⁴

$$T > T_K = \left(\frac{4}{9} U_0^2 + \frac{8}{45} U_0 \varepsilon_F \right)^{1/2} \quad (25)$$

энергия связи $U(T)$ становится равной нулю (U_0 — энергия связи атома при $T = 0$). Типичные значения температуры $T_K = 3 - 5$ эВ.

Если начальная температура T_0 в горячем пятне существенно превышает T_K , то в течение некоторого времени t_k , пока температура электронов не снизится до значения T_K , на ион действует только сила (24), отрывающая его от поверхности. В результате ион приобретает энергию

$$W(r, t) = W_0 F \left(\frac{r}{R_0} \right), \quad (26)$$

$$W_0 = \frac{0,14e^2}{\chi^2 M T_* n_0} \left(\frac{dE}{dx} \right)_s^2 \ln \frac{T}{T_K}. \quad (27)$$

Функция $F(r/R_0)$ при $0 < r/R_0 < 2$ хорошо аппроксимируется выражением

$$F = \left[1 + \frac{3}{2} \left(\frac{r}{R_0} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (28)$$

Если энергия поверхностного атома больше энергии связи $W > U_0$, атом удаляется с поверхности, и коэффициент распыления равен⁹⁴

$$S = \frac{3}{2} \pi R_0^2 N^{2/3} \left(\frac{W_0}{U_0} - 1 \right). \quad (29)$$

Таким образом, распыление металлов носит пороговый характер. Для начала этого процесса необходимо, чтобы неупругие потери энергии $(dE/dx)_s$ превышали некоторую пороговую величину, при которой $W_0 = U_0$. Если же $W_0 \gg U_0$, то $S \propto (dE/dx)_s^2$. Для среднего осколка деления, у которого

в золоте $(dE/dx)_0 \approx 25$ кэВ/нм, $S \approx 20$ ат/осколок, а пороговое значение $(dE/dx)_0 = 21$ кэВ/нм. Полученная величина S близка к наблюдаемой экспериментально^{40,43}, но ввиду неопределенности входящих параметров и погрешности эксперимента в настоящее время нельзя достоверно констатировать наличие неупругого распыления крупнозернистых металлов. Наиболее показательными были бы эксперименты по определению энергетической зависимости коэффициента распыления $S(E)$.

Можно отметить также, что в этой модели распыления угловое распределение распыленных атомов должно быть узконаправленным вблизи нормали к поверхности с угловой шириной

$$\Delta\varphi \approx \left(\frac{\Theta_0}{W_0 - U_0} \right)^{1/2}, \quad (30)$$

где Θ_0 — температура мишени.

Таким образом, для неупругого распыления металлов предложено несколько моделей, что, по-видимому, соответствует многообразию механизмов эрозии вследствие неупругих процессов. Очевидно, что исключительно большие коэффициенты распыления мелкозернистых металлов обусловлены специальными механизмами распыления. Вероятна эрозия вследствие отрыва целых зерен^{35, 37, 55}. Однако на поверхности зерна, слабо контактирующего с подложкой, ускорение ионов в поле двойного слоя еще более эффективно вследствие медленного охлаждения путем отвода тепла через контакт с подложкой⁸⁷. Это должно привести к распылению в виде атомов, как и предполагалось первоначально в модели изолированного зерна^{35, 83}. Для неупругого распыления крупнозернистых металлов наиболее обоснованным представляется механизм ускорения ионов в поле двойного слоя.

4.3. Релаксация возбужденной области и распыление диэлектриков

Быстрый многозарядный ион при больших значениях $(dE/dx)_0$ образует в диэлектрике возбужденную область, которая по своим параметрам мало отличается от возбужденной области в металле. Средний заряд иона Z , начальная температура электронов в зоне проводимости T_0 достигают тех же значений при больших плотностях энергий Q_0 , что и в металлах. Поэтому температуропроводность электронов χ внутри возбужденной области при $Z \gg 1$, так же как и в металлах при $T \gg \epsilon_F$, имеет значение $\chi \approx 1 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Однако механизм распространения тепла в металлах и диэлектриках различен. В металлах теплопроводность электронов по существу приводит к замещению горячих электронов на оси возбужденной области холодными электронами периферии. В полупроводниках с большой подвижностью дырок релаксация может происходить за счет амбиполярной диффузии, коэффициент которой близок к χ для металлов.

В диэлектрике, где неподвижны положительные заряды, а за пределами возбужденной области отсутствуют свободные электроны, ситуация иная. Вследствие условия квазинейтральности электроны не могут покинуть возбужденную область из-за кулоновского притяжения.

Впервые, по-видимому, правильный механизм релаксации энергии возбужденных электронов в диэлектрике указан в работе⁶⁶. Электроны могут передавать свою энергию связанным электронам, т. е. ионизовать атомы на периферии возбужденной области, и за счет этого происходит расширение и релаксация последней. Процесс прекращается, когда температура электронов становится меньше ширины запрещенной зоны g . В⁶⁶ остывание описывалось уравнением теплопроводности с эффективным коэффициентом

$$\chi = \frac{a^2}{3\tau_1}, \quad (31)$$

где $\tau_i = (\pi \hbar^3 / 2e^4 m)(N/n)(g/T)^2 \exp(g/T)$ — время возбуждения электрона в зону проводимости, a — атомный размер.

Более подробно процесс релаксации области возбужденных электронов в диэлектрике изучен в ⁸⁶, где было показано, что расширение области возбуждения происходит вследствие волны ионизации. Если температура электронов T больше ширины запрещенной зоны g , скорость волны U и ширина фронта l равны ⁹⁵

$$U = 2 \left(\frac{D}{\tau_i} \right)^{1/2}, \quad l = 2 (D\tau_i)^{1/2}, \quad (32)$$

где D — коэффициент диффузии электронов. Обычно в диэлектрике скорость U порядка тепловой скорости электронов и при $T > g$ волна движется достаточно быстро. Но как только температура электронов уменьшится до значения $T < g$, то вследствие изменения функции распределения электронов ⁸⁶ на границе возбужденной области происходит перестройка режима волны ионизации. Фронт волны укручивается, возникает поляризация плазмы, свободные электроны выходят из возбужденной области на длину порядка дебаевского радиуса d_0 и образуют двойной слой. Поскольку d_0 меньше длины пробега электрона, ширина фронта ионизации становится равной $\sim d_0$, а скорость волны

$$U \approx \frac{d}{\tau_i}. \quad (33)$$

При уменьшении температуры $n \propto \exp(-g/2T)$ среднее время ионизации растет $\tau_i \propto \exp(3g/2T)$, поэтому

$$U \propto \exp\left(-\frac{5g}{4T}\right), \quad (34)$$

т. е. при низких температурах область возбуждения релаксирует медленно.

При $T > g$, когда в диэлектрике ионизованы практически все атомы, передача энергии электронов решетке в металлах и диэлектриках происходит одинаково. Но при $T < g$, когда число ионов в возбужденной области мало, $n/N < 1$, рассеяние электрона на ионе происходит как в газе, поскольку потенциал иона отличается от потенциала нейтрального атома. Время электрон-решеточных столкновений в этом случае равно

$$\tau_{ст} = (n\nu\sigma)^{-1} \quad (35)$$

и отличается от (16), поскольку периодичность потенциала нарушается хаотичностью расположения ионов.

Можно считать, что энергия возбуждения передается атомам кристалла внутри объема радиусом $R(T_1)$, если время охлаждения этого объема $R(T_1)/U(T_1)$ равно времени передачи энергии электронной решетке $\tau(T_1)$

$$\tau(T_1) = \frac{R(T_1)}{U(T_1)}. \quad (36)$$

Корень уравнения (36) определяет температуру, до которой нагреются атомы кристалла:

$$\Theta \approx \frac{n(T_1)}{N} \left(T_1 + \frac{2g}{3} \right). \quad (37)$$

В большинстве случаев Θ меньше энергии связи поверхностных атомов, и они не могут покинуть поверхность. В то же время Θ обычно превышает температуру плавления, вследствие чего образуются треки осколков деления в диэлектриках.

Конкретный механизм распыления диэлектриков сейчас еще не ясен. Спектр энергий распыленных частиц наиболее правдоподобно объясняется испарением поверхностных атомов. Быстрый разогрев ограниченной области может привести к образованию ударной волны, которая при выходе на поверхность передает энергию, достаточную для распыления атомов или

группы атомов^{90, 96, 97}. Такой механизм лучше объясняет узкое угловое распределение распыляемых частиц.

Распыление мелкозернистых диэлектриков, имеющих большие коэффициенты распыления, определяется, по-видимому, специальными механизмами. Таким механизмом может быть отрыв зерна, подробно исследованный для металлов, причем размеры отрываемых зерен для металлов и диэлектриков должны быть одного порядка. В то же время возбужденные электроны диэлектрического зерна, плохо контактирующего с подложкой, релаксируют медленнее, чем в металле, что может привести к более сильному распылению изолированных зерен в виде атомов.

Для медленных многозарядных ионов, энергия нейтрализации которых выделяется вблизи поверхности, возбужденная область может также релаксировать в результате волны ионизации. Детально этот вопрос еще не изучен, поскольку не исключено образование объемного заряда и кулоновское расталкивание ионов. Если энергия иона диэлектрика превышает энергию смещения E_d , то дальнейшее развитие процесса рассматривается как каскад столкновений^{74,98} или прямой вылет ускоренных ионов. В противоположном случае возможно испарение вещества с поверхности разогретой области⁶⁰. Однако этот вопрос требует дальнейшего исследования.

В молекулярных кристаллах передача энергии электронов атомам и молекулам может осуществляться в результате возбуждения колебательных уровней молекул и диссоциативной рекомбинации. При исследовании релаксации в треке тяжелого иона в молекулярных кристаллах⁹⁹ рассматривалась система кинетических уравнений для электронов, ионов и нейтральных молекул с учетом притяжения и реакций. При соответствующем подборе сечений, констант связи и реакций полная энергия системы оказалась отрицательной, что соответствует возможности образования связанных состояний (кластеров, либо упорядоченного расположения частиц, например, квазиметаллической структуры). При понижении степени ионизации энергия системы растет и становится положительной, что интерпретируется⁹⁹ как распад связанных состояний, сопровождающийся разогревом атомной подсистемы. В качестве механизма передачи энергии от электронов атомам предлагалась^{100–102} диссоциативная рекомбинация. Такие процессы, по-видимому, наиболее вероятны в молекулярных кристаллах и жидкостях типа O_2 , CO_2 , N_2 , H_2O . При этом из-за больших сечений диссоциативной рекомбинации процесс передачи энергии атомам происходит за времена $\sim 10^{-13}$ с¹⁰², меньшие, чем время электрон-фононной релаксации. Распыление молекулярных кристаллов, по-видимому, происходит при потере связи при диссоциации молекул и за счет разогрева атомной подсистемы. Однако этот вопрос также еще детально не изучен.

Таким образом, теория неупругого распыления диэлектриков еще далека от завершения. Сейчас разработаны лишь отдельные вопросы, и имеются общие представления о конкретных механизмах неупругого распыления непроводящих материалов.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сейчас стало ясно, что мы находимся в начале исследований новой области, контуры которой и возможности применения только начинают проявляться. Неупругое распыление обнаружено уже на разных объектах при облучении различными ионами. Показано его радикальное отличие от упругого распыления. Обнаруженные закономерности неупругого распыления свидетельствуют о многообразии этого явления. Возбуждение электронной подсистемы играет также важную роль в десорбции примесей с поверхности при неупругом воздействии ионов⁸⁹, в образовании радиационных повреждений (треки частиц, спекание границ зерен и слоев), стимулирует химические реакции.

Неупругое распыление, так же как и все эти явления, требует широких исследований — как экспериментальных, так и теоретических. Такие работы тем более необходимы, что уже сейчас видны многие применения этой новой области.

Распыление высокомолекулярных соединений в виде крупных молекул или их фрагментов при облучении быстрыми ионами или осколками деления дает удобный метод для масс-спектрометрического исследования таких соединений. Метод представляется уникальным в особенности для биологических объектов.

Большое отличие (на два порядка) коэффициентов распыления диэлектриков и проводящих материалов может быть использовано для селективного распыления диэлектриков без эрозии полупроводников и металлов при изготовлении элементов микроэлектроники.

Распыление медленными многозарядными ионами — важная проблема в создании термоядерного реактора, поскольку тяжелые примеси в термоядерной плазме могут приобретать заряд $q > 20$.

Исследование неупругого распыления позволяет понять особенности возбуждения электронной подсистемы, что важно при изучении воздействия лазерных и электронных пучков на твердое тело.

Неупругое распыление твердых газов представляет интерес для астрофизики, поскольку облучение космических тел, содержащих льды и твердые газы, частицами высоких энергий приводит к распылению с весьма большими коэффициентами ($S = 10^2 - 10^3$ атомов/ион).

Важное значение имеет надежность полупроводниковых приборов, особенно в субмикронном исполнении, под действием космического излучения, тяжелая компонента которого может вызывать неупругое распыление.

Таким образом, если в радиационной физике до сих пор основное внимание уделялось упругим атомным столкновениям, то сейчас возможно перенесение акцента исследований на неупругие процессы.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова, Москва
Радиовый институт им. В. Г. Хлопина
АН СССР, Ленинград

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бернш Р. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Т. 1. — М.: Мир, 1984.
2. Александров Б. М., Баранов И. А., Кривохатский А. С., Тутий Г. А. // АЭ. 1972. Т. 33. С. 821.
3. Александров Б. М., Бабаджанянц Н. В., Баранов И. А., Кривохатский А. С., Крижанский Л. М., Обнорский В. В. Препринт РИАН СССР РИ-24. — Ленинград, 1974.
4. Лаптева Ф. С., Эршлер Б. В. // АЭ. 1956. Т. 4. С. 63.
5. Арифов Т. У., Васильева Е. К., Гриуч Д. Д., Коваленко С. Ф., Морозов С. М. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1976. Т. 40. С. 2621.
6. Арифов Т. У., Гриуч Д. Д., Морозов С. М. // Сборник докладов V Всесоюзной конференции «Взаимодействие атомных частиц с твердым телом». — Минск: Минск. радиотехн. ин-т, 1978. — Ч. 1. С. 200.
7. Ауслендер В. Л., Баранов И. А., Беляев Б. Н. и др. Препринт РИАН СССР РИ-56. — Ленинград, 1976.
8. Бернш Р. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Т. 2. — М.: Мир, 1986.
9. Трубников Б. А., Явлинский Ю. Н. // ЖЭТФ. 1965. Т. 48. С. 253.
10. Мартыненко Ю. В., Явлинский Ю. Н. // АЭ. 1987. Т. 62. С. 80.
11. Дорожкин А. А., Петров Н. Н. Ионная оже-спектроскопия. — Л.: ЛПИ им. М. И. Калинина, 1983.
12. Каплан И. Г., Митерев А. М. // ДАН СССР. 1985. Т. 280. С. 127.
13. Баранов И. А., Обнорский В. В. // Вопр. атомн. науки и техн. Сер. «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 1983. № 5 (28). С. 50.

14. Баранов И. А., Обнорский В. В.//Проблемы материаловедения тепло-энергетического оборудования атомных электростанций. — Л.: ЛПИ им. М. И. Калинина, 1984. — С. 33.
15. Цепелевич С. О., Баранов И. А.//Тезисы докладов XXXVII Сессии по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра. — Л.: Наука, 1987. — С. 594.
16. Griffith J., Weller R., Seiberling L., Tombrello T.//Rad. Eff. 1980. V. 51. P. 223.
17. Seiberling L., Meins C., Cooper B., Griffith J., Mendenhall M., Tombrello T.//Nucl. Instr. and Meth. 1982. V. 198. P. 17.
18. Hakansson P., Sundqvist B.//Rad. Eff. 1982. V. 61. P. 179.
19. Hakansson P., Kamensky I., Sundqvist B.//Nucl. Instr. and Meth. 1982. V. 198. P. 43.
20. Knippelberg W., Becker O., Wien K.//Ibidem. P. 59.
21. Albers A., Wien K., Duck P., Tren W., Voit H.//Ibidem. P. 59.
22. Becker O., Della-Negra S., La Beyes Y., Wien K.//Ibidem. Ser. B. 1986. V. 16. P. 321.
23. Cooper B., Tombrello T.//Rad. Eff. 1984. V. 80. P. 203.
24. Bottiger J., Davies J., L'Ecuyer J., Matsunami N., Ollerhead R.//Ibidem. 1980. V. 49. P. 119.
25. Ollerhead R., Bottiger J., Davies J., L'Ecuyer J., Haugen H., Matsunami N.//Ibidem. P. 203.
26. Brown W., Augustyniak W., Simmons E., Marcantonio K., Lanzerotti L., Johnson R. et al.//Nucl. Instr. and Meth. 1982. V. 198. P. 1.
27. Brown W., Lanzerotti L., Marcantonio K., Johnson R., Reimann C.//Ibidem. Ser. B. 1986. V. 14. P. 392.
28. Besenbacher F., Bottiger J., Graversen O., Hansen J.//Nucl. Instr. and Meth. 1981. V. 191. P. 221.
29. Каплан И. Г., Митерев А. М.//Хим. выс. энергий. 1985. Т. 19, № 3. С. 208.
30. Duck P., Frohlich H., Bischof N., Voit H.//Nucl. Instr. and Meth. 1982. V. 198. P. 39.
31. Nees B., Neischler E., Bischof N., Duck P., Frohlich H., Tiereth W., Voit H.//Rad. Eff. 1983. V. 77. P. 89.
32. Neischler E., Nees B., Bischof N., Frohlich H., Tiereth W., Voit H.//Ibidem. 1984. V. 83. P. 121.
33. Hakansson P., Kamensky I., Sundqvist B.//Surf. Sci. 1982. V. 116. P. 302.
34. Meins C., Griffith J., Que I., Mendenhall M., Seiberling L., Tombrello T.//Rad. Eff. 1983. V. 71. P. 13.
35. Баранов И. А., Кривохатский А. С., Обнорский В. В.//ЖТФ. 1981. Т. 51. С. 2457.
36. Баранов И. А., Обнорский В. В.//Вопр. атомн. науки и техн. Сер. «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 1981. Вып. 5 (19). С. 35.
37. Rogers M.//J. Nucl. Mater. 1965. V. 15. P. 65; V. 16. P. 298.
38. Nielssen G.//Ibidem. 1966. V. 20. P. 215.
39. Rogers M.//Ibidem. 1967. V. 22. P. 103.
40. Александров Б. М., Баранов И. А., Бабаджанянц Н. В. и др.//АЭ. 1976. Т. 41. С. 417.
41. Баранов И. А., Обнорский В. В.//АЭ. 1983. Т. 54. С. 184.
42. Баранов И., Обнорский В. В.//Rad. Eff. 1983. V. 79. P. 1.
43. Цепелевич С. О., Баранов И. А., Обнорский В. В., Александров Б. М.//Тезисы докладов XXXVI Сессии по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра. — Л.: Наука, 1986. — С. 402.
44. Александров Б. М., Бабаджанянц Н. В., Баранов И. А., Кривохатский А. С., Крижанский Л. М., Тутин Г. А.//АЭ. 1974. Т. 34. С. 139.
45. Александров Б. М., Бабаджанянц Н. В., Баранов И. А., Кривохатский А. С., Обнорский В. В., Фирсанов Г. А. Препринт ИАН СССР РИ-25. — Ленинград, 1974.
46. Александров Б. М., Баранов И. А., Бабаджанянц Н. В., Кривохатский А. С., Обнорский В. В., Фирсанов Г. А. Препринт ИАН СССР РИ-33. — Ленинград, 1975.
47. Александров Б. М., Баранов И. А., Кривохатский А. С., Тутин Г. А.//Прикладная ядерная спектроскопия. — М.: Атомиздат, 1974. — Вып. 4. С. 36.
48. Бессонов В. А., Иванов Г. Н., Гриневич Н. А. и др.//АЭ. 1976. Т. 40. С. 395.

49. Иванов Г. П., Бессонов В. А., Гриневич Н. А. и др.//АЭ. 1979. Т. 47. С. 15.
50. Biersack J., Santner E.//Nucl. Instr. and Meth. 1982. V. 198. P. 29.
51. Fink D., Biersack J., Stadelde M., Tjan K., Haring R., De Vries A.//Ibidem. Ser. B. 1984. V. 1. P. 275.
52. Brown W., Lanzerotti L., Poate J., Poate J., Augustyniak W.//Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. P. 1027.
53. Biersack J., Santner E.//Nucl. Instr. and Meth. 1976. V. 132. P. 229.
54. Келли Р.//Новости физики твердого тела. М.: Мир, 1980. — Вып. 10. С. 194.
55. Воробьева И. В., Гергузин Я. Е., Монастыренко В. Е.//Поверхность. 1986. № 4. С. 141.
56. Torgerson D., Skowronski R., Macfarlane R.//Biochem. and Biophys. Res. Commun. 1974. V. 60. P. 616.
57. Macfarlane R., Torgerson D.//Science. 1976. V. 191. P. 920.
58. Sundqvist B.//Nucl. Instr. and Meth. 1983. V. 218. P. 267.
59. Hakansson P., Kamensky I., Salehpour M. et al.//Rad. Eff. 1984. V. 30. P. 141.
60. Seiberling L. E., Griffith J. E., Tombrello T. A.//Ibidem. 1980. V. 52. P. 201.
61. Becker O., Wien K.//Nucl. Instr. and Meth. Ser. B. 1986. V. 16. P. 456.
62. Furstenau N., Knippelberg W., Krueger F., Weib G., Wien K.//Zs. Naturforsch. 1977. Bd 32a. S. 711.
63. Баранов И. А., Цепелевич С. О.//АЭ. 1986. Т. 61. С. 265.
64. Баранов И. А., Цепелевич С. О., Обнорский В. В.//Ibidem. Т. 60. С. 62.
65. Непийко С. А. Физические свойства малых металлических частиц. — Киев: Наукова думка, 1985. — С. 146.
66. Watson C. C., Tombrello T. A.//Rad. Eff. 1985. V. 89. P. 263.
67. Митерев А. М., Каплан И. Г., Борисов Е. А.//Хим. выс. энергий. 1974. Т. 8. С. 537.
68. Мартыненко Ю. В., Явлинский Ю. Н.//ДАН СССР. Сер. физ. 1983. Т. 270. С. 88.
69. Platzman R.//Rad. Res. 1962. V. 17. P. 419.
70. Tombrello T.//Nucl. Instr. and Meth. Ser. B. 1984. V. 1. P. 23.
71. Fleischer R., Price P., Walker R.//J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 3645.
72. Ritchie R., Claussen C.//Nucl. Instr. and Meth. 1982. V. 198. P. 133.
73. Parilis E.//Intern. Conference on Atomic Collision in Solids. Brighton, 1970. — P. 324.
74. Битенский И. С., Мирохмедов М., Парилис Э. С.//ЖТФ. 1979. Т. 49. С. 1044.
75. Haff P.//Appl. Phys. Lett. 1976. V. 29. P. 443.
76. Агранович В. М. и др.//ЖЭТФ. 1971. Т. 61. С. 1511.
77. Лифшиц И. М., Каганов М. И., Танатаров Л. В.//АЭ. 1959. Т. 6. С. 391.
78. Гинзбург В. Л.//ДАН СССР. 1955. Т. 100. С. 445.
79. Каганов М. И., Лифшиц И. М., Танатаров Л. В.//ЖЭТФ. 1956. Т. 31. С. 232.
80. Chadderton L. T., Morgan D., Torrens J., van Vliet D.//Phil. Mag. 1966. V. 13. P. 185.
81. Давыдов А. А., Калиниченко А. И.//Вопр. атомн. науки и техн. Сер. «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 1985. Вып. 3 (36). С. 27.
82. Гергузин Я. Е., Каганов М. И., Лифшиц И. М.//ФТТ. 1973. Т. 15. С. 2425.
83. Баранов И. А., Обнорский В. В. Препринт РИАН СССР РИ-120. — Ленинград, 1980.
84. Добрецов Л. Н., Гомоюмова М. В. Эмиссионная электроника. — М.: Наука, 1966.
85. Битенский И. С.//АЭ. 1980. Т. 49. С. 232.
86. Катин В. В., Мартыненко Ю. В., Явлинский Ю. Н.//Письма ЖТФ. 1987. Т. 11. С. 665.
87. Мартыненко Ю. В., Явлинский Ю. Н. Препринт ИАЭ 4084/11. — Москва, 1985.
88. Fleisher R., Price P., Walker R.//Nuclear Tracks in Solids. — Los Angeles: University of California. 1975.
89. Legg K., Whaley R., Thomas E.//Surf. Sci. 1981. V. 109. P. 11.
90. Воробьева И. В., Гергузин Я. Е., Монастыренко В. Е.//ФТТ. 1986. Т. 28. С. 163.

91. Воробьева И. В., Гегузин Я. Е., Монастыренко В. Е.//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986. № 8. С. 1597.
92. Борин И. П.//ФТТ. 1978. Т. 20. С. 2222.
93. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. — М.: Физматгиз, 1963.
94. Мартыненко Ю. В., Явлинский Ю.⁵ Н.//ЖТФ. 1988. Т. 58. С. 1164. Т. 270. С. 88.
95. Иванов А. А., Пераил В. В., Соболева Т. К.//ЖЭТФ. 1973. Т. 64. С. 1245.
96. Hayashiuchi G., Kitazoe Y. et al.//J. Nucl. Mater. 1977. V. 71. P. 181.
97. Bitensky I., Parilis E.//Nucl. Instr. and Meth. Ser. B. 1987. V. 21. P. 26.
98. Битенский И. С., Парилис Э. С.//АЭ. 1979. Т. 46. С. 269.
99. Митерев А. М.//Хим. выс. энергий. 1980. Т. 14. С. 438.
100. Johnson R., Brown W.//Nucl. Instr. and Meth. 1982. V. 198. P. 103.
101. Словецкий Д. И.//Теоретическая и прикладная плазмохимия. — М.: Наука, 1975. С. 113.
102. Каплан И. Г., Митерев А. М., Хаджибекова Л. Н.//Хим. выс. энергий. 1977. Т. 11. С. 409.
103. Northcliffe Z., Schilling R.//Nuclear Data Tables. Ser. A. 1970. V. 7, No. 3, 4.
104. Ziegler J.//Handbook of Stopping Cross-Sections for Energetic Ions in All Elements. V. 5. — New York: Pergamon Press, 1980.
105. La Veruc J., Shuler R.//J. Phys. Chem. 1984. No. 6. P. 1200.
106. Ziegler J.//Nucl. Instr. and Meth. 1980. V. 168. P. 17.
107. Баранов И. А., Цепелевич С. О.//Вопр. атомн. науки и техн. Сер. «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 1987. Вып. 1 (39). С. 75.