

Кавитационный механизм распыления материалов медленными многозарядными ионами

В. С. Воробьев¹⁾, В. С. Лисица⁺, С. П. Малышенко*

Институт теплофизики экстремальных состояний РАН, 127412 Москва, Россия

⁺ Российский научный центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

* Институт высоких температур РАН, 127412 Москва, Россия

Поступила в редакцию 24 июля 2003 г.

Развит термодинамический подход к распылению материалов медленными многозарядными ионами, основанный на кавитационном механизме разрушения приповерхностного слоя материала. Показано, что сильное электрическое поле медленного высокозаряженного иона, приближающегося к поверхности диэлектрика, приводит к формированию растянутой метастабильной приповерхностной области, в которой спонтанно могут возникнуть образующие перколяционный кластер каверны, что приводит к разрушению этой области (кавитационная электровзрывная эрозия). Найденные универсальные зависимости объема области разрушения от заряда и свойств поверхности находятся в качественном согласии с экспериментальными данными по распылению поверхностей LiF и SiO₂ медленными ионами аргона и ксенона.

PACS: 52.77.Bn, 81.65.Cf

Распыление поверхности металлов и диэлектриков играет важную роль при исследованиях взаимодействия плазмы с твердым телом. В частности, эти проблемы актуальны для взаимодействия плазмы со стенкой и диверторными пластинами в установках с магнитным удержанием. Устоявшийся подход к описанию этих эффектов основан на рассмотрении кинетики взаимодействия распыляющих ионов с ионами поверхности с последующим выходом последних из материала поверхности, подвергающейся воздействию потоков налетающих ионов. В последние годы большой интерес приобрели эффекты, связанные с воздействием на поверхность относительно медленных многозарядных ионов.

В недавних экспериментах по воздействию медленных многозарядных ионов на поверхности некоторых диэлектриков обнаружено резкое увеличение числа распыленных ионов в зависимости от заряда иона Z [1–3]. На рис.1 показана зависимость общего числа распыленных ионов от Z для поликристаллических LiF и SiO₂ мишеней, на которые воздействовали медленные ионы Ar^{q+} и Xe^{q+}. Эта зависимость построена экстраполяцией данных [1–3] для случая предельно малых кинетических энергий ионов. Как видно, число распыленных ионов слабо зависит от массы иона и возрастает с ростом его заряда примерно как Z^2 . Распыление поверхности LiF более

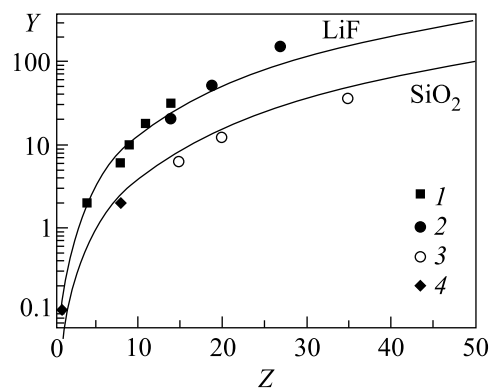


Рис.1. Зависимость числа распыленных атомов от заряда иона, построенная экстраполяцией данных [1–3] на малые кинетические энергии. Эксперимент: 1, 4 – ион Ar^{q+}, 2, 3 – ион Xe^{q+}. Сплошные линии – результат настоящей работы

сильное, чем SiO₂. Количество распыляемых атомов на один падающий ион в этих опытах доходит до величин порядка сотни при достаточно высоких зарядах ионов. Это указывает на то, что потенциальная энергия, запасенная в виде высокого потенциала ионизации многозарядного иона, достаточно эффективно распределяется между многими атомами распыляемого материала и область разрушения имеет макроскопические размеры. Это обстоятельство позволяет рассчитывать на применимость термодинамического подхода для рассмотрения обсуждаемых эффек-

¹⁾e-mail: vrbv@mail.ru

тов. В [1–3] для интерпретации этих экспериментальных результатов использовалась модель “кулоновского взрыва” [4] и defect-mediated sputtering [1]. Обе модели связаны с перезарядкой, эффектом Оже и другими процессами, происходящими на достаточно малых расстояниях от поверхности образца и применимые скорее для быстрых ионов. Вместе с тем, воздействие медленных многозарядных ионов на поверхность начинает проявляться на больших по отношению к моделям [1–3] расстояниях, создавая в приповерхностном слое материала области растянутого напряженного состояния. При достаточно больших напряженностях поля это может вызвать локальное разрушение поверхностного слоя – его кавитационную электроэрозию.

В настоящей работе оценка коэффициентов распыления проводится на основе термофлуктуационного механизма возникновения каверн в приповерхностном слое. Физическая картина распыления при таком подходе состоит в том, что при воздействии сильного электрического поля приближающегося иона некоторая приповерхностная область образца оказывается в метастабильном растянутом состоянии. В ней за счет термических флуктуаций могут возникать каверны критического размера и объединяющий их перколяционный кластер, что в конечном счете приводит к разрушению некоторого приповерхностного объема. Вероятность возникновения таких каверн определяется на основе общих выражений для флуктуации термодинамических величин, включающих эффективность воздействия иона на поверхность, зависимость от его заряда и температуры образца. Оценки объема области разрушения и времени, необходимого для возникновения каверн критического размера, коррелируют с известными экспериментальными данными [1–3].

Время взаимодействия многозарядных ионов с поверхностью мало, что приводит к ряду особенностей, отмечавшихся ранее в исследованиях ударно-волнового разрушения [5, 6]. В частности, результаты исследования динамики откола тыльной поверхности фольг Al и Cu при воздействии мощного лазерного излучения наносекундной длительности на мишень показывают, что при столь коротких временах воздействия растягивающие напряжения на тыльной поверхности материала нарастают настолько быстро, что откол определяется не ростом и слиянием трещин изначально существующих в материале, а образованием и слиянием вновь возникших каверн. Такие каверны возникают в растянутом метастабильном твердом теле из-за тепловых флуктуаций, подобно тому, как каверны возникают в растянутой жид-

кости при кавитации. Слияние каверн приводит к образованию поверхности откола, что в конечном счете приводит к разрушению участка поверхности. Подобный кавитационный механизм взрыва микроострий на катоде под воздействием сильного электрического поля, инициирующего взрывную эмиссию, рассматривался ранее в [7].

Приближающийся к поверхности многозарядный ион также приводит к образованию некоторой растянутой метастабильной области, в которой могут возникнуть аналогичные эффекты. Используемый ниже термодинамический подход, благодаря его общности и простоте, позволяет установить некоторые общие закономерности процесса распыления.

Пусть медленно движущийся ион с зарядом Z и массой M находится на расстоянии x от поверхности диэлектрика. В первом приближении поверхность будем считать плоской. Заряд иона вблизи поверхности, вообще говоря, изменяется вследствие перезарядки, поэтому он также зависит от расстояния до поверхности. Расчеты показывают, что это изменение заряда достаточно заметно для металлов и существенно меньше для диэлектриков. Практически оно составляет для рассматриваемых случаев LiF и SiO₂ величины, близкие к единице на существенных для распыления расстояниях для зарядов ионов, превышающих 10. Поэтому мы будем им пренебрегать. Что касается металлов, то приводимые ниже оценки могут быть распространены и на этот случай, с использованием в приводимых ниже формулах данных для зависимости заряда от расстояния [3].

Согласно данным [8, 9] диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 9$ для LiF, а для SiO₂ – $\epsilon = 3.8–5.4$. Пусть вдали от поверхности ион обладает начальной кинетической энергией K , заданной источником ионов. Начиная с некоторых расстояний, энергия K будет малой по сравнению с потенциальной энергией, обусловленной взаимодействием иона с его изображением. Легко показать, что это происходит на расстояниях x_0 , меньших, чем

$$x_0 \leq 2(\epsilon Z)^2 / K(1 + \epsilon). \quad (1)$$

Если начальная кинетическая энергия иона велика, то расстояния x_0 настолько малы, что потенциальная энергия иона не имеет значения. Когда же величина K мала, движение иона, начиная с расстояний x_0 , носит потенциальный характер. Так для иона с $Z = 10$ с кинетической энергией ~ 10 эВ расстояние $x_0 \leq 2 \cdot 10^{-7}$ см для поверхности LiF.

На ион, находящийся на расстоянии x от плоской поверхности, действует сила его взаимодействия с изображением:

$$F = \frac{(eZ)^2(1-\varepsilon)}{4x^2(1+\varepsilon)}, \quad (2)$$

Мгновенная скорость движения иона становится равной

$$V(x) = \sqrt{\frac{(eZ)^2(\varepsilon-1)}{2Mx(1+\varepsilon)}}. \quad (3)$$

Расстояние x до поверхности ион проходит за время

$$t(x) = \frac{2x^{3/2}}{3eZ} \sqrt{2M \frac{\varepsilon+1}{\varepsilon-1}}. \quad (4)$$

Для численных оценок это время удобно записать как $t = 5.7 \cdot 10^{-14} \sqrt{\mu x^3 / Z^2}$ с, здесь расстояния выражены в единицах 10^{-7} см и введен молекулярный вес иона μ . Для иона Ag с $Z = 10$, $\mu \approx 40$ и $x_0 = 10^{-6}$ см, получаем $t \sim 10^{-12}$ с.

Как известно, для времен воздействия уже в наносекундном диапазоне значения прочностных характеристик твердого тела, в частности, напряжение откола, возрастают [5, 6]. В нашем случае времена воздействия существенно меньше. Это дает основания предположить, что при столь коротких временах упругий предел, который, согласно данным статических экспериментов для LiF, равен $p_e = 112$ атм [8], будет существенно выше. Это означает, что приповерхностный слой твердого тела не успеет перейти в текучее состояние и будет находиться во время воздействия в растянутом метастабильном состоянии.

Покажем, что, тем не менее, за такие времена в диэлектрике успевает установиться электростатическое равновесие и электрическое поле проникает внутрь материала на достаточную глубину. Характерное время релаксации заряда выражается как $\tau_Q = \varepsilon / 4\pi\zeta$, где ζ – электропроводность, и для металлов это время весьма мало, $\sim 10^{-18}$ с [10]. Теплопроводность LiF, согласно данным [9], составляет 4 Вт/мК. Оценивая по формуле Видемана–Франца соответствующую электропроводность, получаем, что $\tau_Q \sim 10^{-16}$ с. В то же время, электропроводность близкого по свойствам вещества NaCl равна $\sim 10^{-9}$ ом $^{-1}$ · см $^{-1}$ [9], что дает близкую оценку $\tau_Q \leq 10^{-16}$ с.

Глубину проникновения поля оценим как $\delta \sim c_0 \sqrt{t/\zeta}$, где c_0 – скорость света. Подставляя $t \sim 10^{-12}$ с и $\zeta \sim 10^{16}$ с $^{-1}$, получаем $\delta \sim 3 \cdot 10^{-4}$ см. Это расстояние существенно больше характерных расстояний, на которых движение иона становится потенциальным. Следовательно, распределение электри-

ческого поля будет таким, каким оно было бы в стационарном случае.

При наличии электростатического равновесия на поверхность диэлектрика воздействует поверхностная электрическая сила, направленная в сторону среды с меньшей диэлектрической проницаемостью. В точке плоской поверхности, находящейся от иона на расстоянии $r = (x^2 + y^2)^{0.5}$, возникает растягивающее напряжение (отрицательное давление) [11]

$$\Delta p(x, z) = \frac{(eZ)^2}{2\pi x^4} \frac{1-\varepsilon}{(1+\varepsilon)^2} \frac{(\varepsilon+z^2)}{(1+z^2)^3}, \quad (5)$$

где $z = y/x$, y – координата вдоль поверхности, отсчитанная от проекции иона на поверхность. Для упрощения задачи заменим неравномерно распределенное по поверхности давление равномерным, действующим на некоторую эффективную площадь. Последнюю определим из соотношения

$$2\pi \int_0^\infty \Delta p(x, z) z dz = \Delta p(x, 0) \pi z_e^2. \quad (6)$$

Для $\varepsilon \gg 1$ получаем $z_e = x/\sqrt{2}$, так что эффективная площадь воздействия равна $\pi x^2/2$.

Из-за отрицательного давления некоторая приповерхностная область диэлектрика оказывается в метастабильном растянутом состоянии. В ней при достижении определенной напряженности поля и глубины захода в метастабильную область (степени растянутости диэлектрика) могут спонтанно возникнуть каверны критического размера. Иными словами, может произойти кавитация в малой области диэлектрика, подверженной сильному воздействию поля приближающегося иона.

Размер и работу, необходимые для образования каверны критического размера найдем из выражений

$$a_c = \frac{2\sigma}{\Delta p}, \quad A_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta p)^2}, \quad (7)$$

где σ – поверхностное натяжение материала. Подставляя в (7) выражение для Δp (5) при $y = 0$, получим

$$a_c = \frac{4\pi\sigma x^4}{(eZ)^2 f(\varepsilon)}; \quad A_c = \frac{64\pi^3\sigma^3 x^8}{3(eZ)^4 f(\varepsilon)^2}, \quad (8)$$

где $f(\varepsilon) = (\varepsilon - 1)\varepsilon/(1 + \varepsilon)^2$ – параметр, зависящий от свойств диэлектрика.

Следует отметить, что конкретное значение диэлектрической проницаемости в формуле (8) может не совпадать с приведенными выше оценками для

статического случая. В случае переменных электрических полей, к которым относятся поля, создаваемые движущимися ионами, ее величина может изменяться от статического значения до значения, определяемого оптическими свойствами среды. В действительности в качестве значения проницаемости используется некоторое усредненное по частотам значение, лежащее между указанными выше пределами. Практически, учитывая, что термодинамические характеристики процесса описываются весьма резко меняющимися функциями, конкретный выбор значения диэлектрической проницаемости слабо влияет на результат. Поэтому ниже для простоты оценок используются ее статические значения.

Заметим, что обычно разрушение материала зависит от скорости роста существующих и вновь образовавшихся каверн в растнутом материале, определяющейся диффузией дислокаций. В рассматриваемом случае, однако, такие характерные времена роста существенно превышают время взаимодействия иона с поверхностью. Поэтому разрушение поверхностного слоя определяется не слиянием каверн в процессе их роста, а нарушением связности приповерхностного слоя по твердой фазе после достижения порога протекания β по вновь возникшим кавернам критического размера, то есть разрушение происходит взрывным образом [12]. Это происходит, если объем растянутой области W^* , приходящейся на одну каверну, достигает величины

$$W^* = 4\pi a_c^3 / 3(1 - \beta), \quad (9)$$

где $\beta \sim 0.2$ – порог протекания для кристалла с простой кубической решеткой. Допуская, что за время взаимодействия иона с поверхностью волна разряжения проходит в глубь материала на расстояние порядка $2a_c \sim ct$, где c – скорость звука (оценка справедливости такого допущения будет проведена ниже), получаем оценку объема области разрушения $W \sim \pi x^2 a_c$. Тогда отношение W/W^* дает число каверн критического размера, необходимое для разрушения. Это отношение весьма резко зависит от x – $W/W^* \sim 1/x^4$. Поэтому значения x , отвечающие появлению одной каверны, практически не отличаются от значений x , обеспечивающих разрушение приповерхностной области. Подставляя в (9) выражение (7) для a_c и приравнявая его $2\pi x^2 a_c$, находим характерное расстояние x_c иона от поверхности, при котором в объеме произойдет кавитационное разрушение поверхностного слоя:

$$x_c = \left(\frac{3(1 - \beta)}{2} \right)^{1/6} \left[\frac{(eZ)^2 f}{4\pi\sigma} \right]^{1/3}. \quad (10)$$

Объем разрушенного материала при этом равен

$$W = 3(1 - \beta) \frac{(eZ)^2 f}{4\sigma}. \quad (11)$$

Формула (11) определяет (после умножения на плотность атомов) число распыленных атомов. Последнее зависит только от заряда иона eZ и свойств распыляемого материала (ε, σ). Объем распыляемого материала, согласно формуле (11), составлен из комбинации этих величин. Добавляя массу M иона, можно найти комбинации этих параметров, отвечающие энергии образования каверны критического размера, скорости иона и времени воздействия. Эти величины с точностью до численных множителей и функций от ε мало отличающихся от единицы, равны соответственно

$$A_c \sim (eZ)^{4/3} \sigma^{1/3}, \quad V_c \sim \sqrt{\frac{(eZ)^{4/3} \sigma^{1/3}}{M}}, \quad t_c \sim \sqrt{\frac{M}{\sigma}}. \quad (12)$$

Важное условие реализации кавитационного разрушения состоит в том, что объем W должен находиться в области растяжения. Для этого возмущение, вызываемое растягивающим напряжением на поверхности, должно за время взаимодействия проникнуть в глубь материала на величину $\sim 2a_c$. Для этого должно выполняться неравенство $V \leq c$, где c – скорость звука в диэлектрике. Для LiF она равна $\sim 5 \cdot 10^5$ см/с [9]. В условиях экспериментов [1–3] максимальное значение скорости для ионов Ag с максимальным значением заряда $Z = 14$ и для ионов Xe с $Z = 37$ составляет $V \sim 8 \cdot 10^5$ см/с, что по порядку величины близко к значению скорости звука. При меньших значениях зарядов скорость V в соответствии с формулой (12) уменьшается. Так что можно считать, что неравенство $V \leq c$ в условиях экспериментов [1–3] выполняется по порядку величины.

Второе, не менее важное, условие состоит в том, что за время взаимодействия иона с поверхностью t в объеме W^* успевает возникнуть каверна критического размера. Для этого необходимо, чтобы выполнялось условие

$$tW^* J = 1, \quad (13)$$

где J – скорость нуклеации. Последнюю для бездиссипативных систем, следуя [12], запишем в виде

$$J = \frac{kT}{h} \frac{3}{4\pi a_c^3} \exp\left(-\frac{A_c}{kT}\right), \quad (14)$$

где h – постоянная Планка, T – температура. Подставляя в (13), (14) t и a_c , согласно уравнениям (4) и (8), получим уравнение, определяющее значения x , начиная с которых возможно образование каверны. Значения x , являющиеся решением этого уравнения,

как функция Z представлены на рис.2 (кривая 2) для ионов Ag и поверхности LiF. На этом же рисунке на-

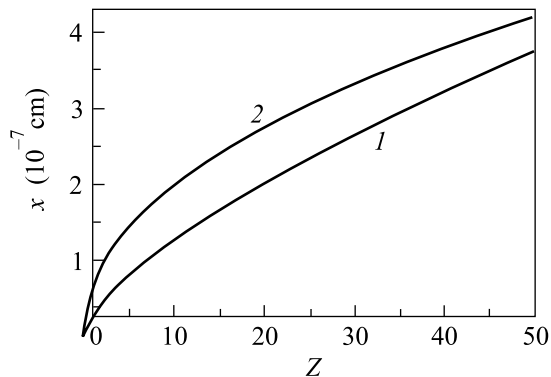


Рис.2. Зависимость характерных расстояний от заряда иона для ионов Ag и поверхности LiF: 1 – происходит разрушение микрообъема, 2 – образуется каверна

несены значения x_c (кривая 1), определяющие размер области разрушения, согласно уравнению (10). Видно, что кривые 1 и 2 близки друг к другу. Это означает, что к моменту достижения ионом расстояния x_c каверна успевает образоваться. Подобная ситуация реализуется и для других комбинаций рассматриваемых здесь ионов и материалов поверхностей.

Зависимости объема разрушения (числа распыленных атомов) от Z для LiF и SiO₂ нанесены на рис.1 как сплошные линии. Поверхностное натяжение для LiF и SiO₂ было взято из [10] и равно $\sigma \approx 250$ и 500 эрг/см², соответственно. В соответствии с формулой (11) характер распыления определяется свойствами распыляемого материала, зарядом иона и не зависит от его массы. Объем разрушения в нашей модели определен с точностью до численной постоянной. Для лучшего согласия с экспериментом в формулу (11) вводился подгоночный численный множи-

тель порядка единицы и одинаковый для обоих материалов. Интересно отметить, что величина этой постоянной при сравнении с экспериментом оказывается близкой к единице (~ 1.4), если использовать в (11) статические значения диэлектрической проницаемости. Как видно, при этом удается добиться хорошего согласия с экспериментальными данными как для LiF, так и для SiO₂.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований: гранты # 99-02-16596, # 99-02-16619, НШ-1953.2003.2, НШ-2024.2003.2, МНТЦ-2155.

1. T. Neidhart, F. Pichler, F. Aumayr et al., Phys. Rev. Lett. **74**, 5280, (1995).
2. M. Sporn, G. Libiseller, M. Schmid et al., Phys. Rev. Lett. **79**, 945 (1997).
3. H. P. Winter and F. Aumayr, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **32**, R39 (1999).
4. I. S. Bitensky, M. N. Murakhmetov, and E. S. Parilis, Sov. Phys. Tech. Phys. **24**, 618 (1979).
5. E. Dekel, F. Eliezer, Z. Henis et al., J. Appl. Phys. **84**, 4851 (1998).
6. Г. И. Канель, С. В. Разоренов, А. В. Уткин, В. Е. Фортвов, *Ударно-волновые явления в конденсированных средах*, М.: Янус-К, 1996.
7. В. С. Воробьев, С. П. Малышенко, С. И. Ткаченко, Письма в ЖЭТФ **76**, 503 (2002).
8. <http://www.almazoptics.com/homepage/LiF.htm>.
9. С. И. Попель, *Поверхностные явления в расплавах*, М.: Металлургия, 1994.
10. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, М.: Наука, 1992.
11. M. Pettersen, S. Balibar, and H. J. Maris, Phys. Rev. **B49**, 12062 (1994).
12. Т. Л. Челидзе, *Методы теории протекания в механике геоматериалов*, М.: Наука, 1987.