

13

Моделирование методом Монте-Карло процесса ионно-плазменного напыления покрытий $(\text{BaSrCa})\text{CO}_3$

© Г.А. Жабин

АО „НПП „Исток“ им. Шокина“, Фрязино, Московская обл., Россия
E-mail: gazhabin@istokmv.ru

Поступило в Редакцию 4 мая 2026 г.

В окончательной редакции 29 июля 2026 г.

Принято к публикации 25 августа 2026 г.

Разработана математическая модель переноса распыленных частиц при ионно-плазменном напылении пленок $(\text{Ba,Sr,Ca})\text{CO}_3$ с применением метода Монте-Карло. Использовались энергозависимые сечения упругого и неупругого рассеяния в рамках изотропного режима, угловые распределения вылета с мишени по закону степенного косинуса с индивидуальными показателями степени. Проведена калибровка толщины и состава по экспериментальным данным для пленок, осажденных при давлении 0.12 Па. При оптимальном радиусе 32.1 мм среднее нормированное евклидово расстояние между смоделированным и экспериментальным составами металлов равно 0.38 %, по полному составу — 0.53 %. Проведен расчет состава в диапазоне давлений 0.10–0.15 Па.

Ключевые слова: ионно-плазменное напыление, щелочно-земельные металлы, метод Монте-Карло, распределение Томпсона, упругое рассеяние частиц, Парето-оптимизация.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.22.63887.20756

Оксидные пленки BaO-SrO-CaO являются распространенными материалами в производстве термоэлектронных эмиттеров и защитных покрытий электронных устройств [1,2]. Тонкопленочные эмиттеры получают с применением ионно-плазменного распыления. Они обеспечивают плотность тока $1-2 \text{ A/cm}^2$ в течение нескольких тысяч часов [2].

Толщина и состав напыляемой пленки зависят от многих параметров: размеров камеры, состава и давления рабочих газов, процессов рассеяния частиц, энергетического и углового распределения распыленных частиц. Компьютерное моделирование напыления позволяет учесть влияние различных факторов, не применяя многочисленные эксперименты.

Согласно теории Зигмунда [3], угловое распределение распыленных частиц можно описать законом косинуса с показателем степени n ($1 \leq n \leq 2$). При энергии ионов менее 1 keV оно может отличаться от этого закона.

В работе [4] предложена феноменологическая аппроксимация угловых распределений и найдены подгоночные параметры для ряда элементов. С помощью моделирования распыления определен коэффициент пропорциональности между напряжением разряда и средней энергией распыляющих ионов.

В [5] разработана модель осаждения тонких многокомпонентных пленок при ионно-плазменном распылении аморфных и поликристаллических материалов. Рассчитаны значения скорости осаждения, неравномерности по толщине тонких пленок высокотемпературных сверхпроводников $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Целью настоящей работы является создание математической модели описания и расчета процес-

са ионно-плазменного напыления пленочных покрытий $(\text{Ba,Sr,Ca})\text{CO}_3$ с применением метода Монте-Карло.

Перед экспериментальным напылением пленок, в процессе высокотемпературного разложения, карбонаты щелочно-земельных металлов (ЩЗМ) мишени преобразовывались в оксиды $(\text{Ba,Sr,Ca})\text{O}$. После этого в камеру подавалась смесь газов Ar (молярная доля 0.55) и CO_2 (0.45) и проводилось напыление при температуре мишени 1073 К и давлении 0.12 Па. Камера напыления имела аксиальную симметрию. Радиус мишени составлял 20 мм. Подложкодержатель с образцами Si для напыления располагался на расстоянии более 20 мм и принимал частицы в диапазоне радиусов от 21 до 37.5 мм. Под ним находился металлический отражатель. Концентрации компонентов определялись по закону идеального газа. Мощность разряда составляла 175 W. Элементный химический состав мишени и напыленных пленок исследовался на сканирующем электронном микроскопе с приставкой EDX „Bruker“ с ускоряющим напряжением 20 kV. Погрешность определения концентрации составляла $\pm 0.5 \text{ at.}\%$. Состав образцов по радиусу подложкодержателя от 31 до 37.5 мм исследовался с шагом 1 мм. С применением термопарного датчика измерялась температура в двух точках радиуса (31 и 37.5 мм).

Разработанный алгоритм модели состоял из следующих этапов. Сначала осуществлялась генерация начальных параметров частиц (радиус старта, направление вылета, энергия, тип оксида) согласно заданным распределениям. На каждом шаге вычислялось время до пересечения с поверхностями подложки, экрана и отражателя. Рассчитывалась длина свободного пробега λ по энергии и концентрациям газов. Моделировалось случайное столкновение и пересечение поверхностей.

Таблица 1. Параметры распыляемых оксидов

Оксид	Масса, g/mol	U_b , eV	K_E	n
BaO	153.33	4.8	44.0	1.43
SrO	103.62	6.29	42.0	1.25
CaO	56.08	7.16	12.0	1.95

При столкновении выбирался тип (упругое/неупругое) и газ (Ar/CO_2) с вероятностями, пропорциональными сечениям рассеяния. При попадании на подложку фиксировались радиус и тип оксида. После обработки всех частиц строились гистограммы осаждения, вычислялись толщина и состав. Все случайные величины разыгрывались с помощью генератора случайных чисел (метод обратной функции для экспоненциального и степенного распределений, метод отбора отклонений для распределения Томпсона [6]). В модели рассеяние считается изотропным (бинарные столкновения). Модель включает энергозависимые сечения рассеяния на Ag и CO_2 , угловое распределение вылета с мишени (степенной косинус с индивидуальными показателями n для BaO , SrO , CaO), распределение Томпсона с поправочными множителями K_E , а также профиль эрозии мишени в виде экспоненциального спада от центра. Энергетическое распределение использовалось для генерации начальной энергии распыленных частиц при вылете с мишени после удара ионами Ar .

Начальная энергия частицы моделировалась распределением [6,7] с учетом максимальной энергии, передаваемой ионом Ar :

$$\phi(E)dE \approx \frac{E}{(E + U_b)^3}dE, \quad E_{\max} = k\Lambda E_i - U_b,$$

где U_b — энергия связи оксидов мишени [eV], $\Lambda = \frac{4M_i M_j}{(M_i + M_j)^2}$ — максимальная доля передаваемой энергии, M_i — молярная масса иона, распыляющего мишень, M_j — молярная масса оксида мишени, $k = 0.4$ — эмпирический коэффициент, учитывающий соударения.

Энергия иона E_i составляла 800 eV (напряжение разряда). Энергия частиц определяет длину свободного пробега, вероятность рассеяния и потери энергии.

Для упругого рассеяния на атомах Ag и CO_2 использовались энергозависимые сечения рассеяния, аппроксимированные по данным базы LXCat [8,9]. Полное сечение включало упругую σ_{el} и неупругую σ_{inel} компоненты:

$$\sigma_{inel}(E) = f_{inel}\sigma_{el}(E),$$

где $f_{inel} = 0.27$ — доля неупругих столкновений. При неупругом соударении частица теряла фиксированную энергию 3.9 eV. Для улучшения согласия с экспериментом вводился масштабирующий множитель K_E , так что $E = K_E E_{Th}$, где E_{Th} — сгенерированная энергия

Томпсона (теоретическое значение), E — реальная кинетическая энергия распыленных частиц [eV]. Значения U_b [1] и K_E приведены в табл. 1.

Разные значения K_E отражают различную эффективность распыления оксидов: BaO имеет наибольший коэффициент распыления, CaO — наименьший. Это качественно согласуется с экспериментальными данными [1]. Вероятности распыления соответствовали атомному составу мишени: Ba — 40.2 %, Sr — 49.2 %, Ca — 10.6 %. Моделировались три типа поверхностей: экран с отверстием, подложка и отражатель. При достижении экрана за пределами отверстия частица теряется. При попадании на подложку в заданном диапазоне радиусов фиксировались радиус осаждения и тип оксида. При попадании на отражатель частица отражалась с потерей 20 % энергии и случайным направлением, максимальное число отражений — 3. Указанные значения являются физически обоснованными калибровочными параметрами в моделировании Монте-Карло для оценки потерь энергии атомов при отражении от металлической поверхности [3,10–12]. С каждым отражением частица теряет энергию. После трех столкновений ее энергия становится недостаточной для достижения подложки. Учет большего числа отражений увеличивал время расчета, не улучшая точности модели. Исследована и установлена слабая чувствительность модели к точному выбору этих параметров, что подтверждает надежность результатов. В программе, составленной на Python, использовались библиотеки NumPy, SciPy, Matplotlib. Параметры модели — n , f_{inel} , ΔE_{inel} , K_E — оптимизированы путем минимизации среднеквадратичного отклонения толщины и состава от эксперимента при 0.12 Pa.

На рис. 1, *a–c* показаны смоделированные и экспериментальные зависимости состава ШЗМ-пленки от радиуса подложки. Резкий рост расчетной концентрации Ca (рис. 1, *c*) при радиусе более 35 mm объясняется действием двух основных факторов. Легкие атомы Ca выбиваются из мишени под большими углами к нормали и поэтому преимущественно достигают внешних областей подложки. Параметр K_E CaO значительно ниже, чем для BaO и SrO , что приводит к более сильному рассеянию атомов Ca в газовой фазе и дополнительно способствует их осаждению на периферии. Наблюдаемый пик является закономерным следствием физики процесса и не требует корректировки модели [12,13]. С применением оптимизации фронта Парето [14] рассчитан оптимальный по температуре, составу (близости к мишени) и толщине пленки радиус (рис. 1, *d*).

Получена нормированная гистограмма осаждения. Калибровочный коэффициент $k_0 = 2.488$ переводит ее в абсолютную толщину [μm]. Он определен как среднее отношение экспериментальной толщины пленки к модельной нормированной толщине по восьми радиальным точкам. На рис. 2, *a* показано сравнение рассчитанных профилей толщины с экспериментально полученным при калибровке. На рис. 2, *b* представлены рассчитанные

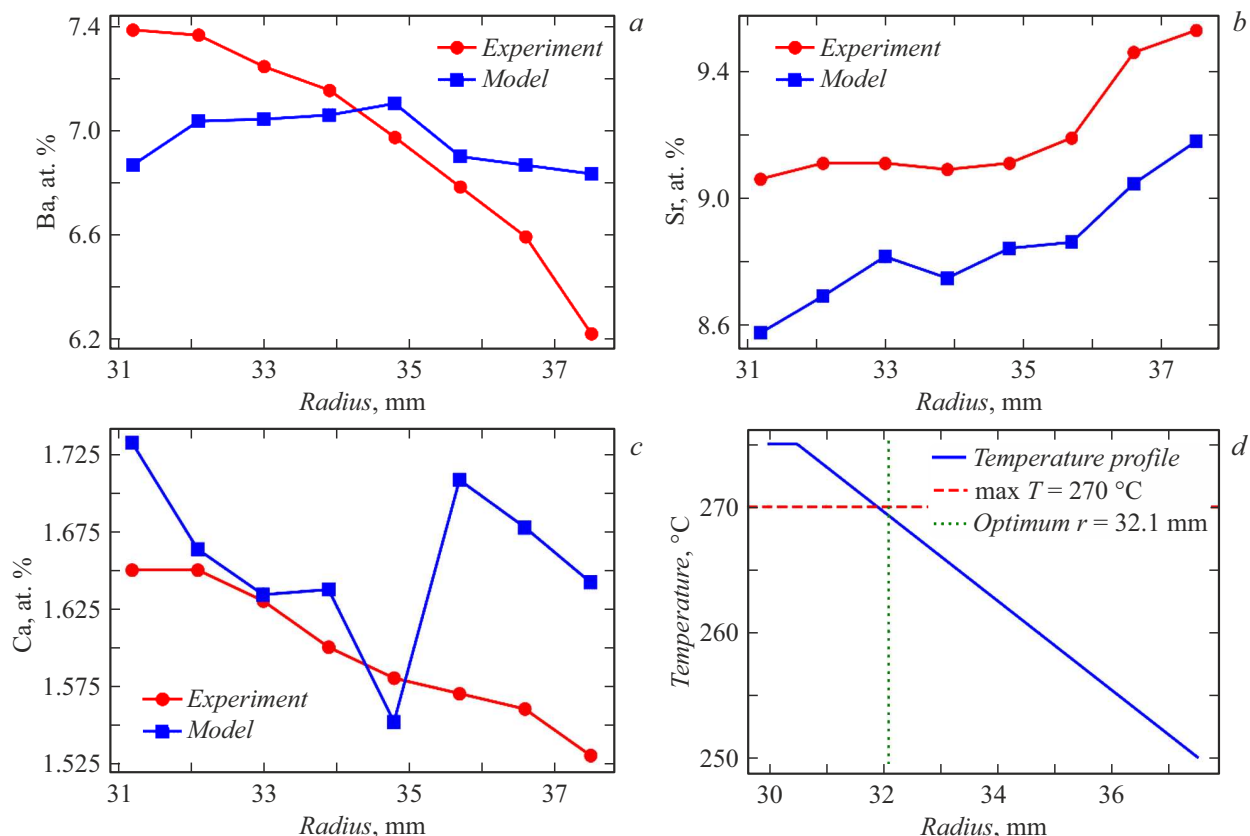


Рис. 1. Рассчитанные и экспериментальные кривые изменения состава пленки (Ba,Sr,Ca) в зависимости от радиуса (a–c), оптимальный радиус и температура (d).

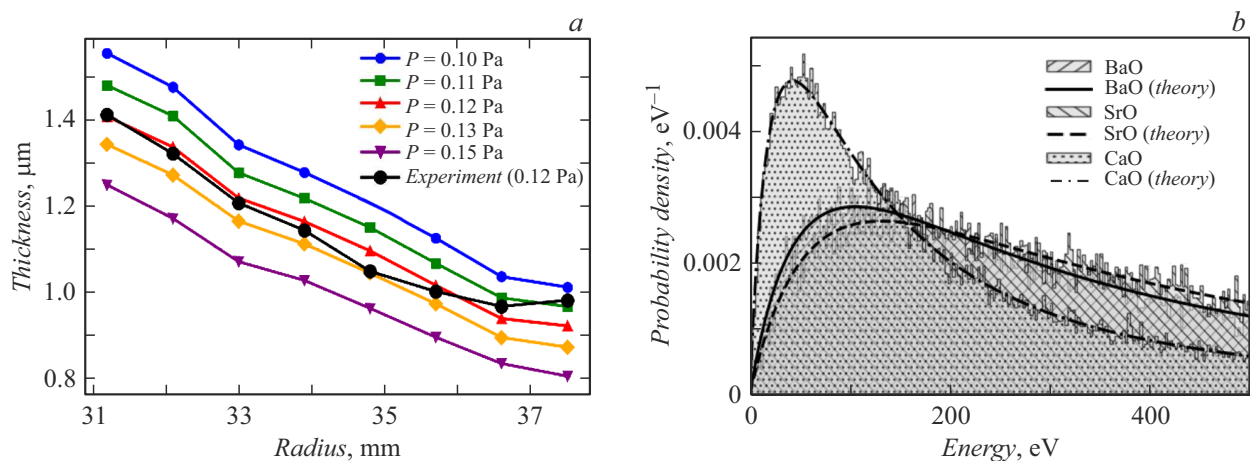


Рис. 2. Сравнение рассчитанных профилей толщины в диапазоне 0.10–0.15 Па с измеренным при давлении 0.12 Па (a) и энергетические спектры BaO, SrO и CaO (b).

по модели Томпсона с параметрами из табл. 1 энергетические спектры.

В табл. 2 приведены рассчитанные составы пленок с доверительными интервалами, а также нормированное евклидово расстояние [7] (d_{nm}) для ИЦЗМ и полного состава (d_n) при радиусе 32.1 mm и давлении 0.10–0.15 Па.

Эти метрики показывают среднюю ошибку модели по сравнению с экспериментом и вычислены по значениям

состава, усредненным по трем прогонам. Перекрывание интервалов свидетельствует об отсутствии статистически значимого изменения состава с давлением.

Таким образом, с увеличением давления толщина пленки $(\text{Ba,Sr,Ca})\text{CO}_3$ уменьшается при всех радиусах вследствие увеличения столкновений и роста доли частиц, рассеивающихся за пределы подложки или теряющих энергию. Модель количественно воспроизводит

Таблица 2. Зависимость состава пленки от давления

P, Pa	Содержание, at. %					d_{nm} , %	d_n , %
	Ba	Sr	Ca	C	O		
0.10	7.06 ± 0.34	8.66 ± 0.35	1.66 ± 0.11	24.89	57.73	0.382	0.536
0.12	7.03 ± 0.33	8.69 ± 0.24	1.66 ± 0.07	24.89	57.73	0.377	0.532
0.15	6.96 ± 0.39	8.74 ± 0.18	1.68 ± 0.15	24.89	57.73	0.387	0.539

экспериментальные профили толщины и состава. Давление в изученном диапазоне изменяет преимущественно толщину пленки. Средняя погрешность по ЦЗМ при давлении 0.12 Pa составила 0.38 %, по полному составу, включая C, O, — 0.53 %. Оптимальный радиус для напыления пленок толщиной $1.33 \mu\text{m}$ при температуре 270°C составил 32.1 mm.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Yoshimura, K. Hine, M. Kiuchi, J. Hashimoto, M. Terauchi, Y. Honda, M. Nishitani, S. Hamaguchi, J. Phys. D, **44** (25), 255203 (2011). DOI: 10.1088/0022-3727/44/25/255203
- [2] Г.А. Жабин, О.В. Пелипец, Н.А. Шарапов, Письма в ЖТФ, **50** (11), 38 (2024). DOI: 10.61011/PJTF.2024.11.57909.19827 [G.A. Zhabin, O.V. Pelipets, N.A. Sharapov, Tech. Phys. Lett., **50** (6), 34 (2024). DOI: 10.61011/TPL.2024.06.58476.19827].
- [3] *Fundamental processes in sputtering of atoms and molecules*, ed. by P. Sigmund, Ser. Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. (Springer, Berlin, 1993), vol. 43.
- [4] Ю.В. Мартыненко, А.В. Рогов, В.И. Шульга, ЖТФ, **82** (4), 13 (2012). [Yu.V. Martynenko, A.V. Rogov, V.I. Shul'ga, Tech. Phys., **57** (4), 439 (2012). DOI: 10.1134/S1063784212040196].
- [5] В.А. Вольпяс, С.В. Разумов, А.В. Тумаркин, А.Б. Козырев, Письма в ЖТФ, **30** (7), 60 (2004). [V.A. Volpyas, S.V. Razumov, A.V. Tumarkin, A.B. Kozyrev, Tech. Phys. Lett., **30** (4), 287 (2004). DOI: 10.1134/1.1748602].
- [6] M.W. Thompson, Vacuum, **66** (2), 99 (2002). DOI: 10.1016/S0042-207X(02)00179-3
- [7] F. Thelen, R. Zehl, J.L. Burgel, D. Depla, A. Ludvig, Surf. Coat. Technol., **503**, 131998 (2025). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2025.131998
- [8] M. Grofulovic, L. Alves, V. Guerra, J. Phys. D, **49** (39), 395207 (2016). DOI: 10.1088/0022-3727/49/39/395207
- [9] LXCat: [Электронный ресурс]. <https://www.lxc.net>
- [10] Z. Luo, C. Gou, Q. Hou, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **193** (1-4), 576 (2002). DOI: 10.1016/S0168-583X(02)00854-6
- [11] D. Marinov, Front. Chem. Sci. Eng., **13**, 815 (2019). DOI: 10.1007/s11705-019-1837-9
- [12] P. Brault, A.L. Thomann, M. Cavarroc, Eur. Phys. J. D, **77**, 19 (2023). DOI: 10.1140/epjd/s10053-023-00592-x
- [13] R.R. Olson, M.E. King, G.K. Wehner, J. Appl. Phys., **50** (5), 3677 (1979). DOI: 10.1063/1.326321
- [14] К.Ф. Коледина, Мат. моделирование, **38** (2), 146 (2026). DOI: 10.20948/mm-2026-02-12