

01,07,08

Возгонка ионов металла поверхностным кильватерным потенциалом

© Н.П. Калашников

Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
Москва, Россия

E-mail: kalash@mephi.ru

Поступила в Редакцию 11 июля 2024 г.

В окончательной редакции 14 июля 2024 г.

Принята к публикации 1 октября 2024 г.

На примере коронного разряда рассматривается взаимодействие пучка заряженных частиц с металлической поверхностью, которое приводит к распылению вещества электрода. При движении быстрой заряженной частицы вблизи и через конденсированное состояние возникают флуктуации электронной плотности металлического электрода, которые приводят к возникновению поверхностного кильватерного потенциала (поверхностных плазмонов). В работе получено выражение для сечения распыления атомов электрода под действием поверхностного кильватерного потенциала, возбужденного при движении заряженной частицы вблизи металлической поверхности. Показано, что результат распыления зависит от величины заряда и энергии бомбардирующей частицы. Отмечается, что возбуждения поверхностных плазмонов играют важную роль, когда угол скольжения падающих заряженных частиц на поверхность металла становится малым. Оценивается величина коэффициента распыления при взаимодействии электронного пучка с поверхностью серебра.

Ключевые слова: коронный разряд, металлическая поверхность, неупругое рассеяние, возбуждение поверхностных плазмонов, сублимация металла.

DOI: 10.61011/FTT.2024.10.59070.191

1. Постановка проблемы

Для создания наноразмерных элементов в современных технологиях применяют процессы, связанные с электрическими разрядами [1]. При получении объектов с размерами порядка долей нанометров используют коронный разряд [2,3]. При коронном разряде наблюдается испарение вещества электрода, на что указывает появление углубления на месте соприкосновения шнура плазмы с поверхностью электрода [4–6]. Выяснение природы перехода атомов электродов в газообразное состояние удобнее рассматривать на примере коронного разряда [6] в силу небольших энергий (порядка десятка keV). В данной статье предложена теоретическая модель распыления металла. Показано, что причиной аномальной эмиссии атомов могут являться взаимодействие атомов плоской поверхности металла с поверхностным кильватерным потенциалом [7–10], возбуждаемым падающими заряженными частицами коронного разряда.

Рассмотрим прохождение быстрой заряженной частицы через границу раздела вакуум-твердое тело. При движении быстрой заряженной частицы вблизи и через твердое тело возникают флуктуации электронной плотности, которые порождают кильватерный потенциал, связанный с прохождением быстрой заряженной частицы вблизи поверхности твердого тела. При реализации коронного разряда в воздухе возникает напряженность электрического поля (порядка нескольких десятков kV/cm). Обычно один из электродов делается в виде иглы, второй представляет собой металлическое

кольцо, что схематически представлено на рис. 1. При напряженности электрического поля E выше некоторой критической величины начинается ионизация окружающего воздуха. Частицы коронного разряда (электроны или положительные ионы, в зависимости от направления электрического поля, приложенного к электродам) бомбардируют поверхность иглы. Следует отметить, что бомбардирующие частицы падают под скользящим углом к поверхности иглы.

Предлагаемая модель процесса заключается в следующем. За счет кулоновского взаимодействия падающих заряженных частиц коронного разряда с электронным газом металлической иглы эти частицы возбуждают собственные колебания плотности электронного газа электрода-эмиттера, как объемные, так и поверхностные. Среди них локализованные на поверхности колебания — т.н. поверхностные плазмоны (ПП), связанные электрон-фотонные моды (поверхностные плазмон-поляритоны) [11–13], а также объемные колебания элек-

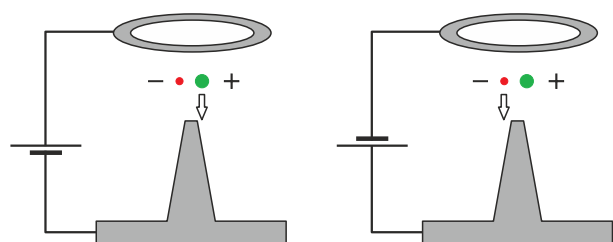


Рис. 1. Схема коронного разряда.

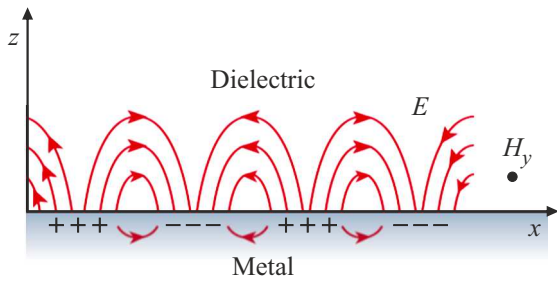


Рис. 2. Поверхностные плазмоны на плоской поверхности.

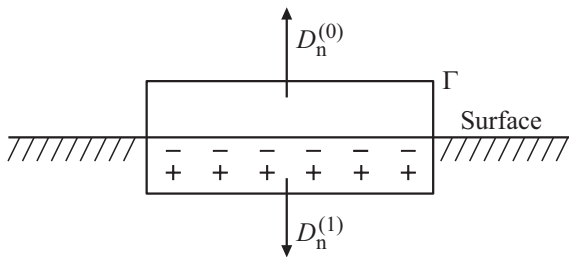


Рис. 3. Непрерывность вектора электрического смещения на поверхности металла электрода-эмиттера.

тронного газа (объемные плазмоны) [12,14], называемые кильватерным потенциалом (рис. 2). Бомбардирующая электрод заряженная частица за счет кулоновского взаимодействия возбуждает поверхностный кильватерный потенциал (ПКП) [12].

В работе [12] рассмотрена теория возбуждения ПКП на металлической поверхности с характерной частотой ω_s . Рассмотрим замкнутый контур Γ , содержащий часть поверхности металла (электрода-эмиттера) с электронным газом, внутри которого отсутствуют свободные заряды (рис. 3).

Интеграл от вектора электрического смещения \vec{D} по замкнутому контуру Γ равен нулю: $\oint D_n dS = 0$. Полагая в вакууме для нормальной компоненты вектора электрического смещения $D_n = D_n^0$, а в металле $D_n = D_n^1$, можно записать следующее равенство: $D_n^0 + D_n^1 = 0$, или $\epsilon_0 E_n + \epsilon_1 E_n = 0$, где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума $\epsilon_0 = 1$ и $\epsilon_1 = 1 - \omega_p^2/\omega_s^2$ (где ω_p — плазменная частота) — диэлектрическая проницаемость металла [10]. Таким образом, получаем

$$\epsilon_0 + \epsilon_1 = 0, \text{ или } 1 + (1 - \omega_p^2/\omega_s^2) = 0.$$

Отсюда находим собственную частоту колебаний ПП: $\omega_s = \omega_p/\sqrt{2}$ [11]. ПКП взаимодействуют с ионом кристаллической решетки электрода-эмиттера. Наша задача — оценить энергию этого взаимодействия и показать, что ее хватает для вырывания иона из металла ($\hbar\omega_s > E_b$, где E_b — энергия связи иона в решетке металлического материала).

2. Возбуждение динамического поверхностного кильватерного потенциала

В работе [12] была получена общая формула для динамического поверхностного кильватерного потенциала в случае, когда быстрая частица с зарядом e и массой m движется со скоростью \vec{v} по отношению к поверхности металла. Распределение Z_2 внешних зарядов

$$\rho_{\text{ext}}(\vec{r}_2, t_2) = Z_2 e \cdot \delta(\vec{r}_2 - \vec{v}t_2),$$

находящихся в точке \vec{r}_2 в момент времени t_2 , приводит к созданию потенциала $\phi_{\text{eff}}(\vec{r}_1, t_1)$ в точке \vec{r}_1 в момент времени t_1 :

$$\phi_{\text{eff}}(\vec{r}_1, t_1) = \int d\vec{r}_2 \int dt_2 W(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t_1 - t_2) \cdot \rho_{\text{ext}}(\vec{r}_2, t_2),$$

где $W(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t_1 - t_2)$ — функция отклика, которая удовлетворяет интегральному уравнению (рис. 4)

$$W(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t_1 - t_2) = v(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t_1 - t_2) + \int W(\vec{r}_1, \vec{r}_3; t_1 - t_3) P(\vec{r}_3, \vec{r}_4; t_3 - t_4) \times v(\vec{r}_4, \vec{r}_2; t_4 - t_2) \int d\vec{r}_3, dt_3 \int d\vec{r}_4, dt_4,$$

где кулоновский потенциал $v(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t_1 - t_2)$ имеет вид

$$v(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t_1 - t_2) = \frac{Z_2 e}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \cdot \delta(t_1 - t_2),$$

а функция поляризации [13] $P(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t_1 - t_2)$ записывается в виде

$$P(\vec{q}_1, \vec{q}_2; \omega) = -\frac{\vec{q}_1 \vec{q}_2}{m\omega^2} \cdot n(q_1 + q_2).$$

Здесь $n(q)$ — фурье-образ электронной плотности.

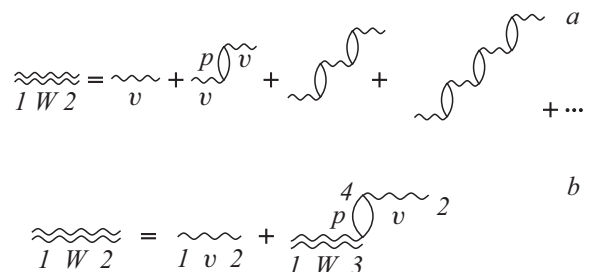


Рис. 4. Диаграмма для расчета функции отклика W : а) уравнение для W в виде бесконечного ряда, б) уравнение для W в виде уравнения Дайсона. Отдельная петля соответствует однократной поляризации (P), одинарная волнистая линия — кулоновскому потенциалу (v), а двойная волнистая линия — функции отклика (W). Цифрами обозначены: 1 — начальное, 2 — конечное, 3 и 4 — промежуточные состояния.

Предполагая, что электронная плотность имеет ступенчатый вид — $n(\vec{r}) = n_0\theta(z)$, где

$$\theta(z) = \begin{cases} 1 & \text{внутри объема металла } (z > 0) \\ 0 & \text{вне объема твердого тела } (z < 0) \end{cases},$$

можно получить решение интегрального уравнения для функции динамического отклика W [15]:

$$W(\vec{r}_1 - \vec{r}_2; t_1 - t_2) = \frac{Z_2 e}{[(\vec{\rho}_1 - \vec{\rho}_2)^2 + (z_1 - z_2)^2]^{1/2}} \delta(t_1 - t_2) \quad (1)$$

$$- \frac{Z_2 e}{[(\vec{\rho}_1 - \vec{\rho}_2)^2 + (z_1 - z_2)^2]^{1/2}} \times \omega_p \sin[\omega_p(t_1 - t_2)] \cdot \theta(t_1 - t_2)\theta(z_1) \quad (2)$$

$$+ \frac{Z_2 e}{[(\vec{\rho}_1 - \vec{\rho}_2)^2 + (|z_1| + |z_2|)^2]^{1/2}} \times \omega_p \sin[\omega_p(t_1 - t_2)]\theta(t_1 - t_2)\theta(z_1) \quad (3)$$

$$- \frac{Z_2 e}{[(\vec{\rho}_1 - \vec{\rho}_2)^2 + (|z_1| + |z_2|)^2]^{1/2}} \times \omega_s \sin[\omega_s(t_1 - t_2)]\theta(t_1 - t_2), \quad (4)$$

где $\vec{r} = (\vec{\rho}, z)$.

В полученном выражении первое слагаемое (1) соответствует кулоновскому взаимодействию, слагаемое (2) описывает взаимодействие за счет возбуждения внутриобъемных плазмонов, слагаемое (3) определяет взаимодействие, возникающее при отражении внутриобъемного плазмона от поверхности, слагаемое (4) соответствует взаимодействию, возникающему при возбуждении поверхностного плазмона с энергией $\hbar\omega_s = \hbar\omega_p/\sqrt{2}$. Подставляя полученное выражение для динамического отклика $W(\vec{r}_1 - \vec{r}_2; t_1 - t_2)$ в уравнение

$$\varphi_{\text{eff}}(\vec{r}_1, t_1) = \int d\vec{r}_2 \int dt_2 W(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t_1 - t_2) \cdot \rho_{\text{ext}}(\vec{r}_2, t_2),$$

можно вычислить динамический поверхностный потенциал φ_{eff} .

Рассмотрим случай, когда заряженная частица падает на поверхность металла под углом θ к нормали (рис. 5). При этом имеем

$$\rho_{\text{ext}}(\vec{r}_2, t_2) = Z_2 e \cdot \delta(\vec{r}_2 - v\vec{t}_2); \quad \vec{v} = (0, v \cdot \sin \theta, v \cdot \cos \theta).$$

В дальнейшем используются цилиндрические координаты (ξ_+, ρ_+) и (ξ_-, ρ_-) , определяемые выражениями

$$\xi_+ = -z \cos \theta + y \sin \theta, \quad \rho_+^2 = x^2 + \eta_+^2,$$

где $\eta_+ = -z \cdot \sin \theta - y \cdot \cos \theta$;

$$\xi_- = -z \cos \theta - y \sin \theta, \quad \rho_-^2 = x^2 + \eta_-^2,$$

где $\eta_- = -z \cdot \sin \theta - y \cdot \cos \theta$.

Используя цилиндрические координаты, можно записать явное выражение для динамического поверхностного потенциала φ_{eff} как функцию от (ξ_{\pm}, ρ_{\pm}) . Запишем

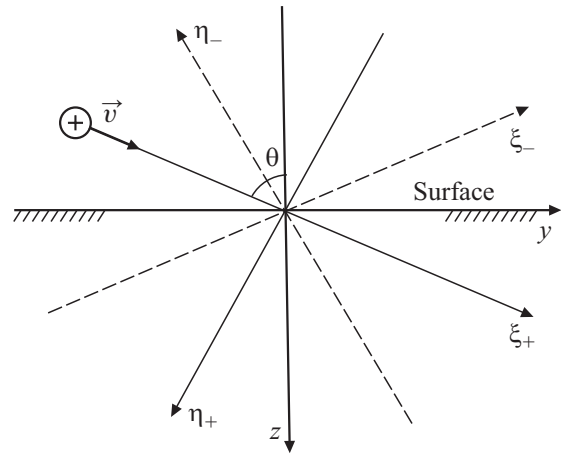


Рис. 5. Расположение координат. Заряженная частица движется в направлении ξ_+ ($\vec{v} \parallel O\xi_+$).

выражение для φ_{eff} в виде двух частей: первая часть соответствует поверхностному плазмону, создаваемому заряженной частицей до проникновения в твердое тело (в металл) ($t_2 < 0$), а вторая часть соответствует поверхностному плазмону, создаваемому заряженной частицей после проникновения заряженной частицы в твердое тело (металл) ($t_2 > 0$).

3. Потенциал поверхностного плазмона до проникновения заряженной частицы в твердое тело

Поверхностный потенциал плазмона до проникновения заряженной частицы в твердое тело можно записать в виде (для простоты при записи координат (ξ_{+1}, t_1) опустим индекс „1“):

$$\varphi_{\text{eff}} = -Z_2 e \int_0^{k_c} \frac{dk (\omega_s/v)^2}{k^2 + (\omega_s/v)^2} J_0(k\rho_+) \cdot \exp(-k|\xi_+ - vt|) \quad (5)$$

$$- 2Z_2 e \cdot (\omega_s/v) \cdot \sin \omega_s(t - \xi_+/v) \int_0^{k_c} \frac{k dk}{k^2 + (\omega_s/v)^2} J_0(k\rho_+), \quad (6)$$

($z > 0$, внутри объема), где k_c — предельный передаваемый импульс. Слагаемое (6) соответствует кильватерному потенциалу, образованному поверхностным плазмонном („поверхностный кильватерный потенциал“). Следует отметить, что вклад в φ_{eff} дают только поверхностные плазмоны, поскольку заряженная частица находится вне объема твердого тела металла и не возбуждает внутриобъемных плазмонов.

4. Распыление ионов металла поверхностным кильватерным потенциалом

Рассмотрим теперь воздействие поверхностного кильватерного потенциала с ионами матрицы металлической решетки эмиттера. Для падающей заряженной частицы электрона (иона) на металлическую поверхность электрода-эмиттера потенциал поверхностного плазмона описывается выражением

$$\varphi_{\text{eff}} = -Z_2 e \int_0^{k_c} \frac{dk (\omega_s/v)^2}{k^2 + (\omega_s/v)^2} \cdot J_0(k\rho_+) \exp(-k[\xi_+ - vt])$$

$$\times 2Z_2 e \cdot (\omega_s/v) \cdot \sin \omega_s(t - \xi_+/v) \int_0^{k_c} \frac{k dk}{k^2 + (\omega_s/v)^2} \cdot (k\rho_+),$$

($z > 0$, внутри объема).

Для иона вещества мишени вероятность перехода в единицу времени (в единице объема) в первом приближении теории возмущений [16] —

$$dP_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot |\langle \Phi_f^* | \varphi_{\text{eff}} | \Phi_i \rangle|^2 \cdot \frac{mk_f d\Omega}{(2\pi\hbar)^3},$$

где матричный элемент определяется интегралом

$$\langle \Phi_f^* | \varphi_{\text{eff}} | \Phi_i \rangle = \int \psi_f^*(\xi) \varphi_{\text{eff}}(\vec{r}, \xi) \psi_i(\xi) d\xi \exp(i(\vec{k}_i - \vec{k}_f)\vec{r}) d^3\vec{r},$$

где

$$\varphi_{\text{eff}} = -Z_2 e \int_0^{k_c} \frac{dk (\omega_s/v)^2}{k^2 + (\omega_s/v)^2} J_0(k\rho_+) \exp(-k[\xi_+ - v\xi])$$

$$-2Z_2 e (\omega_s/v) \sin \omega_s(\xi - \xi_+/v) \int_0^{k_c} \frac{k dk}{k^2 + (\omega_s/v)^2} J_0(k\rho_+),$$

(8)

$\psi_f(\xi)$ и $\psi_i(\xi)$ — волновые функции конечного и начального состояний иона в решетке.

Интеграл по $d\xi$ имеет вид

$$\int_0^\infty \exp(iE_b \xi + i \frac{p_f^2}{2m} \cdot \xi) \cdot \exp(-i\omega_s - i \cdot \frac{p_f^2}{2m} \cdot \xi) d\xi$$

$$= 1/2\delta\left(\omega_s + \frac{p_f^2}{2m} - E_b + \frac{p_i^2}{2m}\right).$$

Эффективное сечение (упругого и неупругого) рассеяния в первом борновском приближении может быть записано в следующем виде:

$$d\sigma_{fi}^{(\text{Bohr})} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \frac{p_f}{p_i} |\langle \Phi_f^* | \varphi_{\text{eff}} | \Phi_i \rangle|^2 d\Omega,$$

где $p_f = \sqrt{p_i^2 + 2m(\hbar\omega_p - E_b)}$, Ω — телесный угол.

Для вычисления полного сечения σ_{tot} воспользуемся квазиклассическим выражением для оптической теоремы [17]:

$$\sigma_{\text{tot}} = 4\pi \int_0^\infty \rho d\rho \cdot \left\{ 1 - \cos \left[\frac{1}{\hbar v} \int_{-\infty}^\infty U(\sqrt{\rho^2 + \xi_+^2}) d\xi_+ \right] \right\}$$

$$\approx 2\pi \int_0^\infty \rho d\rho \frac{1}{(\hbar v)^2} \cdot \left[\int_{-\infty}^\infty U(\sqrt{\rho^2 + \xi_+^2}) d\xi_+ \right]^2.$$

Координата ξ_+ направлена вдоль направления скорости бомбардирующей частицы \vec{v} ($\vec{v} \parallel O\xi_+$, см. рис. 5). Используя для потенциала взаимодействия U выражение φ_{eff} ,

$$U(\rho, \xi_+) = Z_1 e \cdot \varphi_{\text{eff}}(\vec{r}_1, t_1)$$

$$= \int d\vec{r}_2 \int dt_2 W(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t_1 - t_2) \cdot \rho_{\text{ext}}(\vec{r}_2, t_2),$$

после введения безразмерных переменных интегрирования получаем

$$\sigma_{\text{tot}} \approx \frac{\pi}{2} \frac{\sin^2 \theta}{\omega_s/v\varepsilon_b}$$

$$\times Z_1^2 Z_2^2 e^4 \int_0^\infty x dx \left(\int_0^\infty K_0(\sqrt{x^2 + \xi^2}) \cdot \sin \xi d\xi \right)^2,$$

где K_0 — функция Макдональда нулевого порядка.

Таким образом, полное сечение пропорционально

$$\sigma_{\text{tot}} \propto \frac{\sin^2 \theta}{\omega_s/vE_b} Z_1^2 Z_2^2 e^4 \cdot \theta(\hbar\omega_s - E_b).$$

5. Обсуждение результатов

Сравнение результатов бомбардировки электронами и тяжелыми ионами показывает, что результат распыления не зависит от знака заряда падающей частицы (электрона или иона). При одинаковых скоростях бомбардирующих частиц сечение зависит только от величины заряда падающей частицы и не зависит от ее массы. Возбуждения поверхностных плазмонов играют важную роль, когда угол скольжения падающих пучков заряженных частиц на поверхность кристалла становится малым ($\theta \rightarrow \frac{\pi}{2}$).

$$\sigma_{\text{tot}} \propto \frac{\sin^2 \theta}{\omega_s/vE_b} Z_1^2 Z_2^2 e^4.$$

Эрозия поверхности при распылении характеризуется коэффициентом распыления Y , который определяется как среднее число ионов, удаляемых с поверхности твердого тела одной падающей частицей, т.е. под коэффициентом распыления будем понимать отношение

числа распыленных атомов твердого тела N_2 к числу бомбардирующих частиц (электронов или ионов) N_1 :

$$Y = \frac{dN_2}{dN_1}.$$

Пучок бомбардирующих частиц с плотностью n_1 (число частиц в единице объема) сталкивается с ионами металлической решетки, плотность которых n_2 . В приповерхностных слоях мишени (порядка длины пробега L) происходят столкновения падающих частиц с частицами мишени, согласно полученному выражению для поперечного сечения

$$\sigma_{\text{tot}} \propto \frac{\sin^2 \theta}{\omega_s / v E_b} Z_1^2 Z_2^2 e^4.$$

Тогда число столкновений dv в объеме мишени с выбиванием иона dN_2 , в течение времени dt равно

$$dv = n_1 S v_1 dt n_2 \sigma_{\text{tot}} L = dN_2,$$

где S — площадь облучаемого образца. Учитывая, что $dN_1 = n_1 S v_1 dt$, можно получить выражение для коэффициента распыления:

$$Y = \frac{\sin^2 \theta}{\omega_s / v E_b} Z_1^2 Z_2^2 e^4 n_2 L.$$

Следовательно, (7) определяет число „испарившихся“ атомов. Как нетрудно видеть, на каждые $10^2 - 10^3$ налетающих заряженных частиц приходится примерно один вылетающий атом [6].

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства „ПРИОРИТЕТ-2030“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. Megyeria, A. Kohuta, Z. Geretovszky. *J. Aerosol Sci.* **154**, 105758 (2021).
- [2] J. Niedbalski. *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 7, 3520 (2003).
- [3] M.-W. Li, Z. Hu, X.-Z. Wang, Q. Wu, Y. Chen. *J. Mater. Sci.* **39**, 1, 283 (2004).
- [4] J.-S. Chang, P.A. Lawless, T. Yamamoto. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **19**, 6, 1152 (1991).
- [5] A.A. Petrov, R.H. Amirov, I.S. Samoylov. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **37**, 7, Part 1, 1146 (2009).
- [6] В.А. Загайнов, В.В. Максименко, Н.П. Калашников, И.Е. Аграновский, В.Д. Чаусов, Д.К. Загайнов. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **16**, 7, 27 (2022). [V.A. Zagaynov, V.V. Maximenko, N.P. Kalashnikov, I.E. Agranovski, V.D. Chausov, D.K. Zagaynov. *J. Surf. Investigation: X-ray, Synchrotron & Neutron Techniques* **16**, 4, 462 (2022).]
- [7] В.А. Курнаев, Ю.С. Протасов, И.В. Цветков. *Введение в пучковую электронику*. МИФИ, М. (2008). 452 с.
- [8] R.H. Ritchie, W. Brandt, P.M. Echenique. *Phys. Rev. B* **14**, 11, 4808 (1976).
- [9] М.И. Рязанов. *Введение в электродинамику конденсированного вещества*. Физматлит, М. (2002). 320 с.
- [10] Т.А. Вартамян. *Основы физики металлических наноструктур*. НИУ ИТМО, СПб (2013). 133 с.
- [11] R.H. Ritchie. *Phys. Rev.* **106**, 5, 874 (1957).
- [12] K. Suzuki, M. Kitagawa, Y.H. Ohtsuki. *Physica Status Solidi B* **82**, 2, 643 (1977).
- [13] F.J. García de Abajo, P.M. Echenique. *Phys. Rev. B* **46**, 5, 2663 (1992).
- [14] Н.П. Калашников. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **4**, 97 (2023). [N.P. Kalashnikov. *J. Surf. Investigation: X-ray, Synchrotron. Neutron Techniques* **17**, 2, 490 (2023).]
- [15] Y.-H. Ohtsuki. *Charged Beam Interaction with Solids*. Taylor & Francis Ltd, London & New York (1983). 277 p.
- [16] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика. Нерелятивистская теория, т. III*. Наука, ГРФМЛ, М. (1989). 768 с.
- [17] Н.П. Калашников. *Когерентные взаимодействия заряженных частиц в монокристаллах*. Атомиздат, М. (1981). [N. Kalashnikov. *Coherent Interactions of Charged Particles in Single Crystals. Scattering and Radiative Processes in Single Crystals*. Harwood Academic Publishers (1988). 328 p.]

Редактор Е.В. Толстякова