

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. СПИВАК, И. Н. ПРИЛЕЖАЕВА и О. И. САВОЧКИНА

**О ПРИРОДЕ ТРАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИОННОЙ  
БОМБАРДИРОВКОЙ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 24 XI 1952)

Исследование механизма этого нового вида травления металлов интересно в связи с тем, что катодное распыление в газовом разряде может применяться как метод, выявляющий структуру металла. Поэтому важно знать, в каких случаях, какая структура и почему возникает на поверхности. В отличие от предшествующих работ (<sup>1, 3-5, 7</sup>), ионное травление образцов производилось нами не в двух-, а в трехэлектродной трубке. В качестве третьего электрода брался исследуемый образец (алюминий). Условия на этом электроде менялись от обычных условий на «зонде», введенном в разряд, до условий, при которых он превращался во второй холодный катод. Это позволило провести в рабочем интервале давлений газа и напряжений достаточно точную оценку плотности ионного тока на распыляемом электроде, что невозможно осуществить в двухэлектродной трубке, где распыляемый электрод всегда является активным катодом. Предварительно образец подвергался рекристаллизации при температуре 500° в течение 5—6 час. и электрополировке. Качество электрополировки контролировалось электронно-микроскопически. Трубка с впаянными электродами прогревалась в печи, а затем несколько раз промывалась газом. Большинство образцов было распылено в аргоне, остальные в неоне. Снималась вольт-амперная характеристика третьего электрода. На характеристике выбиралась та или иная точка, которая определяла режим травления, выдерживаемый в течение определенного времени. Распыленные образцы удалялись из трубки и исследовались в электронном микроскопе по методу оксидных отпечатков. Изменение поверхности, химически не травленной, но подвергшейся ионной бомбардировке, сильно зависит от газоразрядных параметров  $I$ ,  $V$ ,  $p$  и времени обработки в разряде. Все исследованные нами режимы представлены на соответствующих характеристиках ток — напряжение (см. точки).

На рис. 1 представлен ход тока на третий электрод в зависимости от величины напряжения по отношению к аноду. В той части характеристик, где они сохраняют линейный характер, ток на третий электрод является чисто ионным. При этом ускорение ионы получают в слое, окружающем этот электрод, а новые ионы в слое не возникают. Нарушение линейности можно толковать как постепенный переход от режима «зонда» к режиму второго катода.

Произведенные эксперименты показали, что в исследованном диапазоне токов и напряжений распределение областей распыления зависит в

основном от тока. Исследование образцов алюминия приводит к необходимости выделения трех отдельных стадий ионного травления (распыления)\*.

Стадия очистки поверхности ионной бомбардировкой. Первая стадия — это стадия очистки поверхности от тех загрязнений, которые не могут быть удалены другим способом (6). Эта стадия кратковременна и не приводит к разрушению структуры, присутствовавшей на поверхности до обработки ее ионной бомбардировкой в разряде, если взяты небольшие плотности токов (до 100  $\mu\text{A}$ ) и небольшие времена распыления (10—15 мин.).

Стадия ионного травления. Вторая стадия распыления может называться стадией ионного травления, так как возникающие кубические структуры поверхности алюминия ничем не отличаются от фи-

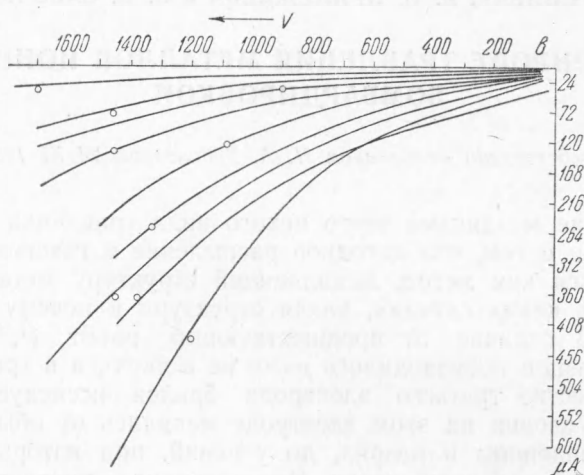


Рис. 1. Диаграмма ток — напряжение для сферического распыляемого электрода

гур химического травления (см. рис. 2 А). При небольших напряжениях (700—900 в) более эффективно изменение плотности тока, чем изменение напряжения. Так, изменение тока от 140 до 170  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  очень существенно: в первом случае на образцах после распыления в течение часа не обнаруживается почти никаких следов распыления, во втором случае получаются очень хорошо выраженные «кубы». В то же время изменение напряжения от 700 до 1400 в при токе в 100—140  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  мало влияет на характер распыления. Типичными в этой стадии ионного травления алюминия являются «кубы», представленные на рис. 2 Б.

Внимательное рассмотрение микрофотографий показывает, что эта стадия катодного распыления алюминия характеризуется не только появлением кубических форм, но и некоторым наличием конусообразных образований, впервые нами выявленных раньше (1). Присутствие на поверхности фигур двух типов указывает на то, что распыление поверхности протекает неравномерно (рис. 3 А).

Стадия образования конусов. Третья стадия возникает при значительном увеличении плотности тока (до 600—800  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) и напряжения (от 1200 в и выше). Поверхность покрывается конусами, кубов нет совсем (см. рис. 3 Б).

Представления о механизме травления ионной бомбардировкой, развивавшиеся ранее (1, 3, 6, 7), недостаточны.

\* А. Б. Шехтер обратила внимание (2) на то, что ионное травление в разряде должно быть связано с наблюдаемыми процессами изменения поверхности катализаторов.

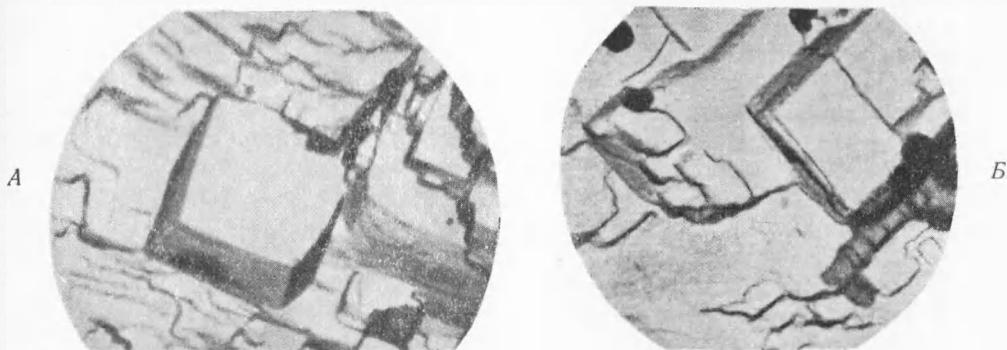


Рис. 2 Кубические фигуры травления,  $V = 1460$  в. А —  $i = 260 \text{ } \mu\text{a}/\text{cm}^2$ ,  
 $p = 7 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст., время распыления 1 час; Б —  $i = 230 \text{ } \mu\text{a}/\text{cm}^2$ ,  
 $p = 6,3 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст., время распыления 1 час.  $\times 8000$

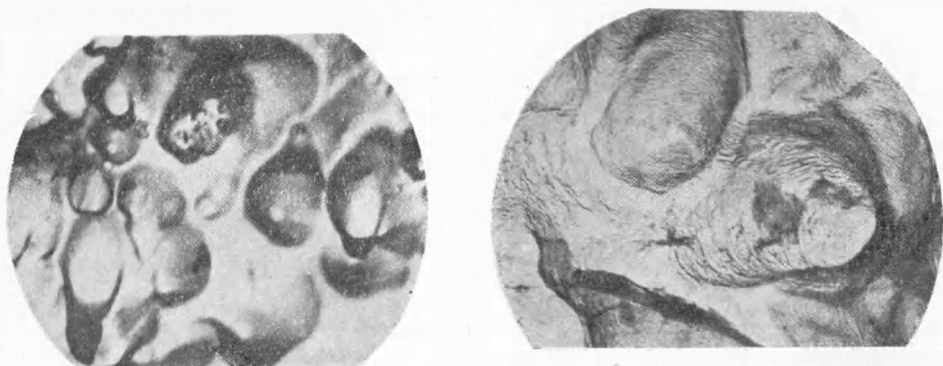


Рис. 4

Рис. 3. Микрокристаллы алюминия, возникшие при распылении.  $\times 8000$ .  $V = 1210$  в,  
 $i = 800 \text{ } \mu\text{a}/\text{cm}^2$ ,  $p = 3 \cdot 10^{-1}$  мм рт. ст., время распыления 2 часа

ибо учитывалось лишь протекание процесса разрушения, без рассмотрения обратного процесса, а именно процесса конденсации из паров металла. В свете прежних представлений непонятно появление двух совершенно различных структур: кубов или конусов, и ряда переходных формирований. Так, если видеть причину формирования конусов в возникновении микродуг<sup>(3)</sup>, то непонятно, почему образование конусов наблюдалось только на легкоплавких металлах. Следует обязательно учесть, что металл содержит большое количество кислорода в виде оксидов и других соединений, которые должны в разряде разлагаться под ударами бомбардирующих частиц. Распыление необезгаженного металла в атмосфере инертного газа может протекать в присутствии примесей кислорода. В работах<sup>(8-12)</sup> показано, что ионные и металлические кристаллы следуют разным законам роста и растворения и характеризуются различными равновесными плоскостями. Как показано<sup>(8, 11, 12)</sup>, для ионных кристаллов типа NaCl на формах роста и растворения должны присутствовать плоскости куба (001). В противоположность этому, на формах роста и растворения металлических кристаллов с кубической гранецентрированной решеткой (сюда относятся Al, Ni, Cu и др.) должны в первую очередь присутствовать октаэдрические плоскости (111), так как они наиболее выгодны энергетически. Парадоксальное на первый взгляд явление, что при химическом травлении алюминия смесью соляной кислоты с метиловым спиртом наблюдаются кубические фигуры, ограниченные плоскостями (001), и отсутствуют плоскости (111), Странский и Маль<sup>(13)</sup> объясняют непрерывным возникновением на поверхности металлического кристалла в процессе химической реакции пленки оксида алюминия. Эта пленка оксида имеет в данном случае структуру ионного кристалла. Разрушение металлического кристалла, таким образом, идет по плоскостям ионного кристалла, т. е. по граням куба. Эту гипотезу Маль и Странский<sup>(14)</sup> подтвердили экспериментально, протравив алюминий парами соляной кислоты при отсутствии кислорода.

Как показала настоящая работа, распыление алюминия при плотностях тока 100—250  $\mu\text{a}/\text{cm}^2$  и напряжении 900—1700 в приводит к преимущественному разрушению по плоскостям куба. В других работах, проведенных в нашей лаборатории, определенные плоскости выявлялись и у никеля. А. М. Шемаев, А. И. Фример и И. И. Сильвестрович<sup>(3)</sup>, повидимому, наблюдали аналогичное явление на Ta, Mo и W в режиме, названном ими травлением металла при переменном давлении. Практически дело сводилось к распылению при малых плотностях тока. Как мы видим из рис. 2, при распылении алюминия при малых плотностях тока наблюдается распыление по плоскостям куба. С точки зрения кинетической теории кристалла последнее можно объяснить только образованием на поверхности в процессе распыления, благодаря наличию кислорода, ионного кристалла и стабилизации, таким образом, плоскостей, свойственных этому кристаллу. Формирование конусов при больших плотностях тока (рис. 3 Б) характеризуется возникновением октаэдрических плоскостей (111); именно эти плоскости и должны, согласно теории, ограничивать металлический кристалл с кубической гранецентрированной решеткой.

Очевидно, таким образом, что происходит формирование микрокристаллов из паров металла. Мало того, можно объяснить не только причину появления кубов и конусов, но и характер микроструктуры, покрывающей конуса (рис. 3 Б). В самом деле, в результате конденсации атомов на поверхности конуса и их последующей возгонки под ударами ионов на поверхности должны удержаться только частицы, занимающие места с наибольшей работой испарения. По этой причине гладкие кристаллические поверхности, как правило, переходят в ступенчатые, на которых работа отделения частиц больше<sup>(15)</sup>.

Следовательно, структурные превращения при ионном травлении связаны с процессами возгонки металла и его конденсацией и могут быть объяснены современной теорией формирования ионного и металлического кристалла.

Мы благодарны акад. П. А. Ребиндеру за интерес к работе и ее обсуждение.

Физический факультет  
Московского государственного университета  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
15 IX 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. В. Спивак, И. Н. Прилежаева, Э. А. Груз, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, № 4, 409 (1951). <sup>2</sup> А. Б. Шехтер, там же, 15, № 4, 474 (1951); С. З. Рогинский, Общее собрание АН СССР, 1946, стр. 45; А. Б. Шехтер, И. И. Третьяков, ДАН, 66, 231 (1949). <sup>3</sup> А. М. Шемаев, А. И. Фример, И. И. Сильвестрович, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, № 4, 413 (1951). <sup>4</sup> D. M. Cutcheon, J. Appl. Phys., 20, 414 (1949). <sup>5</sup> P. Grivet, в книге Metallurgical Applications of the Elect. Microscope, 1950, стр. 19. <sup>6</sup> К. А. Мичурина, И. Н. Прилежаева, Г. В. Спивак, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, № 4, 418 (1951). <sup>7</sup> Th. Baum, Z. f. Phys., 40, 687 (1927). <sup>8</sup> I. N. Stranski, Z. phys. Chem., B, 17, 127 (1932). <sup>9</sup> S. Voimer, Kinetik d. Phasenbild., 1936. <sup>10</sup> W. Kossel, Leipziger Vorträge, 17 (1928). <sup>11</sup> I. N. Stranski, Z. phys. Chem., B, 38, 451 (1937). <sup>12</sup> I. N. Stranski, Z. f. Kristal., 78, 373 (1931). <sup>13</sup> H. Mahl, I. N. Stranski, Z. phys. Chem., B, 51, 319 (1942). <sup>14</sup> H. Mahl, I. N. Stranski, ibid., B, 52, 257 (1942). <sup>15</sup> Новые исслед. по кристаллографии и кристаллохимии, Сборн. № 1 под ред. проф. Г. Б. Бокий, М., 1950.