

01.1;02.2;13.2

## Теоретическая зависимость пороговой энергии распыления мишени от угла падения первичных ионов

© А.Н. Пустовит

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,  
Черноголовка, Московская обл., Россия  
E-mail: pustan@iptm.ru

Поступило в Редакцию 30 марта 2022 г.

В окончательной редакции 22 октября 2022 г.

Принято к публикации 4 ноября 2022 г.

Для расчета угловой зависимости пороговой энергии распыления от отношения масс мишени и падающих ионов использовано явление блокировки поверхности мишени. Установлено, что угловая зависимость пороговой энергии распыления изменяется обратно пропорционально косинусу угла падения ионов на мишень (отсчет угла от нормали к поверхности мишени) в степени  $s/2$  ( $s$  — степенной показатель в потенциале взаимодействия сталкивающихся частиц). Проведено сравнение полученных результатов с литературными данными.

**Ключевые слова:** распыление, пороговая энергия, конус затенения, угол падения ионов.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.01.54055.19206

Распыление ионными пучками используется при низкоэнергетическом ионном облучении материалов [1] и в физике плазмы [2]. Процесс распыления начинается при некоторой начальной энергии первичных ионов  $E$ , названной пороговой энергией распыления  $E_{th}$ . При нормальном падении первичного пучка (порядковый номер  $Z_1$ , масса  $m_1$ ) на мишень ( $Z_2$ ,  $m_2$ )  $E_{th}$  является конкретной величиной для системы ион–мишень и изменяется от 10 до 450 eV (рис. 4.35 в [3]). Анализ экспериментальных данных по зависимости  $E_{th}/U_0$  ( $U_0$  — энергия сублимации атомов мишени) от  $m_2/m_1$  дает высокий разброс (особенно в области  $m_2/m_1 < 50$ ), связанный с различиями физических свойств систем и трудностями в сепарации ионных пучков низких энергий (большинство результатов получено в плазме разрядов). Большие изменения наблюдаются для  $\sim 20\%$  мишеней (рекордные для C). Вместе с этим явно наблюдается функциональная зависимость  $E_{th}/U_0$  от  $m_2/m_1$ , описать которую пытались с помощью эмпирических формул [3–5] в диапазоне отношений масс  $10^{-1} - 2 \cdot 10^2$ . Однако единой формулы не найдено. Применение компьютерных методов моделирования для расчета коэффициентов распыления  $Y$  в области  $< 10^{-4}$  atom/ion малоэффективно из-за резкого увеличения расчетного времени. По этой причине делается вывод о невозможности расчета  $E_{th}$  с помощью молекулярной динамики [6]. В настоящее время экспериментальные исследования проведены для  $E_{th}$  при нормальном падении ионного пучка. Имеется лишь одна работа [7], в которой исследуется  $E_{th}$  для углеродной мишени при углах падения  $\beta$  (отсчет от нормали к поверхности мишени), равных 0 и 80°.

Нахождение зависимости  $E_{th}/U_0$  от  $m_2/m_1$  для различных углов  $\beta$  является одним из приоритетов в явлении распыления и стало задачей настоящей работы.

При  $E_{th}$  вылет атомов происходит из верхнего слоя аморфного материала мишени с межатомным расстоянием  $d$  [7]. Это условие было применено для расчета зависимости  $E_{th}/U_0$  от  $m_2/m_1$  для  $\beta = 0^\circ$  в работе [8], где полагалось, что при  $E_{th}$  глубина выхода распыленных частиц  $h$  (отсчет ведется вглубь от поверхности мишени) равна нулю. Полученная формула дает хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных во всем диапазоне изменений  $m_2/m_1$ . Дальнейшие расчеты для  $\beta \neq 0^\circ$  совпадали с результатами для  $\beta = 0^\circ$ . Отметим, что при  $h = 0$  из формулы для  $Y$  в работе [8] следует, что коэффициент распыления равен нулю.

Для решения поставленной задачи было использовано явление, связанное с блокировкой поверхности мишени при энергиях блокировки  $E_{bl}$  [9]. Блокировка возникает за счет роста вершины конуса затенения при энергии ионов  $E_{bl}$  до размеров межатомного расстояния в мишени. Величина  $E_{bl}$  в зависимости от параметров частиц равна  $\sim 6 - 30$  eV.

Основной величиной для описания вершины конуса затенения является наибольшее расстояние сближения частиц при лобовом столкновении  $b_s$ . Для парного отталкивательного степенного потенциала взаимодействия  $U(r)$  величина  $b_s$  находится из равенства  $U(r) = E_0$  [9]:

$$b_s = \left( \frac{Z_1 Z_2 q^2 k_s}{s a E_0} \right)^{1/s} a, \quad (1)$$

где  $q$  — заряд электрона,  $E_0 = m_2 E / (m_1 + m_2)$  — относительная энергия частиц,  $k_s = [(s - 1)/e]^{s-1}$ ,  $s$  — степенной показатель,  $a = 0.8853 a_0 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2}$  — длина экранирования,  $a_0$  — радиус Бора.

При энергиях  $\sim E_{bl}$  форма вершины конуса затенения представляет собой полусферу радиусом  $b_s$ . При  $E \leq E_{bl}$

Расчетные значения наибольшего расстояния сближения частиц  $b_s$  для никеля при распылении ионами с пороговыми энергиями  $E_{th}(0)$

Ион	Атомный номер иона $Z_1$	Пороговая энергия $E_{th}(0)$ , eV [11]	Степенной показатель $s$	Наибольшее расстояние сближения $b_s$ , nm
$^1\text{H}^+$	1	66.8	1.31	0.1235
$^2\text{D}^+$	1	34.12	1.492	0.1237
$^3\text{T}^+$	1	24.69	1.592	0.1237
$^4\text{He}^+$	2	20.67	1.88	0.1232
$^{12}\text{C}^+$	6	17	2.4	0.1236
$^{20}\text{Ne}^+$	10	19.57	2.58	0.1233
$^{40}\text{Ar}^+$	18	26.29	2.76	0.1234
$^{84}\text{Kr}^+$	36	38.42	2.98	0.1235
$^{132}\text{Xe}^+$	54	48.88	3.12	0.1233

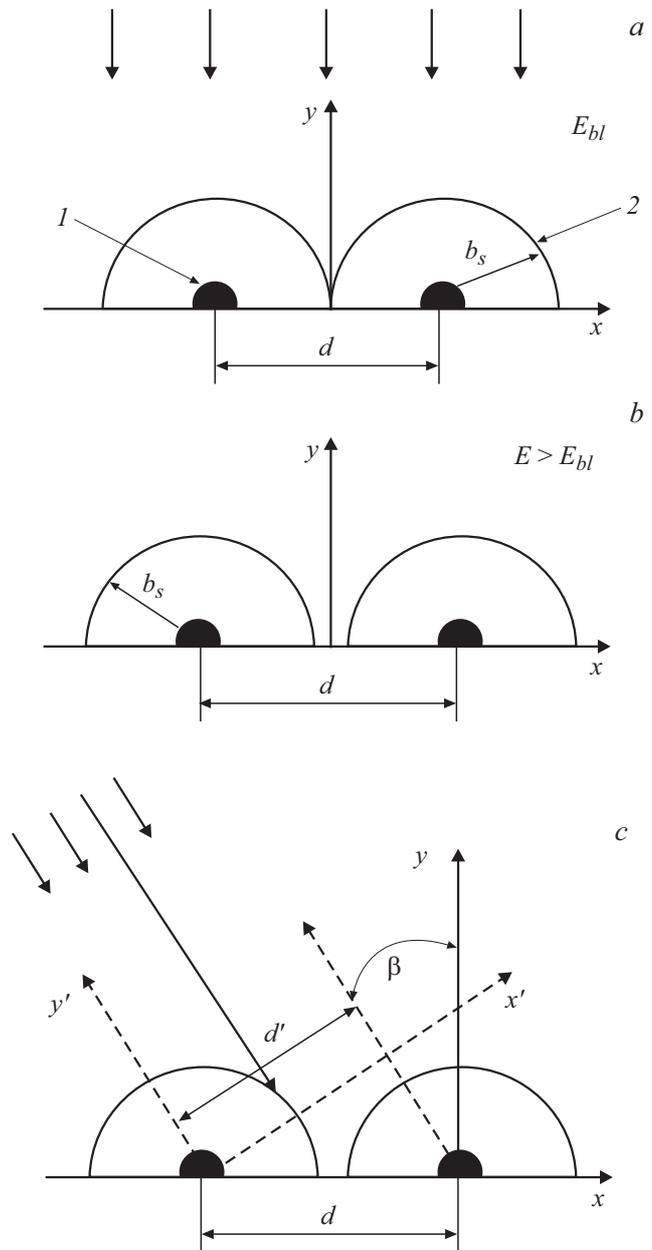
две соседние полусферы, находящиеся на расстоянии  $d$ , пересекаются и не дают возможности иону проникать внутрь мишени (рис. 1, *a*). При  $E > E_{bl}$  между этими полусферами образуется щель (рис. 1, *b*), равная  $d - 2b_s$ , через которую ион может пройти в мишень.

Обозначим зависимость пороговой энергии распыления от угла падения ионов  $\beta$  величиной  $E_{th}(\beta)$ , а  $b_s$  в формуле (1) значением  $b_s(\beta)$  при замене  $E$  на  $E_{th}(\beta)$ . Для начала процесса распыления необходимо, чтобы  $E_{th}(0) \gg E_{bl}$  [9]. Для оценки размера щели были рассчитаны значения  $b_s$  по формуле (1) для Ni ( $Z_2 = 28$ ,  $m_2 = 58.71$ ,  $d = 0.2492$  nm [10]) при распылении разными ионами с пороговыми энергиями  $E_{th}(0)$  [11] (см. таблицу). Эти результаты дают размер щели  $\sim 2.5 \cdot 10^{-3}$  nm. С ростом  $E$  размер щели растет.

Для ионов с энергией  $E_{th}(0)$  и  $\beta > 0^\circ$  происходит частичное или полное затенение щели. В плоскости  $x'z'$  размер щели зависит от угла  $\beta$  из-за изменения расстояния  $d$  по оси  $x'$  (рис. 1, *c*):

$$d' = d \cos \beta. \quad (2)$$

Формы фигур в плоскостях  $xz$  и  $x'z'$  для проникновения ионов в мишень при  $\beta = 0^\circ$  и  $\beta > 0^\circ$  показаны на рис. 2. На рис. 2, *a* при  $E_{th}(0)$  площадь щели, прилегающая к одному атому мишени, равна площади кольца, заключенной между двумя окружностями (диаметрами  $d$  и  $2b_s(0)$ ). Отметим, что площадь кольца на рис. 2, *a* составила 2.3% от площади внешнего круга для Ni (рассчитана по данным таблицы). При  $\beta > 0$  внешняя окружность превращается в эллипс с диаметрами  $d$  и  $d'$ . При неизменных параметрах ионного пучка площади внутренних окружностей равны, а площадь эллипса меньше, чем площадь первоначального внешнего круга, и может перекрываться внутренней окружностью. В результате вероятность начала процесса распыления упадет, и для ее роста необходимо увеличить площадь щели. Это достигается с помощью роста пороговой



**Рис. 1.** Схемы блокировки поверхности и возникновения щели между атомами при нормальном падении (*a*, *b*) и падении под углом  $\beta$  (*c*) первичного ионного пучка на мишень. 1 — атом мишени, 2 — вершина конуса затенения. Оси  $z$  и  $z'$  направлены перпендикулярно плоскости рисунка из начала соответствующих систем координат  $xy$  и  $x'y'$ .

энергии распыления и снижения  $b_s$  (см. (1)). Поэтому должно выполняться условие  $E_{th}(\beta) > E_{th}(0)$ . Этот случай представлен на рис. 2, *b*.

Одно из определений  $E_{th}$  состоит в том, что при этой энергии иона коэффициент распыления  $Y$  равен нулю [5]. При анализе процесса распыления используются вероятностные методы [10]. Поскольку при изменении  $\beta$  общая площадь внешней фигуры изменяется, при одинаковой плотности потока ионов вероятность начала процесса

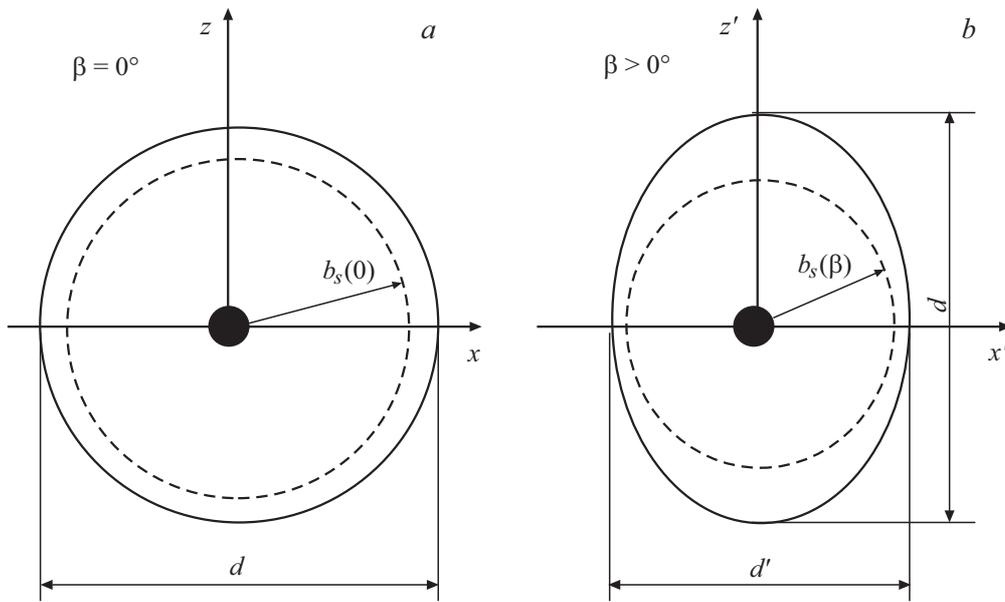


Рис. 2. Формы фигур для возможного проникновения ионов в мишень при нормальном падении ионного пучка с энергией  $E_{th}(0)$  (a) и наклонном падении ионного пучка с энергией  $E_{th}(\beta)$  (b).

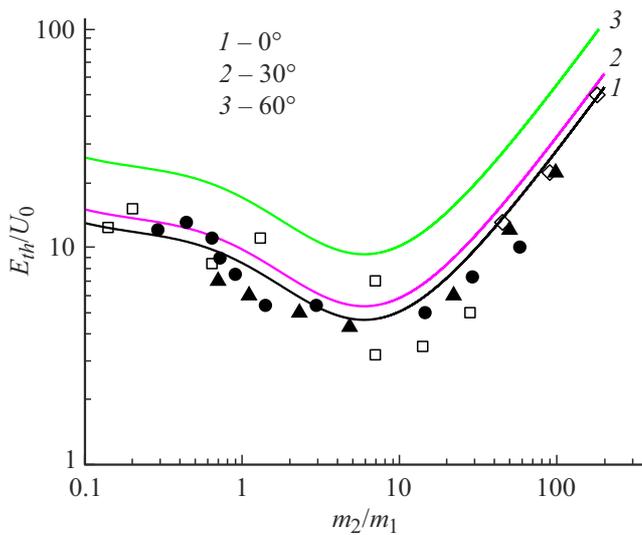


Рис. 3. Зависимости  $E_{th}/U_0$  от  $m_2/m_1$  для  $s = 2$  и углов падения первичного пучка  $\beta$ , равных 0, 30 и 60°. Экспериментальные результаты [3]: квадраты — Si, кружки — Ni, треугольники — Mo, ромбы — Au.

распыления пропорциональна отношению площади кольца к площади внешней фигуры (круга или эллипса)

$$W(\beta) \propto \frac{(d/2)^2 \cos \beta - b_s^2(\beta)}{(d/2)^2 \cos \beta} = 1 - \frac{4b_s^2(\beta)}{d^2 \cos \beta}. \quad (3)$$

Для  $Y = 0$  можно считать, что  $W(0) = W(\beta)$ . С учетом (3) получаем

$$\frac{W(\beta)}{W(0)} = 1 = \frac{d^2 - 4b_s^2(\beta)/\cos \beta}{1 - 4b_s^2(0)}. \quad (4)$$

Замена в (4) значений  $b_s(0)$  и  $b_s(\beta)$  из формулы (1) дает окончательный результат

$$E_{th}(\beta) = \frac{E_{th}(0)}{\cos^{5/2} \beta}. \quad (5)$$

На рис. 3 представлены рассчитанные по формуле (5) зависимости  $E_{th}/U_0$  от  $m_2/m_1$  для  $s = 2$  и  $\beta$ , равных 0, 30 и 60°. Кривая для  $\beta = 0^\circ$  построена с помощью уравнения и данных, приведенных в [8]. Экспериментальные результаты взяты из работы [3] для Si, Ni, Mo и Au при  $\beta = 0^\circ$ . Отметим, что все кривые на рис. 3 построены с учетом неупругих потерь, так как при расчете кривой 1 они учитываются [8]. Из рис. 3 видно, что теоретические кривые, по крайней мере для углов  $\beta \leq 30^\circ$ , располагаются близко друг к другу и на них накладывается ряд экспериментальных точек для  $\beta = 0^\circ$ . Поэтому к указанным в [3] причинам большого разброса экспериментальных данных для  $\beta = 0^\circ$  отнесем также следующие. Одна из них связана с шероховатостью поверхности мишени на атомном уровне. Эта неровность поверхности может быть естественного происхождения или образоваться в процессе длительного распыления на поверхности мишени при облучении ионами с энергией  $E_{th}(0)$ . Другая причина связана с возможным распылением мишени нейтральными атомами плазмы. Образующие в ней нейтральные атомы могут лететь к поверхности мишени под разными углами. В результате воздействия этих двух факторов невозможно утверждать, что распыление происходило исключительно при  $\beta = 0^\circ$ .

Отличаем настоящей работы от ранних публикаций (например, [2,5,12,13]) является анализ процесса, происходящего при  $E < E_{th}(\beta)$  и затем при  $E = E_{th}(\beta)$ . Авторы работ [2,5,13] используют полуэмпирические подходы

к расчету выхода распыления [1], рассматривая с самого начала  $E > E_{th}(\beta)$  и далее  $E \rightarrow E_{th}(\beta)$ . При этом в каждой публикации имеются особенности: 1) предложенная в [12] формула на базе цепей Силсби не может быть применена к распылению тяжелыми ионами из-за учета только одного переориентационного столкновения [13]; 2) в [13] неупругими потерями энергии пренебрегали, из девяти рассмотренных вариантов только два приводят к самым низким  $E_{th}$  с не слишком скользящими  $\beta$  и большим количеством столкновений [2], эффект затенения (блокировку) учитывали только при больших углах  $\beta$ ; 3) в [5], вероятно, эксперименты с  $D_3^+$  некорректны из-за возможного присутствия молекулярного эффекта при низких энергиях [14], об учете эффекта блокировки в [2,5] не упоминается и в расчетах используется большее количество столкновений.

При энергии  $E_{th}(0)$  установлено [7,8], что для выбивания атома из верхнего слоя должно произойти три неупругих столкновения иона: 1) с поверхностным атомом при входе в мишень; 2) отражение от внутреннего слоя к поверхности (поворот на угол  $\sim \pi$ ); 3) выбивание атома поверхности. На энергетической шкале  $E_{th}(\beta)$  является границей между энергиями, принадлежащими областям блокировки и распыления. Полуэмпирические подходы используют расчет  $Y$ , т.е. работают на границе распыление–блокировка и не всегда корректно учитывают блокировку. По этой причине расчеты приводят к падению  $E_{th}(\beta)$  при возрастании угла  $\beta$ . В тех случаях, когда эффект затенения учитывается (при  $\beta \geq 60^\circ$ ) [13], наблюдается рост  $E_{th}(\beta)$ . Настоящая работа выполнена для границы блокировка–распыление и приводит к противоположному выводу:  $E_{th}(\beta)$  должно расти при увеличении угла  $\beta$  согласно формуле (5). Учитывая определение  $E_{th}$  [5], можно утверждать, что эмпирические подходы в [2,5,13] исследуют припороговые энергии распыления.

К сожалению, сравнить результаты полуэмпирических подходов и результаты, полученные по формуле (5), с данными экспериментов невозможно из-за отсутствия последних. Эта проблема была актуальна и ранее [5]. Однако результат работы важен для более глубокого понимания физики процесса распыления и улучшения результатов расчетов характеристик, связанных в первую очередь с вариациями угла падения ионов.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00706-22-00.

### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] B. Rauschenbach, *Low-energy ion irradiation of materials. Fundamentals and application*. Springer Ser. in Materials Science (Springer, Cham, 2022), vol. 324. DOI: 10.1007/978-3-030-97277-6
- [2] W. Eckstein, R. Preuss, *J. Nucl. Mater.*, **320** (3), 209 (2003). DOI: 10.1016/S0022-3115(03)00192-2
- [3] X. Андерсен, X. Бай, в кн. *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Вып. 1. Физическое распыление одноэлементных твердых тел*, под ред. Р. Бернша (Мир, М., 1984), с. 194. [H.H. Andersen, H.L. Bay, in *Sputtering by particle bombardment. I. Physical sputtering of single element solids*, ed. by R. Behrisch. Topics in Applied Physics (Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–N.Y., 1981), vol. 47, p. 145.
- [4] М.Д. Габович, Н.В. Плешивцев, Н.Н. Семашко, в кн. *Пучки ионов и атомов для управляемого термоядерного синтеза и технологических целей* (Энергоатомиздат, М., 1986), с. 71–111.
- [5] W. Eckstein, C. García-Rosales, J. Roth, J. László, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **83** (1-2), 95 (1993). DOI: 10.1016/0168-583X(93)95913-P
- [6] C. Yan, Q.I. Zhang, *AIP Adv.*, **2** (3), 032107 (2012). DOI: 10.1063/1.4738951
- [7] R. Behrisch, G. Maderlechner, B.M.U. Scherzer, M.T. Robinson, *Appl. Phys.*, **18** (4), 391 (1979). DOI: 10.1007/BF00899693
- [8] А.Н. Пустовит, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 10, 77 (2017). DOI: 10.7868/S0207352817100122 [A.N. Pustovit, *J. Surf. Investig.*, **11** (5), 1069 (2017). DOI: 10.1134/S1027451017050342].
- [9] А.Н. Пустовит, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 4, 106 (2022). DOI: 10.31857/S1028096022010162 [A.N. Pustovit, *J. Surface Investig.*, **15** (Suppl. 1), S204 (2021). DOI: 10.1134/S1027451022010165].
- [10] В. Экштайн, *Компьютерное моделирование взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела*, пер. с англ. под ред. Е.С. Машковой (Мир, М., 1995). [W. Eckstein, *Computer simulation of ion-solid interactions* (Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg, 1991). DOI: 10.1007/978-3-642-73513-4].
- [11] W. Eckstein, C. Garcia-Rosales, J. Roth, W. Ottenberger, *Sputtering data*, IPP 9/82 (Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, 1993).
- [12] D.E. Harrison, Jr., G.D. Magnuson, *Phys. Rev.*, **122** (5), 1421 (1961). DOI: 10.1103/PhysRev.122.1421
- [13] Y. Yamamura, J. Bohgdansky, *Vacuum*, **35** (12), 561 (1985). DOI: 10.1016/0042-207X(85)90316-1
- [14] Y. Yao, Z. Hargitai, M. Albert, R.G. Albridge, A.V. Barnes, J.M. Gilligan, B.P. Ferguson, G. Lüpke, V.D. Gordon, N.H. Tolk, *Phys. Rev. Lett.*, **81** (3), 550 (1998). DOI: S0031-9007(98)06668-X