

УЛК 539.188 : 539.219.3

**МИГРАЦИЯ АТОМОВ В МЕТАЛЛАХ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИЛЬНОТОЧНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ
ИОННЫХ ПУЧКОВ**

A. H. Диценко, B. P. Кривобоков

Исследовано гигантское усиление интенсивности процесса переноса атомов в металлах вблизи поверхности, облучаемой сильноточным пучком тяжелых ионов. Установлено, что вследствие крайне неоднородного по координатам радиационного разогрева имеют место большие градиенты температуры, в поле которых формируются диффузионные потоки. Изменены коэффициенты диффузии, которые оказались на несколько порядков больше, чем при высокointенсивном непрерывном облучении.

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к процессам взаимодействия сильноточных ионных пучков (СИП) с поверхностью твердого тела. Благодаря большим линейным потерям энергии при торможении тяжелые ионы позволяют обеспечить энерговыделение в слое толщиной порядка длины пробега ($\leqslant 1$ мкм) на уровне 10^{13} Вт/см³. Это обстоятельство предопределяет значительные возможности СИП для технологических целей.

Исследования показали, что модификация поверхности материалов и изделий происходит в результате целого ряда коллективных процессов: закалки после радиационного разогрева, перестройки решетки вследствие термомеханических напряжений, миграции атомов и т. д. Однако полной ясности в механизмах их протекания пока нет. Если свойства температурных полей вблизи поверхности, облученной СИП, изучены весьма хорошо, то вопрос о роли миграции атомов в изменении характеристик кристаллической решетки при импульсной ионной обработке пока остается открытым. В научной литературе практически отсутствует информация о механизмах переноса атомов в твердом теле при высокointенсивном импульсном облучении (речь идет о плотности тока ионов $j \gg 1$ А/см²). Миграция под действием СИП наносекундной длительности принципиально отличается от обычного ионного перемещивания при облучении в непрерывном режиме наличием вблизи поверхности больших градиентов температуры ($> 10^7$ К/см), термомеханических напряжений ($> 10^8$ Па), быстрого изменения температуры, фазовых превращений и т. д. [1]. Отсутствие правильных представлений о ней не позволяет корректно объяснить многие экспериментально наблюдаемые факты: проникновение атомов с поверхности на глубины, намного превышающие проективную длину пробега ускоренных ионов в металле; аномалии в координатном распределении примесных атомов при многократном облучении СИП и т. д. Это обстоятельство особенно актуально для очень коротких ($\leqslant 10^{-6}$ с) и высокointенсивных воздействий.

Поэтому цель данной работы состоит в исследовании особенностей переноса атомов в металлах вблизи поверхности, облучаемой наносекундным СИП, когда в кристаллической решетке имеет место очень неравновесное термодинамическое состояние.

1. Постановка задачи

Исходной информацией должно служить координатное распределение атомов диффузанта вблизи облученной поверхности, полученное экспериментально.

При воздействии высокointенсивного ионного пучка, помимо распыления, происходит образование термомеханических напряжений и плавление с последующей перестройкой структуры кристаллической решетки [2]. В этой связи миграция атомов носит весьма сложный характер, и в принципе для ее корректного описания необходимо рассмотреть все основные каналы переноса вещества: а) ионное перемешивание в каскаде смещения; б) диффузию в слое жидкой фазы; в) диффузию в твердой фазе, ускоренную воздействием радиационного разогрева.

Координатное распределение атомов в зоне каскада смещения и вблизи нее описывается в терминах ионного перемешивания, теория которого сейчас интенсивно развивается. В простом приближении коэффициент динамического каскадного перемешивания, близкий по своему физическому смыслу к коэффициенту диффузии по модели случайных блужданий, может быть представлен следующим образом [3]:

$$D_{\text{ин}} = \frac{\langle l_a \rangle^2 + \langle l_r \rangle^2}{6} K_a, \quad (1)$$

где $\langle l_a \rangle, \langle l_r \rangle$ — средние свободные пробеги выбитого и замещенного атомов; K_a — среднее число смещений в секунду на один атом.

Определение с точностью до порядка коэффициента радиационно-ускоренной диффузии, которая происходит путем миграции неравновесных точечных дефектов, оставшихся после внутрикаскадной рекомбинации, а также диффузии, обусловленной радиационным разогревом, в принципе не представляет особых трудностей, и мы не будем останавливаться на этом вопросе.

Однако для СИП характерно, что из-за высокой плотности тока в пучке каскадные области перекрываются и в слое толщиной порядка нескольких длии проективного пробега ионов происходит плавление металла [1, 2]. Поэтому перенос там может осуществляться как в твердой, так и в жидкой фазах. Для его корректного описания необходимо дополнительно знать энергию активации диффузии и пространственно-временную эволюцию поля температуры T , в частности кинетику перемещения границы раздела жидкой и твердой фаз, что требует решения уравнения теплопроводности с учетом потерь энергии на фазовые переходы:

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = \frac{a}{c_p^2} \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} + \frac{W(x, t)}{c_p}. \quad (2)$$

Здесь a — коэффициент температуропроводности; c — теплоемкость; ρ — плотность; W — функция источника (объемная плотность энерговыделения), которая характеризуется времененным изменением плотности тока и пространственным распределением линейных потерь энергии ускоренных ионов (ее можно получить из модели торможения ионов Линдхарда—Шарфа—Шиотта [4] в приближении Брайса [5]).

Начальные и граничные условия

$$T(x, 0) = T_0, \quad \frac{\partial T(0, t)}{\partial x} = \frac{\partial T(\infty, t)}{\partial x} = 0, \quad (3)$$

где T_0 — начальная температура поверхности (постоянная величина).

Для учета потерь энергии на фазовые переходы необходимо потребовать, чтобы на границе раздела фаз выполнялись условия

$$\begin{aligned} \lambda \frac{\partial T(Z_s - 0, t)}{\partial x} - \lambda \frac{\partial T(Z_e + 0, t)}{\partial x} &= g_s \rho \frac{dZ_s}{dt}, \\ \lambda \frac{\partial T(Z_e + 0, t)}{\partial x} &= g_e \rho \frac{dZ_e}{dt}. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь Z_s, Z_e — координаты границ раздела «жидкость—твердое тело» и «жидкость—пар»; g_s, g_e — удельные теплоты плавления и испарения.

Таким образом, зная экспериментально полученное координатное распределение концентрации диффузанта, характеристики миграции атомов в режиме каскадного перемешивания, фазовое состояние вещества, температурную зависимость коэффициентов диффузии и эволюцию поля температур вблизи поверхности, можно путем сравнения расчетных и экспериментальных данных установить причины интенсивного усиления миграции атомов под действием наносекундных СИП.

2. Методика эксперимента

Нами был выполнен ряд опытов по исследованию миграции атомов в металлах вблизи границы раздела сред в условиях воздействия СИП.

В качестве источника ионов использован ускоритель «Гонус» [6], работающий в режиме сдвоенных импульсов с фокусирующим диодом с самоизоляцией и в некоторых случаях с внешней магнитной изоляцией. Ионы углерода генерировались на потенциальном электроде в плазме, создаваемой путем подачи отрицательного импульса напряжения 300—500 кВ, предшествующего основному импульсу. Плотность тока в центре пучка диаметром 30 мм составляла 40—200 А/см² при длительности импульса на полувысоте около 100 нс. Частицы имели энергию 300—800 кэВ.

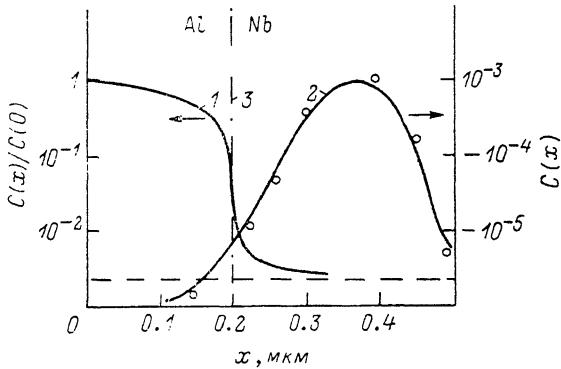


Рис. 1. Координатное распределение концентраций (в отн. ед.) алюминия до облучения (1) и углерода, имплантированного при плотности тока 40 А/см² (2), в ниобиевой подложке. 3 — граница раздела алюминий—ниобий в исходном состоянии, 4 — концентрация атомов примесей с массой 27 а. е.

Образцы представляли собой подложки из ниobia высокой чистоты или технически чистой меди, на обработанную поверхность которых методом вакуумного напыления были нанесены тонкие пленки алюминия и серебра. Их толщина (0.1—0.8 мкм) задавалась исходя из проективной длины пробега ионов углерода в указанных материалах таким образом, чтобы граница раздела «тонкая пленка—подложка», положение которой контролировалось с точностью не хуже $\pm 5\%$, находилась в пределах каскада смешения.

Выбор материалов был продиктован прежде всего тем обстоятельством, что в обоих случаях атомы подложки очень слабо диффундируют в тонкую пленку, которая является источником диффузанта [7]. Это дает возможность получать четкие диффузионные профили и использовать сравнительно простые соотношения при обработке экспериментальных результатов. Кроме того, в высокочистом ниобии очень мало примесного углерода. Поэтому определение местоположения имплантированных ионов пучка не является сложной задачей.

Исследование концентрации атомов диффузанта по координатам производилось с помощью вторичной ионной масс-спектрометрии. Травление поверхности осуществлялось ионами аргона с энергией 2.5 кэВ на установке, оборудованной на базе масс-спектрометра МХ-1303. Плотность тока составляла не более 30 мА/см², что позволяло исключить влияние тепла, вызванного торможением ионов аргона, на форму концентрационного профиля диффундирующих атомов.

Эксперименты на примере композиции Nb-Al показали, что вакуумное напыление не приводит к проникновению большого количества атомов пленки на глубину более 0.1 мкм и, таким образом, присутствие диффузанта в подложке после облучения может быть вызвано только воздействием ионного пучка (кривая 1 на рис. 1). Чувствительность метода в данном случае ограничивается концентрацией примесных атомов с массой 27 а. е., которые попадают в анализируемый поток со стенок кратера при травлении подложки.

Было выполнено несколько опытов для того, чтобы установить возможность проникновения атомов углерода с поверхности, где они присутствуют в качестве различных загрязнений. Все они дали отрицательный результат.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены типичные кривые распределения концентрации серебра в меди по координатам после облучения пучком ионов углерода с поправкой на испарение атомов с поверхности, полученной путем численного решения уравнения (2).

Их форма существенно отличается от аналогичных кривых для непрерывного облучения (см., например, [8]) по следующим признакам.

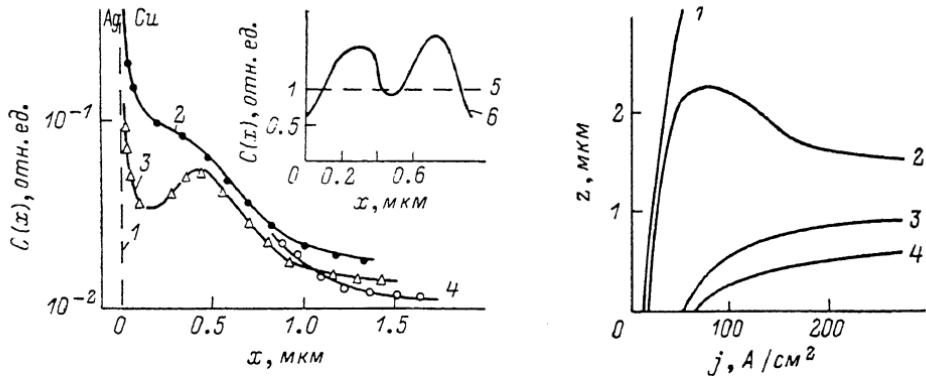


Рис. 2. Координатное распределение концентрации серебра в меди и примесного углерода в железе после облучения ионами углерода с энергией 500 кэВ.

1 — граница раздела Ag—Cu до облучения, 2 — облучение одним импульсом, 3 — пятью импульсами, 4 — одним импульсом, 5 — исходное содержание углерода в железе, 6 — распределение углерода в железе после пятикратного облучения. $j = 40$ (2), 50 (3), 170 (4), 150 A/cm^2 (6).

Рис. 3. Зависимость глубины проплавления (1, 2) и толщины испарившегося слоя (3, 4) от плотности тока ионов углерода для алюминия (1, 3) и железа (2, 4).

Во-первых, глубина проникновения атомов диффузанта во много раз превышает проективную длину пробега ионов в металлах. Попытка объяснить это переносом по вакансиям, мигрирующим из зоны релаксации каскадов смещения, или термостимулированной диффузией вследствие разогрева поверхности не дает положительного результата. Действительно, воспользовавшись формулой (1) для D_{eff} , а также выражениями для расчета коэффициентов термостимулированной D_T и радиационно-ускоренной D_R диффузии [3], нетрудно показать, что средняя толщина перемешанного слоя на границе двух металлов

$$\langle x \rangle \sim \sqrt{2t(D_{\text{eff}} + D_T + D_R)} \quad (5)$$

(t — продолжительность процесса перемешивания) должна составлять для нашего случая с (учетом поправки на различие времени облучения и релаксации температурного поля) менее 10^{-2} мкм, в то время как из эксперимента следует $\langle x \rangle \sim 1$ мкм.

Во-вторых, кривая концентрации $C(x)$ в ряде случаев имеет максимум, который невозможно объяснить с позиций существующей теории ионного перемешивания при непрерывном облучении.

И в-третьих, ход кривых $C(x)$ на относительно большом удалении от поверхности слабо зависит от плотности тока, что также не соответствует существующим представлениям об ионном перемешивании.

С целью объяснения полученных результатов была исследована роль переноса в жидкой фазе, которая образуется при облучении поверхности СИП.

Решая уравнение теплопроводности (2), мы получили пространственно-временную эволюцию поля температур (адиабатическое приближение здесь неприменимо, так как длина пробега иона соизмерима с характерным расстоянием переноса тепла за время облучения) и глубину расположения границы раздела фаз «жидкость—твердое тело» относительно поверхности (рис. 3),

которая может существенно превышать проективную длину пробега ионов.

Приняв во внимание [9], что диффузионный профиль в металле описывается выражением типа

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

(здесь C_0 — начальная концентрация диффузанта на поверхности), и взяв для эксперимента образец из ниобия с пленкой алюминия большой толщины (чтобы пренебречь ролью переноса атомов алюминия в каскаде смешения; преимущество ниобия состоит в том, что в относительно тонком слое можно наблюдать все фазовые превращения и его исследование с помощью вторичной ионной масс-спектрометрии занимает сравнительно немного времени), мы построили зависимость вида $\ln C(x)C(0) \sim -x^2$ и определили коэффициенты диффузии в жидкой и твердой фазах (рис. 4), которые оказались на 4–5 порядков больше, чем в жидкостях металлах, и на 5–8 порядков больше, чем сумма $D_{\text{ки}} + D_T + D_R$

Рис. 4. Распределение алюминия в ниобии при облучении пучком ионов углерода с плотностью тока 200 A/cm^2 близко к границе раздела твердой и жидкой фаз.

I — поверхностный слой (надежно определить коэффициент диффузии не представляется возможным); II — жидкая фаза, $D = (1.2 \pm 0.8) \times 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$; III — твердая фаза, $D = (3.5 \pm 1.5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$.

в твердой фазе при самом высоконапряженном режиме [8, 10].

Полученные результаты указывают на то, что при воздействии СИП перенос атомов следует рассматривать не только как ионное перемешивание, но и как результат действия термодинамических сил, обусловленных наличием больших градиентов концентрации температуры и давления. В этом случае он должен описываться следующим уравнением [11]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\nabla^2 C + \frac{K_P}{P} \nabla^2 P + \frac{K_T}{T} \nabla^2 T \right], \quad (6)$$

где K_T и K_P — термо- и бародиффузионные отношения, P — давление, обусловленное термомеханическими напряжениями (мы пренебрегли членами порядка $\nabla(K_T/T)\Delta T$). Определим вклад каждой из указанных термодинамических сил в общий поток дифундирующих атомов.

Для того чтобы знать $P(x, t)$, необходимо определить величину термомеханических напряжений σ , которые возникают вследствие быстрого радиационного разогрева поверхности. Кроме этого эффекта, причинами образования напряжений могут быть: передача импульса тормозящихся ионов кристаллической решетке; импульс отдачи при тепловом испарении атомов с поверхности; напряжения, обусловленные возбуждением звука при взаимодействии ускоренных частиц со свободными электронами в облучаемой среде, и т. д. Однако оценки показали, что в нашем случае их вклад составляет сотые доли процента и его можно не принимать во внимание.

Величина σ связана с пространственно-временной эволюцией температуры уравнением упругости [11]

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial t^2} = c\rho\alpha \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} - c \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2}, \quad (7)$$

где ν — коэффициент Пуассона; α — коэффициент линейного расширения. При этом могут быть взяты нулевые начальные и граничные условия: $\sigma(x, 0) = \sigma(0, t) = \sigma(\infty, t) = 0$.

Решение уравнения (7) с использованием $T(x, t)$ из уравнения (2) не представляет каких-либо принципиальных трудностей, как и переход от σ к P . Оно было реализовано на ЭВМ в конечно-разностной форме по методике [12] и позволило нам вычислить характерные значения $P(x, t)$, а также определить соотношение диффузионных потоков, обусловленных градиентами концентраций, давления и температуры.

Теперь необходимо рассчитать термо- и бародиффузионное отношения. Согласно [11],

$$K_P = \frac{P(\partial V/\partial C)_{P,T}}{(\partial \mu/\partial C)_{P,T}}, \quad (8)$$

где V — удельный объем на единицу массы, μ — химический потенциал смеси, а производная $(\partial V/\partial C)_{P,T} = \Omega$ представляет собой удельный объем на один атом при постоянных давлении и температуре. В области малых концентраций, т. е. на некотором удалении от границы раздела веществ, химический потенциал может быть описан как функция температуры, давления и концентрации [9]

$$\mu = \Psi(T, P) + k_B T \ln C, \quad (9)$$

k_B — постоянная Больцмана. Поэтому

$$K_P = P \Omega C / k_B T.$$

Термодиффузионное отношение можно определить из данных по теплоте переноса Q , представляющей собой поток тепла, который необходимо потратить на перенос единицы массы вещества за единицу времени через единичную площадку в изотермическом режиме. В соответствии с кинетическими уравнениями Онзагера потоки вещества i и тепла q можно представить следующим образом [11]:

$$i = -L_{11} \nabla \mu - \frac{L_{12}}{T} \nabla T, \quad q = -L_{12} \nabla \mu - \frac{L_{12}}{T} \nabla T, \quad (10)$$

L — кинетические коэффициенты. В связи с тем что для разбавленных растворов $\nabla \mu = (k_B T/C) \nabla T$, а также полагая $i = -D(\nabla C + (K_T/T) \nabla T)$ (справедливость пренебрежения для наносекундного ионного пучка членом с ∇P будет показана ниже), из (10) следует

$$L_{11} = \frac{DC}{k_B T}, \quad \frac{L_{12}}{L_{11}} = Q, \quad K_T = Q \frac{C}{k_B T}.$$

Отсюда, зная K_T , можно найти поток атомов, диффундирующих в поле градиента температуры, вызванном воздействием СИП. К сожалению, в литературе содержится весьма мало сведений по поводу значений Q для конкретных металлов. Тем не менее анализ опубликованного материала показал, что модуль $|Q| = (0.1 \div 0.5) E$, где E — энергия активации диффузии при $\nabla T \rightarrow 0$ [13].

Это дало нам возможность оценить с точностью до порядка соотношение между абсолютными значениями модулей потоков атомов в диффузионной зоне, обусловленных градиентами C , P и T . Например, для композиции Ag—Cu на расстоянии 1 мкм от поверхности через 1 мкс после начала облучения ионами углерода с плотностью тока 100 А/см² эти величины (в отн. ед.) составляют

$$i_C = -D \nabla C \sim 0.1, \quad i_T = \frac{DK_T}{T} \nabla T \sim 10, \quad i_P = -\frac{DK_P}{P} \nabla P \sim 10^{-3}.$$

Таким образом, учитывая, что в случае наносекундных пучков время релаксации температурного поля существенно больше продолжительности облучения, можно считать, что при их воздействии основной вклад в перенос атомов дает диффузионный поток, обусловленный градиентом температуры, а каскадное перемешивание, миграция в поле градиента концентрации в жидкой фазе и т. д. не являются определяющими факторами в установлении концентрационного профиля.

Правда, ситуация меняется при наличии ударной волны. Как показали авторы [13], в области ее фронта на кривой $C(x)$ должен существовать максимум, который перемещается вместе с волной. Подобную картину мы наблюдали экспериментально при плотности тока $j=50 \div 100 \text{ A/cm}^2$ (рис. 2, 3). В случае дальнейшего повышения j максимум исчезает, что, видимо, связано с интенсивным испарением поверхности (рис. 3; при $j > 100 \text{ A/cm}^2$ толщина испарившегося слоя больше, чем глубина, на которой находится максимум), но надежного объяснения его природы пока нет.

Полученные результаты позволяют также объяснить причину сегрегационных явлений под действием наносекундных СИП, в частности, обнаруженное в работе [14] существование максимумов концентрации углерода на кривой $C(x)$ при многократном облучении стали (рис. 2, 6). Полагая, что средняя величина смещения атомов составляет $\sim \sqrt{Dt}$, и взяв характерное время релаксации температурного поля в железе на глубине 0.5 мкм $\tau = 1 \cdot 10^{-6}$ с [15], несложно показать, что среднее расстояние переноса атомов углерода здесь составит ~ 1 мкм, причем в направлении зоны повышенной температуры. Отсюда видно, что каждый новый импульс облучения создает «свой» максимум на глубине ~ 1 мкм и одновременно приводит к испарению слоя толщиной около 0.5 мкм (рис. 3). Таким образом, максимумов не может быть больше двух, а расстояние между ними хорошо согласуется с толщиной испарившегося слоя, что подтверждается экспериментально.

Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о том, что обнаружено гигантское усиление диффузии атомов в металлах под действием наносекундных СИП. Ее коэффициенты оказались на 5–8 порядков больше, чем суммарное значение коэффициентов динамического каскадного перемешивания, термостимулированной и радиационно-ускоренной диффузии при самом высокointенсивном непрерывном облучении.

Основная причина высокой подвижности атомов состоит в том, что облучение приводит к очень неоднородному радиационному разогреву с градиентом температуры $\sim 10^7 \text{ K/cm}$ и вызывает образование интенсивного диффузионного потока. При этом ролью термомеханических напряжений можно пренебречь.

Представляется весьма вероятным наблюдение аналогичного явления в случае облучения поверхности наносекундным лучом мощного лазера или пучком электронов относительно небольших энергий ($< 100 \text{ кэВ}$).

Авторы выражают благодарность О. Х. Асаинову и В. П. Яновскому за помощь в выполнении расчетов и экспериментов.

Литература

- [1] Диденко А. Н., Асаинов О. Х., Кривобоков В. П. и др. ФММ, 1985, т. 60, № 5, с. 931–935.
- [2] Диденко А. Н., Асаинов О. Х., Кривобоков В. П. и др. Поверхность, 1985, № 1, с. 150–155.
- [3] Абов Ю. Г., Иванов Л. И., Заболотный В. Т., Суворов А. Л. Препринт ИТЭФ, № 81. М., 1985. 52 с.
- [4] Кумахов М. А., Комаров Ф. Ф. Энергетические потери и пробеги ионов в твердых телах. Минск, 1979. 320 с.
- [5] Brice D. K. J. Nucl. Mat., 1974, v. 53, N 1, p. 213–219.
- [6] Быстрицкий В. М., Диденко А. Н. Мощные ионные пучки. М.: Энергоатомиздат, 1984. 156 с.
- [7] Lafont A., Bonnet R. Acta Met., 1982, v. 30, N 4, p. 763–774.
- [8] Averback R. S., Peak D., Tompson L. J. J. Appl. Phys., 1986, v. A39, N 1, p. 59–64.

- [9] Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Жуховицкий А. А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Металлургия, 1974. 280 с.
- [10] Белащенко Д. К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат, 1970. 208 с.
- [11] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Гидродинамика. 3-е изд., перераб. М.: Наука, 1986. 736 с.
- [12] Иваных Е. Г. В кн.: Математические методы в термомеханике. Киев: Наукова думка, 1978, с. 137—144.
- [13] Крестелев А. И., Бекренев А. Н. Физ. и хим. обработки материалов, 1985, № 2, с. 58—60.
- [14] Didenko A. N., Asainov O. Kh., Krivobokov V. P. et al. Phys. Stat. Sol. (a), 1985, v. 89, p. 167—172.
- [15] Диценко А. Н., Асаинов О. Х., Кривобоков В. П. и др. В сб.: Физика и технология упрочнения поверхности металлов. Л., 1985, с. 62—46.

Научно-исследовательский
институт ядерной физики при Томском
политехническом институте им. С. М. Кирова

Поступило в Редакцию
17 марта 1987 г.
В окончательной редакции
29 октября 1987 г.