

# Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 6 — 1972

А. И. АКИШИН, Е. В. БЛЮДОВ, С. К. ГУЖОВА, Л. Н. ИСАЕВ,  
В. П. ПЕТУХОВ, В. В. ТРОНОВ

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ МАЛОЙ ЭНЕРГИИ С ПОВЕРХНОСТЬЮ НЕКОТОРЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Исследовалась сравнительная активность воздействия ионов водорода, гелия, азота и кислорода, генерируемых в высокочастотном разряде низкого давления на оптические свойства прессованных порошков окислов  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $ZnAlO_4$  и солей  $BaCO_3$ ,  $BaSO_4$ ,  $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ . Плотность ионного тока составляла  $\sim 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>. Интегральные потоки ионов изменялись от  $10^{17}$  до  $10^{19}$  см<sup>-2</sup>, энергия ионов 5—40 эв. Возможно получение энергии ионов до 600 эв.

В настоящей работе для исследования воздействия интенсивных потоков газовых ионов на поверхность диэлектриков предлагается использовать ионные потоки, существующие в плазме высокочастотного разряда.

Образцы исследовавшихся соединений помещались в пристеночную область положительного столба тлеющего линейного высокочастотного разряда с внешними электродами. Геометрия разрядных трубок и давление удовлетворяли режиму амбиполярной диффузии. Потенциал поверхности твердого тела, граничащего с плазмой, определяется равновесным током электронов и ионов на это тело. Так как подвижность электронов в плазме разряда значительно больше подвижности ионов, равновесный ток устанавливается при отрицательном потенциале поверхности относительно пространства, занятого плазмой. При диффузионном режиме разряда радиус Дебая много меньше длины свободного пробега частиц, поэтому в приповерхностном дебаевском слое ускоряются без соударений все положительные ионы, приобретая энергию, равную в случае однозарядных ионов  $T_i = eU$ , где  $U$  — потенциал плазменного пространства относительно поверхности. Некоторую энергию ион также получает за счет существующего градиента потенциала в плазме разряда, однако этот градиент в наших экспериментах по крайней мере на порядок величины меньше падения потенциала в двойном приповерхностном слое.

Исследованные с помощью многозондовой методики разряды в кислороде, водороде, азоте, гелии при давлении  $\sim 10^{-2}$  мм рт. ст. на частотах 0,5÷50 мГц позволяют получать плотность ионного тока на образцах  $10^{13}$ ÷ $10^{15}$  ион·см<sup>-2</sup> и энергии ионов 5÷40 эв [1]. Полученные параметры превышают предел, достигнутый в известных источниках газовых ионных малых энергий.

Условия на поверхности в наших экспериментах исключают загрязнение углеводородами, т. е. при эвакуации разрядного объема и напуске газа применялись криогенно-сорбционные насосы и фильтры. Таким образом адсорбированный слой на поверхности соответствовал составу плазмы газового в. ч. разряда, который в зависимости от рода газа был следующим:  $90 \div 60\%$  — молекулы рабочего газа,  $10 \div 40\%$  — диссоциированные атомы,  $10^{-3}\%$  — ионы,  $\sim 10^{-5}\%$  — продукты распыления молибденового стекла в электродных областях.

Изменение состояний поверхности ряда прессованных порошкообразных окислов и солей, подвергнутых бомбардировке ионными потоками вышеуказанных параметров, регистрировались с помощью записи оптических спектров отражения на спектрометре СФ-10. Сравнительными опытами установлено, что наблюдаемое потемнение некоторых из исследованных соединений вызывается именно ионным компонентом разряда.

Малознергичные ионы в интервале потоков  $10^{17} \div 10^{19} \text{ см}^{-2}$  дают эффект уменьшения относительного коэффициента отражения  $R_\lambda$  поверхности ряда окислов и солей в области  $\lambda = 3500$ — $11\ 000 \text{ \AA}$ . Величина  $R_\lambda$  после воздействия различных потоков ионов кислорода на поверхность окисла приведена на рис. 1 на примере  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; уменьшение  $R_\lambda$  пропорционально интегральному потоку ионов с энергией  $5 \text{ эв}$  и имеет максимум в фиолетовой области спектра (сплошные кривые). Такой характер изменения отражательной способности поверхности окисла после бомбардировки ионами с энергией  $5 \text{ эв}$  позволяет предположить возникновение поверхностных дефектов поликристаллической структуры, приводящих к образованию центров поглощения квантов с энергией  $1,5 \text{ эв}$ .

С увеличением энергии бомбардирующих ионов до  $30 \div 40 \text{ эв}$  количество этих дефектов возрастает (пунктирная кривая), но наряду с этим увеличивается и потемнение в области более длинных волн,  $\lambda \geq 5000 \text{ \AA}$ . Существенное уменьшение  $R_\lambda$  в этой области при энергии ионов  $\sim 40 \text{ эв}$  характерно также для окислов  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnAlO}_4$  и солей  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ . Кроме того, сравнительное потемнение окислов металлов при воздействии ионов с энергией  $30 \div 40 \text{ эв}$  обратно пропорционально количеству атомов кислорода на один атом металла в молекуле окисла. Это говорит о том, что на поверхности окислов при повышении энергии ионов появляется значительное количество химически восстановленных атомов металлов, ответственных за сероватый цвет окисла, подвергнутого ионной бомбардировке. Стойкость оптических характеристик вышеуказанных солей к воздействию ионов  $30 \div 40 \text{ эв}$  пропорциональна энергии химической связи между атомом металла и кислотным остатком в молекуле соли.

Оцениваемая по интегральному коэффициенту отражения поверхности сравнительная активность ионов кислорода, водорода, азота, гелия при взаимодействии с поверхностью окислов в условиях газоразрядной плазмы обратно пропорциональна первому потенциалу ионизации газа (рис. 2). Интегральный коэффициент отражения  $R_\Sigma$  поверхности ряда исследованных материалов так же, как и для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , уменьшается на  $5$ — $10\%$  от первоначальной величины уже при энергии ионов

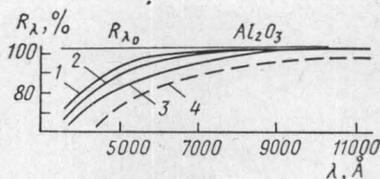


Рис. 1. Относительный спектральный коэффициент отражения  $R_\lambda$  при бомбардировке положительными ионами кислорода с энергией: 1— $10^{18}$ , 2— $5 \cdot 10^{18}$ , 3 и 4— $10^{19} \text{ ион} \cdot \text{см}^{-2}$  ( $\sim 5 \text{ эв}$  и  $\dots 30 \text{ эв}$ ). Относительный коэффициент отражения до бомбардировки ионами  $R_{\lambda 0} = 100\%$

5 эв и интегральном потоке ионов  $10^{17} \text{ см}^{-2}$ . С ростом энергии до 30—40 эв  $R_{\Sigma}$  значительно уменьшается, что связано с возрастанием количества центров поглощения в результате интенсивных физико-химических реакций в поверхностном слое материала.

При давлении  $\sim 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$  и плотности потока бомбардирующих ионов  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$  на поверхности образца существует адсорбированный слой, соответствующий  $\sim 10$  плотно упакованным монослоям [2] и состоящий в основном из молекул и атомов газа. При энергиях  $\sim 5\text{--}10$  эв ионы, падающие на этот слой, прежде всего должны

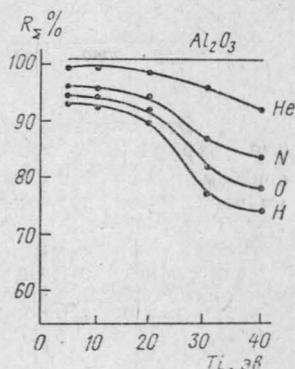


Рис. 2. Относительный интегральный коэффициент отражения  $R_{\Sigma}$  при бомбардировке ионами различных газов в зависимости от энергии ионов; интегральный поток  $10^{19}$  ион  $\cdot \text{см}^{-2}$

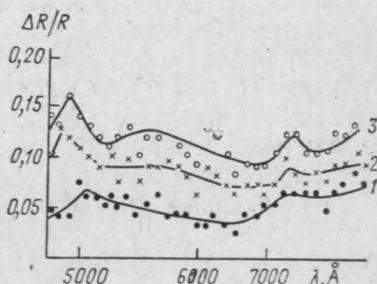
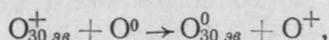


Рис. 3. Спектральное изменение коэффициента отражения  $\Delta R/R_0$  после бомбардировки ионами водорода с энергией 500 эв; интегральный поток ионов: 1 —  $1,4 \times 10^{17}$ ; 2 —  $3,4 \cdot 10^{17}$ ; 3 —  $6,7 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$

испытать упругое рассеяние, что приводит к демонохроматизации потока ионов. Механизм передачи энергии поверхности материала осуществляется в процессе рекомбинации положительных ионов с электронами, образующими отрицательный потенциал поверхности в плазме разряда. При этом поверхность принимает на себя всю энергию ионизации  $E_i$  плюс некоторую долю кинетической энергии  $\Delta T_0$  (до  $0,2 T_0$ ) [3] образовавшегося нейтрального атома при его последующем отражении от поверхности. Таким образом, энергия, передаваемая поверхности ионом с энергией  $\sim 10$  эв, составляет в случае кислорода  $\sim 15$  эв.

При увеличении энергии до 30—40 эв наряду с ростом  $\Delta T_0$  существенную роль могут сыграть неупругие процессы в адсорбционном слое. При кинетической энергии иона  $T_i \geq 2E_i$  необходимо учитывать резонансную перезарядку положительных ионов. Для кислорода, это:



экстраполированное сечение взаимодействия для которой  $\sigma_{01} \sim 10^{16} \text{ см}^2$ , энергетический порог 28 эв [4, 5]. Тогда длина релаксации в существующем адсорбционном слое составляет  $l \sim 1/n\sigma_{01} \sim 10 \text{ Å}$  (здесь  $n = 10^{23} \text{ см}^{-3}$  — объемная плотность адсорбированных атомов и молекул в предположении плотной упаковки). Таким образом, поток ионов кислорода с энергией  $\sim 30$  эв в адсорбированном слое полностью трансформируется в поток нейтральных атомов с той же кинетической энергией и равный ему по величине поток холодных положительных ионов,

также направленный к поверхности. Медленный ионный компонент химически более активен и может, рекомбинируя, вступать в реакции с отрицательными ионами и радикалами поверхности.

Процесс перезарядки в адсорбционном слое характерен для ионов с энергией  $T_i \geq 2E_i$  любого газа, разница только в величине энергетического порога, причем сечение резонансной перезарядки обратно пропорционально  $E_i$ , первому потенциалу ионизации. Эта зависимость в основном объясняет сравнительную активность воздействия ионов различных газов на поверхность материалов (см. рис. 2).

Плазма в. ч. разряда в водороде использовалась также для изучения воздействия протонов с энергией от 50 до 500 эв на диэлектрические материалы. Ионы, идущие из плазмы на поверхность диэлектрика, ускорялись до таких энергий в результате подачи переменного напряжения ( $f=2,5$  мГц,  $U=550$  в) на металлическую подложку диэлектрика. Это известный метод, который используется для в.ч. распыления диэлектриков [6]. Для измерения относительного изменения коэффициента отражения без выноса исследуемых образцов в атмосферу разработана специальная оптическая система. Эта система позволяет следить за изменением отражательной способности образца в диапазоне длин волн от 4000 до 10 000 А.

На рис. 3 приводятся результаты опытов по исследованию влияния величины потока ионов водорода с энергией 500 эв на изменение отражательной способности ZnO. Изменение оптических свойств образца оценивается по величине относительного изменения коэффициента отражения

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_0 - R}{R_0},$$

где  $R_0$  — коэффициент отражения до бомбардировки ионами,  $R$  — коэффициент отражения после бомбардировки ионами. Как следует из экспериментальных результатов (рис. 3), наибольшие изменения в фиолетовой области спектра пропорциональны величине потока ионов. Изменение оптических свойств поликристаллической поверхности при энергиях ионов  $>50$  эв может вызываться как распылением поверхности образца, так и образованием дополнительных дефектов кристаллической структуры диэлектрика.

Наблюдавшееся частичное восстановление отражательной способности материалов при напуске кислорода в камеру свидетельствует о том, что образование дефектов происходит в поверхностном слое диэлектрика и имеет частично обратимый характер.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Акишин А. И., Блюдов Е. В., Гужова С. К., Исаев Л. Н., Соловьев Г. Г., Титов В. И. «Журн. прикладной спектроскопии», 12, № 1, 13, 1970.
2. Филиппов Б. В., Цителов И. М. Аэродинамика разреженных газов. Изд-во ЛГУ, 1969, 1, стр. 30.
3. Валерио Маккисун. «Ракетная техника и космонавтика», 6, № 8, 188, 1968.
4. Stedeford J. V. H., Hasted J. B. Proc. Roy. Soc., A 227, 446, 1955.
5. Gillbody H. B., Hasted J. B. Proc. Roy. Soc., A 239, 334, 1957.
6. Davidse P. D. Vacuum, No. 3, 1966.