

01;02;11

Распределения кластеров по зарядам и размерам при ионном распылении металла

© В.И. Матвеев

Поморский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Архангельск
E-mail: matveev.victor@pomorsu.ru

Поступило в Редакцию 6 марта 2001 г.

Предложено описание процессов упругого распыления металла в виде больших (с числом атомов $N \geq 5$) нейтральных и заряженных кластеров при ионной бомбардировке. Результат представлен в виде простой формулы.

Исследованиям явления ионного распыления твердых тел посвящено значительное число публикаций (см., например, обзоры [1–5] и приведенные там ссылки). Последовательные расчеты и теоретическое описание процессов распыления крайне затруднены, прежде всего существенно многочастичным характером задачи как на стадии внедрения ионов в твердое тело, так и на стадии формирования продуктов распыления, которые состоят не только из одиночных атомов мишени, но и из многоатомных частиц — кластеров [6,7]. Расчеты же ”из первых принципов” методами молекулярной динамики [1] (см., также, [8–10]) сложны в техническом отношении, особенно с ростом числа атомов в кластере, и труднопроизводимы другими, кроме авторов расчетов, исследователями. Трудности значительно возрастают при включении в схему молекулярной динамики процессов формирования зарядового состава [11] продуктов распыления.

В настоящей статье мы рассмотрим теорию распыления металла в виде больших (с числом атомов $N \geq 5$) нейтральных и заряженных кластеров под действием ионной бомбардировки, основанную на простых физических предположениях и находящуюся в согласии с экспериментом. Наше рассмотрение использует работы [12–15], однако наш окончательный результат представлен в виде простой формулы для вероятности вылета кластера и его зарядового состояния. Предлагаемый подход принципиально не применим к распылению в виде одиночных

атомов или малых кластеров. А из сравнения с экспериментом может быть сделан вывод (см. также [12–15]) о применимости подхода, начиная с конкретного числа атомов в кластере ($N \geq 5$).

Будем считать твердое тело образованным из атомов, каждый из которых находится в осцилляторной яме глубиной Δ и имеет собственную частоту ω . Характерный период колебаний $T = 2\pi/\omega$. Пусть скорость падающего иона такова, что за время $\tau \ll T$ ион и быстрые атомы отдачи при движении в металле претерпевают 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 осцилляторам импульсов \mathbf{q}_i ($i = 1, 2, \dots, N$), где N — число осцилляторов. Далее мы будем считать все \mathbf{q}_i , $i = (1, 2, \dots, N)$ независимыми, а все направления — равновероятными. Целью же расчета является вероятность обнаружить систему из N осцилляторов (которым мгновенно переданы импульсы \mathbf{q}_i) в конечных связанных состояниях с центром масс, движущимся с импульсом \mathbf{k} . Именно при выполнении последнего условия система из N осцилляторов будет двигаться как целое с импульсом \mathbf{k} . Для расчета вероятности таких событий, соответствующих коррелированному отрыву блока атомов, проще всего воспользоваться аппаратом квантовой механики. Будем придерживаться модели Эйнштейна и заменим блок из N атомов на систему из N независимых одинаковых осцилляторов с собственной частотой ω . Соответствующая волновая функция имеет вид:

$$\Psi_i = \Phi(\mathbf{R})\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N), \quad (1)$$

где $\Phi(\mathbf{R})$ — волновая функция центра масс блока из N атомов, \mathbf{R} — координаты центра масс, $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ — волновая функция осциллятора с номером i и координатами \mathbf{r}_i . Мгновенная и одновременная передача импульсов \mathbf{q}_i очевидно преобразует волновую функцию (1) к виду

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar} \sum_{i=1}^N \mathbf{q}_i \mathbf{R}\right) \Phi(\mathbf{R}) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{q}_1 \mathbf{r}_1\right) \phi_1(\mathbf{r}_1) \\ \times \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{q}_2 \mathbf{r}_2\right) \phi_2(\mathbf{r}_2) \times \dots \times \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{q}_N \mathbf{r}_N\right) \phi(\mathbf{r}_N). \quad (2)$$

Будем считать, что до получения импульсов \mathbf{q}_i все осцилляторы находились в основных состояниях, т.е. $\phi_1 = \phi_2 = \dots = \phi_N \equiv \phi_0$,

$\Phi \equiv \Phi_0$. Поэтому амплитуда вероятности обнаружить произвольное конечное состояние $\Psi_f = \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R})\phi_{n1}(\mathbf{r}_1)\phi_{n2}(\mathbf{r}_2)\dots\phi_{nN}(\mathbf{r}_N)$ с центром масс в состоянии $\Phi_{\mathbf{k}}$ непрерывного спектра с импульсом \mathbf{k} определяется проекцией состояния Ψ_f на состояния (2). Квадрат модуля амплитуды после суммирования по квантовым числам осцилляторов n_i (с условием $n = \sum_{i=1}^N n_i$, где n имеет смысл главного квантового числа системы из N осцилляторов) равен

$$W_{\mathbf{k}}^{(n)} = \frac{1}{n!} \left[\frac{1}{2\hbar^2\alpha^2} \sum_{i=1}^N \mathbf{q}_i^2 \right]^n \exp \left\{ -\frac{1}{2\hbar^2\alpha^2} \sum_{i=1}^N \mathbf{q}_i^2 \right\} \\ \times \left| \langle \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) | \exp \left(\frac{i}{\hbar} \sum_{i=1}^N \mathbf{q}_i \mathbf{R} \right) | \Phi_0(\mathbf{R}) \rangle \right|^2, \quad (3)$$

где $\alpha^2 = m\omega/\hbar$, m — масса осциллятора (атома). Для вычисления квадрата матричного элемента (3) и суммирования нами использованы результаты Ферми [16], статья N 74 (см. также [12–15,17]). Это и есть вероятность вылета кластера из N атомов как целого с импульсом \mathbf{k} и в состоянии возбуждения n . Нас интересует вылет стабильных кластеров, поэтому следует просуммировать $W_{\mathbf{k}}^{(n)}$ по всем состояниям колебательного возбуждения n , меньших некоторого n_0 , когда энергии, запасенной в возбужденных осцилляторах, хватит на развал кластера; для этого достаточно считать, что $n_0 \approx \Delta/\hbar\omega$, когда энергии колебаний всех осцилляторов хватает на выброс одного атома из ямы глубиной Δ . Далее, полная вероятность обнаружить центр масс в непрерывном спектре может быть получена интегрированием по всем \mathbf{k} , однако удобнее получить эту вероятность путем суммирования по всем связанным состояниям $\Phi_n(\mathbf{R})$ центра масс до некоторого $n = k_0$ (получение которого мы опишем ниже), с последующим вычитанием из единицы. В результате

$$W_N = \left[1 - \exp \left(-\frac{1}{k_0} \frac{1}{2\beta^2} \left(\sum_{i=1}^N \mathbf{q}_i \right)^2 \right) \right] \exp \left(-\frac{1}{n_0} \frac{1}{2\hbar^2\alpha^2} \left(\sum_{i=1}^N \mathbf{q}_i \right)^2 \right), \quad (4)$$

здесь введено обозначение $\beta^2 = mN\Omega/\hbar$, где Ω — частота колебаний центра масс. Опишем процедуру получения k_0 . Считаем, что

центр масс блока из N атомов совершает гармонические колебания с частотой Ω в потенциальной яме глубиной U_N , которую мы будем называть энергией связи кластера с металлом. Такая энергия связи пропорциональна площади поверхности S_N , по которой блок из N атомов соприкасается с остальным металлом. Предположим, что это полусфера с центром, лежащим на поверхности металла до распыления. Тогда [12–15] $U_N = \sigma S_N = \delta N^{2/3}$. Таким образом, мы различаем δ — долю энергии связи кластера с остальным металлом, отнесенную к одному атому в составе кластера, и Δ — глубину потенциальной ямы, в которой находится каждый атом твердого тела. Очевидно, что в формуле [4] $k_0 = U_N / (\hbar\Omega)$. Далее следует усреднить вероятность (4) 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 все направления \mathbf{q}_i — равновероятными и возьмем, как в [12–15], среднее по углам $\Omega_{\mathbf{q}_i}$ векторов \mathbf{q}_i . Дальнейшие выкладки значительно упрощаются, если считать, что все \mathbf{q}_i имеют одинаковую длину $|\mathbf{q}_i| = q$, т.е. в среднем все \mathbf{q}_i одинаковы по величине, но направлены хаотично. В результате при $N \gg 1$ вероятность примет вид

$$\overline{W}_N = \left[1 - \left(1 + N^{-\frac{2}{3}} \frac{q^2}{(k_{01})^2} \right)^{-\frac{3}{2}} \right] \exp\left(-N \frac{\delta}{\Delta} \frac{q^2}{(k_{01})^2} \right), \quad (5)$$

где $k_{01} = (2m\delta)^{1/2}$. Таким образом, мы вычислили вероятность отрыва кластера как целого (блока) без перемены мест атомов относительно друг друга.

Процесс формирования зарядового состава является составной частью механизма распыления. Наше дальнейшее рассмотрение существенно использует положение, согласно которому большие кластеры вылетают как целое в виде блока атомов. Именно последнее позволяет определить зарядовое состояние блока из N атомов. Для этого, как и при статистическом выводе [18] формулы Саха–Ленгмюра, будем считать, что по мере удаления кластера от поверхности металла до некоторого расстояния (называемого критическим) ξ возможен обмен между электронами зоны проводимости металла и электронами атомов, входящих в состав кластера. При удалении кластера от металла на расстояния, превышающие ξ , электронный обмен неадиабатически прекращается. Тогда, согласно [15] $P_N(Q)$, вероятность N -атомному кластеру иметь после вылета заряд Qe (e — заряд электрона) определяется исходя из

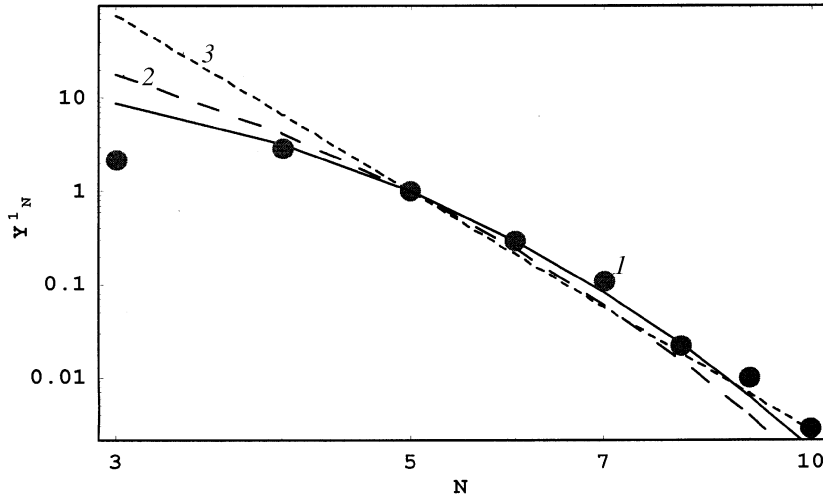


Рис. 1. Относительный выход Y_N^1 однозарядных кластеров Ta_N^1 в зависимости от числа атомов в их составе N , при бомбардировке мишени из тантала однозарядными ионами Au^{-1} при энергии 6 keV , при температуре мишени $\vartheta = 2273 \text{ K}$: сплошная линия — расчетные Y_N^1 при значении варьируемого параметра $q = 500 \text{ at}$ (атомные единицы: $\hbar = m_e = e = 1$), I — эксперимент [20,21]; для сравнения на данном рисунке приведены также: 2 — расчетный масс-спектр нейтральных кластеров $Y_N^0(q = 500 \text{ at})$ для той же температуры мишени, 3 — степенной закон [6], нормированный на пятый кластер, т.е. значения функции $N^{-8.5}/5^{-8.5}$.

стандартной формулы для вероятности флуктуаций:

$$P_N(Q) = \frac{1}{D_N} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \frac{Q^2}{(\Delta Q_N)^2} \right\}, \quad \overline{(\Delta Q_N)^2} = \frac{3^{\frac{1}{2}} m_e \vartheta}{\pi^{\frac{4}{3}} \hbar^2} \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{2}{3}} \gamma^{\frac{1}{3}} N, \quad (6)$$

где нормирующий множитель D_N определяется путем суммирования по всем возможным значениям $Q = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, а $\overline{(\Delta Q_N)^2}$ — средний квадрат отклонений заряда кластера от равновесного значения, m_e — масса электрона зоны проводимости, V — объем кластера, ϑ — температура мишени, γ — валентность атомов металла. Таким образом, для получения вероятности W_N^Q вылета кластера с числом

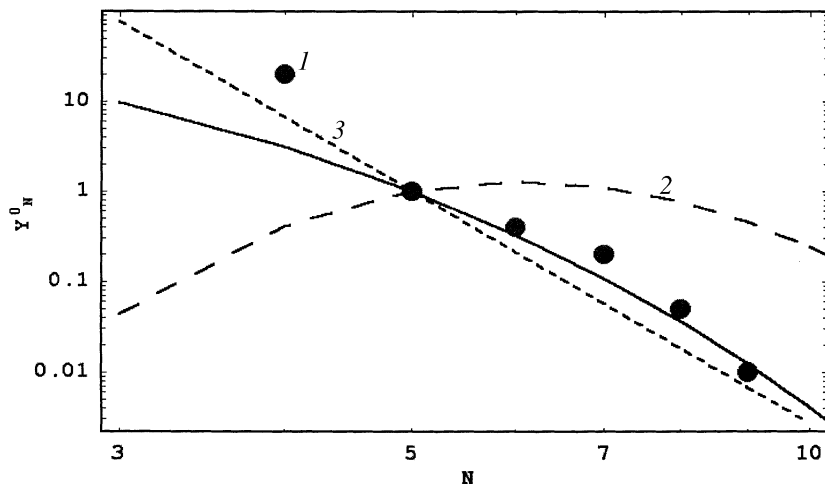


Рис. 2. Относительный выход Y_N^0 нейтральных кластеров Ta_N^0 в зависимости от числа атомов в их составе N при бомбардировке мишени из тантала однозарядными ионами Ar^{+1} при энергии 5 keV, при комнатной температуре мишени: сплошная линия — расчетные значения Y_N^0 ($q = 450$ at), 1 — эксперимент [6]; для сравнения на данном рисунке приведены также: 2 — расчетный масс-спектр однократно заряженных кластеров Y_N^1 ($q = 450$ at) для той же температуры мишени, 3 — степенной закон [6], нормированный на пятый кластер, т. е. значения функции $N^{-8.5}/5^{-8.5}$.

атомов N и зарядом Qe необходимо умножить вероятность W_N из (5) на $P_N(Q)$. В результате получаем окончательное выражение для вероятности отрыва кластера из N атомов и имеющего заряд Qe :

$$W_N^Q = \left[1 - \left(1 + N^{-\frac{2}{3}} \frac{q^2}{(k_{01})^2} \right)^{-\frac{3}{2}} \right] \times \exp \left(-N \frac{\delta}{\Delta} \frac{q^2}{(k_{01})^2} \right) \frac{1}{D_N} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \frac{Q^2}{(\Delta Q_N)^2} \right\}. \quad (7)$$

На эксперименте обычно измеряют относительные вероятности выхода кластеров с различным числом атомов. Поэтому для сравнения с экспериментом вероятность (7) следует сначала поделить на вероятность

отрыва кластера с $N = 5$ (точнее, можно выбрать любое $N \geq 5$, но нам удобнее $N = 5$), аналогично нормируются и экспериментальные данные. Далее, при необходимости можно перейти к любым удобным произвольным единицам. На рис. 1 и 2 приведены относительные выходы $Y_N^0 = W_N^0/W_5^0$ однозарядных Y_N^1 и нейтральных Y_N^0 кластеров Ta_N в зависимости от числа атомов в их составе N , при бомбардировке мишени из тантала однозарядными ионами Au^{-1} при энергии 6 keV и ионами Ar^{+1} при энергии 5 keV, при температуре мишени $\vartheta = 2273$ К и $\vartheta = 300$ К. Для сравнения на рисунках приведен также степенной закон [6], нормированный на пятый кластер, т.е. значения функции $N^{-8.5}/5^{-8.5}$ для тантала. При расчетах с целью ограничения числа подгоночных параметров считалось, что $\Delta = \delta = 8.1$ eV (энергия сублимации [19]). Необходимо отметить, что масс-спектры нейтральных кластеров слабо зависят от температуры мишени, тогда как масс-спектры однозарядных кластеров существенно зависят от температуры мишени, однако с ростом температуры они приближаются к масс-спектрам нейтральных кластеров.

Автор благодарен за финансовую поддержку работы в форме гранта Министерства образования Российской Федерации по фундаментальным исследованиям в области естественных наук.

Список литературы

- [1] *Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел. Сб. статей / Пер. с англ. Сост. Е.С. Машкова. М.: Мир, 1989. 399 с.*
- [2] *Andersen H.H., Dan K. // Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. 1993. V. 43. P. 127.*
- [3] *Urbassek H.M., Hofer W.O., Dan K. // Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. 1993. V. 43. P. 97.*
- [4] *Баранов И.А., Мартыненко Ю.В., Цепелевич С.О., Явлинский Ю.Н. // УФН. 1988. Т. 156. С. 478.*
- [5] *Распыление под действием бомбардировки частицами /Под ред. Р. Бериша и К. Виттмака. В. 3. М.: Мир, 1998. 551 с.*
- [6] *Wucher A., Wahl W. // Nucl. Instrum. Meth. 1996. V. B115. P. 581.*
- [7] *Coon S.R., Calaway W.F., Pellin M.Y. // Nucl. Instrum. Meth. 1994. V. B90. P. 518.*
- [8] *Wucher A., Garrison B.Y. // J. Chem Phys. 1996. V. 105. P. 5999.*
- [9] *Brunelle A., Della-Negra S., Deprun C., Depauw J., Hakansson P., Jacquet D., Le Beyec Y. // Int. of Mass. Spectr. and Ion. Proc. 1997. V. 164. P. 193.*

- [10] *Colla Th.J., Urbassek H.M., Wucher A., Staudt C., Heinrich R., Garrison B.J., Dandachi C., Betz G.* // Nucl. Instrum. Meth. 1998. V. B143. P. 284.
- [11] *Yu M.L.* Topics of Applied Phys. Sputtering by Particle Bombardment III / Ed. by R. Behrisch and K. Wittmaack. Springer-Verlag, 1991. P. 91.
- [12] *Матвеев В.И., Хабибуллаев П.К.* // ДАН. 1998. Т. 362. № 2. С. 191.
- [13] *Матвеев В.И., Бельх С.Ф., Веревкин И.В.* // ЖТФ. 1999. Т. 69. С. 64.
- [14] *Belykh S.F., Matveev V.I., Veryovkin I.V., Adriaens A., Adams F.* // Nuclear Inst. and Methods in Phys. Research. B. 1999. V. 155. N 4. P. 409.
- [15] *Матвеев В.И.* // ЖТФ. 2000. Т. 70. В. 8. С. 108.
- [16] *Ферми Э.* Научные труды. Т. 1. М.: Наука, 1971. 818 с.
- [17] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. М.: Наука, 1989. 768 с.
- [18] *Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В.* Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966. 564 с.
- [19] *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
- [20] *Belykh S.F., Rasulev U.Kh., Samartsev A.V., Veryovkin I.V.* // Nucl. Instrum. Meth. 1998. V. B136–138. P. 773.
- [21] *Belykh S.F., Rasulev U.Kh., Samartsev A.V., Verkhoturov S.V., Veryovkin I.V.* // Microchimica Acta. [Suppl]. 1998. V. 15. P. 379.