

05;10;12

Распыление металла в виде больших кластеров при ионной бомбардировке

© В.И. Матвеев¹, С.Ф. Белых², И.В. Веревкин²¹ Отдел теплофизики АН Республики Узбекистан,
700135 Ташкент, Узбекистан² Институт электроники АН Республики Узбекистан,
700143 Ташкент, Узбекистан

(Поступило в Редакцию 20 ноября 1997 г.)

Предложена модель распыления металла в виде больших кластеров с числом атомов $N \geq 5$ при ионной бомбардировке, основанная на простых физических предположениях и находящихся в согласии с экспериментом. В качестве примера рассчитан относительный выход кластеров в зависимости от числа атомов в составе кластера в результате бомбардировки различных металлов однозарядными ионами аргона при энергии 5 keV. Проведено сравнение с экспериментальными данными.

Введение

Исследование продуктов распыления металла при ионной бомбардировке интересно как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Прикладные аспекты связаны прежде всего с технологическими применениями в микроэлектронике, космической и термоядерной технологиях. Фундаментальные же аспекты связаны с разработкой физических механизмов распыления, которые в свою очередь отражают динамику развития каскадов столкновений в облучаемых мишенях с конкретной внутренней структурой. Явлению распыления посвящено значительное число публикаций (см., например, [1,2]). Продукты распыления состоят из различного количества атомов мишени, однако, как правило, в подавляющем количестве представлены отдельные нейтральные атомы мишени (см., например, [3,4]). Теория распыления, основанная на рассмотрении одиночных атомов мишени, хорошо разработана [1,2] и в значительной степени базируется на так называемом каскадном механизме распыления, предложенном в работе [5]. Механизмы же распыления в виде связанных двух или большего количества атомов мишени (кластеров) представляют до настоящего времени объект дискуссии [1,2], поскольку неудовлетворительно описывают образование больших кластеров с числом атомов $N \geq 5$. Надежды на выполнение расчетов "из первых принципов" в настоящее время связываются (см., например, расчеты в [6]) с компьютерным моделированием методами молекулярной динамики, что, конечно же, требует хорошего знания потенциалов межатомного и ион-атомного взаимодействия и структуры твердого тела. Кроме того, такие расчеты чрезвычайно сложны в техническом отношении, особенно с ростом числа атомов в кластере, что вынуждает делать приближения, приводящие к недостаточно контролируемым результатам.

В настоящей работе мы рассмотрим модель распыления металла в виде больших кластеров с $N \geq 5$, основанную на простых физических предположениях и находящуюся в согласии с экспериментом.

Модель

Будем считать тело образованным из атомов, каждый из которых находится в осцилляторной яме глубиной δ и имеет собственную частоту ω . Другими словами мы используем обрезанный осцилляторный потенциал.¹ Характерный период колебаний $T = 2\pi/\omega$. Пусть скорость падающего иона такова, что за время $\tau \ll T$ ион (либо быстрый атом отдачи) при движении в металле претерпевает большое число столкновений, в результате которых атомы металла получают некоторые импульсы \mathbf{q}_i , где i — номер атома. Неравенство $\tau \ll T$ позволяет сформулировать это иначе: результат пролета иона сквозь систему осцилляторов сводится к мгновенной и одновременной передаче импульса \mathbf{q}_i каждому осциллятору ($i = 1, 2, \dots, N$), где N — число осцилляторов. Забегая вперед, отметим, что мы будем считать все \mathbf{q}_i , $i = (1, 2, \dots, N)$ независимыми, а все направления равновероятными.

Данный выделенный блок из N атомов может двигаться как целое или может быть оторван в виде кластера, если 1) все атомы имеют одинаковый средний импульс \mathbf{k}/N , так что полный импульс кластера равен \mathbf{k} ; 2) кинетической энергии движения как целого хватает на преодоление энергии связи кластера с остальным металлом; 3) энергия возбужденных осцилляторов недостаточна для развала блока.

Для расчета вероятности таких событий, соответствующих коррелированному отрыву блока атомов, проще всего воспользоваться аппаратом квантовой механики. Волновую функцию системы из N осцилляторов будем представлять в виде произведения N волновых функций каждого осциллятора. Произвольное состояние трехмерного изотропного осциллятора с номером i (i -й атом)

¹ Тем не менее считаем, что все уровни эквидистантны. Ясно, что эквивалентность нарушается лишь вблизи границы обрезания и, если число связанных уровней в таком потенциале достаточно велико (а мы будем рассматривать число уровней $\sim 10^2 - 10^3$), то неэквидистантность несущественна.

со средним импульсом \mathbf{k}/N будем описывать волновой функцией²

$$\exp\left(i\frac{\mathbf{k}}{N}\mathbf{r}\right) |n_{ix}, n_{iy}, n_{iz}\rangle, \quad (1)$$

характеризуемой тремя квантовыми числами n_{ix}, n_{iy}, n_{iz} , такими что энергия этого состояния выражается через главное квантовое число $n_i = n_{ix} + n_{iy} + n_{iz}$ следующим образом:

$$\varepsilon_{n_i} = \omega \left(n_i + \frac{3}{2} \right) + \frac{k^2}{2mN^2}. \quad (2)$$

До сообщения ему импульса \mathbf{q}_i предполагаем, что осциллятор находился в основном состоянии $|0, 0, 0\rangle$. Если осциллятору мгновенно передан импульс \mathbf{q}_i , то вероятность обнаружить любое из вырожденных состояний (1), имеющих энергию (2), имеет вид

$$w_{n_i} = \sum_{n_{ix}+n_{iy}+n_{iz}=n_i} |\langle n_{ix}, n_{iy}, n_{iz} | \exp\left\{i\left(\mathbf{q}_i - \frac{\mathbf{k}}{N}\right)\mathbf{r}\right\} |0, 0, 0\rangle|^2, \quad (3)$$

где суммирование проводится по всем значениям n_{ix}, n_{iy}, n_{iz} с заданной суммой $n_{ix} + n_{iy} + n_{iz} = n_i$, \mathbf{r} — координаты осциллятора.

Для вычисления квадрата матричного элемента (3) и суммирования можно использовать результаты Ферми [7] (см. также [8]). Тогда вероятность обнаружить осциллятор с номером i (i -й атом) в любом из состояний с главным квантовым числом n_i и импульсом \mathbf{k}/N равна

$$w_{n_i} = \frac{1}{n_i!} \left[\frac{1}{2\alpha^2} \left(\mathbf{q}_i - \frac{\mathbf{k}}{N} \right)^2 \right]^{n_i} \exp\left\{ -\frac{1}{2\alpha^2} \left(\mathbf{q}_i - \frac{\mathbf{k}}{N} \right)^2 \right\}, \quad (4)$$

где $\alpha^2 = m\omega$, m — масса осциллятора (атома).

Если у нас система осцилляторов, каждый из которых в результате мгновенной передачи импульса \mathbf{q}_i , $i = (1, 2, \dots, N)$ возбужден с вероятностью (4) в какое-либо из состояний с главным квантовым числом n_i , $i = (1, 2, \dots, N)$ с одним и тем же импульсом \mathbf{k}/N , то вероятность обнаружить систему из N осцилляторов в любом из состояний с энергией

$$E_n = \omega \left(n + N\frac{3}{2} \right) + \frac{k^2}{2mN}, \quad (5)$$

² Во избежание недоразумений подчеркнем, что функция (1) не есть функция состояния непрерывного спектра (обрезанного осцилляторного потенциала) изолированного осциллятора, а лишь отражает тот факт, что данный осциллятор, находясь в связанном состоянии $|n_{ix}, n_{iy}, n_{iz}\rangle$, движется как целое со средним импульсом \mathbf{k}/N вместе с остальными $(N-1)$ осцилляторами. Здесь и везде ниже мы используем атомные единицы $\hbar = m_e = e = 1$.

где $n = \sum_{i=1}^N n_i$, движущуюся как целое с импульсом $\mathbf{k} = N(\mathbf{k}/N)$, имеет вид

$$W_N^{(n)} = \sum_{n_1+n_2+\dots+n_N=n} \left[\frac{1}{2\alpha^2} \left(\mathbf{q}_1 - \frac{\mathbf{k}}{N} \right)^2 \right]^{n_1} \times \left[\frac{1}{2\alpha^2} \left(\mathbf{q}_2 - \frac{\mathbf{k}}{N} \right)^2 \right]^{n_2} \times \dots \times \left[\frac{1}{2\alpha^2} \left(\mathbf{q}_N - \frac{\mathbf{k}}{N} \right)^2 \right]^{n_N} \times \frac{1}{n_1!n_2!\dots n_N!} \exp\left\{ -\frac{1}{2\alpha^2} \sum_{i=1}^N \left(\mathbf{q}_i - \frac{\mathbf{k}}{N} \right)^2 \right\}, \quad (6)$$

где суммирование производится по всем возможным значениям n_1, n_2, \dots, n_N с условием $n_1 + n_2 + \dots + n_N = n$, где n имеет смысл главного квантового числа системы из N осцилляторов (в нашем случае — кластера из N атомов). В результате

$$W_N^{(n)} = \frac{1}{n!} \left[\frac{1}{2\alpha^2} \sum_{i=1}^N \left(\mathbf{q}_i - \frac{\mathbf{k}}{N} \right)^2 \right]^n \times \exp\left\{ -\frac{1}{2\alpha^2} \sum_{i=1}^N \left(\mathbf{q}_i - \frac{\mathbf{k}}{N} \right)^2 \right\}. \quad (7)$$

Это и есть вероятность вылета кластера из N атомов как целого с импульсом \mathbf{k} и в состоянии возбуждения n . Далее следует просуммировать (7) по всем состояниям колебательного возбуждения кластера до некоторого n_0 , когда энергии запасенной в возбужденных осцилляторах хватит на развал кластера, для этого достаточно $n_0 \approx \delta/\omega$, когда энергии колебаний всех осцилляторов хватает на выброс одного атома из ямы глубины δ . Таким образом, необходимо вычислить

$$W_N(n_0) = \sum_{n=0}^{n_0} W_N^{(n)},$$

где $n_0 \gg 1$, поэтому сумму берем так:

$$f(x) = e^{-x} \sum_{n=0}^{n_0} \frac{1}{n!} x^n \approx e^{-x} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} x^n \exp\left\{ -\frac{n}{n_0} \right\} = \exp\left\{ x \left[\exp\left(-\frac{1}{n_0} \right) - 1 \right] \right\} \approx \exp\left\{ -\frac{x}{n_0} \right\}. \quad (8)$$

Поэтому

$$W_N(n_0) = \exp\left\{ -\frac{1}{n_0} \frac{1}{2\alpha^2} \sum_{i=1}^N \left(\mathbf{q}_i - \frac{\mathbf{k}}{N} \right)^2 \right\}. \quad (9)$$

Далее следует усреднить вероятность (9) по всем возможным значениям \mathbf{q}_i , $i = (1, 2, \dots, N)$. Сделаем

естественное предположение относительно распределения значений \mathbf{q}_i ; считаем все \mathbf{q}_i независимыми, а направления \mathbf{q}_i равновероятными и возьмем среднее по углам векторов \mathbf{q}_i

$$\begin{aligned} \bar{W}_N(n_0) &= \int \frac{d\Omega_{\mathbf{q}_1}}{4\pi} \int \frac{d\Omega_{\mathbf{q}_2}}{4\pi} \dots \int \frac{d\Omega_{\mathbf{q}_N}}{4\pi} W_N(n_0) \\ &= \prod_{i=1}^N \left[\frac{\exp\left\{-\frac{\beta}{n_0}\left(q_i - \frac{k}{N}\right)^2\right\} - \exp\left\{-\frac{\beta}{n_0}\left(q_i + \frac{k}{N}\right)^2\right\}}{4q_i \frac{k}{N} \frac{\beta}{n_0}} \right], \end{aligned} \quad (10)$$

где $\beta = 1/(2\alpha^2)$.

Дальнейшие выкладки значительно упрощаются, если считать, что все \mathbf{q}_i имеют одинаковую длину, т.е. $|\mathbf{q}_i| = q$. Это означает, что в среднем все \mathbf{q}_i одинаковы по величине, но направлены хаотично. Тогда

$$\bar{W}_N(n_0) = \left[\frac{\exp\left\{-\frac{\beta}{n_0}\left(q - \frac{k}{N}\right)^2\right\} - \exp\left\{-\frac{\beta}{n_0}\left(q + \frac{k}{N}\right)^2\right\}}{4q \frac{k}{N} \frac{\beta}{n_0}} \right]^N. \quad (11)$$

Формула (11) будет описывать вероятность вылета кластера из N атомов, если кинетической энергии кластера хватит на разрыв энергии связи из N атомов с остальными атомами металла. Такая энергия связи пропорциональна площади поверхности S_N , на которой блок из N атомов соприкасается с остальным металлом. Предположим, что это полусфера с центром, лежащим на поверхности металла до распыления. Радиус полусферы, очевидно, связан с числом атомов в кластере

$$R_N = \left[N \frac{3}{2\pi d} \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (12)$$

где d — число атомов в единице объема.

Тогда энергия связи кластера, пропорциональная S_N , равна

$$U_N = \sigma S_N = \sigma 2\pi R_N^2 = \sigma \left(\frac{3}{2\pi d} \right)^{\frac{2}{3}} N^{\frac{2}{3}} = \delta N^{\frac{2}{3}}, \quad (13)$$

где δ имеет смысл энергии связи на один атом.

Кластер, получивший до отрыва (до преодоления энергии связи) импульс \mathbf{k} , будет двигаться после разрыва энергии связи с кинетической энергией T_N , равной

$$T_N = \frac{k^2}{2mN} - \sigma S_N. \quad (14)$$

Положив $T_N = 0$, находим из (14) минимальный k_{0N} , начиная с которого кластер может преодолеть энергию связи,

$$k_{0N} = [2mN\sigma S_N]^{\frac{1}{2}} = [2m\delta]^{\frac{1}{2}} N^{\frac{5}{6}} = k_{01} N^{\frac{5}{6}}, \quad (15)$$

где $k_{01} = (2m\delta)^{\frac{1}{2}}$ имеет смысл минимального импульса для отрыва одного атома.

Отметим, что, переписав (15) в виде

$$k_{0N} = k_{01} N^{\nu}, \quad (16)$$

где показатель степени ν зависит от формы кластера, мы, варьируя ν , получаем возможность исследовать кластеры различной (отличающейся от сферической, когда $\nu = 5/6$) формы.

Далее для получения вероятности отрыва кластера из N атомов как целого, необходимо проинтегрировать вероятность (11) по всем возможным значениям \mathbf{k} , т.е. с условием $|\mathbf{k}| > k_{0N}$ и \mathbf{k} направлен наружу, что соответствует телесному углу 2π

$$\bar{W}_N(n_0) = \int_{|\mathbf{k}| > k_{0N}} \bar{W}_N(n_0) d^3k = \int_{k > k_{0N}} 2\pi k^2 dk \bar{W}_N(n_0). \quad (17)$$

При выполнении интегрирования (17) можно привести вероятность к виду, когда подынтегральное выражение имеет смысл спектрального распределения кластеров по их кинетической энергии T_N , для этого перепишем (14) в виде

$$T_N = \frac{1}{2mN} (k^2 - k_{0N}^2). \quad (18)$$

В результате замены переменных в (17) получаем окончательное выражение для вероятности отрыва кластера из N атомов

$$\begin{aligned} \bar{W}_N(n_0) &= 2\pi \int_0^{\infty} kmNdT_N \\ &\times \left[\frac{\exp\left\{-\frac{\beta}{n_0}\left(q - \frac{k}{N}\right)^2\right\} - \exp\left\{-\frac{\beta}{n_0}\left(q + \frac{k}{N}\right)^2\right\}}{4q \frac{k}{N} \frac{\beta}{n_0}} \right]^N, \end{aligned} \quad (19)$$

где $k = \sqrt{2mNT_N + (k_{0N})^2}$, $\beta/n_0 = (2m\delta)^{-1} = (k_{01})^{-2}$, значения q ограничены снизу условием возможности отрыва кластера $Nq^2/(2m) \geq (k_{0N})^2/(2mN)$ или, согласно (15), $q \geq k_{01}/N^{\frac{1}{6}}$.

Таким образом, мы вычислили вероятность отрыва кластера как целого (блока) без перемены мест атомов относительно друг друга. Если мы будем учитывать и такую возможность, то последнее приводит к появлению малого параметра, соответствующего перекрытию осцилляторных функций, центрированных в различных местах. Поэтому подобными перестановками можно пренебречь.

Сравнение с экспериментом

Необходимо отметить, что процедура интегрирования по d^3k в (17) или по dT_N в (19) из безразмерной и меньшей единицы вероятности (11) приводит к ненормированной и размерной вероятности. Последнее, однако, несущественно, так как на эксперименте обычно

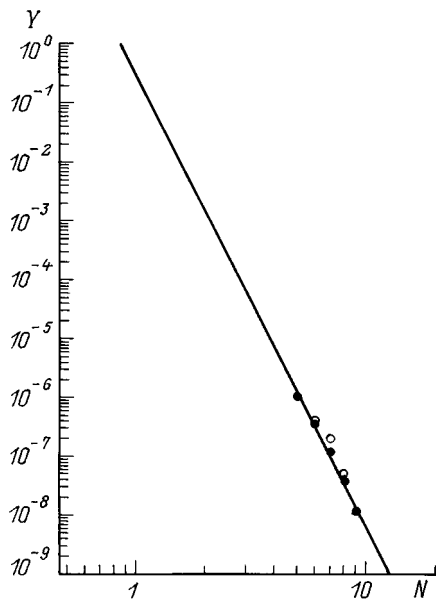


Рис. 1. Относительный выход кластеров (Y) в зависимости от числа атомов (N) в его составе. Бомбардировка мишени из тантала однозарядными ионами аргона при энергии 5 keV: \circ — теория (формула (19)), \bullet — эксперимент [3], кривая — степенной закон [3].

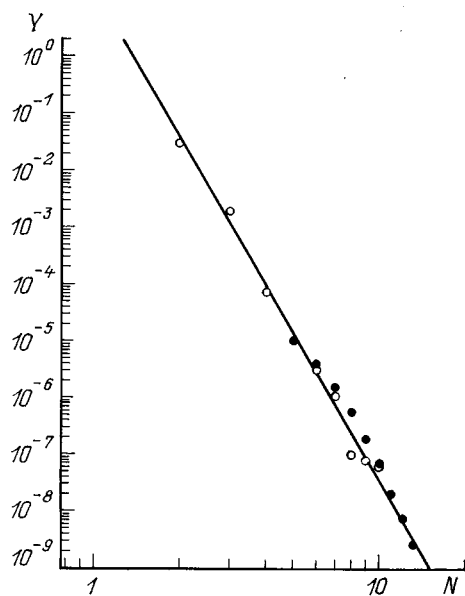


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для мишени из алюминия.

измеряют относительные вероятности выхода кластеров с различным числом атомов.

Кроме того, следует подчеркнуть, что рассматривался выброс больших кластеров $N \gg 1$, за который ответственна, согласно нашей модели, ранняя стадия развития каскада столкновений. Тогда как для расчета полного распыления (включающего в том числе и малые кластеры) необходимо учитывать все время развития

каскада, то для сравнения с экспериментом вероятность (19) следует сначала нормировать на вероятность отрыва кластера с $N = 5$ (точнее, можно выбрать любое $N \geq 5$, но нам удобнее $N = 5$)

$$Y_N = \frac{\bar{W}_N(n_0)}{\bar{W}_5(n_0)}. \quad (20)$$

Следует также аналогичным образом нормировать экспериментальные данные. Далее, при необходимости, можно перейти к любым удобным произвольным единицам. Именно так получены расчетные данные, приведенные на рис. 1–4 совместно с экспериментальными

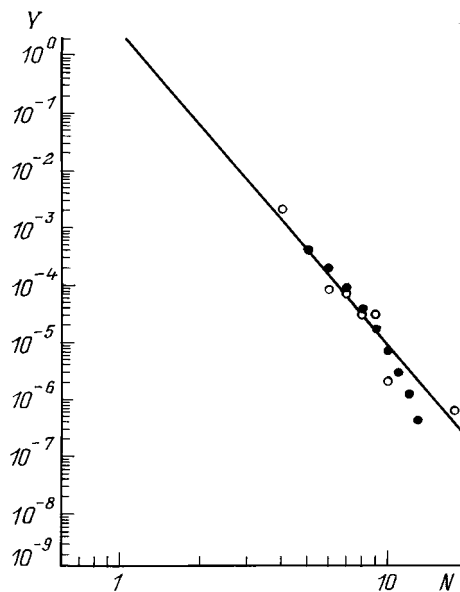


Рис. 3. То же, что на рис. 1, для мишени из серебра.

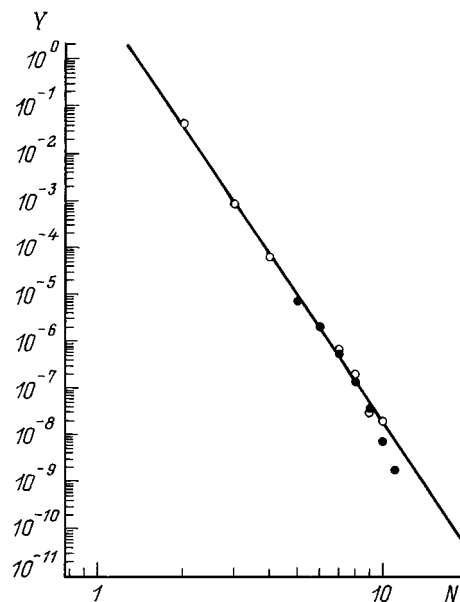


Рис. 4. То же, что на рис. 1, для мишени из ниобия.

Значения [9] энергии связи δ (eV) и варьируемого параметра q (at. u.) для различных комбинаций ион-мишень (бомбардирующий ион—Ag⁺ при 5 keV)

Мишень	Энергия связи δ , eV	q , at. u.
Ag	2.96	200
Al	3.34	120
Nb	7.47	400
Ta	8.65	550

данными, приведенными в [3]. При расчетах мы считали q варьируемым параметром. В таблице приведены значения энергии связи δ (eV) и варьируемого параметра q (at. u.) для различных комбинаций ион-мишень.

Таким образом, согласно [1,2], может быть сделан следующий вывод: механизмы, ответственные за распыление в виде малых ($N < 5$) и больших ($N > 5$) кластеров, существенно различны. Если малые кластеры образуются либо в результате прямого выбивания, либо в результате слипания отдельных атомов (или более мелких кластеров) в течение всего времени развития каскада столкновений (обычно это время $\geq 10^{-12}$ s), то большие кластеры выбрасываются как целое на ранней стадии развития каскада столкновений (время $\leq 10^{-13}$ s).

Список литературы

- [1] Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел. Сб. статей. Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 399 с.
- [2] Взаимодействие заряженных частиц с твердым телом. Сб. лекций / Под ред. А. Грас-Марти, Г.М. Урбассека, Н.Р. Аристы, Ф. Флореса. Пер. с англ. М.: Высшая школа, 1994. 752 с.
- [3] *Wucher A., Wahl W.* // Nucl. Instr. Meth. 1996. Vol. B115. P. 581–589.
- [4] *Coon S.R., Calaway W.F., Pellin M.Y.* // Nucl. Instr. Meth. 1994. Vol. B90. P. 518–522.
- [5] *Sigmund P.* // Phys. Rev. 1969. Vol. 184. P. 383–416.
- [6] *Wucher A., Garrison B.Y.* // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 105. P. 5999–6007.
- [7] *Ферми Э.* Научные труды. Т. 1. М.: Наука, 1971. 818 с.
- [8] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. М.: Наука, 1989. 768 с.
- [9] *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.