

01;02;05;06;11;12

Регрессионная модель каскада смещенных атомов при ионном распылении твердого тела

© В.А. Вольпяс, П.М. Дымашевский

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,
197376 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: thinfilm@eltech.ru

(Поступило в Редакцию 18 октября 2000 г. В окончательной редакции 6 февраля 2001 г.)

Разработана регрессионная модель каскада ионно-атомных столкновений при ионном распылении аморфных и поликристаллических материалов. Предложенная модель каскада смещенных атомов позволяет описывать упругие процессы рассеяния атомных частиц в твердом теле с применением различных межатомных потенциалов взаимодействия. На основе этой модели рассчитаны значения коэффициентов распыления материалов в порядковыми номерами $Z_a = 22 \dots 79$ и скорости ионного распыления ряда многокомпонентных материалов. Сравнение результатов статистического моделирования в рамках разработанной модели с экспериментальными данными по распылению аморфных и поликристаллических материалов показало, что предложенная модель каскада ионно-атомных столкновений и каскада смещенных атомов достаточно корректно в пределах статистического разброса экспериментальных данных описывает процессы ионного распыления.

Введение

Наиболее изученной частью физики распыления материалов под действием ионной бомбардировки является распыление однокомпонентных аморфных и поликристаллических материалов [1]. Считается, что в этом случае доминирует так называемое распыление за счет прямого выбивания атомов из равновесных положений в твердом теле. Существующие модели ионного распыления однокомпонентных материалов основаны на описании механизма физического распыления мишени под действием ускоренных ионов или атомов, разработанного Зигмундом [2]. В рамках этого механизма плотность каскада движущихся смещенных атомов мишени описывается функцией распределения, удовлетворяющей линеаризованному уравнению Больцмана, хорошо известному в теории переноса частиц. Решение этого уравнения для исходного атома с заданными скоростью и координатами, испытывающего торможение при случайных столкновениях в бесконечной среде, позволяет вычислить поток атомов через произвольную плоскость. Если сопоставить эту плоскость поверхности мишени и ввести энергию связи E_c атома с поверхностью мишени, то можно определить вероятность выхода смещенных атомов, их энергетическое и угловое распределение. Элементарным процессом при этом является каскад ионно-атомных столкновений, который приводит к образованию каскада смещенных атомов и при определенных обстоятельствах к выходу приповерхностных атомов из мишени. Такой механизм распыления считается наиболее универсальным в диапазоне энергии ионов до 1–3 eV и применим к описанию процессов ионно-плазменного распыления однокомпонентных материалов.

В настоящее время прогресс микроэлектроники требует исследования процессов ионного и ионно-плазмен-

ного распыления многокомпонентных материалов, для которых неприменим критерий — коэффициент распыления, вследствие образования на поверхности распыляемой мишени обедненного слоя приповерхностных атомов. В этом случае параметром, характеризующим эффективность распыления многокомпонентных материалов, должна являться скорость распыления мишени по глубине приповерхностного слоя или по массе мишени.

Развитие методов статистического моделирования процессов рассеяния частиц при ионно-атомных столкновениях [3–8] позволяет произвести количественные оценки скорости распыления многокомпонентных материалов. Однако численное моделирование каскада ионно-атомных столкновений и развития всего каскада смещенных атомов требует чрезмерно большой оперативной памяти компьютера для хранения больших массивов изменяющихся во времени переменных в различных фазовых пространствах (координат частиц каскада, их импульсов, длин свободного пробега для каждого сорта частиц каскада и т.д.). Поэтому даже на современных ЭВМ такой расчет становится практически невозможным.

Разумным компромиссом на этом пути является предложенное нами математическое моделирование каскада парных ионно-атомных столкновений с последующим описанием траектории бомбардирующего иона и переданной энергии атомам мишени, приводящее к исследованию отдельных цепочек каскада смещенных атомов, и распространение результатов на весь каскад атомно-атомных столкновений. Совмещение относительной простоты вычислительной процедуры при статистическом моделировании методом Монте-Карло развития каскада парных ионно-атомных столкновений и отдельных цепочек каскада смещенных атомов и корректности обобщения результатов моделирования на основе регрессионного анализа на весь каскад смещенных атомов позволило

нам разработать регрессионную модель каскада ионно-атомных столкновений при ионном распылении аморфных и поликристаллических одно- и многокомпонентных материалов.

Регрессионная модель каскада ионно-атомных столкновений

Рассмотрим более подробно вид и процедуру применения регрессионной модели каскада ионно-атомных столкновений. Методом статистического моделирования Монте-Карло, адаптированного к процессам рассеяния частиц при ионно-атомных столкновениях [9], моделируется траектория движения в мишени бомбардирующего иона и рассчитываются переданные в результате парных ионно-атомных столкновений импульсы атомам мишени. При описании упругого взаимодействия атомных частиц в твердом теле существует эмпирическое правило, согласно которому столкновения, приводящие к заметному рассеянию, происходят на расстояниях порядка половины равновесного расстояния между соседними атомами. На таких малых расстояниях можно пренебречь дальнедействующими силами притяжения, определяющими силы связи в твердых телах. Этот диапазон расстояний по порядку величины соответствует размерам сталкивающихся атомных частиц. Поэтому моделирование парных ионно-атомных столкновений в твердом теле проводится в рамках модели квазижестких сфер [10], которая позволяет рассчитывать параметры упругих процессов в рассеянии атомных частиц с применением реальных межатомных потенциалов взаимодействия при относительно высоких скоростях статистического моделирования, характерных для моделирования в рамках модели жестких сфер. В качестве межатомного потенциала взаимодействия был выбран потенциал Борна–Майера, для которого в работах [3,4] проведена его модификация для широкого класса партнеров атомных столкновений ($Z_a = 2 \dots 80$).

Аналогичным образом моделируются траектории движения в мишени первично смещенных под действием бомбардирующего иона различных сортов атомов мишени и рассчитываются их потери энергии в каждом акте парных атомно-атомных столкновений с последующими смещенными атомами мишени. Моделирование траекторий движения различных ветвей каскада первично смещенных под действием бомбардирующего иона атомов мишени проводится до тех пор, пока их энергия в результате атомно-атомных столкновений с атомами мишени не становится либо меньше энергии связи соответствующего сорта атомов мишени, либо до пересечения их траекторий с поверхностью мишени. Отношение числа смещенных атомов моделируемой ветви каскада, траектории которых пересекли поверхность мишени, к числу бомбардирующих ионов определяет вероятность их выхода с поверхности мишени — P_{mc} . Ее величина зависит от массы, атомного номера и начальной энергии

бомбардирующего иона, от массы атомных номеров, энергии связи и концентрации различных компонент атомов твердого тела.

Моделирование траекторий всех последующих ветвей каскада смещенных атомов ограничено, как уже говорилось выше, возможностями современных ЭВМ. Однако закономерности, полученные при моделировании ионно-атомных ветвей каскада, можно перенести с применением регрессионного анализа на развитие всех последующих атомно-атомных ветвей каскада смещенных атомов. Очевидно, что ветви каскада первично смещенных под действием ионов атомов содержат большее число столкновений и большую начальную энергию по сравнению с последующими ветвями каскада атомов, смещенных под действием атомно-атомных столкновений. Поэтому вероятность выхода с поверхности распыляемой мишени любой последующей ветви каскада смещенных атомов в результате атомно-атомных столкновений, траектории которых пересекли поверхность мишени, меньше моделируемой вероятности выхода с поверхности мишени первично смещенных под действием ионов атомов P_{mc} . Чем меньше в любой последующей ветви каскада смещенных атомов их начальная энергия и соответственно число атомно-атомных столкновений, тем меньше ее вклад в выход смещенных атомов с поверхности мишени.

Количественно вероятность выхода атомов с поверхности мишени под действием ионов P_{is} (для однокомпонентных веществ эта величина совпадает с коэффициентом ионного распыления S , а для многокомпонентных веществ характеризует скорость ионного распыления V_{is}) можно рассчитать следующим образом:

$$P_{is} = C_n(Z_a)P_{mc}W_{ia}W_{aa}, \quad (1)$$

где $C_n(Z_a)$ — коэффициент, характеризующий оболочечную структуру атомов распыляемой мишени; P_{mc} — моделируемая вероятность выхода с поверхности мишени первично смещенного под действием бомбардирующего иона атома (рассчитывается методом Монте-Карло); W_{ia} — коэффициент, характеризующий степень регрессии каскада ионно-атомных столкновений; W_{aa} — коэффициент, характеризующий степень регрессии каскада атомно-атомных столкновений смещенных атомов.

Результаты экспериментальных исследований [1] показали, что максимальные значения коэффициентов распыления однокомпонентных мишеней имеют мишени, состоящие из атомов I подгруппы периодической системы — Cu, Ag, Au (рис. 1). Отличительной особенностью атомов I подгруппы является заполненная d -оболочка ($Z_d = 18$), которая по предположению определяет энергию связи атома в мишени. Для учета оболочечной структуры атомов при расчете вероятности выхода атомов в поверхности мишени под действием ионов P_{is} в выражении (1) нами была проведена аппроксимация коэффициента $C_n(Z_a)$, нормированного относительно

атомов Cu ($Z_a = 29$),

$$C_n(Z_a) = \begin{cases} 0.11Z_a - 2.19 & \text{при } Z_a = 22 \dots 29, \\ -0.02Z_a + 1.12 & \text{при } Z_a = 30 \dots 41, \\ 0.216Z_a - 8.56 & \text{при } Z_a = 41 \dots 47, \\ -0.01Z_a + 1 & \text{при } Z_a = 48 \dots 73, \\ 0.148Z_a - 10.49 & \text{при } Z_a = 73 \dots 79. \end{cases} \quad (2)$$

Определение коэффициентов W_{ia} и W_{aa} , характеризующих степень регрессии каскада смещенных атомов, было проведено нами на основе различных регрессионных моделей и апробировано по экспериментальным данным коэффициентов распыления для целого ряда однокомпонентных материалов и скорости распыления многокомпонентных материалов ионами инертных газов различной энергии. В результате были получены следующие выражения для коэффициентов W_{ia} и W_{aa} , характеризующих степень регрессии каскада смещенных атомов:

$$W_{ia} = \sum_{j=1}^{n_i} \left(\frac{j}{n_i} \right)^{(K_{ri}-0.5j/n_i)}, \quad (3)$$

где n_i — максимальное число столкновений бомбардирующего мишень иона в каскаде ионно-атомных столкновений; j — номера последующих столкновений бомбардирующего мишень иона с атомами мишени ($1 \leq j \leq n_i$), K_{ri} — коэффициент регрессии ветви последующих ионно-атомных столкновений,

$$W_{aa} = \sum_{j=1}^{n_a} \left(\frac{j}{n_a} \right)^{(K_{ra}-0.5j/n_a)}, \quad (4)$$

где n_a — максимальное число столкновений смещенного атома в каскаде атомно-атомных столкновений, j — номера последующих столкновений смещенного атома с атомами мишени ($1 \leq j \leq n_a$), K_{ra} — коэффициент регрессии ветви последующих атомно-атомных столкновений.

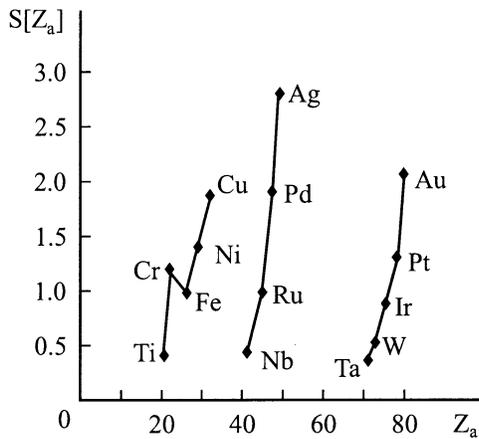


Рис. 1. Зависимость коэффициента распыления, учитывающего степень заполнения d -оболочки, от атомного номера Z_a атомов мишени при бомбардировке Ar^+ ($E = 0.5$ keV) [1].

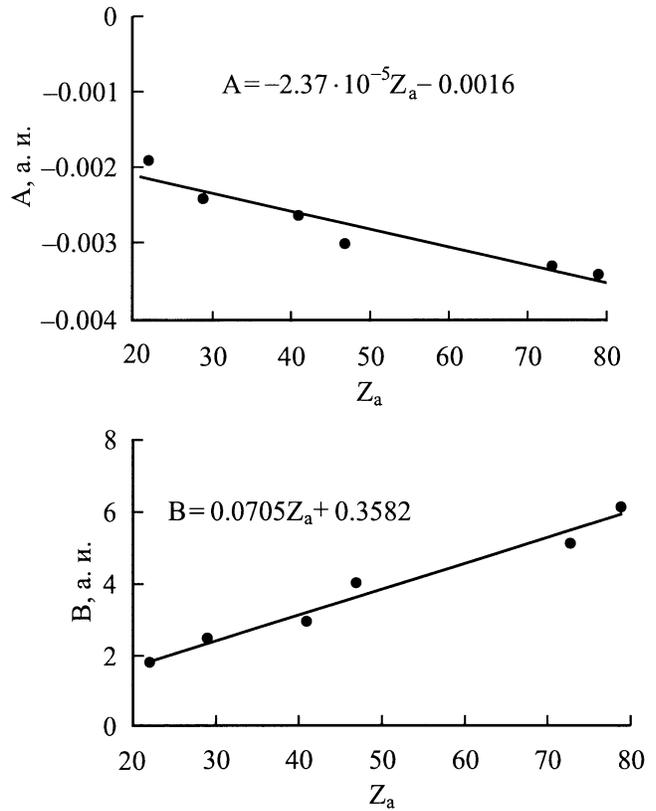


Рис. 2. Зависимости коэффициентов разложения A и B от Z_a .

Для определения коэффициентов регрессии ветвей ионно-атомных K_{ri} и атомно-атомных K_{ra} столкновений каскада смещенных атомов было проведено сравнение энергетической зависимости вероятности выхода атомов с поверхности мишени под действием ионов $P_{mc}(E_i)$, полученной в результате статистического моделирования траекторий движения ионов и первично смещенных атомов мишени, с экспериментальными результатами энергетической зависимости коэффициентов распыления Ti, Cu, Nb, Ag, Ta и Au ионами инертных газов [1]. Если представить выражения для зависимости коэффициентов регрессии ветвей ионно-атомных K_{ri} и атомно-атомных K_{ra} столкновений каскада смещенных атомов от порядкового номера атомов мишени Z_a , порядкового номера бомбардирующего иона Z_i и энергии бомбардирующего иона E_i в виде

$$\begin{aligned} K_{ra}(Z_a, E_i) &= A(Z_a)E_i + B(Z_a), \\ K_{ri}(Z_i, E_i) &= C(Z_i)E_i + D(Z_i), \end{aligned} \quad (5)$$

то, обобщая результаты сравнения, можно определить численные значения коэффициентов разложения $A(Z_a)$, $B(Z_a)$, $C(Z_i)$ и $D(Z_i)$. Например, зависимости коэффициентов разложения $A(Z_a)$, $B(Z_a)$ для атомов с порядковыми номерами $Z_a = 22 \dots 79$ и ионов Ar^+ в диапазоне энергии $E_i = 250 \dots 1000$ eV представлены на рис. 2.

В этом случае при распылении мишени с порядковым номером атома мишени $Z_a < 80$ ионами Ag^+ в диапазоне энергии ионов $E_i = 100 \dots 1000$ eV зависимости коэффициентов регрессии ветвей ионно-атомных K_{ri} и атомно-атомных K_{ra} столкновений каскада смещенных атомов от порядкового номера атома мишени Z_a и энергии бомбардирующего иона E_i имеют следующий вид:

$$K_{ra}(Z_a, E_i) = (-2.37 \cdot 10^{-5} Z_a - 0.0016) E_i + (0.0705 Z_a + 0.3582),$$

$$K_{ri}(Z_i, E_i) = 2.0. \quad (6)$$

Таким образом, рассчитывая значения коэффициентов регрессии ветвей ионно-атомных K_{ri} и атомно-атомных K_{ra} столкновений каскада смещенных атомов от порядкового номера заданных атомов мишени Z_a и энергии бомбардирующего иона E_i , можно получить, согласно (3) и (4), значения коэффициентов W_{ia} и W_{aa} , характеризующих степень регрессии каскада ионно-атомных и атомно-атомных столкновений смещенных атомов. Рассчитав затем в результате моделирования методом Монте-Карло вероятность выхода с поверхности мишени первично смещенного под действием бомбардирующего иона атома P_{mc} , можно получить с учетом коэффициента $C_n(Z_a)$ (2), характеризующего оболочечную структуру атомов распыляемой мишени, количественную оценку вероятности выхода атомов с поверхности мишени под действием бомбардирующих ионов P_{is} (1). Для однокомпонентных мишеней эта величина совпадает с коэффициентом ионного распыления S , а для многокомпонентных веществ характеризует скорость ионного распыления V_{is} . При этом для многокомпонентных мишеней скорость ионного распыления V_{is} определяется скоростью ионного распыления той компоненты мишени, которая обладает минимальным значением вероятности выхода атомов с поверхности мишени P_{is} (1).

Обсуждение

Разработанная регрессионная модель каскада ионно-атомных и атомно-атомных столкновений смещенных атомов при ионном распылении позволяет рассчитывать коэффициенты и скорости распыления для широкого класса распыляемых мишеней и бомбардирующих ионов. Теоретическая оценка скорости распыления однокомпонентных материалов состоит в вычислении коэффициента распыления S , который можно оценить в рамках модели Зигмунда или по эмпирически усовершенствованной формуле Мацунами [11]. Однако, как показывают сравнения с результатами экспериментов [1], модель Зигмунда хорошо работает при достаточно больших энергиях бомбардирующих ионов $E_i \geq 1$ keV, не представляющих существенного интереса в задачах ионно-плазменного распыления. Сравнение результатов статистического моделирования в рамках разработанной модели с экспериментальными данными по распылению

аморфных и поликристаллических однокомпонентных материалов показало, что предложенная модель каскада смещенных атомов достаточно корректно в пределах статистического разброса ($\sim 10\%$) экспериментальных данных [1] описывает коэффициенты и скорости распыления в широком диапазоне энергии бомбардирующих ионов.

Процесс распыления многокомпонентных мишеней, в частности сложных оксидов высокотемпературных сверхпроводников, более сложен, чем распыление однокомпонентных веществ. Эксперименты по распылению многокомпонентных мишеней [12] показывают, что на начальной стадии процесса распыления состав распыляемого потока атомов не соответствует стехиометрическому составу распыляемой мишени и изменяется по времени. В этот период процесса приповерхностный слой мишени не соответствует стехиометрии объема и за счет диффузионных процессов глубина слоя с нарушенной стехиометрией может составлять величину порядка 10 nm. По мере распыления многокомпонентной мишени состав распыляемого потока атомов перестает изменяться и соответствует объемной стехиометрии мишени, что соответствует выходу процесса распыления на стационарный режим. Известно, что установившийся режим будет тем быстрее, чем больше плотность потока бомбардирующих ионов, т.е. чем больше скорость распыления мишени. Однако в ряде процессов напыления тонких пленок скорость распыления ограничена динамикой образования растущей пленки на подложке. Поэтому при малых скоростях напыления очень важно иметь надежные оценки выхода процесса напыления на стационарный режим.

В качестве примера распыления многокомпонентных мишеней была рассчитана скорость распыления высокотемпературной сверхпроводящей керамики $YBa_2Cu_3O_7$ ионами Ag^+ и проведено сравнение полученных результатов с результатами экспериментальных исследований [12]. Результаты расчетов показали (рис. 3), что наиболее трудно распыляемыми атомами в керамике YBCO являются атомы Y: эффективность распы-

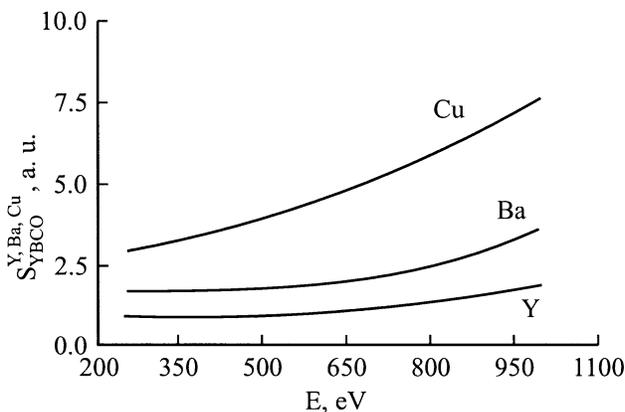


Рис. 3. Эффективность распыления компонент YBCO, рассчитанная в рамках регрессионной модели, в зависимости от E_i .

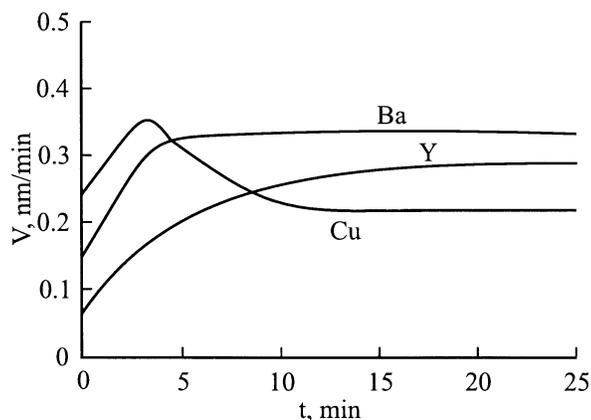


Рис. 4. Скорость распыления керамики YBCO (V) в зависимости от времени предраспыления (t). Ar^+ , $U_p = 160$ В, $j_1 = 4$ mA/cm². U_p и j_1 — напряжение и плотность тока разряда.

ления $S_{YBCO}^Y = P_{is}$ (см. (1)) атомов Y (селективный коэффициент распыления Y в системе $YBa_2Cu_3O_7$ в режиме предраспыления мишени примерно в 2 раза меньше эффективности распыления соответственно Ba и Cu, что в большей степени определяется его энергией связи $E_{св} = 20$ eV [13]. Таким образом, именно распыление атомов Y и определяется инерционность процесса распыления мишени YBCO (рис. 4), а атомы Ba и Cu успевают адаптироваться к выходу с поверхности мишени атомов Y. При взаимодействии бомбардирующих ионов (атомов) с мишенями сложного стехиометрического состава кинетическая энергия бомбардирующих частиц неодинаково распределяется между отдельными компонентами, так как в каскадах столкновений участвуют атомы с различными массами и энергиями связи в исходной структуре. С увеличением энергии бомбардирующих ионов распыление происходит в основном не за счет непосредственных ионно-атомных столкновений, а за счет каскада столкновений между атомами твердого тела, получившими избыточную энергию от бомбардирующего иона.

Список литературы

- [1] *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой* / Под ред. Р. Бериша. М.: Мир, 1984, 1986. Т. 1, 2.
- [2] *Sigmund P.* // Phys. Rev. 1969. Vol. 184. P. 383.
- [3] *Abrahamson A.A.* // Phys. Rev. 1969. Vol. 178. N 3. P. 76–79.
- [4] *Gaydaenko V.I., Nikulin V.K.* // Chem. Phys. Lett. 1970. Vol. 7. P. 360–362.
- [5] *Petrov P.K., Volpyas V.A., Hollmann E.K.* et al. // Vacuum. 1997. Vol. 48. N 7–9. P. 669–670.
- [6] *Volpyas V.A., Hollmann E.K., Plotkin D.A., Goldrin V.I.* // Vacuum. 1998. Vol. 51. N 2. P. 227–230.
- [7] *Вольяс В.А., Гольман Е.К., Цукерман М.А.* // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 4. С. 16–23.

- [8] *Вольяс В.А., Козырев А.Б.* Физика слабоионизованной плазмы (монография). СПб.: Складень, 1997. 130 с. (*Volpyas V.A., Kozyrev A.B.* Physics of Weakly-ionized Plasma (monograph). St.Petersburg: Skladen publishing, 1997. 130 p.).
- [9] *Petrov P.K., Volpyas V.A., Chakalov R.A.* // Vacuum. 1999. Vol. 52. P. 427–434.
- [10] *Вольяс В.А., Гольман Е.К.* // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 3. С. 13–18.
- [11] *Yamamura Y., Matsunami N., Iton N.* // Rad. Eff. 1983. Vol. 71. P. 65.
- [12] *Volpyas V.A., Hollmann E.K., Goldrin V.I.* // Abstracts 10th Intern. School on Vacuum, Electron and Ion Technologies. Varna (Bulgaria), 1997. P. 18.
- [13] *Pivovarov A.L., Chenakin S.P.* et al. // Surface: Physics, Chemistry, Mechanics. 1989. Vol. 35. N 11. P. 31.