

01.1;13.3

## Влияние кривизны поверхности на процессы физического распыления кремния ионами Ag низкой энергии

© А.А. Сычева

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
 Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, Москва, Россия  
 E-mail: sycheva.phys@gmail.com

Поступило в Редакцию 15 июня 2020 г.

В окончательной редакции 18 августа 2020 г.

Принято к публикации 19 августа 2020 г.

Выполнено моделирование методом молекулярной динамики воздействия ионов Ag с энергией 200 eV на модели кремниевых наночастиц различного размера. На основании выполненных расчетов проанализированы механизмы физического распыления и продемонстрированы различия в процессе передачи энергии материалу мишени, которые определяются кривизной ее поверхности.

**Ключевые слова:** физическое распыление, моделирование, молекулярная динамика, механизм, кривизна поверхности.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.23.50345.18423

Изучение физического распыления нанопористых материалов ионами инертных газов низкой энергии (до 200 eV) является важной задачей в рамках исследований механизмов плазменного травления нанопористых low-k диэлектриков [1]. В работе [2] было показано, при воздействии пучка ионов низкой энергии на структурные аналоги low-k диэлектриков наблюдается увеличение интенсивности их распыления по сравнению со случаем плоской мишени. Подобный эффект может быть вызван тем, что поверхность нанопористых материалов обладает локальной кривизной вследствие наличия на ней открытых пор.

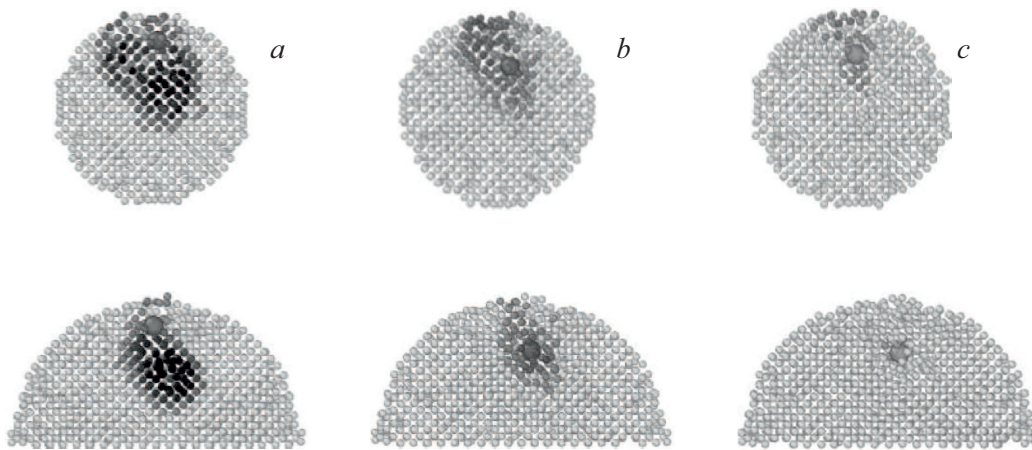
Процессы физического распыления ионами относительно высоких энергий принято описывать с помощью модели линейного каскада, разработанной Зигмундом [3]. Однако эта модель не позволяет предсказать особенности физического распыления при низких энергиях ионов. Например, в [4,5] было показано, что при низких энергиях ионов нарушается линейная связь между коэффициентом распыления и энергией, передаваемой налетающей частицей атомам мишени, причем пространственное распределение этой энергии оказывается зависящим не только от параметров ионов, но и от материала мишени. В [6,7] аналитически было продемонстрировано, что в случае наноразмерных объектов коэффициент распыления в существенной степени зависит от кривизны поверхности. Таким образом, возникает необходимость более детального изучения влияния локальной кривизны поверхности на механизмы физического распыления.

В настоящей работе методом молекулярной динамики (МД) выполнено моделирование воздействия ионов Ag с энергией 200 eV на кремниевые мишени, обладающие плоским или выпуклым/вогнутым профилем. Вогнутая мишень была создана с использованием мо-

дели плоской поверхности (001) кремния размером  $5.4 \times 5.4 \times 8.1$  nm, из которой были удалены атомы, находящиеся внутри полусферы радиуса 3 nm с центром, лежащим на поверхности. Мишени с выпуклым профилем представляют собой сферические наночастицы различного радиуса (см. таблицу), изъятые из объемной фазы кристаллического кремния. Перед началом моделирования температура мишеней составляла 300 K. Для учета многочастичного взаимодействия между атомами Si было выбрано силовое поле Stillinger–Weber, которое разработано для материалов с алмазоподобной кристаллической решеткой [8]. Ar–Si- и Ar–Ar-взаимодействия описывались с помощью потенциала Моляера [9]; постоянная экранирования рассчитывалась по модели Фирсова. МД-моделирование проводилось без накопления повреждений с помощью свободного программного пакета LAMMPS [10,11]. Каждые 7 ps в вакуумном промежутке над мишенью вблизи оси симметрии ячейки (круг радиуса 2 Å) на расстоянии 1 nm от поверхности случайным образом создавался ион с заданной скоростью, направленной перпендикулярно поверхности

Параметры физического распыления кремниевых наночастиц различного радиуса  $R$  ионами Ag с исходной энергией  $E = 200$  eV ( $N$  — число атомов в наночастице,  $Y$  — коэффициент распыления атомов Si,  $Y_{ion}$  — коэффициент рассеяния ионов Ar,  $E_{sput}$  — средняя энергия вылета распыленных атомов Si)

$R$ , nm	$N$	$Y$	$Y_{ion}$	$E_{sput}$ , eV	$E_{sput}/E$ , %
1.5	700	0.71	0.63	10.6	5.28
2.0	1700	0.68	0.67	9.8	4.90
3.0	5700	0.65	0.79	7.4	3.7
4.0	13 400	0.60	0.80	7.3	3.65
6.0	47 800	0.28	0.72	6–8	3–4



**Рис. 1.** Характерные пространственные распределения локальной температуры  $T_{loc}$  атомов в расплавленной области в наночастицах кремния (вид сбоку) с  $R = 2$  nm (верхний ряд) и 3 nm (нижний ряд) через 100 (a), 500 (b) и 1000 fs (c) после удара иона Ag с энергией 200 eV. Цветом показана величина  $T_{loc}$ : темно-серый соответствует 1700 K, черный — 5000 K.

(центральный удар). Временной шаг интегрирования был выбран равным 0.1 fs.

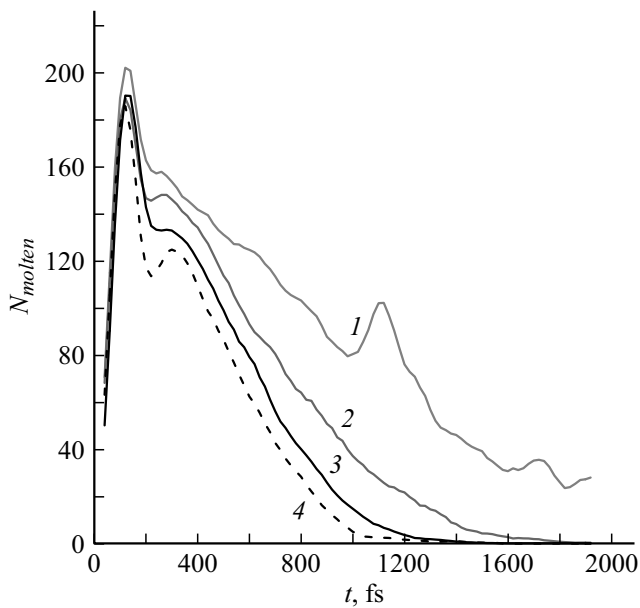
Полученные результаты показывают, что при воздействии ионов Ag с энергией 200 eV на выпуклую и вогнутую мишени одинакового радиуса ( $R = 3$  nm) в случае вогнутой поверхности коэффициент распыления  $Y$ , характеризующий среднее число выбитых с поверхности атомов Si одним ионом Ag, минимален. При этом распыление наночастицы происходит в  $\sim 6$  раз интенсивнее, чем в случае плоской мишени, что хорошо согласуется с результатами, приведенными в работе [6]. При воздействии ионов на наночастицы различного радиуса величина  $Y$  максимальна для мишени с  $R = 1.5$  nm и минимальна в случае  $R = 6$  nm (см. таблицу). Для коэффициента рассеяния ионов  $Y_{ion}$ , который соответствует числу ионов, отраженных от поверхности мишени или вылетевших из нее после взаимодействия с атомами Si, наблюдается обратная зависимость.

В результате взаимодействия ионов Ag с рассматриваемыми кремниевыми мишенями налетающая частица передает почти всю свою исходную энергию ( $\sim 99\%$ ) атомам материала. Особенность данного процесса для наночастиц с радиусами 2 и 3 nm иллюстрирует рис. 1. Пространственные распределения „локальной температуры“  $T_{loc}$  были рассчитаны путем усреднения кинетической энергии атомов, расположенных в ближайшей окрестности выбранного атома [12], на рис. 1 оттенками серого выделены те атомы мишени, для которых  $T_{loc} > T_0 = 1688$  K ( $T_0$  — температура плавления кремния). Видно, что через 100 fs после удара атомы мишени, находящиеся вблизи налетающего иона, обладают повышенной кинетической энергией, т.е. в некоторой области материала происходит его локальный перегрев. Размер указанной области характеризует интенсивность передачи энергии атомам Si, и во все рассматриваемые моменты времени эта область является более протяженной для наночастицы меньшего радиуса (2 nm).

Важно отметить, что в этом случае область локального перегрева затрагивает большее число приповерхностных атомов Si, что увеличивает вероятность их вылета из мишени. Таким образом, с уменьшением радиуса кривизны мишени воздействие налетающего иона приводит к более интенсивным изменениям в ее структуре и может способствовать увеличению коэффициента распыления.

Сравнение временных зависимостей общего числа атомов в расплавленной области  $N_{molten}$  (атомов, характеризующихся повышенной средней кинетической энергией с  $T_{loc} > T_0$ ), которые представлены на рис. 2, показывает, что при одинаковых условиях воздействия ионов Ag на материал величина  $N_{molten}$  максимальна для мишени меньшего радиуса. Например, для  $R = 3$  nm число атомов Si в расплавленной области близко к нулю при  $t \approx 1600$  fs, в то время как для  $R = 2$  nm аналогичное состояние достигается при  $t > 2000$  fs. Следовательно, с уменьшением радиуса кривизны сферической мишени размеры области локального перегрева и продолжительность релаксации материала увеличиваются. Результаты, представленные на рис. 2, позволяют также сравнить интенсивность передачи энергии атомам мишеней с вогнутым (кривая 4) и выпуклым (кривая 2) профилями поверхности с одинаковым радиусом кривизны ( $R = 3$  nm). Видно, что для всех моментов времени  $N_{molten}$  для выпуклой поверхности заметно больше, чем для вогнутой. При этом для мишени с вогнутым профилем уже через  $\sim 1000$  fs величина  $N_{molten}$  близка к нулю, в то время как в случае плоской (кривая 3) и выпуклой поверхностей аналогичное состояние материала мишени достигается через 1200 и 1600 fs соответственно.

В результате взаимодействия с налетающим ионом часть смещенных атомов Si приобретает скорость, которая имеет большую составляющую вдоль траектории движения иона, поэтому по мере развития каскада энергия иона передается нижележащим атомам. Вследствие конечных размеров наночастицы рассматриваемый



**Рис. 2.** Усредненная по 20 ударам зависимость числа атомов Si в расплавленной области  $N_{molten}$  от времени  $t$ , прошедшего с момента удара налетающего иона Ag, для различных кремниевых мишеней. 1, 2 — наночастицы с  $R = 2$  и  $3$  nm соответственно, 3 — плоская поверхность, 4 — вогнутая поверхность с  $R = 3$  nm.

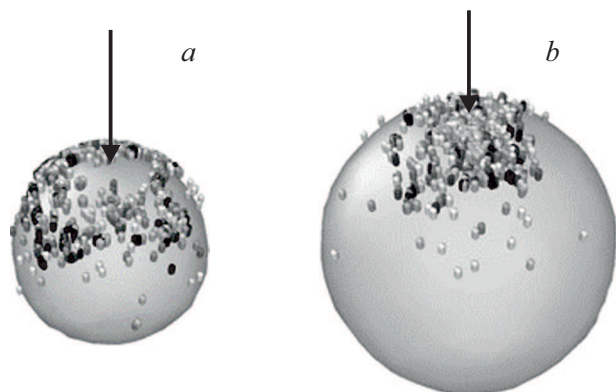
процесс может затронуть поверхностные атомы, находящиеся в нижней части мишени, что приводит к возникновению пика на временной зависимости  $N_{molten}$ , как в случае  $R = 2$  nm при  $t \sim 1200$  fs (кривая 1 на рис. 2). При дальнейшей диссипации энергии происходят аналогичные процессы, что может привести к повторному возникновению пиков (кривая 1 на рис. 2,  $t \sim 1800$  fs). При  $R \geq 3$  nm размеры наночастиц существенно превышают размеры пространственного распределения переданной ионом энергии, поэтому на временных зависимостях  $N_{molten}$  не наблюдается возникновения заметных пиков. При воздействии иона на плоскую/вогнутую мишень столкновительный каскад направлен в глубь материала, и подобные эффекты не наблюдаются.

Приведенные на рис. 1 и 2 результаты позволяют качественно объяснить различия в значениях коэффициента распыления  $Y$ , рассчитанных для рассматриваемых сферических мишеней (см. таблицу). Повышение интенсивности распыления при малых радиусах  $R$  связано с тем, что при ударе иона в мишени возникает более обширная область перегрева, затрагивающая в том числе атомы, расположенные вблизи поверхности. Эти атомы обладают избыточной поверхностной энергией, которая также возрастает с уменьшением радиуса частицы [13], что в свою очередь приводит к дополнительной снижению энергии связи поверхностных атомов. В результате коэффициент распыления для сферических наноразмерных мишеней заметно возрастает с уменьшением их радиуса.

Для подтверждения сделанного вывода был выполнен детальный анализ параметров распыленных атомов Si. В таблице представлены значения средней энергии распыляемых атомов материала  $E_{sput}$  для различных сферических мишеней. Хорошо видно, что  $E_{sput}$  растет с уменьшением радиуса  $R$ . Полученный результат показывает, что с увеличением кривизны поверхности снижается величина энергии, необходимой атому Si для преодоления притяжения со стороны соседних атомов и последующего вылета.

На основании приведенных данных можно предположить, что области вылета распыленных атомов также могут заметно различаться для мишеней разного радиуса. На рис. 3 представлены данные об исходном положении распыленных ионом Ag атомов Si, полученные на основе анализа их координат и скоростей, для сферических мишеней с  $R = 2$  (a) и  $3$  nm (b). Хорошо видно, что в первом случае область вылета атомов Si является более протяженной и затрагивает различные участки поверхности сферы, в том числе нижнюю полусферу. Распыление атомов Si, обладающих наиболее высокой энергией ( $\sim 20$  eV, черные и серые кружки на рис. 3), происходит на существенном удалении от места удара под средним углом  $\sim 70^\circ$  к первоначальному направлению движения иона. В случае мишени большего радиуса распыление осуществляется в основном вблизи области удара налетающей частицы. Таким образом, с уменьшением радиуса сферической мишени возрастает вероятность распыления в боковом направлении.

Представленные результаты наглядно демонстрируют различия в процессе взаимодействия налетающих ионов Ag с мишенями, обладающими различной кривизной поверхности, и позволяют сделать следующие выводы. При одинаковых условиях воздействия физическое распыление мишени с выпуклым профилем поверхности происходит существенно интенсивнее по сравнению



**Рис. 3.** Области вылета атомов Si, распыленных с поверхности кремниевых наночастиц с  $R = 2$  nm (a) и  $3$  nm (b) в результате воздействия ионов Ag с исходной энергией 200 eV. Белый цвет — энергия ниже 1 eV, светло-серый — 3–10 eV, черный — выше 20 eV. Стрелка соответствует траектории движения налетающей частицы до удара.

со случаем вогнутой поверхности. В случае выпуклой поверхности с уменьшением ее радиуса кривизны воздействие налетающего иона приводит к более интенсивным изменениям в состоянии атомов мишени. За счет передачи энергии налетающим ионом атомам сферической мишени сразу после удара иона формируется область локального перегрева материала, размеры которой зависят от радиуса мишени: с уменьшением радиуса частиц указанные области становятся более протяженными, а продолжительность релаксации материала заметно возрастает. С увеличением кривизны поверхности снижается величина энергии, необходимой атому Si для преодоления поверхностной энергии связи и последующего вылета, что приводит к увеличению коэффициента распыления и средней энергии, уносимой распыленными атомами Si.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-27001).

### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у нее нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Baklanov M.R., de Marneffe J.-F., Shamiryan D., Urbanowicz A.M., Shi H., Rakhimova T.V., Huang H., Ho P.S. // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. P. 041101. DOI: 10.1063/1.4765297
- [2] Sycheva A.A., Voronina E.N., Rakhimova T.V., Rakhimov A.T. // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 475. P. 1021–1032. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.01.078
- [3] Sigmund P. // *Phys. Rev.* 1969. V. 184. P. 383–416. DOI: 10.1103/PhysRev.184.383
- [4] Hobler G., Bradley R.M., Urbassek H.M. // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 93. P. 205443. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.205443
- [5] Hossain M.Z., Freund J.B., Johnson H.T. // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. P. 103513. DOI: 10.1063/1.4718024
- [6] Niemiadi M.L., Urbassek H.M. // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 103. P. 113108 (1–4). DOI: 10.1063/1.4821294
- [7] Niemiadi M.L., Sandoval L., Urbassek H.M., Möller W. // *Phys. Rev. B.* 2014. V. 90. P. 045417 (1–9). DOI: 10.1103/PhysRevB.90.045417
- [8] Stillinger F.H., Weber T.A. // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 31. P. 5262–5271. DOI: 10.1103/PhysRevB.31.5262
- [9] Molière G. // *Z. Naturforsch. A.* 1947. V. 2. P. 133–145. DOI: 10.1515/zna-1947-0302
- [10] Plimpton S. // *J. Comput. Phys.* 1995. V. 117. P. 1–19. DOI: 10.1006/jcph.1995.1039
- [11] LAMMPS Molecular Dynamics Simulator [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://lammps.sandia.gov>
- [12] Anders C., Bringa E.M., Urbassek H.M. // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 2015. V. 342. P. 234–239. DOI: 10.1016/j.nimb.2014.10.005
- [13] Kelsall R.W., Hamley I.W., Geoghegan M. *Nanoscale science and technology*. Chichester: John Wiley&Sons, 2005. 473 p.