

УДК 537.568

## РАСПЫЛЕНИЕ МЕТАЛЛА БЫСТРЫМИ МНОГОЗАРЯДНЫМИ ИОНАМИ

Ю. В. Мартыненко, Ю. Н. Явлинский

Предложен новый механизм распыления металла быстрыми многозарядными ионами в результате возбуждения электронной подсистемы. Ионы поверхности в области возбуждения могут набрать энергию в электрическом поле двойного слоя, превышающую энергию связи.

1. Распыление металлов быстрыми многозарядными ионами, для которых неупругие потери энергии преобладают над потерями при атомных столкновениях, происходит в результате возбуждения электронной подсистемы. Этот факт установлен в экспериментах на мелкодисперсных металлических мишенях [1], в которых наблюдались коэффициенты распыления  $S \sim 10^4$  ат./ион, на несколько порядков превышающие коэффициенты, ожидаемые при каскадном механизме распыления. На новый механизм распыления указывает также энергетическая зависимость коэффициента распыления [2]. В то же время для крупнозернистых металлов коэффициенты распыления несущественно отличаются от предсказываемых каскадной теорией. Поэтому из экспериментальных данных сейчас нельзя сделать вывод о роли неупругих процессов в распылении крупнозернистых металлов быстрыми многозарядными ионами.

В данной статье предлагается новый механизм распыления за счет передачи энергии возбужденных электронов поверхностным ионам металла, которые приобретают энергию в результате ускорения в электрическом поле двойного слоя.

Поскольку в единственных экспериментах [3] по данному вопросу использовались осколки деления Cf, а мишенью служило золото, в изложении удобнее обращаться к этому случаю.

Осколок деления (масса 80—100 нуклонов, энергия 80—100 Мэв) движется в металле со скоростью  $\sim 10^9$  см/с, причем его удельные потери составляют  $(dE/dx)_e \approx 2 \div 3$  кэВ/Å. Поэтому вблизи траектории выделяется большая плотность энергии, которая почти целиком сосредоточена в возбужденных электронах. Потери энергии осколка, связанные со столкновениями с ядрами решетки, составляют всего несколько процентов от полных потерь и проявляются в конце его пробега (равного  $\sim 10^{-4}$  см). Радиус первоначальной области  $r_0$ , в которой выделяется энергия осколка, определяется длиной пробега возбужденных электронов. Величина  $r_0 = 10$  Å [4] мало меняется для различных металлов.

Электрон-электронное взаимодействие в горячей области характеризуется временами  $\sim 10^{-16}$  с, значительно меньшими, нежели время остывания электронов за счет теплопроводности  $r_0^2/\chi \sim 10^{-15}$  с и время передачи энергии электронов атомам решетки  $\sim 10^{-12}$  с. Поэтому, возбужденные электроны успевают термализоваться и, поскольку их начальная температура превышает энергию Ферми  $T_0 \gg \epsilon_F$ , их можно считать максвелловскими.

Начальная температура такого квазиравновесного электронного газа может превышать потенциалы ионизации ионов решетки. Использование уравнения Саха в этом случае позволяет определить средний заряд ионов, а также кон-

центрацию электронов в горячей области. Как показано в [4], зависимость величины среднего заряда  $z(T)$  от температуры можно с хорошей точностью аппроксимировать выражением

$$z(T) = \begin{cases} T/T_*, & T \geq T_*, \\ z_0, & T < T_*, \end{cases} \quad (1)$$

$T_*$  — характерная температура, вообще говоря, разная для каждого металла. Обычно эта величина находится в довольно узком интервале  $5 \text{ эВ} \leq T_* \leq 10 \text{ эВ}$ ;  $z_0$  — заряд иона при  $T=0$ . Начальный заряд  $z(T_0)$ , а также начальная температура  $T_0$  (обычно  $T_0 \approx 15-25 \text{ эВ}$ ) определяются полной энергией электронной подсистемы [4]. При  $t=0$  радиус горячей области порядка длины пробега электронов, однако по мере распространения тепла радиус увеличивается, температура электронов падает, а их длина пробега вплоть до  $T \sim \epsilon_F$  меняется мало. Поэтому зависимость  $T(r, t)$  можно определять из уравнения теплопроводности, решение которого с учетом заполнения дырок в электронных оболочках ионов металла имеет вид [4]

$$T(r, t) = T_0 (1 + 2\chi t/r_0^2)^{-1/2} \exp\left[-\frac{r^2}{2(r_0^2 + 2\chi t)}\right]. \quad (2)$$

Величина температуропроводности  $\chi$  в интервале  $10 \text{ эВ} \leq T \leq 60 \text{ эВ}$  может быть принята  $\approx 3 \text{ см}^2/\text{с}$ .

2. На границе металла с вакуумом плотность ионов убывает резко, а пространственное распределение электронов не совпадает с профилем ионов, что приводит к образованию двойного слоя. Задача о двойном слое на поверхности металла при низкой температуре  $T \ll \epsilon_F$  в рамках модели Томаса—Ферми была решена Я. И. Френкелем в 1928 г. [5]. Профиль электронной плотности вне металла оказался пропорциональным  $\propto x^{-6}$ , где  $x$  — расстояние от последнего ряда ионов, нормированное на длину Дебая в толще металла. Такой результат соответствует предположению о том, что средняя энергия электрона равна его средней кинетической энергии. Учет электрон-электронного взаимодействия, которое по порядку величины равно полной энергии электрона, является чрезвычайно трудной задачей, не решенной до сих пор для плотностей, характерных для металла. В частности, дираковская поправка к потенциалу Томаса—Ферми для многих металлов приводит к абсурдным результатам. По-видимому, только правильный учет электрон-электронного взаимодействия в рамках модели Томаса—Ферми может привести к экспоненциально спадающему профилю электронной плотности вне металла.

Однако если температура электронного газа  $T \geq \epsilon_F$ , электрон-электронное взаимодействие мало по сравнению с кинетической энергией электронов и подход Френкеля к описанию двойного слоя на поверхности вполне допустим. Учитывая, что давление электронного газа [6]

$$P \approx n \sqrt{T^2 + 0.16\epsilon_F^2} \approx nT, \quad (3)$$

можно получить величину электрического поля, препятствующего уходу электронов из металла

$$E \approx 3\sqrt{nT}, \quad (4)$$

а также силу, действующую на ионы поверхностного слоя

$$F = eE = 3e\sqrt{nT}. \quad (5)$$

Энергия связи атома в металле  $U$  определяется как разность энергии, приходящейся на один атом в решетке твердого тела, и энергии ионизации изолированного атома  $I$  (см., например, [7])

$$U = e_k + e_i + e_A + e_{\text{ион}} - I, \quad (6)$$

где  $e_k$  — кинетическая энергия электронов проводимости, отсчитанная от дна зоны;  $e_i$  — электростатическая энергия взаимодействия между ионами, ионами

и электронами, а также между электронами;  $\epsilon_A$  — обменная энергия электронов проводимости;  $\epsilon_{\text{ион}}$  — энергия взаимодействия внутренних оболочек, кроме их электростатического отталкивания, которое вошло в  $c_i$ . Если в металле на один атом приходится несколько электронов проводимости, то  $I$  — сумма потенциалов ионизации всех электронов, попадающих в зону проводимости.

При низкой температуре  $T \ll \epsilon_F$  средняя кинетическая энергия равна  $\epsilon_k = (3/5) \epsilon_F$ , а с ростом температуры [6]

$$\epsilon_k = (3/2) [T^2 + (2\epsilon_F/5)^2], \quad (7)$$

причем можно считать, что все остальные составляющие энергии электронов либо вообще не зависят, либо слабо зависят от температуры электронного газа. Величина энергии связи может быть записана (по абсолютной величине) следующим образом:

$$U(T) = U_0 + (3/5) \epsilon_F - (3/2) [T^2 + (2\epsilon_F/5)^2], \quad (8)$$

где  $U_0 = U(0)$ . Выражение (8) дает правильное значение энергии связи при  $T=0$ , а также учитывает тот факт, что наличие сильно возбужденных электронов нарушает равновесие сил, удерживающих поверхностный атом в кристаллической решетке. Величина  $U_0$  может быть определена из экспериментальных данных по испарению металлов [8]. С повышением температуры электронного газа энергия связи поверхностного атома уменьшается, а при

$$T_k = \sqrt{(4/9) U_0^2 + (8/15) U_0 \epsilon_F} \quad (9)$$

обращается в нуль. Начальная температура  $T_0$  в горячем пятне существенно превышает величину  $T_k$ , и в течение некоторого конечного времени

$$t_k = (r_0^2/2\chi) [(T_0/T_k)^2 - 1] \quad (10)$$

движение поверхностного иона в электрическом поле двойного слоя не ограничивается возвращающей силой.

3. Учитывая (5), уравнение движения поверхностного иона с зарядом  $z$  можно записать в виде

$$\ddot{x} = (3e/M) z^{3/2} \sqrt{n_0 T}, \quad (11)$$

где  $n_0$  — плотность электронного газа металла при низкой температуре  $T \ll \epsilon_F$ ,  $M$  — масса иона. Интегрируя (11) с использованием (2), можно получить скорость иона, находящегося в горячем пятне

$$\dot{x}(t) = \frac{3e \sqrt{n_0}}{MT_*} \int_0^t dt' T^2(t') = \frac{3e \sqrt{n_0} r_0^2 T_0^2}{2\chi M T_*^{3/2}} \left\{ \text{Ei} [-(r/r_0)^2] - \text{Ei} \left[ -(r/r_0)^2 \left( \frac{2\chi t}{r_0^2} + 1 \right)^2 \right] \right\}, \quad (12)$$

Ei — интегральная показательная функция. С помощью (12) определяется энергия  $W$ , приобретаемая поверхностным ионом за время  $0 \leq t \leq t_k$ , когда отсутствует сила связи. Хотя форма потенциальной ямы  $U(r)$ , в которой находится ион, неизвестна, модельные оценки показывают, что энергия, набираемая ионом в двойном слое при  $t \geq t_k$ , мала и ею можно пренебречь. Тогда

$$W = M \dot{x}^2(t_k)/2 = W_0 \Phi(r/r_0), \quad (13)$$

$$W_0 \approx 0.14 \frac{e^2}{\chi^2 M T_* n_0} \left( \frac{dE}{dx} \right)_*^2 \ln^2(T_0/T_k), \quad (14)$$

$$\Phi(r/r_0) = \ln^{-2}(T_0/T_k) \{ \text{Ei} [-(r/r_0)^2] - \text{Ei} [-(r/r_0)^2 (T_0/T_k)^2] \}. \quad (15)$$

Если энергия  $W_0 \geq U_0$ , то ион, находящийся на оси цилиндрической области возбуждения, покинет металл и даст вклад в распыление. Пространственная

зависимость приобретенной энергии  $\Phi(r/r_0)$  в интервале  $0 \leq r/r_0 \leq 2$  довольно хорошо аппроксимируется выражением

$$\Phi(r/r_0) \approx [1 + (2/3)(r/r_0)^2]^{-1}. \quad (16)$$

Таким образом, удаляются атомы поверхностного слоя металла, находящиеся на расстоянии  $r \leq r_i = r_0 [(3/2)(W_0/U_0 - 1)]^{1/2}$  от оси цилиндрической области, для которых  $W > U_0$ . Атомы, расположенные на расстоянии, большем  $r_i$  от оси области, не дают вклада в распыление. Поскольку ионы второго слоя не могут приобрести энергию  $W > U_0$ , коэффициент распыления равен

$$S = (3/2) \pi r_0^2 [(W_0/U_0) - 1] N^{1/2}. \quad (17)$$

Распыление металлов носит пороговый характер, поэтому необходимо, чтобы неупругие потери энергии  $(dE/dx)_e$  превышали некоторую пороговую величину  $(dE/dx)_i$ , при которой  $W_0 = U_0$ . Если же  $W_0 \gg U_0$ , то  $S \propto W_0 \propto (dE/dx)_e$ . Для осколка деления Cf в золоте, у которого  $(dE/dx)_e \approx 2.4$  кэВ/Å,  $S \approx 17$  ат./осколок, а пороговое значение  $(dE/dx)_i = 2.1$  кэВ/Å. Полученная величина  $S$  близка к наблюдаемой экспериментально [3], но ввиду неопределенности параметров, входящих в теорию, и погрешностей эксперимента в настоящее время нельзя достоверно констатировать распыление крупнозернистых металлов вследствие неупругих потерь энергии. Это усугубляется тем обстоятельством, что в реальных случаях  $W_0$  относительно мало превышает  $U_0$ .

Угловое распределение распыляемых атомов в предложенном механизме должно быть узконаправленным вблизи нормали к поверхности с угловой шириной

$$\Delta\varphi \sim \sqrt{\Theta_0 / (W_0 - U_0)}, \quad (18)$$

где  $\Theta_0$  — температура мишени. Для рассмотренного случая распыления золота  $\Delta\varphi \sim 25^\circ$ .

Предложенный механизм распыления металла быстрыми многозарядными ионами в условиях современного эксперимента дает значения коэффициента распыления, близкие к тем, которые получаются из каскадной теории. В то же время в области энергии налетающей частицы, где  $(dE/dx)_{\text{яд}}$  убывает с ростом энергии, а  $(dE/dx)_e$  растет, имеется различие энергетической зависимости коэффициента распыления в предложенной модели и в каскадной теории. Поэтому наиболее показательны были бы эксперименты по определению зависимости коэффициента распыления быстрыми многозарядными ионами от энергии.

#### Литература

- [1] Александров В. М., Баранов И. А., Кривохатский А. С., Тутин Г. А. Атомная энергия, 1972, т. 33, № 4, с. 821—824.
- [2] Александров В. М., Бабаджанянц Н. В., Баранов И. А. и др. Атомная энергия, 1975, т. 38, № 1, с. 47—49.
- [3] Цепелевич С. О., Баранов И. А., Обнорский В. В., Александров В. М. Тез. докл. 36-го совещ. по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра. Л.: Наука, 1986, с. 402.
- [4] Мартыненко Ю. В., Явлинский Ю. Н. Атомная энергия, 1987, т. 62, № 2, с. 80—83.
- [5] Гамбош П. Статистическая теория атома и ее применение. М.: ИЛ, 1951, с. 338—341.
- [6] Мартыненко Ю. В., Явлинский Ю. Н. ДАН СССР. Сер. физ., 1983, т. 270, № 1, с. 88—91.
- [7] Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.: ГИФМЛ, 1963, с. 39—41.
- [8] Свойства элементов. Физические свойства / Под редакцией Самсонова Г. В. М.: Металлургия, 1976, с. 178, 229.

Поступило в Редакцию  
14 апреля 1987 г.