

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

539.188

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСПЫЛЕННЫХ АТОМОВ ПО СКОРОСТЯМ*)**М. У. Томпсон**

Обзор экспериментальных методов определения распределений распыленных частиц по скоростям. Проведено критическое сравнение основных методов: калориметрического, динамометрического, электромагнитного кинематического и оптического. Описаны основные особенности наблюдаемых распределений для металлических поликристаллических и монокристаллических мишеней. Выделены основные механизмы распыления для таких систем.

1. ВВЕДЕНИЕ

Для проверки теоретических моделей процесса распыления решающее значение имеют распределения распыленных частиц по скоростям, энергиям и массам. С тех пор как распыление стало разделом физики твердого тела, это общепризнано^{1,2}. Но измерения таких распределений представляют большую трудность, поскольку большинство частиц, распыленных из металлов, электрически нейтральны, а область их энергий простирается на много порядков. Кроме того, детектирование распыленных частиц требует совершенства методов и аппаратуры, поскольку на их потоки накладываются потоки других многочисленных видов эмиссии, таких как рассеянные ионы, эмиттированные электроны и фотоны. В ранних исследованиях скорости частиц получали из средней энергии распыленных атомов^{3,4} и простейших времяпролетных экспериментов⁵. В первых экспериментах были получены противоречивые результаты и, оглядываясь на прошлое, легко понять почему. Из рис. 1 видно, что энергии распыленных атомов лежат в огромной области, от 10^{-2} до 10^4 эВ, а их интенсивности сильно различаются — так, при распылении ионами можно считать, что на шесть порядков.

С другой стороны, требуется очень высокое разрешение, чтобы различать тонкую структуру в распределениях частиц по скоростям, при распылении

*) Thompson M. W. The Velocity Distribution of Sputtered Atoms//Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. Ser. B. **1987**. V. 18. P. 411—429. — Перевод А. П. Донова.

Профессор М. У. Томпсон — вице-канцлер Бирмингемского университета, Англия. В статье рассматриваются лишь экспериментальные методы и результаты определения распределений распыленных частиц по скоростям. Энергетические распределения распыленных частиц изучаются и методами компьютерного моделирования; см., например: Шульга В. П.//Rad. Effects. **1984**. V. 82. P. 169; **1985**. V. 84. P. 1; Eckstein W. //Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. Ser. B. **1987**. V. 18. P. 344; см. также обзор: Bievsack J.//Ibidem. **1987**. V. 27. P. 21. (Примеч. пер.)

монокристаллических мишеней, которая наиболее важна для проверки теорий, в основе которых лежит механика столкновений. Такая структура

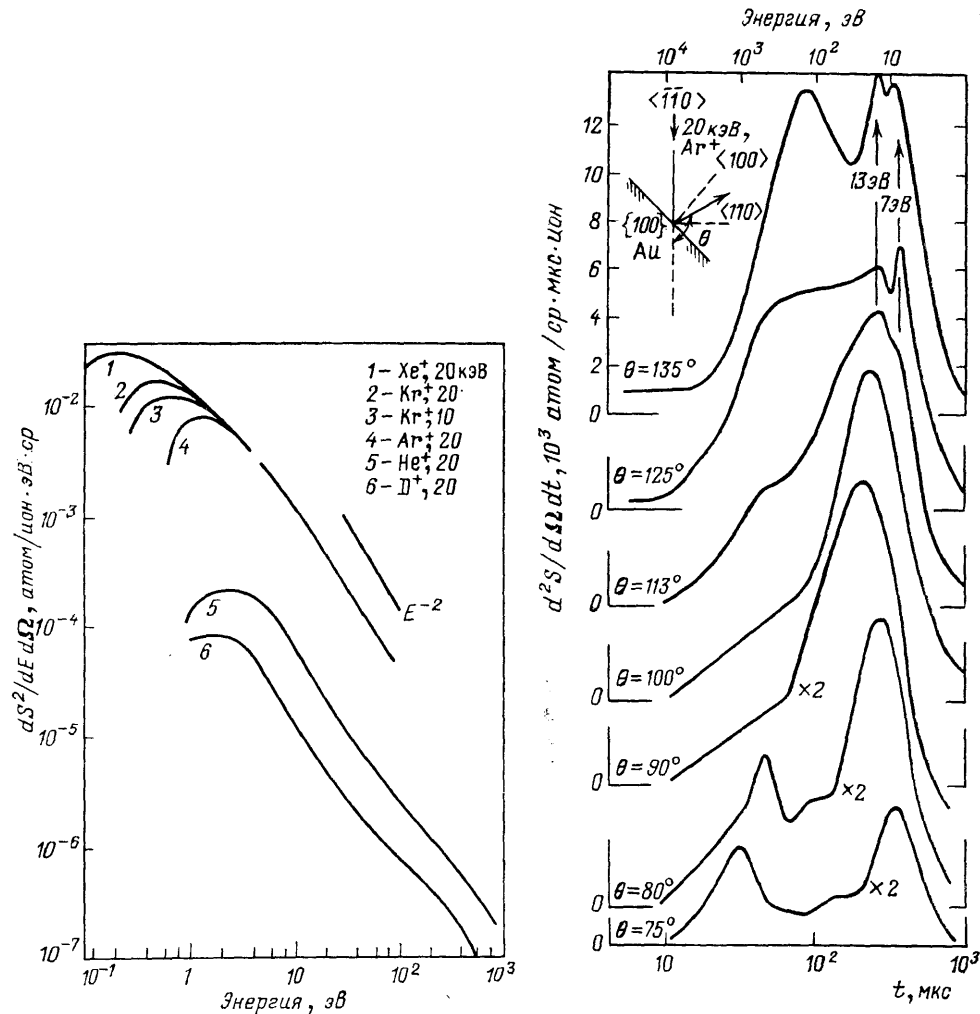


Рис. 1. Энергетические распределения атомов, полученные при распылении поликристаллической золотой мишени различными ионами

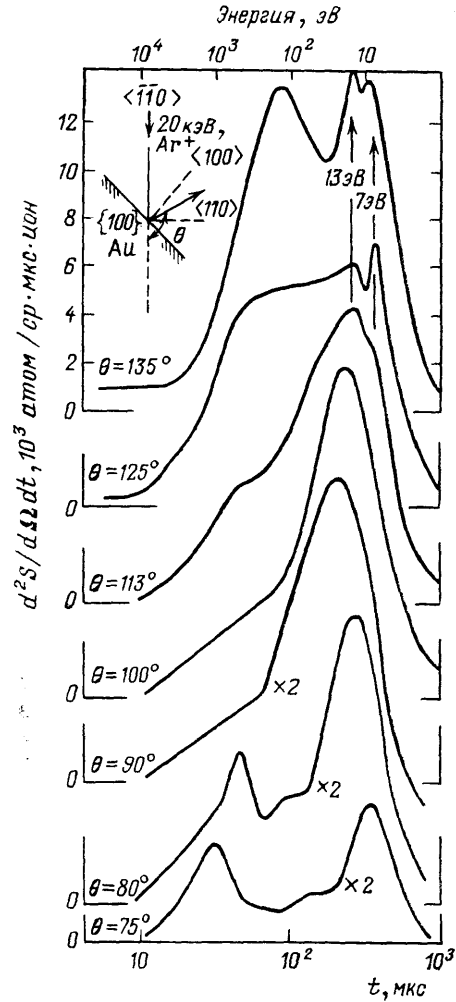


Рис. 2. Времяпролетные распределения атомов, распыленных на поверхности {100} монокристалла золота ионами Ag⁺ с энергией 20 кэВ.

Значения углов θ обозначены на рисунке

видна на рис. 2, где приведен обширный набор зависимостей интенсивностей потоков частиц от времени пролета ими расстояния 95 см (т.е. от обратной скорости частиц) для эмиссии частиц в различных направлениях относительно кристаллографических осей мишени.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Основным параметром, описывающим распыление, является коэффициент распыления S , который определяется как среднее число атомов мишени, распыляемых одной падающей первичной частицей, характеризуемой величинами Z_1 , M_1 , E_1 — атомным номером, массой и кинетической энергией соответственно. Моноатомную мишень можно охарактеризовать посредством величин Z_2 , M_2 и кинетической энергией E распыленных атомов. Определения углов приведены на рис. 3, где θ — угол между направ-

лением движения распыленного атома и направлением падения первичного иона, которое, в свою очередь, составляет угол θ_1 с нормалью n к поверхности мишени. Подобным образом можно определить и азимутальные углы, однако большая часть экспериментов проведена при v_1 , v и n , лежащих в одной плоскости.

Угловым распределением распыленных атомов является функция распределения $dS/d\Omega$, где dS — количество атомов, распыленных в элемент телесного угла $d\Omega$, на одну падающую частицу. Именно эту величину, следуя Венеру¹, обычно измеряли в экспериментах, имевших целью показать анизотропную эмиссию атомов, при распылении монокристаллов⁶⁻¹⁰.

Величиной, называемой энергетическим спектром, является функция распределения $d^2S/d\Omega dE$, а число атомов, распыленных на угол θ в $d\Omega$ в энергетический интервал dE при E , приходящееся на одну падающую частицу, определяется как $(d^2S/d\Omega dE)d\Omega dE$. Отсюда можно получить распределение по скоростям

$$\frac{d^2S}{d\Omega dv} = M_2 v \frac{d^2S}{d\Omega dE}.$$

Поскольку во многих экспериментах измеряется время пролета распыленными частицами определенного расстояния L , результаты часто приводят в виде времяпролетного спектра (ВП спектра):

$$\frac{d^2S}{d\Omega dt} = -\frac{M_2 L}{t^3} \frac{d^2S}{d\Omega dE}.$$

Такое преобразование с помощью множителя $1/t^3$ подчеркивает особенности в высокоэнергетической части энергетического спектра, которые на зависимостях, приведенных на рис. 1, могут проявляться как незначительные изменения в наклоне. На ВП-спектрах эти особенности проявляются как пики с тонкой структурой, см. примеры спектров на рис. 2.

Интегральными величинами, измерению которых часто посвящены эксперименты, являются следующие: угловое распределение

$$\frac{dS}{d\Omega} = \int_0^{\Lambda E_1 - E_b} \frac{d^2S}{d\Omega dE} dE,$$

коэффициент распыления

$$S = \int_{2\pi} \int_0^{\Lambda E_1 - E_b} \frac{d^2S}{d\Omega dE} d\Omega dE,$$

где Λ — максимальная доля энергии налетающей частицы, которая может быть передана атому мишени в однократном столкновении. Для нерелятивистских бомбардирующих частиц

$$\Lambda = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2},$$

и E_b — потенциальная энергия связи атома мишени с поверхностью (поверхностная энергия связи). Очевидно, верхний предел энергии распыленных атомов равен $\Lambda E_1 - E_b$. Для данного твердого тела возможно сущест-

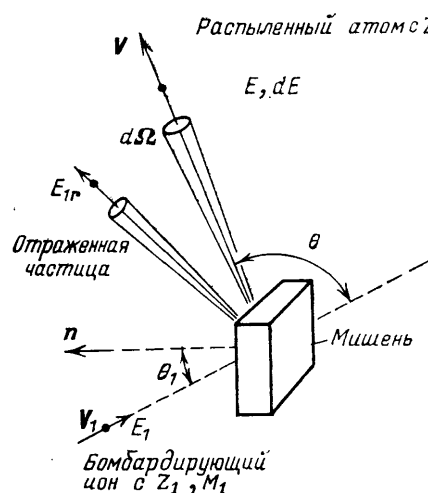


Рис. 3. Схема углов

ование нескольких значений E_b , обозначаемых E_{b1} , E_{b2} и т. д. в зависимости от места эжекции атома на поверхности.

Средняя энергия, приходящаяся на атом, равна

$$\bar{E} = \frac{1}{S} \int_{2\pi} \int_0^{\Delta E_1 - E_b} E \frac{d^2 S}{d\Omega dE} d\Omega dE.$$

Она связана с коэффициентом отражения энергии γ или «эффективностью распыления», учитывающая энергию отраженных ионов E_{ir} в виде

$$\gamma = \frac{S\bar{E} + \bar{E}_{ir}}{E_1}.$$

Для случая $M_1 \gg M_2$ вклад обратно рассеянных ионов может быть пренебрежимо мал и $\gamma \approx S\bar{E}/E_1$, однако в некоторых ранних экспериментах получали ошибочные величины \bar{E} , потому что не делали поправку на отраженные ионы, вторичные электроны и т.д.

3. ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ

Эксперименты, из которых была получена информация о распределении скоростей, делятся на четыре основных класса.

- 1) Калориметрические или динамометрические измерения средней энергии или импульса распыленных частиц.
- 2) Электромагнитный анализ скоростей любых частиц определенных масс, которые либо распыляются в ионизованном состоянии, либо их можно ионизовать во время пролета.
- 3) Кинематический анализ скоростей распыленных частиц по времени пролета ими известного расстояния. Комбинацией методов 2) и 3) к анализу по времени пролета можно добавить анализ по массам.
- 4) Оптические методы, в которых для получения распределения скоростей используют уширение Допплера либо в излучении атомов, распыленных в возбужденном состоянии и испускающих фотон при девозбуждении в полете, либо в спектре поглощения атомов, взаимодействующих во время полета с фотоном.

3.1. К а л о р и м е т р и ч е с к и е и д и н а м о м е т р и ч е с к и е м е т о д ы *)

В 1961 г. Алмен и Брусе опубликовали результаты работы¹¹, в которой тонкую медную фольгу подвешивали на тонкой проволоке из меди, и константана вблизи металлической мишени, бомбардируемой ионами Ar^+ , Kr^+ , и He^+ с энергией 45 кэВ. По возникающей термо-э.д.с. измерялась температура фольги и было обнаружено, что с появлением на мишени ионного пучка температура возрастает. Это было объяснено выделением энергии на фольге распыленными атомами, а полученные значения средней энергии распыленных атомов зависели от материала мишени и лежали в области 36—250 эВ. По-видимому, поправка на отраженные ионы не учитывалась, и по сравнению с современными данными значения средней энергии оказываются завышенными.

В дальнейшем калориметрический метод усовершенствовался Вейзенфельдом¹², который измерял среднюю энергию атомов Cu, при распылении ионами Kr^+ , и Hg^+ с энергиями вплоть до 2 кэВ. Он оценил поправку на энергию, переносимую отраженными ионами, и пришел к заключению, что

*) Калориметрические методы подробно описаны в обзорах Е. С. Машковой, посвященных отражению частиц и энергии от поверхностей твердых тел (см.: Физ. плазмы, 1979, Т. 5. С. 1385; Rad. Effects. 1981. V. 54. P. 1). (Примеч. пер.)

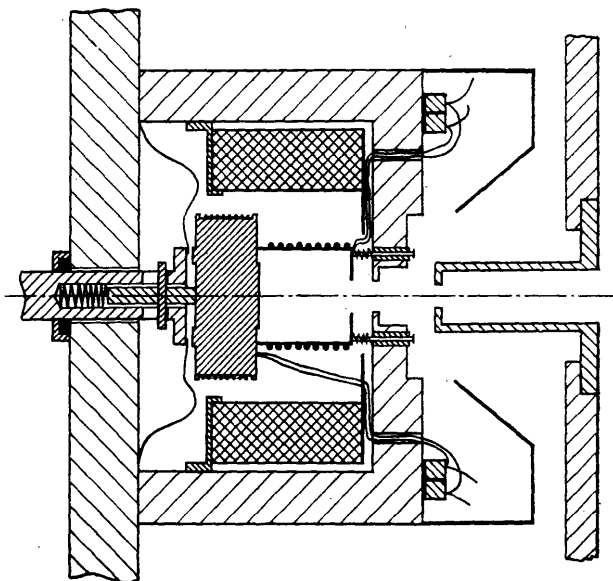
она мала. Величина \bar{E} лежала в области от 2 до 12 эВ в зависимости от энергии ионов и от ориентации мишени при использовании монокристаллических мишеней.

Самые первые измерения динамометрическим методом были опубликованы в 1959 г. Венером³, который определял силу, действующую на микровесы, обусловленную радиационным давлением распыленных частиц. Он также использовал систему с вращающимися лопастями⁴. Подобную динамометрическую схему использовали Копитский и Штир¹³.

В более поздних экспериментах предвидели, что отраженные ионы, электроны и фотоны могут переносить значительное количество энергии, и, кроме того, учитывали, что атомы могут не прилипать к коллектору, а также вызывать перераспыление материала, уже осажденного на коллектор.

Рис. 4. Калориметр Андерсена для измерения коэффициентов отражения энергии¹⁴.

Частой штриховкой показан блок мишени. С правой стороны от мишени находится коллектор с калибровочным нагревателем. Как на мишени, так и на коллекторе в контрольных точках, экранированных от излучения, видны термодпары. Перекрестной штриховкой показан магнит, с помощью которого отводятся электроны от коллектора через входное отверстие



Андерсен¹⁴ сконструировал калориметр, показанный на рис. 4, в котором вся область эмиссии мишени, кроме небольшой части, окружалась коллектором, так что по оценкам не попадали на коллектор только 2,5% атомов и 1% отраженных ионов. С другой стороны, чтобы все электроны, эмиттированные из мишени, покидали зону сбора частиц коллектором, вся система помещалась в аксиальное магнитное поле. В отличие от ранних калориметров, имевших очень малую теплоемкость и поэтому быстро достигавших равновесного состояния, Андерсен использовал калориметр с большой теплоемкостью, хорошо теплоизолированный от окружающих элементов, так что можно было интегрировать подводимую мощность на протяжении большого времени, тем самым минимизируя влияние флуктуации ионного тока. Полученные средние энергии распыленных атомов и обратно рассеянных ионов лежали в области от 20 эВ для $Pb^+ - Pb$ до 3000 эВ для $Ne^+ - Ta$.

Угловое распределение энергии распыленных и отраженных тяжелых частиц изучали Алмен и Брусе¹⁵. Позднее Хильденбрант и Маннс¹⁶ использовали дифференциальный калориметр с двумя зондами, один из которых был экранирован от облучения частицами, а другой был открыт. Из разницы температуры между ними можно было определить энергию распыленных частиц. Телесный угол $d\Omega$ захвата коллектора составлял 5×10^{-3} ср, что обеспечивало хорошее угловое разрешение. Полученные угловые распределения грубо аппроксимировались законом косинуса.

Измерения энергии распыленных частиц имеют историческое значение. Они показали, что распыление не является исключительно процессом испа-

рения материала из горячих пятен вокруг места удара иона с температурой в несколько тысяч градусов, как это утверждалось¹⁷. Эти измерения также позволили подтвердить несколько важных результатов транспортной теории распыления¹⁸. Кроме того, коэффициенты отражения энергии являются важными параметрами для конструирования ядерных реакторов*). Однако, чтобы разобраться в механизмах распыления, необходим фактический спектр энергий распыленных частиц.

3.2. Методы электромагнитного анализа заряженных частиц

Отклонение траектории частицы в магнитном поле определяется ее импульсом и электрическим зарядом. Отклонение в электрическом поле зависит от заряда и кинетической энергии. На любой экспериментальной установке, в которой реализованы оба типа отклонений, в принципе можно определять одновременно энергию и импульс заряженных частиц, а варьируя поля — распределения частиц по массам и скоростям. На этом принципе разработано большое число установок, и некоторые из них — специально для анализа процессов распыления. К сожалению, при испускании частиц из чистой металлической поверхности очень небольшая часть (< 1%) атомов находится в заряженном состоянии. Адсорбированные на поверхности атомы, подобные кислороду, имеющие большое эффективное сечение обмена зарядами при столкновении, могут приводить к возрастанию фракции заряженных частиц. С другой стороны, долю заряженных частиц можно увеличить путем пропускания их через ионизаторы, в которых для ионизации атомов используется либо плазма, либо потоки низкоэнергетических электронов. Если применяется ионизатор, основанный на каком-либо из этих принципов, необходимо обращать особое внимание на прохождение через него частиц, чтобы убедиться, что в процессе ионизации импульс частиц не изменяется значительно. Кроме того, должна быть известна зависимость вероятности ионизации частиц от скорости, и в измеренный спектр следует вводить соответствующую поправку.

Для ионизаторов, в которых используется плазма или электронные пучки, можно выделить два предельных случая: первый, в котором эффективность ионизации настолько большая, что каждый атом, однократно прошедший через ионизатор, ионизуется, и второй случай, в котором вероятность ионизации небольшая. В первом случае никакой поправки на аппаратные эффекты не требуется, тогда как во втором необходимо учитывать поправку на зависимость вероятности ионизации от времени, затраченного атомом на прохождение области ионизации, которое, в свою очередь, зависит от скорости. В последнем случае эффективность детектирования будет пропорциональна v^{-1} , что делает аппаратуру наиболее чувствительной для низкоэнергетических частиц. Таким образом, количество атомов, вошедших в ионизатор в угловом интервале $d\Omega$ и с dv , равно $(d^2S/d\Omega dv)d\Omega dv$, но число частиц, покинувших ионизатор в виде ионов, пропорционально $v^{-1} (d^2S/d\Omega dv)d\Omega dv$.

Если ионизация происходит в слое атомов, предварительно адсорбированных на распыляемую поверхность, и условия такие, что возмущение распределения по импульсам незначительное (например, атомы мишени тяжелые, а адсорбированные атомы легкие), то поправка на аппаратные эффекты определяется следующим образом. Вероятность ионизации зависит от толщины адсорбата и эффективного сечения ионизации i , в общем виде, будет функцией v или E , допустим, $R(v)$. Детектор регистрирует величину $R(v) d^2S/d\Omega dv$ и, так как $R(v)$ обычно увеличивается с ростом v , аппаратные эффекты приводят к тому, что наибольшая чувствительность

*) См. примечание на с. 516. (Примеч. пер.)

находится в высокоэнергетической части спектра. Этот вопрос обсуждается далее в секции 5.1, где рассматривается более широко, охватывая случай самоионизации на чистой распыляемой поверхности.

Независимо от того, используются ли устройства для ионизации или нет, в случае, когда телесный угол, в пределах которого должны испускаться частицы, чтобы затем пройти через детектор, изменяется либо с массой, либо с энергией, может потребоваться учет добавочной аппаратурной поправки.

Одно из первых измерений с использованием электромагнитного анализа было проведено Хонигом¹⁹, который в 1958 г. опубликовал информацию о масс-спектрометре, в котором частицы первоначально формируются в пучок, ускоряются известным электрическим полем и затем отклоняются магнитным полем на 180° на электрод, который детектирует ток частиц. Задерживающий потенциал V между мишенью и входом в спектрометр запирает детектор для всех частиц с кинетической энергией, меньшей, чем U_{ne} (ne — заряд). Измеряя ток детектора как функцию V , можно определить энергетическое распределение для частиц определенной массы и зарядового состояния n .

Хониг показал, что энергетический спектр Ge^+ при бомбардировке Ge ионами Kg^+ энергии 400 эВ имеет пик при энергии около 2 эВ и хвост, простирающийся за 20 эВ. С помощью ионизации небольшой доли нейтралов в электронном пучке до стадии ускорения он оценил, что только 1% распыленных частиц являются Ge^+ и 0,02 % Ge_2^+ . Испускание молекулярных ионов наблюдалось также из серебряной мишени и из многочисленных загрязнений, адсорбированных на поверхности из остаточных газов. Работа Хонига подчеркивает важное значение при изучении распыления сверхвысокого вакуума и тот факт, что в потоках распыленных частиц преобладают нейтральные атомы. Его работы заложили основы для вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) как метода химико-физического анализа твердых тел.

Из других авторов, кто использовал установки подобного типа для анализа распыленных ионов по энергиям, отметим Юрелу и Перович²⁰, Векслера и др.²¹. Изобретение квадрупольного масс-спектрометра (КМС)²², компактного и простого, способствовало появлению нового класса установок, примером которых может служить установка Макдональда, Бейли и Денниса^{23–25}, схема ее приведена на рис. 5. Эти авторы использовали электростатический анализатор, пропускающий в пределах некоторого энергетического интервала, скажем 10 ± 1 эВ, ионы любых масс в КМС, в котором анализировался массовый спектр этих ионов. Перед электростатическим анализатором размещалась система электродов, с помощью которой все ионы, покинувшие мишень в пределах строго определенного сектора в 2° , ускорялись на определенную величину энергии и затем тормозились на известное варьируемое значение энергии. При настройке КМС на определенное массовое число с помощью тормозящего потенциала устанавливался энергетический интервал, в котором и детектировались ионы. Таким образом, получали энергетический спектр. Для изучения нейтральных атомов был использован ионизатор потока частиц²⁴ и было обнаружено, что полученный энергетический спектр в случае бомбардировки медной мишени ионами Ag^+ энергии 10 кэВ подобен спектру ионов Cu^+ . Макдональд и др. показали, что на долю заряженных частиц и на наблюдаемый энергетический спектр сильное влияние оказывают мельчайшие количества адсорбированного кислорода²⁵.

Макдональд и др.²⁴ и в группе Юрасовой²⁶ использовали подобную аппаратуру для сравнения энергетических спектров ионов Cu^+ , распыленных из монокристаллов в направлениях вдоль осей $<110>$ и между этими осями. Обе группы исследователей получили результаты, согласующиеся с данными, полученными в моей собственной группе, которая использовала кинематическую систему, рассмотренную ниже.

Экснер и др.²⁷ разработали систему с ионизацией нейтрального потока в плазме, удерживаемой перед мишенью. Затем ионизированный поток проходил через область задерживающего поля и детектировался в КМС. Они показали, что в энергетическом распределении отношение Ag_2/Ag возрастает при низких энергиях ~ 1 эВ на атом.

Подобная аппаратура, но без ионизации потока частиц, была разработана Краусом и Груеном²⁸. Они уделили особое внимание расчетам вероятности прохождения ионов через тормозящие и ускоряющие поля, но угол

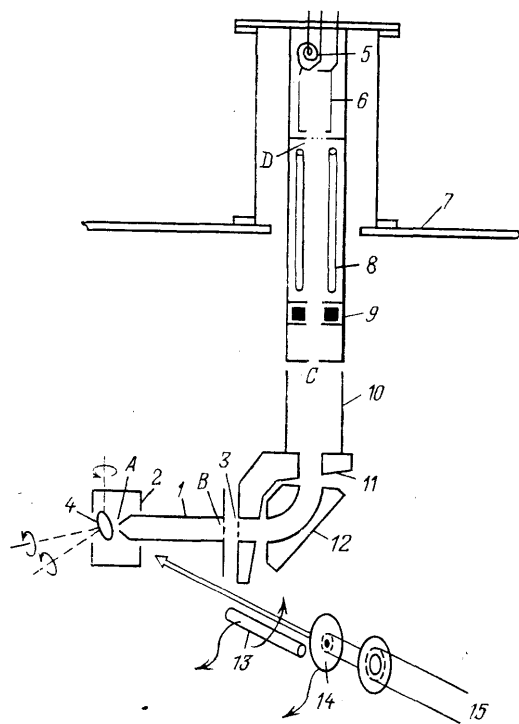


Рис. 5. Наиболее совершенный вариант электромагнитного спектрометра Макдональда, Денниса и Бейли²³⁻²⁵.

1 — камера дрейфа, 2 — электростатический экран, 3 — вторая энергетическая система, 4 — мишень, 5 — каналный детектор, 6 — цилиндр Фарадея, 7 — верхний фланец, 8 — квадрупольный масс-анализатор, 9 — линза, 10 — выходная камера дрейфа, 11 — ВЧ пластина, 12 — сферические электроды, 13 — поворачиваемый цилиндр Фарадея, 14 — регистратор интенсивности пучка, 15 — пучок ионов

захвата потока ионов детектором ($\pm 15^\circ$) был настолько большой, что точное определение $d^2S/d\Omega dE$ было невозможно.

При распылении ионных кристаллов эмиссия нейтральных атомов не является преобладающей. В этих случаях энергетические распределения измеряли Бейли и Макдональд²⁵ и широко изучали в Амстердамской группе исследователей⁶⁰⁻⁶⁹, которая использовала комбинацию кинематического и электромагнитного методов, рассмотренную в следующей секции.

3.3. Кинематический анализ распыленных частиц

История использования для определения скорости быстрых частиц кинематических систем, в основе которых лежат прерыватели потоков быстрых частиц, началась с классической работы Физо в 1849 г., в которой он измерил скорость света, прошедшего путь от Монмартра до Сюрени и обратно. Затем в 1850 г. последовал опыт Фуко, который для измерения скорости света использовал вращающиеся зеркала. Подобный принцип можно применить и к измерению скоростей атомов. Однако поскольку скорости распыленных атомов значительно меньше скорости света, аппаратура может быть размещена в помещении одной лаборатории. Большое преимущество таких методов заключается в том, что они не зависят от зарядового состояния и степени возбуждения атомов. Недостатком является то, что без добавочного масс-анализа такими методами невозможно различать атомы и

кластеры, состоящие из таких же атомов и движущиеся с такими же скоростями.

История использования кинематических методов для анализа потоков атомов началась с проверки кинетической теории газов. На протяжении всего 1920 г. проводились эксперименты по проверке закона Максвелла — Больцмана, который устанавливает связь между температурой газа и распределением его молекул по скоростям. Штерн²⁹ в 1920 г. провел классический эксперимент с атомным пучком, источником которого служил горячий пар, получаемый в термостате, и который проходил вдоль трубы, вращающейся вокруг оси, перпендикулярной пучку. Осадок из атома пучка

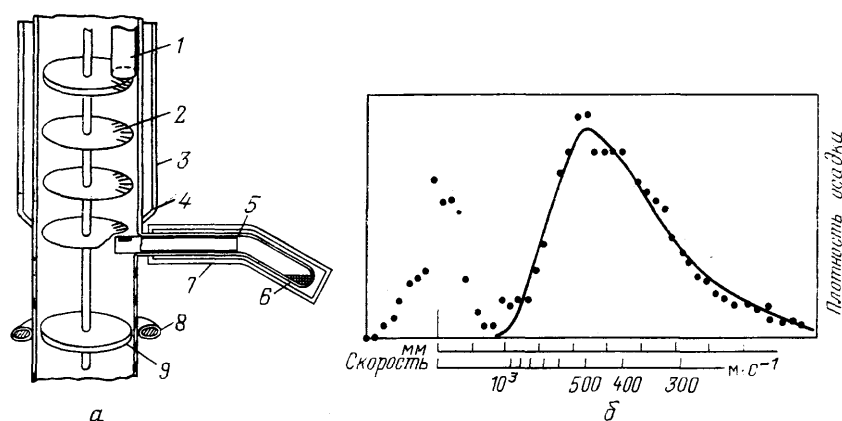


Рис. 6. *а* — Установка Элдриджа³⁰ для измерения скорости атомов, истекающих из горячего пара. *б* — Распределение осадка на коллекторе

1 — коллектор, охлаждаемый жидким воздухом, 2 — диски со 100 прорезями в каждой, 3 — рубашка с жидким воздухом, 4 — щель, 5 — алюминиевая труба, 6 — кадмий, 7 — нагреватель, 8 — двухфазный статор, 9 — ротор

на конце трубы был размазан в соответствии с распределением скоростей. Затем вместе с другой группой исследователей Штерн разрабатывает более совершенную технику, и к 1931 г. распределение Максвелла — Больцмана было подтверждено^{30–32}.

На рис. 6 приведена схема кинематического спектрометра, который использовал Элдридж³⁰. Над источником атомов Cd, истекавших из горячего пара, на одной оси вращалось несколько прорезанных дисков. Если диски вращались очень медленно, для атомов был открыт только один путь, лежащий в плоскости, проходящей через ось системы и источник. Если ось вращалась со скоростью около 10^3 оборот/с, атом с кинетической энергией $\sim kT$ мог пройти через последовательность щелей только в том случае, если его траектория составляла некоторый угол с плоскостью ось—источник.

Поскольку реально скорости атомов имеют некоторое распределения, осадок Cd, собранный за последней щелью, был размазан по коллектору. Как плотность осадка изменялась по коллектору, показывает график на рис. 6. Можно видеть два пика, один слева, полученный при дисках, вращавшихся медленно, другой справа, полученный при дисках, вращавшихся быстро. На шкале внизу отложена скорость в $m \cdot s^{-1}$. Для интерпретации результатов требовалось сделать предположение (в этом случае в некоторой степени обоснованное), что распределение скоростей не зависит от направления эмиссии атомов из источника. Этот прибор, строго говоря, является селектором скоростей, через который лишь атомы с определенной скоростью и определенным направлением могут пройти в определенную точку на коллектор.

Для наших целей фильтр скоростей такого типа не является наилучшим, поскольку распределения скоростей распыленных частиц могут быть

сильно анизотропными, как показано на рис. 2, и требуется измерять энергетическое распределение в определенном направлении, выбранном заранее.

Поэтому был разработан времяпролетный спектрометр. В его первом варианте, показанном на рис. 7, как и в конструкции Эддриджа, использовались ось и один прорезанный диск, однако коллектор вращался на той же самой оси. Небольшой размер распыляемой мишени и коллимирующая щель определяли направление атомного пучка. С помощью щели в первом диске

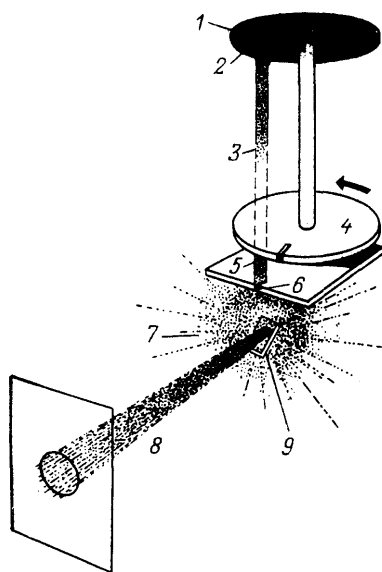


Рис. 7. Времяпролетный спектрометр, который использовал автор в 1961 г. для изучения потоков распыления атомов (см. ^{5,33}).

1 — диспергированный осадок, 2 — коллектор, 3 — пролетный путь, 4 — прерыватель, 5 — атомный пучок, 6 — коллимирующая щель, 7 — распыленные атомы, 8 — ионный пучок, 9 — мишень

(ширина щели составляла ~1 % длины окружности) из пучка частиц вырезались импульсы, и затем атомы распределялись вдоль пролетного пути обратно пропорционально их скорости. Они собирались на втором диске-коллекторе и их положение определялось временем пролета, следовательно, их скоростью и энергией. Зависимость плотности осадка от углового положения на коллекторе непосредственно давала ВП-спектр ^{5,33}.

Поскольку, во-первых, из-за распределения плотности атомов по пролетному пути по закону обратного квадрата и, во-вторых, из-за использования потока частиц лишь на 1% за цикл, что обусловлено прерывающей щелью, интенсивность сильно падает, для детектирования осадка был изобретен чувствительный способ. Была приготовлена радиоактивная золотая мишень путем предварительного облучения ее нейтронами, в результате которого некоторое количество стабильных изотопов ¹⁹⁵Au превращалось в активные изотопы ¹⁹⁶Au. Этот изотоп распадается с удобным для исследования временем полураспада в 2,7 дня, испуская (β, γ)-излучение. Тем самым после распыления такой мишени осадок на коллекторе мог детектироваться и измеряться с помощью γ-лучевого спектрометра или (β, γ)-авторадио-

графа. Облучение в реакторе продолжительностью 3 дня в потоке нейтронов плотностью 10^{13} н.см⁻²с⁻¹ активировало мишень до уровня около 100 Ки·г⁻¹, что приблизительно соответствовало превращению 0,01 % атомов в ¹⁹⁶Au. Предполагать, что распыление изотопов ¹⁹⁶Au значительно отличается от распыления ¹⁹⁵Au, причин нет, и следовательно, путем денситометрии авторыдиографической пленки можно получить ВП-спектр для всех золотых атомов. Приготовив несколько стандартных авторыдиограмм с различными дозами (β, γ)-излучения, можно провести калибровку плотности почернения пленки. Такая аппаратура позволяет детектировать осадки плотностью вплоть до 10^{10} Au атомов на см⁻², что эквивалентно 10^{-5} монослоя. Подобная методика была применена к мишени Cu, у которой время полураспада изотопа ⁶⁴Cu 12,9 часа, но для этого случая чувствительность метода меньше на порядок величины.

Однако скорости вращения ротора, которые можно получить в аппаратуре, показанной на рис. 7, недостаточно высоки для того, чтобы получаемое энергетическое разрешение позволяло анализировать энергии много большие, чем 1 эВ. Но они достаточны, чтобы можно было показать, что при бомбардировке Au ионами Xe⁺ энергии 66 кэВ энергетический спектр имеет пик вблизи 0,15 эВ и хвост, простирающийся в высокие энергии и значительно более интенсивный, чем может предсказать распределение Максвелла—Больцмана, который, однако, проанализировать было невозможно из-за

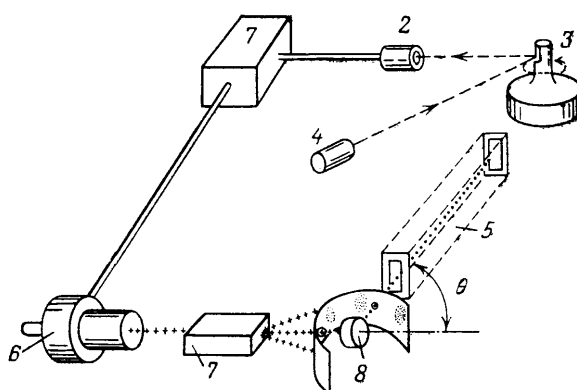
недостаточного разрешения. В то время это был результат, поставивший исследователей в тупик, поскольку данные, полученные методами электромагнитного анализа распыленных ионов, указывали на существование пика в спектре при значительно больших энергиях. Однако, как сейчас это ясно из рис. 2, положение пика сильно зависит от массы и энергии бомбардирующих ионов. Условия в эксперименте Хонига¹⁹ были другие. Несовместимости результатов не было и нет.

Скорость роторной системы с механическим креплением в вакууме ограничена величиной около 150 оборот/с, что недостаточно для перекрытия всей энергетической области распыленных ионов.

Поэтому была сконструирована³⁴ другая система, в основе которой лежал такой же кинематический принцип. Пучок бомбардирующих ионов

Рис. 8. Наиболее совершенный вариант времяпролетного спектрометра Сассекской группы исследователей (1980 г.)³⁴⁻³⁸.

1 — высоковольтный генератор импульсов, 2 — фотоэлемент, 3 — ротор, 4 — лампа, 5 — пролетная камера, 6 — ионная пушка, 7 — масс-фильтр, 8 — мишень и коллектор для получения картин распыленного вещества



прерывался с помощью электрической системы, и это в результате приводило к импульсному источнику распыленных атомов. Коллектор был сделан в форме плоского цилиндра, подвешенного в магнитном поле с помощью следящей системы, и вращался со скоростями вплоть до 3000 оборот/с благодаря системе возбуждения магнитными катушками. Пульсирование ионного пучка было синхронизировано с вращением ротора с помощью светового луча, отражающегося на фотоэлемент от зеркала, закрепленного на роторе (рис. 8).

С длиной пролетного пути в 94 см и коллимирующей щелью в 1 мм разрешение ВП-спектрометра достигало нескольких микросекунд. Мишень — как правило, монокристалл — устанавливалась в гониометр, чтобы можно было изменять ее ориентацию. Для того чтобы перекрыть всю область энергий от 10^{-2} до 10^4 эВ, обычно с одной мишенью экспонировалось несколько роторов, вращавшихся с различными скоростями. Для коррекции осадка на роторах, имевших высокие скорости вращения, на медленные частицы, которые достигали коллектор, после того как он сделал более чем один полный оборот со времени вылета частиц из мишени, использовался осадок, полученный на роторе при низкой скорости вращения.

Первая такая установка была смонтирована и использовалась в Харуэле с 1960-го до 1963 г. В 1965 г. я ее перевез в Сассекский университет и далее на протяжении следующих двадцати лет непрерывно совершенствовал с участием следующих моих коллег и студентов: Фармери, Энгланда, Палмера, Уилсона, Фостера, Чепмена, Райда, Хоула, Шоаиб Ахмада, Таунсенда и Лама. За время ее существования на ней сделано пять докторских диссертаций³⁵⁻³⁹ и восемнадцать статей⁴⁰⁻⁵⁷. Примеры спектров, полученных на этой установке, приведены на рис. 1 и 2.

На рис. 8 приведена схема наиболее совершенного варианта установки, имеющего следующие возможности: нагревания и охлаждения мишени³⁵, варьирования ориентации мишени^{35,37}, варьирования направления наблюдения исследуемых частиц³⁷, измерения абсолютного значения $d^2S/d\Omega dt$ при

использовании автордиографа для γ -спектрометрии ротора³⁷. На этой установке также было измерено³⁶ поперечное сечение рассеяния золотых атомов на атомах благородных газов как функция энергии путем впрыскивания соответствующего газа в пролетную камеру. Чтобы получать угловые распределения³⁷, вокруг мишени можно разместить цилиндрический коллектор.

Радиоактивационный метод был использован для мишени из урана, которая предварительно не облучалась, а облучалась нейтронами поверхность экспонированного ротора, и изучались следы осколков деления в фольге из слюды. Тем самым в этом эксперименте использовали идею Веллера и Томбрелло, которые в 1978 г. разработали кинематический спектрометр для излучения ВП-спектров частиц U при распылении металлического урана или его окисла^{58,59}. В их установке из пучков ионов с помощью электромагнитного прерывателя вырезались импульсы, которые затем строго подстраивались под вращение двух дисков путем прохождения через щели на

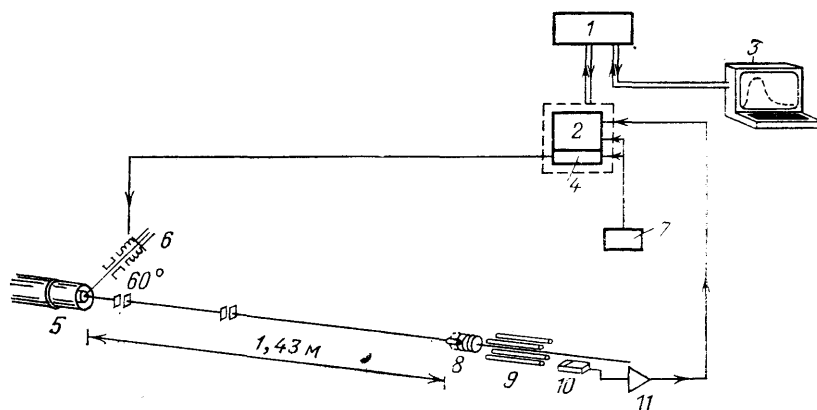


Рис. 9. Амстердамский времяпролетный спектрометр в варианте, использовавшемся Оверейндером⁶³ и Харингом⁶⁴.

1 — микроэвм, 2 — система КАМАК, 3 — терминал, 4 — генератор импульсов, 5 — мишень, 6 — ионный источник, 7 — хронометр, 8 — ионизатор, 9 — КМС, 10 — умножитель, 11 — предварительный усилитель

этих дисках, причем вращение дисков и положение щелей было синхронизировано с электромагнитным прерывателем. Далее пучок ионов проходил через коллимирующую щель на мишень. Осадок распыленного урана собирался на обращенную к мишени поверхность диска. Тем самым направление испускания всегда совпадало с направлением падения ионов.

Эксперименты, которые можно проводить на этой аппаратуре, ограничены геометрией, и для экспериментов по обнаружению анизотропных эффектов она не подходит. Однако основным достижением в этой аппаратуре было использование радиоактивационного метода анализа осадка на основе реакций деления под действием нейтронов, что давало возможность изучать распыление материалов, которые могут быть использованы как горючее для ядерных реакторов. Скорость ротора была ограничена его механическим креплением на уровне 500 оборот/с, но этого достаточно, чтобы разрешение аппаратуры позволяло изучать ВП-спектры атомов урана, имеющих энергию 1 кэВ.

С 1950 г. в области распыления активно работает амстердамская группа исследователей в Институте атомной и молекулярной физики (FOM-институт). Они разработали установку, совмещающую методы кинематического и электромагнитного анализа распыленных частиц. В ранних вариантах эта установка использовалась для детектирования атомов и ионов щелочных металлов с помощью детектора с поверхностной ионизацией^{60–62}. Затем она была усовершенствована Оверейндером⁶³ и Харингом⁶⁴ и последняя ее схема показана на рис. 9. Пучок ионов с помощью электромагнитной системы пре-

образовывался в импульсный и бомбардировал мишень, обычно из галогенида щелочного металла. Частота импульсов выбиралась такой, чтобы не накапливался поверхностный заряд, который влияет на энергию распыленных частиц.

Атомный/ионный пучок коллимировался и проходил через детектор с поверхностной ионизацией, отсекающий около 1 % пучка для контроля потока нейтральных частиц. Далее часть ($10^{-3} - 10^{-4}$) нейтралов ионизировалась в ионизаторе с использованием осциллирующего электронного пучка и затем ионы ускорялись в квадрупольном масс-филт্রে и детектировались в режиме счета отдельных частиц в электронном умножителе, который обеспечивал большую чувствительность. Временная задержка между импульсом ионного пучка, ударяющего в мишень, и детектируемым ионом была обусловлена, главным образом, временем пролета ионов расстояния 1,43 м от мишени до ионизатора. Поскольку эффективность ионизатора зависит от времени прохождения через него частиц и, следовательно, приблизительно пропорциональна v^{-1} , в ВП-спектре необходимо было вносить соответствующую поправку.

Используя неупорядоченную последовательность импульсов потока ионов на мишень и налагая коррелированную временную задержку на детектор сигнала, можно уменьшить уровни помех в детектирующей системе. Эта установка использовалась для распыления как ионами⁶⁵⁻⁶⁸, так и электронами⁶⁹.

Ее преимущество заключается в том, что на ней можно определять массы распыленных частиц, что необходимо при распылении химических соединений и желательно при распылении металлов, которые могут испускать значительное число кластеров.

Витцке и др. в Юлихе^{70,71} разработали и сконструировали весьма похожую гибридную систему. Но для прерывания пучка распыленных частиц они использовали вращающийся диск с щелью. Затем, после пролетного пути в 15 см, перед детектором-умножителем располагалась последовательность устройств ионизатор — ускоритель — фильтр масс. Установка использовалась главным образом для изучения распыления графита при высокой температуре.

Ранний вариант установки был чисто кинематическим с селектором скоростей, аналогичным селектору Элдриджа⁷², а для анализа осадка использовался метод активации мишени нейтронами.

Группой Венера⁷³ был разработан очень тонкий метод измерения ВП-распределений с использованием оптического излучения распыленных частиц. Импульсы ионного тока на мишень были очень короткие (~1 мкс). На некотором расстоянии от мишени удерживалась плотная плазма и при пролете через нее часть атомов возбуждалась. Излучение из плазмы анализировалось при помощи монохроматора, настроенного на характеристическое излучение атомов мишени.

Световой детектор также управлялся импульсами, так что анализ светового потока проводился с временной задержкой относительно импульса ионного тока на мишень. Изучалась зависимость светового потока от времени задержки, из которой и получался ВП-спектр. Очевидно, этот метод применим только в том случае, когда время жизни возбужденного состояния, отвечающего за излучение, очень короткое по сравнению с временем пролета частицей анализируемой области. Кроме того, необходимо подтверждение, что импульс атома в плазме не изменяется. Если плазма не настолько плотная, что в ней каждый распыленный атом возбуждается, то вероятность детектирования частиц будет зависеть от времени прохождения через анализируемую область плазмы.

В тех случаях, когда вероятность мала, необходимо учитывать поправку на аппаратную погрешность, пропорциональную v^{-1} , как это показано в разделе 3.2 для случая применения ионизаторов.

3.4. Оптические методы

Из оптического излучения атомов, возбужденных в процессе распыления, можно получить некоторую информацию о скоростях распыленных атомов путем измерения интенсивности света как функции расстояния от мишени^{74–80}. Это был один из первых методов оценки скоростей распыленных частиц, который в 1939 г. использовал Шпорн⁸¹. Но поскольку при использовании этого метода необходимо знать зависимость вероятности возбуждения атомов от скорости, так же как и время жизни возбужденного состояния, а интенсивность света получают путем интегрирования по всем скоростям, этот метод не дает необходимой точности.

В строгом смысле в оптических методах фотоны используют в качестве зонда для определения скоростей движущихся атомов. До сих пор эти методы были основаны на эффекте Допплера, которым обусловлен сдвиг длины волны λ фотона на $\Delta\lambda$ в соответствии с относительным движением источника и наблюдателя

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{v}{c} \cos \alpha,$$

где v — скорость относительного движения, α — угол между направлением испускания фотонов и направлением движения источника.

В принципе, оптические методы могут базироваться и на других эффектах, например таких, как изменение частоты при рассеянии фотонов, как в эффекте Комптона, однако установок, использующих эти принципы, еще не существует.

Эффект Допплера для изучения распыленных атомов впервые был использован в работе Стюарта, Венера и Андерсена⁸², выполненной на установке, описанной выше⁷³, в основе которой лежит времяпролетный метод. В оптическом спектре излучения атомов проявлялось асимметричное уширение линий, обусловленное эффектом Допплера, из которого и получали скорости атомов. Полученные значения скоростей соответствовали результатам, полученным в более точных измерениях по времени пролета^{73,82}. Такие методы возбуждения атомов не свободны от критики ввиду того, что скорости медленных атомов могут изменяться в результате столкновений в плазме.

Новые возможности открыло появление лазеров с перестраиваемой частотой в качестве интенсивных источников монохроматического света. В недавно опубликованном обзоре Хусинского⁸³ показаны успехи в этом направлении, достигнутые за последнее десятилетие. В 1976 г. Хаммер, Бенеш, Блум и Хусинский⁸⁴, работавшие в Вене, показали, что тепловой поток атомов натрия можно заставить флуоресцировать при полете через интенсивный лазерный пучок, настроенный на частоту D-линии. Эксперимент был распространен на поток атомов натрия, распыленных из NaI, NaCl и Na^{85–88} и позднее — на атомы самария, распыленные из Sm⁸⁸, и хрома — из Cr⁸⁹. В экспериментах изменялась длина волны излучения лазера до тех пор, пока интенсивность свечения флуоресценции могла измеряться. Было найдено, что существует некоторое распределение излучения по длинам волн, а не резкая линия, как в случае неподвижного атома.

Результаты подобных экспериментов опубликовали также и группы исследователей из Юлиха^{90–96} и из Аргоннской национальной лаборатории^{97, 98}. Эти результаты заложили основу метода, известного как спектроскопия лазерной флуоресценции с доплер-эффектом, ДЭЛФС. Очевидными преимуществами этого метода является то, что его можно использовать как дистанционный зонд для атомов, распыляемых в плазме ядерных реакторов, а также его избирательность к атомам конкретного элемента как в основном состоянии, так и в любом возбужденном состоянии. Однако в первых вариантах установок для возбуждения достаточного количества атомов требовался

довольно большой объем, что приводило к неточности в определении направления испускания атомов из мишени.

На рис. 10 приведена схема последнего варианта экспериментальной установки Венской группы исследователей⁸⁹. Пучок ионов бомбардировал мишень из хрома. Скорость распыления контролировалась путем сбора некоторого количества распыленных атомов на кварцевые микровесы, с помощью которых измеряли скорость поступления этих атомов. Остальные распыленные атомы коллимировались в пучок, путь которого пересекался с лучом

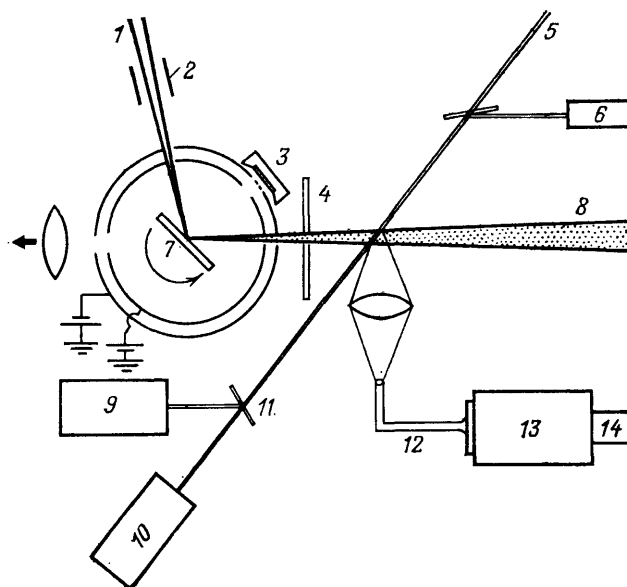


Рис. 10. Спектроскопия лазерной флуоресценции со сдвигом Доплера (аппаратура, которую использовал Хусинский и др. в Вене⁸⁹). 1 — ионный пучок, 2 — отклоняющие пластины, 3 — кварцевые микровесы, 4 — диафрагма, 5 — луч лазера, 6 — ФГД, 7 — мишень, 8 — пучок частиц, 9 — измеритель длин волн, 10 — лазер на красителях, 11 — ДЭЛФС, 12 — световод, 13 — монохроматор, 14 — ФЭУ

химического лазера интенсивностью $100 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$, а частота лазера могла перестраиваться на $\pm 10 \text{ ГГц}$. Длина волны поглощения и испускания без сдвига Доплера равнялась $425,4 \text{ нм}$ и соответствовала флуоресценции резонансной линии основного состояния Cr . Изображение светящейся области с помощью линз проектировалось на вход монохроматора и систему детектирования, настроенную на излучение флуоресценции. Поскольку излучение наблюдалось перпендикулярно потоку распыленных частиц, сдвиг длины волны обусловлен, строго говоря, не эффектом Доплера. Длина волны лазера калибровалась для значения $v = 0$ путем отбора части лазерного пучка в фотогальванический детектор (ФГД на рис. 10), в котором использовался полый катод из хрома, чувствительный только для длины волны резонансной флуоресценции Cr строго при $v = 0$.

В рассматриваемом случае флуоресценция обусловлена переходом между двумя энергетическими уровнями, теми же самыми, между которыми происходило резонансное возбуждение. Использовались и другие системы, в которых участвовали три уровня: возбуждение происходило между уровнями 1 и 2, испускание — между 2 и 3^{90–96}. Типичным таким случаем является Zr , у которого длина волны поглощения равна $\lambda = 593,52 \text{ нм}$, а испускания — $\lambda = 614,52 \text{ нм}$ ⁹³. ДЭЛФС-метод был успешно использован для мишени из Na ^{85–88}, Sm ⁸⁸ и Cr ⁸⁹, которые являются двухуровневыми системами, и Fe ⁹³, Zr ⁹⁵ и Ti ⁹¹, которые являются трехуровневыми системами. Абсолютные измерения величины $d^2S/d\Omega dv$ представляют ряд трудностей и до сих пор в литературе опубликованы результаты только относительных измерений. Отметим, что геометрия эксперимента у группы исследователей из Юлиха означала, что измерялась величина $d^2S/d\Omega dv_z$, где v_z — компонента скорости, перпендикулярная к поверхности мишени.

Интенсивность детектируемого света зависит от плотности атомов в анализируемом объеме, а следовательно, от произведения величины $d^2S/d\Omega dv$

на время пребывания атома в этом объеме ($\sim v^{-1}$), а также от плотности мощности лазерного пучка. Если в области флуоресценции находится одиночный атом и вероятность возбуждения мала, интенсивность будет просто пропорциональна величине $v^{-1} d^2S/d\Omega dv$, однако, поскольку всегда имеется группа атомов, простую пропорциональность могут нарушить эффекты когерентности. Берес и др.^{94,95} исследовали условия, при которых рассматриваемый метод не требует калибровки, всегда вызывающей большие трудности. Этот вопрос, как и другие причины, которые могут вызывать ошибки в методе, рассмотрены в обзоре Хусинского⁸³, и подчеркнуто, что необходимо уделять им особое внимание, чтобы избежать неверной интерпретации результатов. В будущем, возможно, лазерные пучки достигнут таких высоких

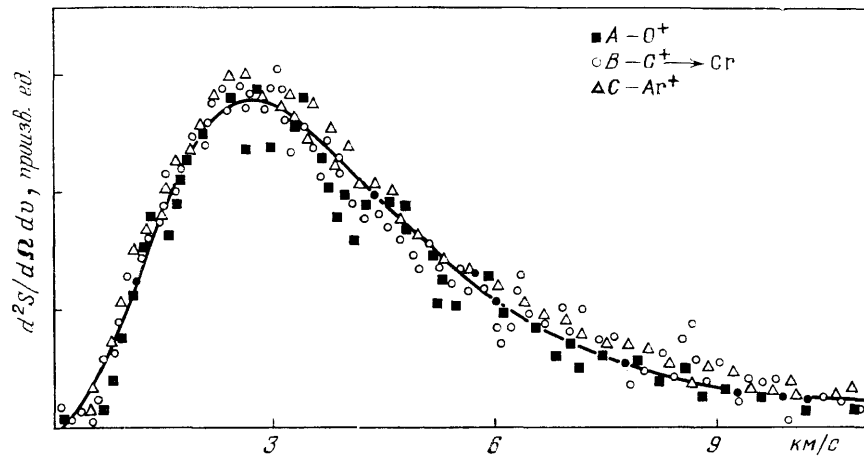


Рис. 11. Распределения скоростей, полученные в эксперименте Хусинского и др.⁸⁹

интенсивностей, что будет возбуждаться каждый атом, проходящий через него. Тогда будут выполняться условия первого предельного случая, рассмотренного в разделе 3.2, и не потребуется вносить поправку в спектр на время прохождения атомов зоны ионизации.

На рис. 11 приведен пример распределения скоростей, полученный для трех различных типов ионов методом резонансной флуоресценции. Очевидна хорошая воспроизводимость результатов. Сплошная линия соответствует теоретической зависимости⁴¹

$$\frac{d^2S}{d\Omega dv} = \frac{v^3}{(v^2 + v_b^2)^3},$$

где $v_b^2 = 2E_b/M_2$ и $E_b = 2$ эВ. Хусинский и др.⁸⁹ исследовали также влияние кислорода, адсорбированного на поверхности мишени. Как можно было ожидать на основании результатов, полученных в экспериментах с электромагнитными методами анализа ионизованной фракции частиц, с увеличением адсорбированного слоя пропорция нейтралов в основном состоянии в распыленном потоке понижается на 98 %, а форма распределения скоростей сильно изменяется.

ДЭЛФС представляет собой мощный оптический метод, но не лишенный трудностей. Требуются большие затраты, для того чтобы создать условия, при которых можно обойтись без ненадежной калибровки установки, телесный угол наблюдения эжектированных атомов должен быть достаточно большим, очень хорошим должен быть вакуум. Этим методом превосходно детектировать нейтралы в основном состоянии, однако детектирование кластеров, молекул или атомов, находящихся в возбужденном состоянии, про-

блематично, хотя можно специально разработать методику и для этих частиц. Однако при распылении чистых металлических поверхностей в потоке распыленных частиц преобладают нейтралы в основном состоянии и именно их спектр служит тестом для основных результатов теорий распыления.

4. КРИТИКА

Калориметрический и динамометрический методы не дают детального спектра, и их рассмотрение представляет главным образом исторический интерес. То же самое надо сказать об изучении оптического излучения атомов, распыленных в возбужденном состоянии. Однако отметим, что данные, полученные калориметрическим методом, все же дали полезный тест для транспортной теории распыления¹⁸ и могут представлять интерес для разработки и эксплуатации ядерных реакторов.

Три оставшихся класса методов рассмотрим в зависимости от критериев, перечисленных в таблице. Группа кинематических методов подразделяется

Критерий	Методы		
	Электромагнитный	Кинематический	Оптический
Основная первичная переменная	E	t	v
Область энергий	$1 - 10^4$ эВ	$10^{-2} - 10^{-4}$ эВ	$10^{-2} - 10^{-4}$ эВ
Единицы измерений	Абсолютные (ионы) Относительные (нейтралы)	Абсолютные (радиоактационный анализ) Относительные (масс-спектр)	Относительные
Разрешение аппаратуры по основной переменной	$\Delta E \sim 1$ эВ	$\Delta t/t \sim 10^{-2}$	$\Delta v \sim 3$ мс ⁻¹
Ориентационное разрешение	$10^{-2} - 10^{-3}$ ср	$10^{-4} - 10^{-6}$ ср	$10^{-1} - 10^{-2}$ ср
Чувствительность детектора	100 % (ионы) v^{-1} , $10^{-3} - 10^{-5}$ (нейтралы)	10^{-4} (радиоактивационный анализ) v^{-1} , $10^{-2} - 10^{-5}$ (масс-анализ)	v^{-1}
Чувствительность к элементам	Все элементы	Cu, Au, U (радиоактивационный анализ) Все элементы (масс-анализ)	Зависит от условий Na, Sm, Cr, Fe, Zr, Ti
Разрешение по массам	$\Delta M_2 < 1$ а. е.		
Чувствительность к адсорбату	Сильная	Слабая (радиоактивационный анализ) Сильная (масс-анализ)	Очень сильная
Чувствительность к электромагнитным помехам	Сильная	Сильная	Слабая
Чувствительность к временной задержке эмиссии	Нет совсем	Возможна	Нет совсем

по методу детектирования: радиоактивационный анализ или масс-спектрометрия, и по методу создания импульсного потока распыленных атомов: прерывание пучка бомбардирующих частиц, приводящее к импульсному испусканию частиц из мишени, или прерывание потока распыленных частиц.

В спектре $d^2S/d\Omega dx$ в качестве основной переменной x в методах электромагнитного анализа является энергия, в кинематических методах - время пролета, в оптическом методе ДЭЛФС - скорость. Из соотношения, приведенного в разделе 2, можно видеть, что благодаря множителю t^3 кинематические методы при высоких энергиях имеют преимущество в чувствительности перед другими методами. Это наиболее справедливо для тех

кинематических методов, в которых используется радиоактивационный анализ, поскольку другие методы анализа требуют применения ионизатора и, как и некоторые варианты метода ДЭЛФС, при измерении величины $d^2S/d\Omega dv$ имеют эффективность детектирования, падающую пропорционально v^{-1} , как это рассматривалось в разделе 3.2.

Анализируя площади под кривыми на рис. 1 и 2, построенными в логарифмических масштабах, можно видеть, что очень мало распыленных атомов имеют энергии выше 100 эВ. Для высокоэнергетических процессов, 100 эВ и выше, кинематические методы с радиоактивационным анализом имеют очевидные преимущества. Для процессов с энергиями ниже 1 эВ успешно использовались только кинематические и оптические методы. Электромагнитные методы не использовались для энергий много ниже 1 эВ из-за трудности создания с необходимой точностью задерживающих полей величиной порядка $1 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$. Кинематические и оптические методы перекрывают наиболее широкую область энергий. В первоначальных вариантах установок с кинематической системой верхний предел энергии был ограничен механическим креплением ротора, однако в установках с магнитной подвеской³⁴ область энергий, которую можно анализировать, расширяется за пределы 10^4 эВ.

Методами, которые непосредственно дают спектр в абсолютных единицах, являются электромагнитный (но только для распыленных ионов) и кинематический с радиоактивационным анализом. Другие методы дают результаты в относительных единицах.

Энергетическое разрешение электромагнитных систем ограничено величиной примерно в ± 1 эВ по той же самой причине, которая указана выше. Разрешение ВП-метода определяется отношением ширины щели к длине окружности ротора, которое обычно составляет около 1 %, и не зависит от энергии. Наибольшего разрешения можно достигнуть в оптических методах ДЭЛФС, которые позволяют разрешать v частиц вплоть до 3 мс^{-1} , что эквивалентно примерно 0,1 % в наиболее трудном случае тепловых скоростей. С другой стороны, разрешение по направлениям вылета частиц в ДЭЛФС ограничено большим размером области флуоресценции, которая необходима, чтобы обеспечить достаточную чувствительность. Узкие щели, используемые в кинематических методах, определяют их лучшее угловое разрешение, которое в одном из вариантов³⁷ достигало 10^{-6} ср. Поэтому для исследований распыления монокристаллов использовали либо кинематические, либо электромагнитные спектрометры.

Эффективность детектирования ионов, вошедших в электромагнитную систему, может достигать 100 %. Для некоторых случаев, подобных Na, она может быть такая же высокая, как в методе ДЭЛФС. Но при анализе нейтральной компоненты с использованием ионизаторов эффективность детектирования значительно падает и пропорциональна v^{-1} . В оптических методах при условиях, когда вероятность возбуждения мала, эффективность детектирования также пропорциональна v^{-1} . Но для метода ДЭЛФС эта связь не такая простая, и требуется уделять особое внимание определению условий возбуждения. В кинематических методах с радиоактивационным анализом трудности, связанные с калибровкой, наименьшие, но для них даже в оптимальном случае золота детектируется только 0,01 % распыленных атомов.

Какие мишени можно использовать в экспериментах с кинематическими системами и радиоактивационным методом анализа определяется комбинацией значений эффективного сечения активации нейтронами и времени полураспада ядер. Удобными мишенями являются Cu, Au и U. Оптические методы в принципе применимы почти ко всем элементам. Наиболее благоприятными случаями с большими выходами флуоресценции и узкими спектральными линиями, которые к настоящему времени известны, являются Na, Sm, Fe, Zr, Cr. Масс-спектрометрический детектор работает практически с любыми элементами. Кроме того, он разделяет частицы по массам, что дает возможность различать атомы, молекулы и кластеры. В кинематических методах

с радиоактивационным анализом разделить такие частицы невозможно, а ДЭЛФС детектирует атомы только в одном состоянии, как правило, отдельные атомы в основном состоянии. Для изучения реактивного распыления или кластерообразования наилучшим является метод масс-спектрометрии.

Все методы, в которых используются возбужденные или ионизованные распыленные атомы, очень чувствительны к адсорбату на поверхности мишени, и этим можно объяснить, почему их развитие тормозилось до появления сверхвысокого вакуума. Кинематические методы с радиоактивационным анализом не так чувствительны к адсорбату. Однако, используя чувствительность метода ДЭЛФС, его можно применять для изучения процесса возбуждения распыленных атомов в конкретное состояние в результате столкновения их с адсорбированными атомами.

Сильно пульсирующие электромагнитные поля могут создавать помехи и для работы других приборов. Несомненно, что роторы на магнитной подвеске и электромагнитные масс-спектрометры в этом смысле очень уязвимы. По этой причине методы с лазерным возбуждением являются, по-видимому, наиболее пригодными для использования в плазменных ядерных устройствах. Важным параметром может быть также время, необходимое для того, чтобы записать спектр, особенно для импульсных реакторов ядерного синтеза. Здесь тоже преимущество имеет оптический метод.

В любом методе при пульсирующем ионном пучке можно создать условия, чтобы задержка в испускании атомов, обусловленная временем протекания каких-либо процессов в твердом теле, не влияла на спектр распыленных частиц^{37,63,64}. Однако необходимы специальные тесты, особенно при использовании неметаллических мишеней, чтобы определить, имеется ли задержка в испускании, и в этом случае требуется использовать импульсный ионный пучок и фазовую систему детектирования. В этом случае возможно изучение кинетики твердого тела или кинетики поверхностных реакций.

На вопрос «какой метод является наилучшим?» простого ответа нет. Это зависит от той экспериментальной информации, которая наиболее важна для исследователя, от условий, в которых аппаратура эксплуатируется, и от того, какую аппаратуру может позволить себе исследователь. Самые дешевые — электромагнитные системы, наиболее дорогие — оптические.

ВП-методы имеют наибольшую чувствительность к высокоэнергетическим особенностям спектров. Наибольшую чувствительность в области низких энергий могут иметь оптические методы. Будучи самыми современными, оптические системы имеют наибольшие возможности для дальнейшего развития.

5. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

Недавно опубликованные обзорные статьи дают исчерпывающую библиографию, которая включает и работы по изучению распределений распыленных частиц по скоростям^{83,99–101}. Автор не собирается повторять эти обзоры, а имеет цель только очертить главные результаты экспериментов и резюмировать теорию, ссылаясь на некоторые публикации. В данную главу включены разделы, посвященные поликристаллическим и монокристаллическим металлическим мишеням и неметаллическим мишеням, включая галогениды щелочных металлов, окислы и графит.

5.1. Поликристаллические металлические мишени

Ранние наблюдения показали, что энергетические распределения распыленных частиц представляют собой асимметричный пик с высокоэнергетическим хвостом, который можно аппроксимировать законом E^{-n} . Преобладают нейтральные атомы, и для них $n = 2$, как ясно из рис. 1. Для положительных ионов n изменяется от 0,5 до 1,5^{20,21,24,26,27}, как это можно видеть

из рис. 12. Наиболее вероятная энергия для нейтральных частиц является свойством материала мишени, связана с энергией сублимации и обычно лежит в области 1–10 эВ.

Необычные случаи, когда пик в спектре находится при значительно меньших энергиях, наблюдаются либо при температурах мишени, близких к температуре ее плавления^{35,43}, либо для ионов, у которых большая величина удельных энергетических потерь и, следовательно, большой коэффициент распыления ($S > 20$)^{33,53,99}. Примеры можно видеть на рис. 1, где приведены

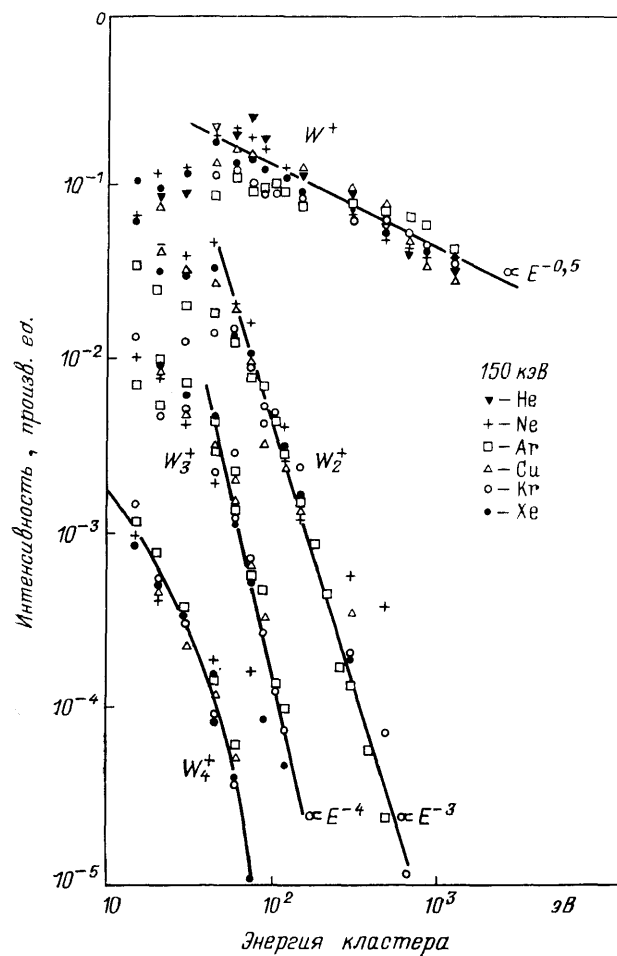


Рис. 12. Энергетические распределения распыленных ионов и ионизированных кластеров, полученные Штауденмайером¹⁰³.

данные для случая бомбардировки ионами Kr^+ и He^+ с энергией 20 кэВ мишени из золота⁵³ и на рис. 13 — для случая бомбардировки ионами Ag^+ с энергией 20 кэВ мишени из золота при высокой температуре.

Хотя при распылении преобладают нейтральные атомы, в потоке также присутствуют нейтральные димеры, тримеры и большие кластеры, но доля их уменьшается по мере увеличения их размера^{102,103}. Распыленные положительные ионы ведут себя подобным же образом, но их энергетическое распределение имеет пик, который смещается к низким энергиям тем больше, чем больше кластер, и при этом показатель n также увеличивается. Таким образом, вероятность распыленному атому войти в состав кластера наиболее высокая при наименьших энергиях. Примеры этого можно видеть на рис. 12, где приведены результаты Штауденмайера¹⁰³.

Применению теории каскадов атомных столкновений к распылению предшествовало ее применение к радиационным повреждениям¹²¹. В обоих случаях высокоэнергетический хвост энергетического спектра аппроксимируется

E^{-2} ^{41,99,104-107}. Это характеристика потока атомов, пересекающего любую плоскость, поперечную каскаду столкновений. При взаимодействии этого потока с поверхностью мишени, как правило, моделируемой плоским потенциальным барьером E_b , поток трансформируется в форму, аппроксимируемую выражением $E/(E + E_b)^{3/4}$. Энергия E_b связана с энергией сублимации. Поток такой формы имеет пик при $E_b/2$ и для $E \gg E_b$ ведет себя как E^{-2} . Однако при высоких энергиях на значении ΛE_1 — максимально возможной энергии первичного атома отдачи — поток обрезается. На сегодняшний день эта теория подвергалась проверке во многих лабораториях и, по-видимому, достаточно хорошо описывает спектр нейтральных атомов в случаях, когда каскады столкновений являются доминирующим механизмом распыления.

Если вероятность атома мишени распылиться в виде иона равна $R(E)$, тогда энергетический спектр ионов можно аппроксимировать выражением

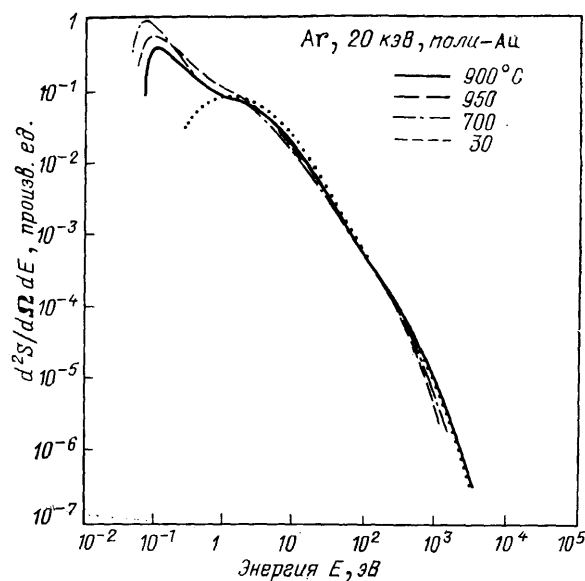


Рис. 13. Влияние температуры мишени на энергетическое распределение распыленных атомов золота, Чепмен и др. ⁴⁵

$R(E) E/(E + E_b)^3$. Теории неупругих столкновений между подобными атомами, имеющими скорости много меньше, чем скорости валентных электронов, дают аппроксимацию $R(E)$ в виде $R(E) \approx E^{1/2}$ ¹⁰⁸⁻¹¹⁰. Отсюда следует, что при $E \gg E_b$ поток ионов должен вести себя подобно E^{-n} с $n = 3/2$. Однако в случаях, когда на поверхности возможны столкновения, сопровождающиеся обменом зарядами, например столкновения с адсорбированным кислородом, как обсуждалось в разделе 3.1, $R(E)$ может быть более сильной функцией от E , что приводит к меньшим величинам n и к сдвигу пика в более низкие энергии. Это согласуется с некоторыми экспериментальными данными ²⁵.

Вопросы кластерообразования рассмотрены в обзоре Хофера ¹⁰¹. Для объяснения этого явления в рамках каскадной теории была учтена вероятность одновременного испускания соседних атомов с относительной скоростью, достаточно малой по отношению к силам молекулярных связей, так что атомы могли детектироваться как кластер ^{111,112}. Очевидно, что чем больше атомов содержит кластер, тем меньше вероятность его испускания, и чем большая кинетическая энергия приходится на атом, тем меньше будет кластеров. Наиболее вероятная энергия должна уменьшаться с увеличением размера кластера, тогда как показатель n будет увеличиваться. Такая комбинация бомбардирующего иона и мишени, которая способствует возникновению каскадов с высокой плотностью и высоких коэффициентов распыления, также способствует возможности соседним атомам эжектироваться вместе

и, следовательно, очень вероятно, что будет способствовать эмиссии кластеров. Известно, что такие комбинации дают общий атомный спектр с пиком, смещенным в области энергий ниже $E_b/2$. Хорошее качественное описание результатов, приведенных на рис. 12, дают две теории^{111,112}. Однако следует отметить, что металлографическое и химическое состояние поверхности также может существенно влиять на эмиссию кластеров.

В работе¹¹³ было обнаружено, что распределение кластеров по размеру не является гладкой функцией размера и в кластерах меди нечетное число атомов предпочтительнее четного *). По-видимому, это находится в соответствии с теорией валентности, которая таким способом связывает молекулярную энергию связи, приходящуюся на один атом, с размером кластера.

В случае каскадов высокой плотности одним из объяснений смещения пика в более низкие энергии, как видно из рис. 1, является предположение, что в таких каскадах временно понижается энергия связи E_b , одновременно увеличивая коэффициент распыления и уменьшая наиболее вероятную энергию¹¹⁴.

В тех случаях, когда пик находится при очень низких энергиях $\sim E_b/20$ и плотность каскадов невысока, температура мишени всегда высокая^{33,34}. Объяснением в этом случае, по-видимому, может служить процесс испарения из кратковременных горячих пятен (термических пиков), образуемых затухающими каскадами столкновений. Теории, основанные на этой идее, по-видимому, в состоянии объяснить большинство экспериментальных данных^{33,115,117}. В таком случае энергетический спектр представляет собой сумму двух компонент, одна из которых обусловлена каскадами столкновений, а другая — испарением из термических пиков.

В тех случаях, когда температура мишени невысокая, а пик наблюдается при низких энергиях, как в случае бомбардировки He^+ с энергией 20 кэВ Au, показанном на рис. 1, неизменно большая плотность каскадов и коэффициент распыления высок ($S > 20$). Хотя все же и в этих случаях может происходить испарение, удовлетворительное описание такого механизма было бы слишком сложным, чтобы рассматривать его в рамках простой теории. Зигмунд и Шимонский¹¹⁶ определили критерии, которые идентифицируют такие случаи.

В рамках простой теории ими сделано предположение, что атомы в термическом пике описываются распределением Максвелла — Больцмана с характеристической температурой T_s — большей, чем температура мишени T_0 . Испарение с учетом плоского потенциального барьера E_b дает распределение выходящего потока в виде $E \exp(-(E + E_b)/kT_s)$, который также представляет собой распределение Максвелла — Больцмана. Отметим интересное отличие: распределение $1/E^2$ после преобразования, учитывающего действие плоского барьера, образует пик при $E_b/2$, тогда как распределение Максвелла — Больцмана не дает пика, а лишь ослабляется на множитель $\exp(-E_b/kT_s)$.

Для некоторых комбинаций E_b и T_0 возможно испарение и при температуре мишени T_0 . Однако этот эффект не дает вклада в энергетический спектр в ВП-экспериментах, подобных приведенному на рис. 8, поскольку в них используется фазочувствительный детектор, синхронизированный с пульсирующим ионным пучком. Он может проявиться в экспериментах, в которых используется механический прерыватель, подобный приведенному на рис. 7, или электромагнитные или фотонные методы.

В дополнение к этому нормальному испарению, может происходить испарение, стимулированное ионной бомбардировкой, если дефекты, образованные в результате радиационных повреждений в объеме твердого тела,

*) Эта проблема подробно исследовалась Н. Х. Джамилевым и Р. Т. Курбановым (см.: Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 53. С. 606). (Примеч. пер.)

диффундируют к поверхности и высвобождают потенциальную энергию, достаточную либо для эжектирования атома ⁴⁶, либо для перемещения его в положение с низкой энергией связи E'_b . В последнем случае распределение потока имеет форму $E \exp \{-(E + E'_b)/kT_0\}$. Изменение температуры обычно влияет как на E'_b , так и на энергию миграции дефектов, и спектр должен иметь пик около kT_0 . Примером при распылении металлов может служить атом инертного газа, который был сначала имплантирован как ион, затем продиффундировал к поверхности и был испущен в результате термической десорбции.

Если время, затраченное на процессы, заканчивающиеся высвобождением дефектом потенциальной энергии, сравнимо с временем пролета, то в системах, использующих импульсный пучок, может быть зарегистрирован ошибочный спектр. Такой эффект можно обнаружить, используя механический прерыватель или изменяя температуру мишени. В разделе 5.3 приведены примеры с мишенями из галогенидов щелочных металлов, в которых наблюдаются такие процессы.

5.2. Монокристаллические металлические мишени

За классическим открытием Венером ¹ анизотропного испускания, связанного с плотноупакованными направлениями кристалла, последовало множество работ, посвященных исследованию этого явления ²⁻¹⁰. Стремясь подтвердить теорию коррелированных последовательностей в каскадах столкновений, авторы этих работ неизбежно приходили к измерениям распределений скоростей атомов и ионов ^{25,26,40,41}.

Другим классическим открытием было обнаружение влияния на коэффициент распыления направления падения ионов относительно кристаллических осей ^{118,119}. Это был один из тех эффектов, которые привели к открытию каналирования, действие которого накладывает ограничения на траектории ионов в кристаллах и на траектории распыленных атомов. Эти ограничения проявляются как особенности в распределении распыленных частиц по скоростям.

Тщательные и детальные измерения анизотропии распределения по скоростям эффектов влияния направления падения ионов вблизи осей каналирования обнаружили тонкую структуру, которая свидетельствует о взаимосвязи каналирования и фокусировки ^{48,50}.

Для поликристаллических мишеней монокристаллические эффекты замаскированы и распределения представляют собой гладкие кривые, достаточно хорошо соответствующие закону $E/(E + E_b)^3$. Отклонения от гладкой кривой нагляднее всего проявляются на времяпролетных спектрах, построенных в линейном (логарифмическом) масштабе, как на рис. 2. Поскольку, чтобы получить один ВП-спектр, в эксперименте требуется несколько роторов с различными скоростями вращения, такой метод построения приводит к значительно меньшим ошибкам при сшивании данных, чем представление в логарифм/логарифмическом масштабе, как на рис. 1.

Из рис. 14, б можно видеть, что первичные атомы отдачи образуют резкие пики при энергии около 10^3 эВ. Это видно и на зависимостях для $\theta = 75^\circ$ и $\theta = 80^\circ$ на рис. 2. Положение этих пиков на энергетической шкале зависит от θ и определяется обычными уравнениями механики парных столкновений. На рис. 14, а показано, как может образовываться второй пик в результате отклонения высокоэнергетичных первичных атомов отдачи во втором столкновении ^{49,99}.

На рис. 14, а проиллюстрировано также действие эффекта блокировки, или эффекта тени, который может обеднять спектр атомов в области энергий, меньших граничной, значение которой прямо связано с направлением наблюдения ⁵⁴. Это видно на примере спектров, приведенных на рис. 15, где гео-

метрия эксперимента такова, что атомный ряд, ответственный за блокировку, лежит на поверхности мишени вдоль направления $\langle 110 \rangle$ *).

Из рис. 2 видно, что существует большое различие между времяпролетными спектрами, полученными вдоль осей кристалла $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$. В первом

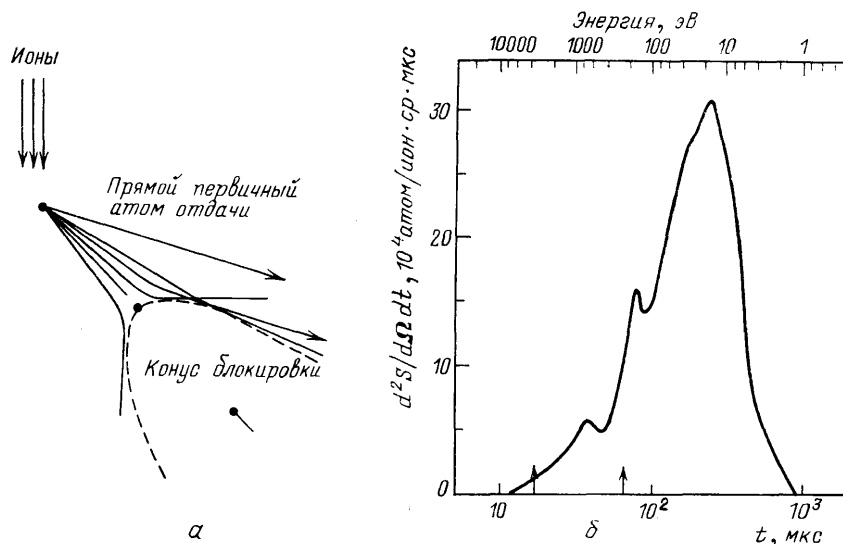


Рис. 14. а — Схема, показывающая образование прямых первичных атомов отдачи, выбиваемых с поверхности, блокин-эффекта и однократно отклоненных атомов отдачи. б — Проявление первичных атомов отдачи в ВП-спектрах при распылении поверхности $\{001\}$ Au при наблюдении вдоль направления $\langle 101 \rangle$ с $\theta = 82^\circ$; прямые первичные атомы отдачи образуют пик при 80 мкс, однократно отклоненные — при 50 мкс^{48,99}

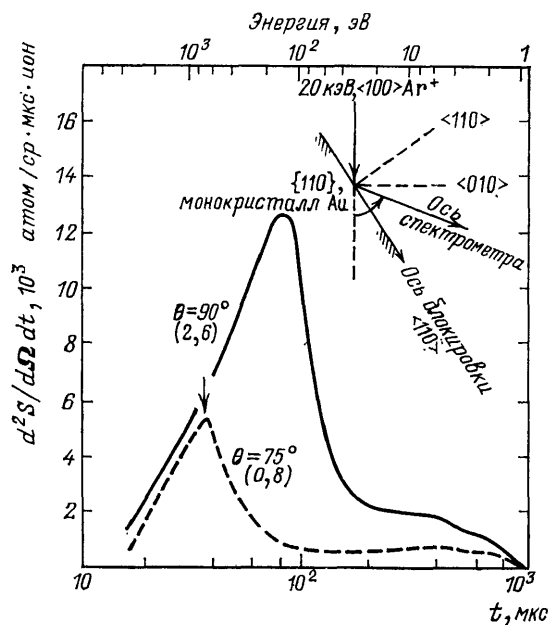


Рис. 15. ВП-спектры, полученные в работе Райда и др.⁴⁹, при бомбардировке поверхности $\{110\}$ Au и наблюдении вдоль и около направления $\langle 010 \rangle$.

Рисунок иллюстрирует, как блокин-эффект, проявляющийся вблизи поверхностных атомных рядов, обедняет спектр около направления $\langle 010 \rangle$ в области энергий ниже 10² эВ⁵⁴. Числа в скобках под значениями углов θ соответствуют значениям величины $dS/d\Omega \text{ атом/ион} \cdot \text{ср}$

случае спектр имеет два главных пика при 150 и 10 эВ, причем последний имеет некую тонкую структуру. Пик при 150 эВ был тщательно изучен^{49, 120}

*) Влияние кристаллической структуры мишени на энергетические распределения быстрых ионизованных атомов отдачи подробно исследовалось в НИИЯФ МГУ (см., например, гл. 9 в книге Е. С. Машковой и В. А. Молчанова «Medium-Energy Ion Reflection from Solids» (Amsterdam: North-Holland, 1985). (Примеч. пер.)

и объяснен действием фокусирующей линзы, образованной поверхностными атомами, как это показано на рис. 16. В этом случае атомы, приходящие из второго слоя, фокусируются атомами первого слоя только при условии, что их энергии близки к 150 эВ, так как линза имеет сильную дисперсию и действует подобно энергетическому фильтру *).

Эмиссия для г.ц.к. кристаллов наиболее интенсивна в направлении $\langle 110 \rangle$, как это видно из пересчета масштабных коэффициентов на рис. 2 и многочисленных наблюдений картин эжекции^{1,3-8}. В этих направлениях лежат

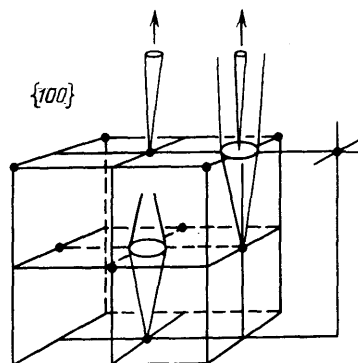


Рис. 16. Линзовая система, образованная частицами в поверхностном слое $\{100\}$ г. ц. к. кристалла.

Линза имеет сильную дисперсию и действует как пропускающий полосовой энергетический фильтр, позволяющий проходить в детектор, только атомам отдачи определенных энергий

наиболее плотно упакованные ряды атомов и именно вдоль них развиваются простые фокусированные последовательности столкновений¹²¹. Они распространяются очень эффективно с кинетическими энергиями, меньшими, чем граничная энергия E_f^{110} . Путем тщательных экспериментов и анализа были определены величины этих энергий: $E_f^{110} = 170$ эВ для Au^{41,47,50,53} и 50 эВ для Cu^{42,23,25,26}.

5.3. Неметаллические мишени

В металлах энергия, переданная бомбардирующим ионом электронной системе, не приводит к распылению, потому что большую часть этой энергии получают электроны проводимости и быстро рассеивают ее по всему большому объему **). В противоположность этому в неметаллических мишенях электроны возбуждаются главным образом в локализованных состояниях, которые могут распадаться различными путями и приводить к эмиссии фотона, эмиссии электрона, генерации фонона или образованию локализованного атома отдачи. Именно последний путь и может привести к распылению, а в некоторых неметаллических системах он может быть доминирующим при бомбардировке быстрыми ионами. Этот механизм распыления особенно сильно проявляется для галогенидов. Впервые такие процессы распыления продемонстрировали Таунсенд и Эллиот¹²², которые показали, что бомбардировка низкоэнергетичными электронами или фотонами может вызывать распыление в галогенидах щелочных металлов, даже если импульс бомбардирующих

*) Аналитическая теория фокусировки частиц атомными линзами разработана В. И. Шульгой (см.: Rad. Effects. 1978. V. 37. P. 1, а также последующие работы этого автора). (Примеч. пер.)

**) Согласно теоретической модели Ю. В. Мартыненко и Ю. Н. Явлинского (см.: Препринт ИАЭ № 4084/11. — Москва, 1985; Поверхность. 1987. № 7) коэффициенты распыления массивных металлов за счет электронного возбуждения при достаточно больших значениях удельных электронных потерь $((dE/dx)_{эл} \geq 10$ кэВ/нм) могут достигать ~ 10 ат/ион. Для мелкодисперсных металлов с размерами зерен ~ 10 нм эксперименты И. А. Баранова и В. В. Обнорского (см.: АЭ. 1983, Т. 54. С. 184) показали, что при указанных выше значениях электронного торможения коэффициенты распыления достигают десятков тысяч атомов на ион. Упомянутая выше теория разумно описывает и эти результаты. (Примеч. пер.)

частиц недостаточен, чтобы вызвать распыление атома прямым ударом. Всеобъемлющий обзор этих вопросов был опубликован недавно Таунсендом¹²³.

Разложение химического соединения при бомбардировке ионами может быть вызвано либо возбуждением электрона, либо выбиванием атома. Продукты разложения могут испускаться из твердого тела либо путем термической десорбции после диффузии к поверхности, либо путем последовательных соударений. Несомненно, существует очень много вариантов испускания частиц из различных соединений, и лишь незначительное их число изучено путем измерения распределений по скоростям. Те, которые изучены, относятся главным образом к окислам или галогенидам.

Испускание распыленных частиц может иметь значительную временную задержку после момента удара бомбардирующего иона в мишень, обусловленную, например, временем жизни возбужденного состояния или временем,

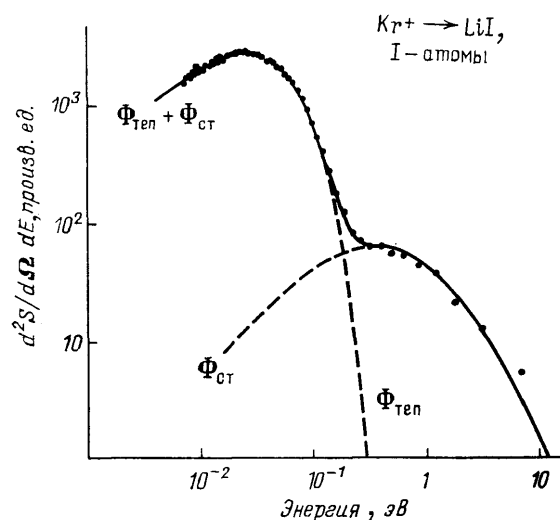


Рис. 17. Распределение по энергии атомов йода при распылении LiI ионами Kr^+ энергии 6 кэВ. $\Phi_{ст}$ имеет форму $E/(E + E_b)^3$; $\Phi_{теп}$ имеет форму $E \exp(-E/kT)$ с $T = 307$ К; температура мишени примерно равна температуре окружающей среды⁶⁵

которое требуется для диффузии атома к поверхности. Следовательно, если используются кинематические методы, необходим тест на этот эффект, как это отмечалось в разделах 3.3 и 5.1.

Для изучения распыления химических соединений хорошо подходит аппаратура типа установки Оверейндера и Харинга^{63,64}, поскольку она имеет масс-анализ, который дает возможность идентифицировать молекулы. При изучении распределения по скоростям при ионной бомбардировке галогенидов Шимонский и др.⁶⁶ идентифицировали три вероятные компоненты: первая компонента, типичная для каскадов столкновений, имеет форму $E/(E + E_b)^3$, вторая имеет форму Максвелла — Больцмана с высокотемпературной характеристикой кратковременного термического пика T_s , и третья также имеет форму Максвелла — Больцмана, но характеризуемую температурой мишени T_0 . Эти компоненты — во всяком случае, те, которые присутствуют — зависят от температуры мишени, энергии сублимации либо десорбции, плотности энергии в каскадах столкновений и степени возбуждения электронов. Бейли и Макдональд²⁵ показали, что при бомбардировке NaCl ионами Ag^+ энергии 43 кэВ ионы Na^+ и Cl^- имеют спектры в форме $E/(E + E_b)^3$. Это простейший случай, когда присутствует только одна компонента.

На рис. 17 приведено энергетическое распределение атомов йода при распылении ионами He^+ энергии 6 кэВ LiI⁶⁵. Эта система выбрана из-за того, что она имеет летучий анион и нелетучий катион. В этом случае вклад в распыление дают только две компоненты: каскады столкновений и испарение, происходящее при температуре, соответствующей температуре мишени. Такой результат предполагает, что некоторые атомы йода распыляются

прямо путем каскада столкновений, другие же достигают поверхности в результате разложения химического соединения и испаряются при температуре мишени.

Были исследованы и другие случаи, в которых для объяснения экспериментальных данных необходимо рассматривать все три компонента — столкновительную, кратковременные термические пики и испарение при температуре окружающей среды; например, испускание иона из CdI_2 при бомбардировке ионами Xe^+ энергии 6 кэВ⁶⁶. В иных случаях проявляется только столкновительная компонента, например, как при бомбардировке ионами Xe^+ энергии 6 кэВ NaCl^{25} или AgBr с испусканием атомов серебра⁶⁶. Однако в последнем случае также детектируются молекулы Br_2 с распределением, характерным именно для испарения при температуре окружающей среды, и для них не наблюдается никакой столкновительной компоненты. Ясно, что молекулы образуются на поверхности после каскадов столкновений и затем испаряются.

Оверейндер и др.⁶⁸ изучали также распыление галогенидов щелочных металлов при бомбардировке электронами. Они показали, что испускание как щелочных, так и галогенных атомов может происходить с задержкой по времени на несколько миллисекунд после импульса электронного тока на мишень. Это обусловлено скорее временем жизни экситонов до передачи ими потенциальной энергии атому отдачи, чем временем диффузии подвижного атомного дефекта. Измерение времени пролета является мощным инструментом для различия эмиссии, происходящей без временной задержки в результате каскадов столкновений или термических пиков и более медленных процессов. Этот вопрос был недавно рассмотрен в обзоре Келли¹⁰⁰.

Веллер и Томбрелло^{58,59} применили ВП-метод к интересному случаю мишени из UF_4 — ионного твердого тела. Было найдено, что распыление происходит с громадной скоростью, на три порядка величины большей, чем скорость распыления мишени из UO_2 или которую могла предсказать теория столкновений. Показатель экспоненты, описывающей высокоэнергетический хвост энергетического распределения, равнялся $n = -5,1$, а наиболее вероятная энергия была меньше 1 эВ^{124,125}. Лама и Таунсенд¹²⁶ интерпретировали эти данные как результат электронного возбуждения, которое сначала изменяет на поверхности молекулярную структуру, образуя кластер U_2F_8 , слабее связанный с поверхностью и десорбирующий затем в результате дальнейшего возбуждения.

Веллер и Томбрелло⁵⁹ и Лама, Таунсенд и др.^{39,57}, используя для измерений распределений по скоростям ВП-метод, изучили распыление двуокиси урана. Они обнаружили, что в этом случае доминирует компонента, обусловленная каскадом столкновений с типичным хвостом E^{-2} в распределении по скоростям, но положение максимума не согласуется с выражением $E/(E + E_0)^3$. Было необходимо это выражение трансформировать¹²⁷ в такое, которое учитывает две энергии: одна для атома урана, расположенного на поверхности, и другая — для атома урана, расположенного ниже поверхности. Их величины составляют 1,4 эВ и от 3 до 30 эВ соответственно.

Важным случаем является распыление графита, для которого достаточно полно изучены радиационные повреждения. Из этих исследований известно, что при температурах выше 450 К междоузельный атом углерода является высокоподвижным дефектом и мигрирует в двух направлениях между слоистыми плоскостями структуры кристаллического графита. До температуры 1750 К вакансии не мигрируют. В промежуточной области температур графиту свойственны междоузельные дефекты в виде пластинчатых кластеров.

Витцке и др.⁷¹ использовали ВП-систему с квадрупольным масс-фильтром в качестве детектора для измерения распределения распыленных атомов углерода по скоростям. Хотя разрешение их аппаратуры было недостаточно, чтобы изучать наиболее высокие энергии, было обнаружено, что при комнатной температуре спектр скоростей атомов углерода имеет каскадную

форму $E/(E + E_b)^3$. Однако в области температур мишени 2000 К в спектре преобладали атомы, имеющие распределение Максвелла — Больцмана с характеристической температурой примерно на 20 % выше температуры мишени и энергией связи значительно меньшей, чем нормальная энергия сублимации графита.

Это может быть обусловлено тем, что атомы переходили в междоузельные дефекты, которые при выходе на поверхность слабо связаны с кристаллической решеткой. Если в эксперименте синхронизировать пульсацию ионного пучка с прерывателем с опережением его, то величина времени задержки должна либо подтвердить, либо опровергнуть эту модель процесса.

6. ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ

Практически нет сомнений, что измерение величины $d^2S/d\Omega dE$ является очень мощным способом проверки теорий распыления и разделения конкурирующих процессов в распылении. К сожалению, такие эксперименты наиболее трудны. Создание установок, в которых к времяпролетным системам добавлены компактные масс-спектрометры и детекторы отдельных частиц, привело к расширению этого метода на область химических соединений, где должна проявляться завлекающая молекулярная кинетика. Несомненно, будут далее с успехом развиваться лазерные методы, более полно используя заложенный в них потенциал, в качестве как лабораторного инструмента для изучения процессов распыления и неупругих атомных столкновений на поверхностях при эмиссии распыленных атомов, так и дистанционного зонда для ядерных реакторов. Но пока обоим системам для определения и изменения углов с точностью, необходимой для разделения различных механизмов атомных столкновений в кристаллах, не хватает возможностей сассекской времяпролетной системы. В этой области еще осталось много неизученных процессов. Основного прогресса в науке о поверхности твердого тела можно ожидать от изучения линзовых систем, образованных частицами на поверхности кристалла, который подвергается распылению.

Я признателен Совету Университета Восточной Англии за предоставление мне научного отпуска в течение зимы 1986 г. и Элсворту за то, что он заменил меня в качестве вице-канцлера, что дало возможность написать эту обзорную статью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ *)

1. Wehner G. K. // *Phys. Rev.* 1955. V. 102. P. 690.
2. Silsbee R. H. // *J. Appl. Phys.* 1957. V. 28. P. 1246.
3. Wehner G. K. // *Phys. Rev.* 1959. V. 114. P. 1270.
4. Wehner G. K. // *J. Appl. Phys.* 1960. V. 31. P. 1392.
5. Thompson M. W. // *Proc. of the Conference on Radiation Damage in Solids*/Ed. O. M. Littler. — London: Butterworth, 1961. — P. 239.
6. Thompson M. W., Nelson R. S. // *Proc. Roy. Soc. Ser. A.* 1961. V. 259. O.M. P. 458.
7. Юрасова В. Е. // *ЖТФ.* 1958. Т. 28. P. 1966.
8. Perovic B. // *Bull. Inst. Nucl. Sci. Boris Kidric.* 1961. No. 11. P. 37.
9. Thompson M. W. // *Phil. Mag.* 1959. V. 4. P. 139.
10. Koedam M. // *Physica.* 1959. V. 25. P. 742.
11. Almen O., Bruce G. // *Nucl. Instr. and Meth.* 1961. V. 11. P. 257, 279.
12. Weijsenfeld G. H. Thesis—Utrecht, Holland: Rijksuniversiteit, 1966.
13. Kopitski K., Stier H. E. // *Zs. Naturforsch.* 1961. Bd 184. S. 382.
14. Andersen H. H. // *Rad. Effects.* 1970. V. 3. P. 51.
15. Almen O., Bruce G. // *Proc. of the Conference on Physics of the Electromagnetic Separation.* — Orsay, France, 1962.
16. Hildebrand D., Manns R. // *Rad. Effects.* 1977. V. 31. P. 153.
17. Hippel A., von // *Ann. d. Phys.* 1926. Bd 80. S. 672; Bd 81. S. 1043.

*) Ссылки 67, 75–80, 83, 99–101, 123 — обзоры, содержащие дополнительную библиографию по данному вопросу.

18. Sigmund P.//Can. J. Phys. 1968. V. 46. P. 731.
19. Honig R. E.//Appl. Phys. 1958. V. 29. P. 549.
20. Jurela Z., Perovic B.//Can. J. Phys. 1968. V. 46. P. 773.
21. Векслер В. И.//ЖЭТФ. 1960. Т. 38. С. 324.
22. Paul W., Steinwedel H.//Zs. Naturforsch. 1953. Bd 8a. S. 448.
23. MacDonald R. J., Dennis E., Zuangobani E.//Proc. of the Conference on Atomic Collisions in Solids/Eds. Palmer et al. — Amsterdam: North-Holland, 1970. — P. 307.
- См. также: Dennis E. Theis. — Sydney: Australian National University, 1970.
24. Dennis E., MacDonald R. J.//Rad. Effects. 1972. V. 13. P. 243.
25. Bayly A. R., MacDonald R. J.//Ibidem. 1977. V. 34. P. 169.
26. Буханов В. М., Юрасова В. Е., Сысоев А. А., Самсонов Г. В., Николоаев Б. И.//ФТТ. 1970. Т. 12. С. 394.
27. Oechsner H., Reichert L.//Phys. Lett. 1966. V. 23. P. 90.
28. Krauss A. R., Gruen D. M.//Appl. Phys. 1977. V. 14. P. 891.
29. Stern O.//Zs. Phys. 1920. Bd 3. S. 417.
30. Eldridge//Phys. Rev. 1927. V. 30. P. 931.
31. Estermann, Frisch O., Stern O.//Zs. Phys. 1931. Bd 73. S. 348.
32. Coster, Smyth, Compton A. H.//Phys. Rev. 1927. V. 30. P. 349.
33. Thompson M. W., Nelson R. S.//Phil. Mag. 1962. V. 7. P. 2015.
34. Thompson M. W., Farmery B. W., Newson P. A.//Ibidem. 1968. V. 18. P. 361.
35. Chapman G. E. Thesis. — University of Sussex, 1980.
36. Foster C. Thesis. — University of Sussex, 1972.
37. Reid J. Thesis. — University of Sussex, 1976.
38. Shoaib Ahmad. Thesis. — University of Sussex, 1980.
39. Lama F. Thesis. — University of Sussex, 1987.
40. Thompson M. W.//Phys. Lett. 1963. V. 6. P. 24.
41. Thompson M. W.//Phil. Mag. 1968. V. 18. P. 377.
42. Farmery B. W., Thompson M. W.//Ibidem. P. 415.
43. Chapman G. E., Farmery B. W., Thompson M. W., Wilson I. H.//Rad. Effects. 1972. V. 13. P. 121.
44. Foster C., Wilson I. H., Thompson M. W.//J. Phys. Ser. B. 1972. V. 5. P. L141.
45. Reid I., Farmery B. W., Thompson M. W.//Nucl. Instr. and Meth. 1976. V. 132. P. 317.
46. Thompson M. W., Reid I., Farmery B. W.//Phil. Mag. Ser. A. 1978. V. 38. P. 727.
47. Reid I., Thompson M. W., Farmery B. W.//Ibidem. 1980. V. 42. P. 151.
48. Reid I., Thompson M. W., Farmery B. W.//Rad. Effects. 1980. V. 46. P. 163.
49. Reid I., Farmery B. W., Thompson M. W.//Proc. of the Symposium on Sputtering/Eds P. Varga et al. — Vienna: Techn. University, 1980. — P. 280.
50. Hou M., Reid I., Thompson M. W.//Nucl. Instr. and Meth. 1980. V. 170. P. 337.
51. Shoaib Ahmad, Farmery B. W., Thompson M. W.//Ibidem. P. 327.
52. Shoaib Ahmad, Farmery B. W., Thompson M. W.//Phil. Mag. Ser. A. 1981. V. 44. P. 1387.
53. Shoaib Ahmad, Farmery B. W., Thompson M. W.//Ibidem. P. 1383.
54. Shoaib Ahmad, Thompson M. W.//Ibidem. 1982. V. 50. P. 299.
55. Shoaib Ahmad, Farmery B. W., Hole D., Thompson M. W.//J. Phys. Ser. E. 1984. V. 17. P. 933.
56. Lama F., Townsend P. D.//Nucl. Instr. and Meth. Ser. B. 1984. V. 5. P. 89.
57. Lama F., Strain J. A., Townsend P. D., Bolus D., Mapper D. (in press).
58. Weller R. Thesis. — California Institute of Technology, 1978.
59. Weller R., Tombrello T. A.//Rad. Effects. 1978. V. 37. P. 83.
60. Politiek J., Rol P. K., Los J., Kellar P. K.//Rev. Sci. Instr. 1968. V. 39. P. 1147.
61. Politiek J., Kistemaker J.//Rad. Effects. 1970. V. 2. P. 129.
62. Konnen G. P., Grosser J., Haring A., de Vries A. E., Kistemaker J.//Ibidem. 1974. V. 21. P. 171.
63. Overeijnder H. Thesis. — University of Amsterdam, 1978.
64. Haring R. A. Thesis. — Leiden: Rijksuniversiteit, 1984.

65. Szymonski M., de Vries A. E.//Rad. Effects. 1981. V. 54. P. 135.
66. Szymonski M., Overeijnder H., de Vries A. E.//Ibidem. 1978. V. 36. P. 189.
67. Szymonski M., Paradise A., Gabla L.//Inelastic Particle-Surface Collisions/Eds E. Taglauer, W. Heiland. — Berlin; Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1981. — P. 323.
68. Overeijnder H., Szymonski M., Haring R. A., de Vries A. E.//Rad. Effects. 1978. V. 36. P. 63.
69. Overeijnder H., Tol R. A., de Vries A. E.//Surf. Sci. 1979. V. 90. P. 265.
70. Vietzke E., Flaschkamp K., Philips V.//J. Nucl. Mater. 1982. V. 111 + 112. P. 763.
71. Vietzke E., Flaschkamp, Hennes M., Philips V.//Nucl. Instr. and Meth. Ser. B. 1984. V. 2. P. 617.
72. Hucks P., Stocklin G., Vietzke E., Vogelbruch K.//J. Nucl. Mater. 1978. V. 77 + 78. P. 136.
73. Stuart R. V., Wehner G. K.//J. Appl. Phys. 1964. V. 315. P. 1819.
74. Wright R. B., Gruen D. M.//J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 147.
75. Tsong I. S. T.//⁶⁷. — P. 258.
76. Sroubek Z.//Ibidem. — P. 277.
77. Kelly R.//Ibidem. — P. 292.
78. Tsong I. S. T., Yusuf N. A.//Nucl. Instr. and Meth. 1980. V. 170. P. 357.
79. Sigmund P.//⁶⁷. — P. 251.
80. MacDonald R. J., Loxton C. M., Martin P. J.//Ibidem. P. 224.
81. Sporn H.//Zs. Phys. 1939. Bd 112. S. 279.
82. Stuart R. V., Wehner G. K., Andersen G. S.//J. Appl. Phys. 1969. V. 40. P. 803.
83. Husinsky W.//J. Vac. Sci. and Technol. 1985. V. 3. P. 1546.
84. Hammer D., Benes E., Blum P., Husinsky W.//Rev. Sci. Instr. 1976. V. 47. P. 1178.
85. Husinsky W., Bruckmüller R., Blum P., Viehbock F., Hammer D., Benes E.//J. Appl. Phys. 1979. V. 48. P. 4754.
86. Husinsky W., Bruckmüller R.//Surf. Sci. 1979. V. 80. P. 637.
87. Husinsky W., Bruckmüller R., Blum P.//Nucl. Instr. and Meth. 1980. V. 170. P. 199.
88. Bruckmüller R., Husinsky W., Blum P.//Rad. Effects. 1982. V. 45. P. 199.
89. Husinsky W., Betz G., Girgis I., Viehbock F., Bay H. L.//J. Nucl. Mater. 1984. V. 128+129. P. 577.
90. Elbern A., Hintz E., Schweer B.//Ibidem. 1978. V. 76+77. P. 143.
91. Bay H. L., Schweer B., Bogen P., Hintz E.//Ibidem. 1982. V. 111+112. P. 732.
92. Schweer B., Bay H. L.//Appl. Phys. Ser. A. 1982. V. 29. P. 533.
93. Bay H. L., Berres W., Hintz E.//Nucl. Instr. and Meth. 1982. V. 194. P. 555.
94. Berres W. Thesis. — Bochum, FRG. Ruby Universitat. 1983.
95. Berres W., Rusbuldt D., Hintz E., Bay H. L.//Appl. Phys. Ser. B. 1984. V. 35. P. 83.
96. Berres W., Bay H. L.//Ibidem. Ser. A. 1984. V. 33. P. 93 5.
97. Wright R. B., Pellin M. J., Gruen D. M.//Surf. Sci. 1981. V. 118. P. 151.
98. Wright R. B., Young C. E., Pellin M. J., Gruen D. M.//J. Vac. Sci. and Technol. 1982. V. 20. P. 510.
99. Thompson M. W.//Phys. Rep. 1981. V. 69. P. 335.
100. Kelly R.//Rad. Effects. 1984. V. 80. P. 273.
101. Hofer W. O.//Sputtering by Particle Bombardment III//Ed. R. Behrisch. — Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo (in press).
102. Bernhardt F., Oechsner H., Stumpe E.//Nucl. Instr. and Meth. 1975. V. 132. P. 329.
103. Staudenmaier G.//Rad. Effects. 1972. V. 13. P. 87.
104. Robinson M. T.//Phil. Mag. 1965. V. 12. P. 741.
105. Williams M. M. R.//Ann. Nucl. Eng. 1979. V. 6. P. 145.
106. Williams M. M. R.//Phil. Mag. 1981. V. 43. P. 1221.
107. Sigmund P.//Phys. Rev. 1969. V. 184. P. 383.
108. Fermi E., Teller E.//Phys. Rev. 1947. V. 72. P. 399; перевод: Ферми Э. Научные труды. — М.: Наука, 1972. — Т. 2 С. 400.
109. Фирсов О. Б.//ЖЭТФ. 1959. Т. 36. С. 1517.
110. Lindhard J., Scharff M., Schiott H.//Konigl. Vidensk Selsk. Matt.//Fys. Medd. 1963. V. 34. No. 4.

- 111. Konnen G. P., Tip A., de Vries A. E., Rad. Effects. 1975. V. 26. P. 23.
- 112. Garrison B. J., Winograd N., Harrison D. E.//Surf. Sci. 1978. V. 78. P. 467.
- 113. Rodriguez-Marcia H., Beske H. E.//Adv. Mass. Spectr. 1978. V. 7. P. 593.
- 114. Roosendaal H. E., Haring R. A., Sanders J. B.//Nucl. Instr. and Meth. 1982. V. 194. P. 579.
- 115. Kelly R.//Rad. Effects. 1977. V. 32. P. 91.
- 116. Sigmund P., Szymonski M.//Appl. Phys. Ser. A. 1984. V. 33. P. 141.
- 117. Clausen C. Thesis. — Odense Universitet, 1982.
- 118. Rol P. K., Fluit J. M., Viehbock F. P., de Jong M.//Proc. of the 4th Intern. Conference on Ionisation Phenomena in Gases. — Amsterdam: North-Holland.
- 119. Fluit J. M.//Le Bombardement ionique. — Paris: CNRS 113, 1962. — P. 119.
- 120. Finnis M. W.//Phil. Mag. Ser. A. 1981. V. 43. P. 1321.
- 121. Thompson M. W. Defects of Radiation Damage in Metals. — Ithaca, USA: Cornell Univ. Press, 1969. — Ch. 5. — (Перевод: Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. — М.: Мир, 1971. — Гл. 5).
- 122. Townsend P. D., Elliot D. J.//Proc. of the Conference on Atomic Collision Phenomena in Solids/Eds D. W. Palmer et al. — Amsterdam: North-Holland, 1970.
- 123. Townsend P. D.//Sputtering by Particle Bombardment II/Ed. R. Behrisch. — Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1983. — P. 147. — (Перевод: Таунсенд П. Д.//Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. II/Под ред. Р. Берриша. — М.: Мир, 1986. — С. 205).
- 124. Griffith J. F., Weller R. A., Sieberling L. E., Tombrello T. A.//Rad. Effects. 1980. V. 51. P. 223.
- 125. Sieberling L. E., Griffith J. E., Tombrello T. A.//Ibidem. V. 52. P. 201.
- 126. Lama F., Townsend P.//Ibidem. 1984. V. 59. P. 489.
- 127. Andersen N., Sigmund P.//Konigl. Vidensk. Selskab. Mat., Fys. Medd. 1974. V. 39. No. 3.